СОДЕРЖАНИЕ

Том 47, номер 6, 2021

Новые низкоразмерные перовскиты на основе бромида свинца
К. Л. Исаковская, И. А. Никовский, Ю. В. Нелюбина 327

Строение N-*трет*-бутилбензоил и N-фенилпивалоилгидроксаматов меди(II) в кристаллическом состоянии и в замороженном растворе
А. В. Ротов, И. А. Якушев, Е. А. Уголкова, Н. Н. Ефимов, В. В. Минин 338

Металлосилоксаны с ацетилацетонатными лигандами
Н. В. Сергиенко, Е. С. Транкина, Н. В. Польщикова, А. А. Корлюков 344

Синтез и строение ароксидов тетрафенилсурьмы Ph_4SbOAr (Ar = $C_6H_3F_2$-2,4, $C_6H_3F_2$-2,5, C_6H_3Cl-2-F-4)
В. В. Шарутин, О. К. Шарутина, А. Н. Ефремов 356

Корреляции между строением биядерных тетракарбоксилатов меди(II) с 1,4-диоксаном и природой заместителя R в карбоксилат-анионе
М. А. Уварова, С. Е. Нефедов 363

Синтез и строение комплексов Zn(II) с анионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты и катионами кальция и бария
Е. Н. Зорина-Тихонова, А. С. Чистяков, М. А. Кискин, А. В. Вологжанина, А. А. Сидоров, И. Л. Еременко 373

Моно- и биядерный комплексы цинка с бидентатным фенолсодержащим основанием Шиффа – 2-бензилиденамино-5-метилфенолом
Н. А. Протасенко, С. В. Барышникова, Т. В. Астафьева, А. В. Черкасов, А. И. Поддельский 381

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2021, том 47, № 6, с. 327–337

УДК 541.6;541.49;54.057;544.176

НОВЫЕ НИЗКОРАЗМЕРНЫЕ ПЕРОВСКИТЫ НА ОСНОВЕ БРОМИДА СВИНЦА

© 2021 г. К. Л. Исаковская[1, 2], И. А. Никовский[1], Ю. В. Нелюбина[1, 3, *]

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

[2]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

[3]*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия*

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

Поступила в редакцию 01.12.2020 г.
После доработки 19.01.2021 г.
Принята к публикации 21.01.2021 г.

При взаимодействии бромида свинца с 7,7,8,8-тетрацианохинодиметаном и антрацен-9-илметанамин гидробромидом в диметилформамиде (DMF) получен известный низкоразмерный перовскит $\{PbBr_2(DMF)\}_n$ (I) с примесью нового гибридного 1D-перовскита $\{Ca(DMF)_6[PbBr_3]_2\}_n$ (II), который выделен в индивидуальном виде и охарактеризован при помощи РСА. В кристалле II бромид свинца образует бесконечные цепочки из октаэдров $PbBr_5$ с одной вакантной вершиной, между которыми располагаются координированные молекулами DMF катионы кальция, предположительно попавшие в реакционную смесь из воды, использовавшейся для промывания сосуда для кристаллизации после предыдущей попытки синтеза. Попытка целенаправленного получения данного гибридного 1D-перовскита из различных солей кальция в качестве источника ионов данного металла привела к еще одному новому низкоразмерному перовскиту $\{Ca(DMF)_6[PbBr_{2.3}Cl_{0.7}]_2\}_n$ (III), в котором галогенид-анионы (бромид- и хлорид-анионы из бромида свинца и хлорида кальция соответственно) достраивают координационную сферу иона свинца до октаэдрической, не вызывая заметных изменений в кристаллической упаковке по сравнению с II. CIF files CCDC № 2045586 (I), 2047219 (II), 2047220 (III).

Ключевые слова: бромид свинца, гибридные перовскиты, низкоразмерные перовскиты, перовскитоподобные материалы, рентгеноструктурный анализ, солнечные батареи

DOI: 10.31857/S0132344X21060025

Одно из наиболее впечатляющих достижений последних лет в области возобновляемых источников энергии связано с созданием гибридных перовскитных полупроводников [1, 2] с общей формулой AMX_3, где M – ион металла (Pb^{2+} и Sn^{2+}), X – галогенид-анион (I^-, Br^- или Cl^-), A – органический катион (например, $CH_3NH_3^+$ или $NH_2CHNH_2^+$). По своим оптоэлектронным характеристикам данные материалы, в которых октаэдры MX_6 образуют трехмерную кристаллическую структуру, сопоставимы с кристаллическим кремнием, активно применяемым в современных солнечных батареях. Основным их недостатком, препятствующим дальнейшему развитию использующей их технологии [3], является низкая стабильность гибридных перовскитов, которые легко разрушаются под действием кислорода и влаги воздуха, а также высокой температуры и даже при длительном облучении солнечным светом.

В качестве одного из вариантов решения данной проблемы в последнее время исследователи-химики и материаловеды по всему миру рассматривают переход к так называемым “низкоразмерным” гибридным перовскитам [3–8], в которых октаэдры MX_6 (или пирамиды MX_5 [9] и тетраэдры MX_4 [10]) образуют кристаллическую структуру меньшей размерности, благодаря чему они обладают более высокой стабильностью [11, 12] по сравнению с описанными выше традиционными 3D-перовскитами. Кроме того, более широкие возможности выбора органического катиона [13], который уже не должен удовлетворять жестким требованиям к размеру [14, 15], позволяют целенаправленно получать 2D- [16–20], 1D- [21–23] или даже 0D-перовскиты [9, 23, 24] (или перовскитоподобные материалы) с различными оптоэлектронными свойствами, ограниченными на данный момент лишь использованием инертных органических катионов. Дальнейшее улучшение указанных свойств, которые у низкоразмерных гибридных перовскитов еще недостаточны для их

практического применения в солнечных батареях [25], с сохранением необходимой стабильности материала возможно при замене инертных органических катионов на электроактивные сопряженные молекулы [26]. В качестве таких молекул недавно были предложены полиароматические соединения (например, пирен [27, 28]), способные образовывать комплексы с переносом заряда [27–30] с различными органическими акцепторами [31, 32]. Несомненным преимуществом подобных органо-неорганических материалов является возможность “тонкой настройки” их оптоэлектронных свойств при помощи различных комбинаций донора и акцептора [31, 32], что открывает широкие перспективы направленного дизайна новых перовскитных материалов для современных солнечных батарей.

Для этого в настоящей работе мы синтезировали антрацен-9-илметанамин гидробромид, наличие в котором аммонийной группы должно обеспечить связывание с неорганической составляющей гибридного 1D- [28] или 2D-перовскита [27] на основе бромида свинца посредством прочных водородных связей N–H...Br, а антраценового фрагмента – образование комплекса с переносом заряда с подходящим органическим акцептором. Однако его последующее взаимодействие с бромидом свинца и 7,7,8,8-тетрацианохинодиметаном, являющимся одним из наиболее популярных акцепторов, в диметилформамиде неожиданно привело к получению хорошо известного соединения – $\{PbBr_2(DMF)\}_n$ (**I**). Оно было выделено в индивидуальном виде и охарактеризовано при помощи элементного анализов и РСА. Структура второго (неожиданного) побочного продукта – нового низкоразмерного гибридного перовскита $\{Ca(DMF)_6[PbBr_3]_2\}_n$ (**II**), образовавшегося в небольшом количестве (<1 мг) в виде бледно-желтых кристаллов иглообразной формы, также подтверждена данными РСА. Наши попытки его целенаправленного получения из различных солей кальция завершились обнаружением еще одного нового низкоразмерного гибридного перовскита $\{Ca(DMF)_6[PbBr_{2.3}Cl_{0.7}]_2\}_n$ (**III**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции выполняли на воздухе с использованием коммерчески доступных органических растворителей, перегнанных в атмосфере аргона. Антрацен и бромид свинца(II) (Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки, 7,7,8,8-тетрацианохинодиметан предварительно перекристаллизовали из его раствора в этилацетате при 0°C. Синтез антрацен-9-илметанамина и его гидробромида осуществляли с помощью модифицированной методики (схема 1) [33]. Анализ на содержание углерода, азота и водорода проводили на микроанализаторе Carlo Erba, модель 1106.

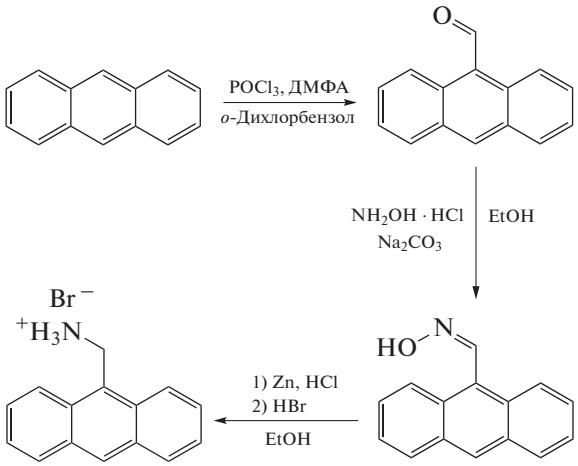


Схема 1.

Синтез антрацен-9-карбальдегида. В круглодонную колбу с магнитной мешалкой и обратным холодильником помещали 120 мл DMF, 10.5 мл (0.23 моль) оксихлорида фосфора, 10 мл *o*-дихлорбензола и 11.25 г (0.065 моль) антрацена. Смесь нагревали до 90–95°C при перемешивании в течение 20 мин до полного растворения антрацена с образованием темно-красного раствора и выделением хлористого водорода. Затем нагревание продолжали еще 1 ч, после чего раствор нейтрализовали насыщенным водным раствором ацетата натрия. Полученную смесь оставляли при –5°C на 2 ч. Образовавшийся твердый остаток измельчали, отфильтровывали и промывали 300 мл дистиллированной воды. Неочищенное твердое вещество перекристаллизовывали в горячей ледяной уксусной кислоте. Выход 10.18 г (76%).

ЯМР ^{1}H (400 МГц; $CDCl_3$; δ, м.д.): 7.51 (т., J = = 10 Гц, 7-H и 2-H, 2H), 7.64 (т., J = 7.5 Гц, 3-H и 6-H, 2H), 8.00 (д., J = 7.5 Гц, 4-H и 5-H, 2H), 8.72 (s., 10-H, 1H), 9.01 (д., J = 10 Гц, 8-H и 1-H, 2H), 11.45 (с., CHO, 1H). ЯМР ^{13}C (100 МГц; $CDCl_3$; δ, м.д.): 123.46, 124.52, 125.63, 129,09, 125.25, 130.95, 132.04, 135.24, 192.98.

Синтез оксима антрацен-9-карбальдегида. В круглодонную колбу с магнитной мешалкой помещали 2 г (9.64 ммоль) антрацен-9-карбальдегида и 0.742 г (10.66 ммоль) гидрохлорид гидроксиламина. Затем добавляли 25 мл этанола и 2.055 г (19.39 ммоль) карбоната натрия. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч, после чего упаривали растворитель, остаток промывали дистиллированной водой для удаления неорганических веществ и очищали перекристаллизацией в этаноле. Выход 1.73 г (81%).

^{1}H ЯМР (400 МГц; $CDCl_3$; δ, м.д.): 7.51 (м., 2-H, 3-H, 6-H, 7-H, 4H), 8.00 (д., J = 8.0 Гц, 4-H и 5-H, 2H), 8.40 (д., J = 5 Гц, 1-H и 8-H, 2H), 8.48 (s., 10-H, 1H), 9.18 (с., CHO, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц;

$CDCl_3$; δ, м.д.): 124.91, 125.41, 126.45, 126.82, 128.87, 129.37, 130.17, 131.24, 148.80.

Синтез антрацен-9-илметанамин гидробромид. К раствору 2.16 г (9.8 ммоль) оксим антрацен-9-карбальдегида в 100 мл этанола добавляли последовательно соляную кислоту (12 М, 3.26 мл), цинковую пыль (1.6 г, 24.5 ммоль) и перемешивали при комнатной температуре в течение 15 мин, после чего добавляли растворы аммиака (30%-ный, 2.8 мл) и гидроксида натрия (6 М, 6 мл). Полученную смесь перемешивали еще 15 мин. Осадок отфильтровывали и отбрасывали, фильтрат экстрагировали хлористым метиленом и высушивали над безводным сульфатом натрия. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Сухой остаток диспергировали в 10 мл бромоводородистой кислоты, отфильтровывали и промывали небольшим количеством этилацетата. Полученный осадок высушивали в глубоком вакууме. Выход 1.32 г (47%).

ЯМР ^{1}H (400 МГц; ДМСО-d_6; δ, м.д.): 5.06 (д., J = 5.9 Гц, CH_2, 2H), 7.58 (т., J = 8.0 Гц, 7-H и 2-H, 2H), 7.67 (т., J = 8.0 Гц, 3-H и 6-H, 2H), 8.16 (д., J = = 8.6 Гц, 1-H и 8-H, 2H), 8.32 (уш. с., NH_3Br, 3H), 8.41 (д., J = 9.0 Гц, 4-H и 5-H, 2H), 8.75 (с., 10-H, 1H). ЯМР ^{13}C (100 МГц; ДМСО-d_6; δ, м.д.): 34.81, 124.55, 125.31, 125.96, 127.42, 129.56, 129.73, 130.62, 131.35.

Синтез $\{PbBr_2(DMF)\}_n$ (I). В стеклянной виале для кристаллизации объемом 2 мл растворяли 7 мг антрацен-9-илметанамина гидробромида, 8.9 мг бромида свинца и 5 мг 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана в DMF. Газовая диффузия диэтилового эфира в полученный раствор привела к образованию продукта в виде прозрачных кристаллов иглообразной формы. Выход 10 мг (64%).

Найдено, %:	C 8.31;	H 1.68;	N 3.22.
Для $C_3H_7NOBr_2Pb$			
Вычислено, %:	C 8.19;	H 1.60;	N 3.18.

Синтез $\{Ca(DMF)_6[PbBr_3]_2\}_n$ (II). В стеклянной виале для кристаллизации объемом 2 мл растворяли 7 мг антрацен-9-илметанамина гидробромида, 8.9 мг бромида свинца и 5 мг 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана в DMF. Газовая диффузия диэтилового эфира в полученный раствор привела к образованию бледно-желтых кристаллов иглообразной формы. Выход <1 мг.

Синтез $\{Ca(DMF)_6[PbBr_{2.3}Cl_{0.7}]_2\}_n$ (III). В стеклянной виале для кристаллизации объемом 2 мл растворяли 8.9 мг бромида свинца и 2.6 мг хлорида кальция в DMF (0.2 мл) с добавленными двумя каплями уксусной кислоты. Газовая диффузия диэтилового эфира в полученный раствор привела к образованию прозрачных кристаллов иглообразной формы. Выход 23 мг (73%).

Найдено, %:	C 17.65;	H 3.71;	N 6.9.
Для $C_{18}H_{42}N_6O_6Cl_{1.39}Br_{4.61}CaPb_2$			
вычислено, %:	C 16.50;	H 3.23;	N 6.41.

РСА монокристаллов I–III проведен на дифрактометре Bruker APEX2 DUO CCD (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, ω-сканирование). Структуры расшифрованы с использованием программы ShelXT [34] и уточнены в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [35] в анизотропном приближении по F^2_{hkl}. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически, и они уточнены в изотропном приближении по модели наездника. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1.

Структурные данные для I–III депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2045586, 2047219 и 2047220 соответственно; http://www.ccdc.cam.ac.uk/).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве органического донора для образования комплекса переноса заряда в составе целевого гибридного перовскита на основе бромида свинца мы выбрали антрацен-9-илметанамин, синтезированный по модифицированной методике (схема 1) [33] из антрацена при его формилировании по Вильсмееру – Хааку с образованием антрацен-9-карбальдегида и восстановлением соответствующего альдоксима цинком в соляной кислоте и промыванием полученного продукта бромоводородной кислотой. Хотя две последние реакции можно проводить в одну стадию, это сопряжено со снижением выхода с 47 до 19%.

В качестве органического акцептора выбран часто используемый для этих целей 7,7,8,8-тетрацианохинодиметан, который смешивали в эквимолярных количествах с полученным нами антрацен-9-илметанамин гидробромидом и бромидом свинца в подходящем растворителе. Например, наилучшая растворимость бромида свинца наблюдается в диметилформамиде, диметилсульфоксиде и глицерине. Однако попытки получения соответствующего перовскита методом жидкостной диффузии диэтилового эфира или хлористого метилена из растворов указанных реагентов в глицерине или диметилсульфоксиде заканчивались образованием маслообразных продуктов. Напротив, использование диметилформамида после длительного (около 24 сут) выдерживания реакционной смеси в стеклянной виале для кристаллизации приводило к появлению двух типов иглообраз-

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структур I–III

Параметр	Значение		
	I	II	III
Брутто формула	$C_3H_7NOBr_2Pb$	$C_{18}H_{42}N_6O_6Br_6CaPb_2$	$C_{18}H_{42}N_6O_6Cl_{1.39}Br_{4.61}CaPb_2$
M	440.11	1372.49	1310.69
T, K		120	
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Z	4	1	1
a, Å	4.3214(10)	8.656(2)	7.6907(5)
b, Å	17.386(4)	9.915(2)	10.4125(7)
c, Å	11.431(3)	12.002(3)	12.4493(9)
α, град	90.00	92.254(5)	82.6500(10)
β, град	93.272(5)	107.019(5)	83.3890(10)
γ, град	90.00	97.759(5)	76.0660(10)
V, Å^3	857.5(3)	972.5(4)	955.96(11)
ρ(выч.), г см$^{-3}$	3.409	2.344	2.277
μ, см$^{-1}$	289.18	149.76	139.79
F(000)	768	634	609
$2\theta_{max}$, град	54	56	52
Число измеренных отражений	13318	18085	13610
Число независимых отражений	1876	4687	3759
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	1445	3971	3228
Количество уточняемых параметров	75	184	227
R_1	0.0561	0.0294	0.0327
wR_2	0.1281	0.0722	0.0993
GOOF	1.073	1.042	1.055
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å^{-3}	2.375/–2.309	1.697/–1.310	1.674/–2.462

ных кристаллов, отличающихся цветом. Согласно данным их РСА (табл. 1), основной кристаллический продукт прозрачного цвета представлял собой известное соединение $\{PbBr_2(DMF)\}_n$ (I) [36], которое можно рассматривать как гибридный 1D-перовскит [22, 28] на основе бромида свинца, образующего в кристалле 1D-бесконечные сдвоенные цепочки с молекулами органического растворителя, достраивающими координационную сферу иона свинца до искаженного октаэдра (табл. 2, рис. 1).

Таблица 2. Основные геометрические параметры для I по данным РСА при 120 K*

Параметр	I
Pb(1)–Br(1), Å	3.0502(17)–3.2220(18)
Pb(1)–Br(2), Å	2.9789(18)–2.9804(17)
Pb(1)–O(1S), Å	2.402(11)
S(OC-6)	1.442

* S(OC-6) – отклонение формы КП $PbBr_5O$ от идеального октаэдра (OC-6).

Однако минорный продукт бледно-желтого цвета, выделенный лишь в небольшом количестве (<1 мг), оказался новым низкоразмерным гибридным перовскитом $\{Ca(DMF)_6[PbBr_3]_2\}_n$ (II), структура которого (рис. 2) аналогична синтезированному ранее $\{Mg(DMF)_6[PbI_3]_2\}_n$ (**IV**) [37] при добавлении диэфирата иодистого магния к раствору иодида свинца в DMF. Как и в случае изо-

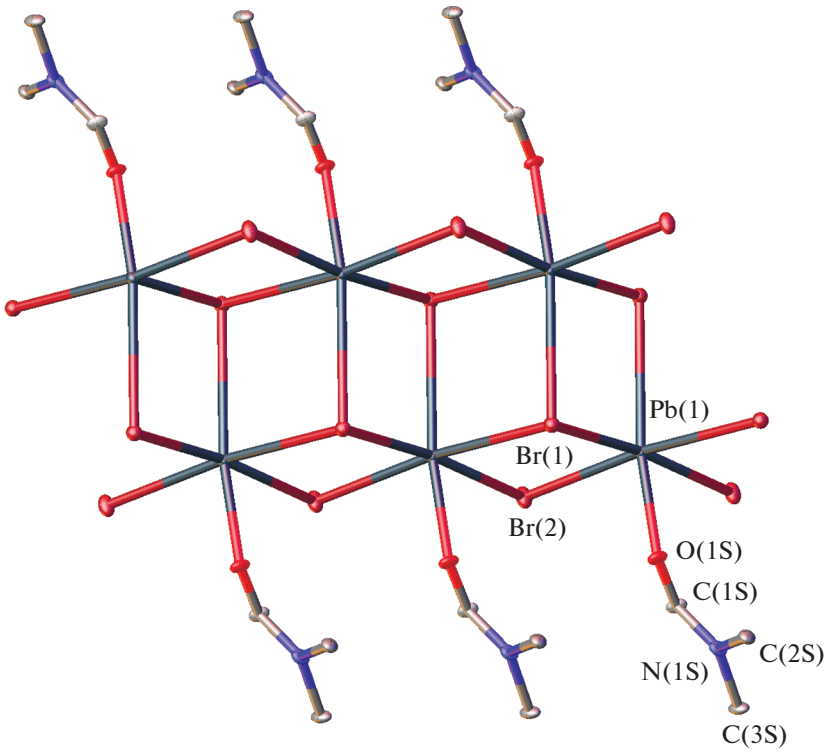


Рис. 1. Фрагмент кристаллической упаковки 1D-перовскита I, иллюстрирующий образование бесконечных цепей бромида свинца. Атомы водорода не показаны для ясности.

структурного IV или уже описанных 1D-перовскитов [22, 28] (в том числе с комплексами с переносом заряда [28]), неорганическая часть комплекса II представляет собой 1D-бесконечные цепочки вдоль кристаллографической оси *a* (рис. 3), образованные катионами свинца(II) с тремя симметрически-неэквивалентными бромид-анионами (Pb–Br 2.7212(8)–3.1333(8) Å), два из которых выполняют роль мостиковых лигандов (табл. 3). В результате координационное окружение иона свинца можно охарактеризовать как квадратно-пирамидальное [9], предложенное для описания упомянутого выше IV, или же октаэдрическое с одной вакантной вершиной. Более надежно это можно определить с помощью так называемых “мер симметрии” [38], количественно характеризующих отклонение формы координационного полиэдра (**КП**) иона металла от идеальной квадратной пирамиды (SPY-5) или октаэдра с одной вакантной вершиной (vOC-5). Чем эти значения меньше, тем ближе форма КП к соответствующему многограннику. Для иона свинца в кристалле II величины “мер симметрии” S(SPY-5) и S(vOC-5), оцененные на основе низкотемпературных рентгенодифракционных данных с использованием программы Shape 2.1 [38], составляют 1.090 и 0.451 соответственно (табл. 3). Поэтому его координационное окружение правильнее всего рассматривать как октаэдр с одной вакантной вершиной (vOC-5). Для сравнения “мера симметрии”, отвечающая отклонению от еще одного идеального КП с пятью вершинами – тригональной бипирамиды (TBPY-5) – принимает заметно более высокое значение в 6.344.

Таблица 3. Основные геометрические параметры для II по данным РСА при 120 K*

Параметр	II
Pb(1)–Br(1), Å	2.7212(8)
Pb(1)–Br(2)/Pb(1)–Br(2A), Å	3.0129(7)/3.1333(8)
Pb(1)–Br(3)/Pb(1)–Br(3A), Å	2.9727(8)/3.0602(7)
Ca(1)–O(1S), Å	2.286(4)
Ca(1)–O(2S), Å	2.273(4)
Ca(1)–O(3S), Å	2.277(4)
S(SPY-5)	1.090
S(vOC-5)	0.451
S(TBPY-5)	6.344
S(OC-6)	0.125

* Атомы Br(2A) и Br(3A) являются симметрическими эквивалентами атомов Br(2) и Br(3), полученными при помощи симметрического преобразования –*x*, –*y*, –*z*. S(SPY-5), S(vOC-5) и S(TBPY-5) – отклонение формы КП $PbBr_5$ от идеальной квадратной пирамиды (SPY-5), идеального октаэдра с одной вакантной вершиной (vOC-5) и идеальной тригональной бипирамиды S(TBPY-5) соответственно. S(OC-6) – отклонение формы КП CaO_6 от идеального октаэдра (OC-6).

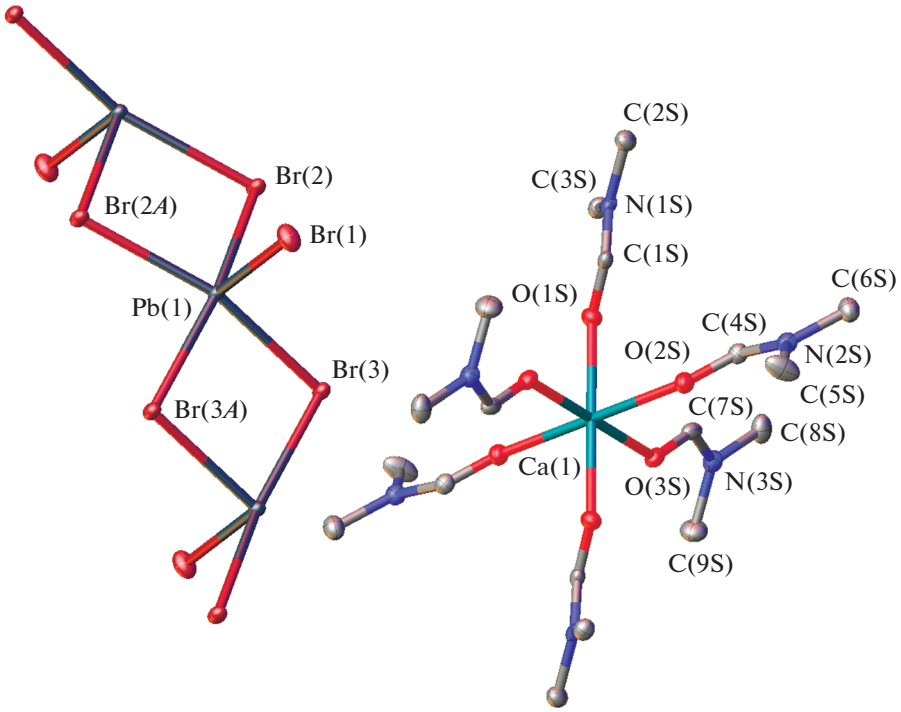


Рис. 2. Общий вид 1D-перовскита II в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний (p = 50%). Атомы водорода не показаны, а нумерация атомов приведена только для симметрически-независимой части элементарной ячейки.

Между 1D-цепочками $\{PbBr_3\}_n$ из соответствующих октаэдров $PbBr_5$ с одной вакантной вершиной в кристалле II (рис. 3) располагаются катионы кальция, координированные шестью молекулами DMF (Ca–O 2.273(4)–2.286(4) Å) в вершинах практически идеального октаэдра (рис. 2), что подтверждает величина октаэдрической "меры симметрии" S(OC-6) в 0.125 (табл. 3). Указанные катионы $Ca(DMF)_6^{2+}$ упаковываются в бесконечные слои, перпендикулярные кристаллографической оси c (рис. 4), с двумя координированными молекулами DMF, которые разделяют соседние цепочки $\{PbBr_3\}_n$, препятствуя таким образом образованию перовскитной структуры более высокой размерности (рис. 3).

Двумя наиболее вероятными причинами появления ионов кальция, приведших к получению гибридного 1D-перовскита II, является материал стеклянного сосуда для кристаллизации (он мог содержать, например, карбонат кальция, который входит в состав известняка, применяемого на производстве стекла) или вода, использованная для промывания указанного сосуда после предыдущей попытки синтеза гибридного перовскита с 7,7,8,8-тетрацианохинодиметаном и антрацен-9-илметанамин гидробромидом. Для ответа на этот вопрос мы попробовали воспроизвести синтез полученных нами продуктов I и II в тех же условиях при выдерживании реакционной смеси в DMF в течение того же времени (24 сут) в другой стеклянной виале для кристаллизации, ранее не бывшей в употреблении. В результате образовался только один тип (прозрачных) кристаллов иглообразной формы, соответствующих известному [36] низкоразмерному перовскиту I согласно данным их элементного анализа и РСА. Бледно-желтых кристаллов гибридного 1D-перовскита II в продуктах реакции обнаружено не было.

Попытки целенаправленного получения II из различных солей кальция (нитрата, ацетата, сульфата и хлорида) в качестве источника ионов данного металла также не увенчались успехом. При смешивании эквимолярных количеств бромида свинца и ацетата или нитрата кальция, демонстрирующих удовлетворительную растворимость в DMF, наблюдалось образование только описанного выше низкоразмерного перовскита I, чего не удавалось добиться в случае сульфата кальция из-за его очень низкой растворимости в указанном растворителе. Добавление другого растворителя, такого как глицерин, для лучшей растворимости всех реагентов позволяло растворить исходный сульфат кальция, однако дальнейшие попытки

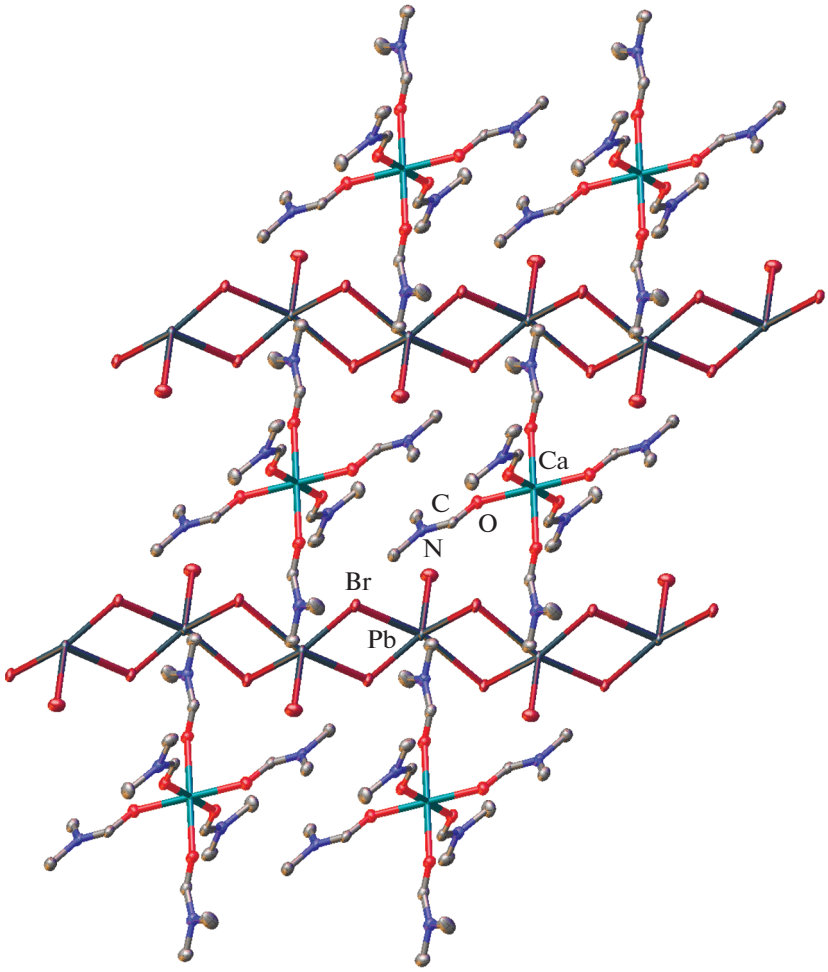


Рис. 3. Фрагмент кристаллической упаковки 1D-перовскита II, иллюстрирующий образование бесконечных цепей бромида свинца. Атомы водорода не показаны для ясности.

кристаллизации в данном растворе давали маслообразные продукты. Использование для этих целей смеси растворителей DMF–уксусная кислота приводило к аналогичному результату.

Напротив, выбор хлорида кальция как источника ионов кальция позволил получить еще один новый гибридный перовскит – $\{Ca(DMF)_6[PbBr_{2.3}Cl_{0.7}]_2\}_n$ (III) (рис. 5), который был выделен в индивидуальном виде и охарактеризован при помощи элементного анализа и РСА. Согласно результатам последнего, он отличается от целевого продукта II наличием в составе неорганической части хлорид-аниона, находящегося в одной позиции с бромид-анионом Br(3) в соотношении 70 : 30. Это приводит к формированию вдоль кристаллографической оси *a* 1D-бесконечных цепочек $\{PbBr_{2.3}Cl_{0.7}\}_n$ (рис. 6), в которых указанный хлорид- или бромид-анион достраивает координационную сферу иона свинца, имеющую в II форму октаэдра с одной вакантной вершиной, до практически идеального октаэдра (Pb–Br 2.87(3)–3.0343(11), Pb–Cl 2.91(3)–2.97(3) Å), как следует из величин октаэдрической "меры симметрии" в диапазоне 0.827–0.944 (табл. 4). Для сравнения соответствующее значение в описанном выше низкоразмерном перовските I составляет 1.442 (табл. 2). Интересно, что подобное изменение в структуре неорганической части гибридного перовскита III по сравнению с таковой в II не приводит к заметному изменению кристаллической упаковки (рис. 4 и 6). Исключение составляет некоторое искажение координационного окружения иона кальция, образованного шестью молекулами DMF, четыре из которых разупорядочены по двум положениям, в результате чего октаэдрическая "мера симметрии" достигает 0.944.

Таким образом, мы синтезировали и охарактеризовали новый гибридный низкоразмерный пе-

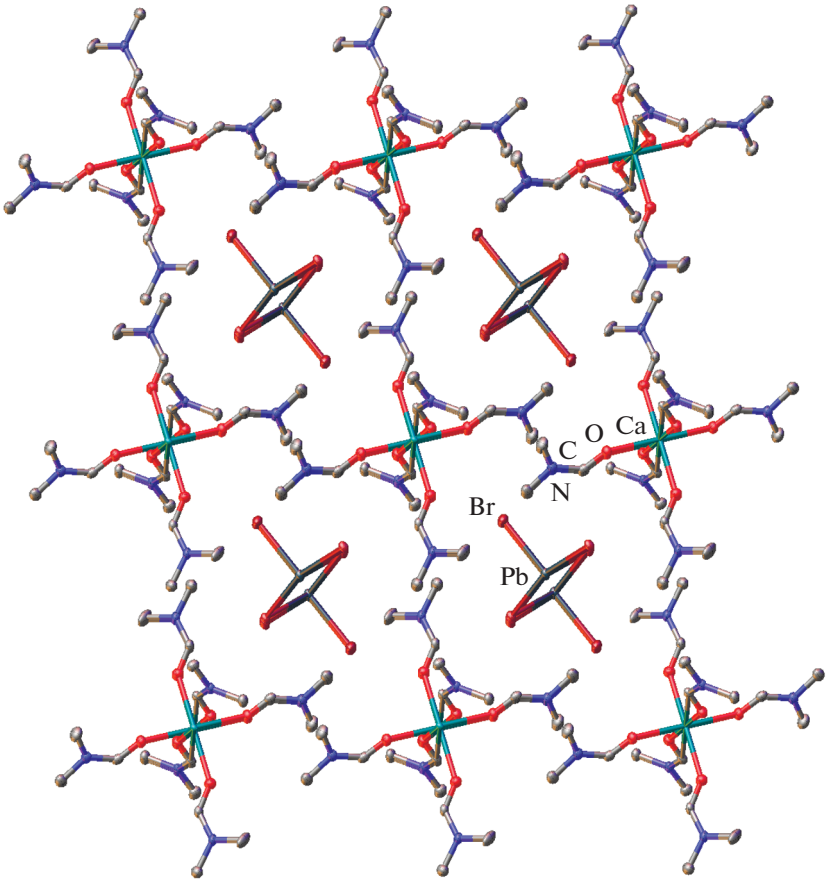


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки 1D-перовскита II, иллюстрирующий образование катионами $[Ca(DMF)_6]^{2+}$ бесконечных слоев. Атомы водорода не показаны для ясности.

ровскит $Ca(DMF)_6[PbBr_3]_2$ (II), полученный при выдерживании на воздухе раствора бромида свинца в DMF, 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана и антрацен-9-илметанамин гидробромида в стеклянном сосуде для кристаллизации. В кристаллах указанного побочного продукта бромид свинца присутствует в виде 1D-бесконечных цепочек $\{PbBr_3\}_n$ из октаэдров $PbBr_5$ с одной вакантной вершиной, разделенных координированными с молекулами DMF катионами кальция, которые предположительно попали в реакционную смесь из воды, использовавшейся для промывания указанного сосуда после предыдущей попытки синтеза. Хотя более тщательная подготовка таких многоразовых сосудов позволяет в большинстве случаев решить данную проблему, полностью ее устранить оказывается возможно только при переходе к одноразовой лабораторной посуде, например, изготовленной по аддитивной технологии 3D-печати [39]. Попытка целенаправленного получения гибридного 1D-перовскита II из различных солей металлов в случае хлорида кальция ожидаемо привела к еще одному новому гибридному перовскиту – $\{Ca(DMF)_6[PbBr_{2.3}Cl_{0.7}]_2\}_n$ (III). Он отличается от II наличием хлорид-аниона в составе неорганической части, имеющей вид 1D-бесконечной цепочки $\{PbBr_{2.3}Cl_{0.7}\}_n$, в которой

Таблица 4. Основные геометрические параметры для III по данным РСА при 120 K*

Параметр	III
Pb(1)–Br(1), Å	3.0343(11)
Pb(1)–Br(2), Å	3.0193(9)
Pb(1)–Br(3)/Pb(1)–Br(3A), Å	2.87(3)/2.94(3)
Pb(1)–Cl(1)/Pb(1)–Cl(1A), Å	2.97(3)/2.91(3)
Ca(1)–O(1S), Å	2.288(5)
Ca(1)–O(2S)/Ca(1)–O(2S'), Å	2.308(7)/2.35(2)
Ca(1)–O(3S)/Ca(1)–O(3S'), Å	2.348(13)/2.33(3)
S(OC-6)	0.240–0.944

* Атомы O(2S') и O(3S') принадлежат минорной компоненте разупорядоченных молекул DMF. Атомы Br(3A) и Cl(1A) являются симметрическими эквивалентами атомов Br(3) и Cl(1), полученными при помощи симметрического преобразования $-x, -y, -z$. S(OC-6) – отклонение формы КП PbX_6 и CaO_6 от идеального октаэдра (OC-6).

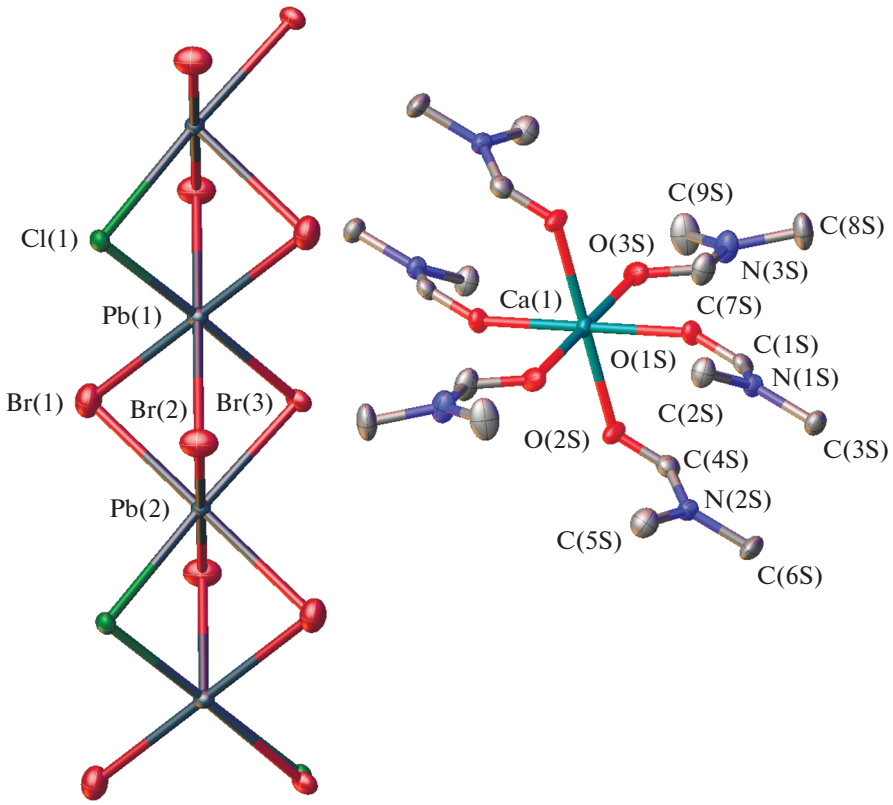


Рис. 5. Общий вид 1D-перовскита III в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний (p = 50%). Атомы водорода и минорная компонента разупорядоченных молекул DMF не показаны, а нумерация атомов приведена только для симметрически-независимой части элементарной ячейки.

координационная сфера иона свинца достраивается до октаэдрической без заметного изменения кристаллической упаковки.

К сожалению, получить в таких условиях целевой низкоразмерный перовскит на основе бромида свинца, содержащий комплекс с переносом заряда с антрацен-9-илметанамин гидробромидом и 7,7,8,8-тетрацианохинодиметаном в качестве органического донора и акцептора соответственно, нам не удалось. К наиболее вероятным причинам можно отнести стерический эффект объемного антраценильного фрагмента, удаленного лишь на одну метиленовую группу от аммонийной группы и поэтому способного препятствовать ее связыванию с неорганической частью, или стерический эффект алкиламмонийного заместителя, который затрудняет приближение 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана к π-системе антраценильного фрагмента. Кроме того, это может быть еще и электронный эффект аммонийной группы, из-за которого антраценильный фрагмент может оказаться недостаточно хорошим акцептором для выбранного органического донора. На перечисленные причины, в частности, указывает продемонстрированная ранее возможность “самосборки” низкоразмерных 1D- и 2D-перовскитов [31, 32] в аналогичных условиях, но при использовании полиароматического амина с большей длиной алкильной цепи – 4-пиренбутанамина. Однако в нашем случае нельзя также исключить проблему низкой растворимости антрацен-9-илметанамин гидробромида в DMF, которую можно решить выбором альтернативного растворителя или сорастворителя (например, метанола) и/или введением донора и акцептора в реакцию с бромидом свинца в виде заранее подготовленного концентрированного раствора, в котором они уже образовали комплекс с переносом заряда (например, по данным оптической спектроскопии).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

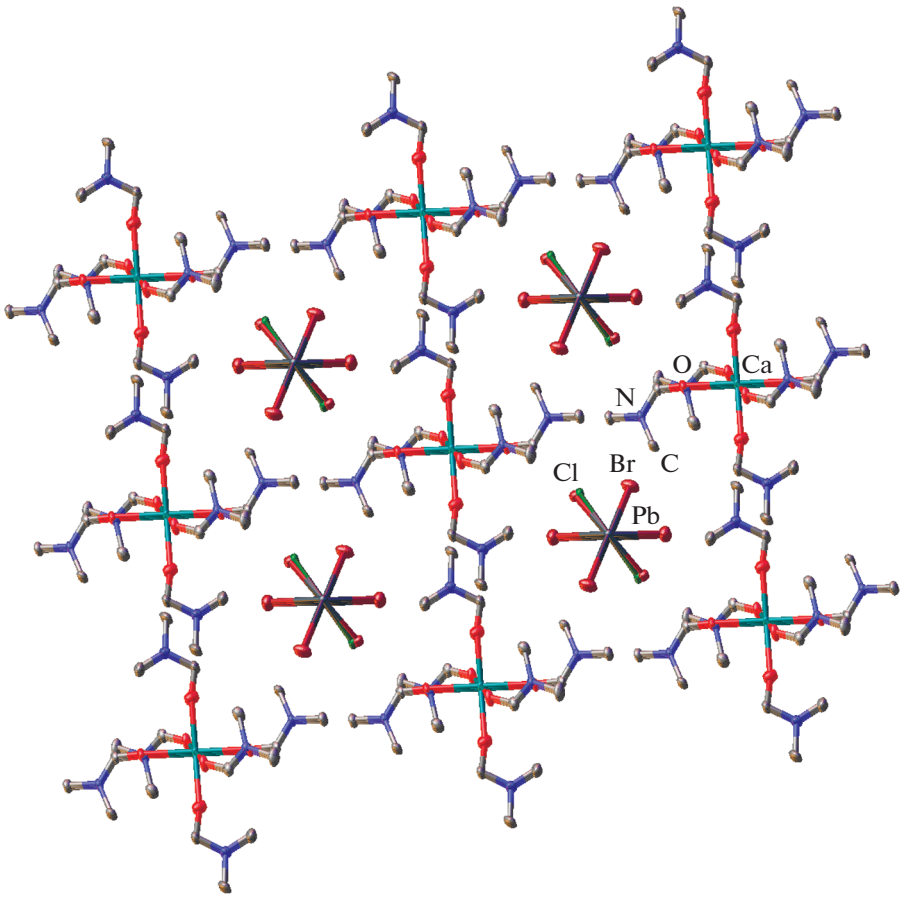


Рис. 6. Фрагмент кристаллической упаковки 1D-перовскита III, иллюстрирующий образование катионами $[Ca(DMF)_6]^{2+}$ бесконечных слоев. Атомы водорода не показаны для ясности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-33-70052).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 17. P. 6050.
2. *Jena A.K., Kulkarni A., Miyasaka T.* // Chem. Rev. 2019. V. 119. № 5. P. 3036.
3. *Liu C., Hu M., Zhou X. et al.* // NPG Asia Mater. 2018. V. 10. № 6. P. 552.
4. *Hong K., Le Q.V., Kim S.Y., Jang H.W.* // J. Mat. Chem. C. 2018. V. 6. № 9. P. 2189.
5. *Niu T., Ren H., Wu B. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2019. V. 10. № 10. P. 2349.
6. *Misra R.K., Cohen B.-E., Iagher L., Etgar L.* // ChemSusChem. 2017. V. 10. № 19. P. 3712.
7. *Zhang J., Yang X., Deng H. et al.* // Nano-Micro Lett. 2017. V. 9. № 3. P. 36.
8. *Zhou C., Lin H., He Q. et al.* // Mater. Sci. Eng. Reports. 2019. V. 137. P. 38.
9. *Zhou C., Worku M., Neu J. et al.* // Chem. Mater. 2018. V. 30. № 7. P. 2374.
10. *Xu L.-J., Sun C.-Z., Xiao H. et al.* // Adv. Mater. 2017. V. 29. № 10. P. 1605739.
11. *Huo C., Cai B., Yuan Z. et al.* // Small Methods. 2017. V. 1. № 3. P. 1600018.
12. *Smith I.C., Hoke E.T., Solis-Ibarra D. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. № 42. P. 11232.
13. *Saparov B., Mitzi D.B.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 7. P. 4558.
14. *Kieslich G., Sun S., Cheetham A.K.* // Chem. Sci. 2015. V. 6. № 6. P. 3430.
15. *Travis W., Glover E.N.K., Bronstein H. et al.* // Chem. Sci. 2016. V. 7. № 7. P. 4548.
16. *Grancini G., Nazeeruddin M.K.* // Nature Rev. Mater. 2019. V. 4. № 1. P. 4.
17. *He T., Li S., Jiang Y. et al.* // Nat. Commun. 2020. V. 11. № 1. P. 1672.
18. *Lan C., Zhou Z., Wei R., Ho J.C.* // Materials Today Energy. 2019. V. 11. P. 61.
19. *Zhang F., Lu H., Tong J. et al.* // Energy Environ. Sci. 2020. V. 13. № 4. P. 1154.
20. *Mao L., Stoumpos C.C., Kanatzidis M.G.* // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. № 3. P. 1171.

21. *Mousdis G.A., Gionis V., C. Papavassiliou G. et al.* // J. Mat. Chem. 1998. V. 8. № 10. P. 2259.
22. *Ma C., Shen D., Huang B. et al.* // J. Mat. Chem. A. 2019. V. 7. № 15. P. 8811.
23. *Zhou C., Tian Y., Wang M. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. № 31. P. 9018.
24. *Yin J., Maity P., De Bastiani M. et al.* // Sci. Adv. 2017. V. 3. № 12. P. e1701793.
25. *Zhou C., Lin H., Lee S., Chaaban M., Ma B.* // Mat. Res. Lett. 2018. V. 6. № 10. P. 552.
26. *Passarelli J.V., Fairfield D.J., Sather N.A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 23. P. 7313.
27. *Van Gompel W.T.M., Herckens R., Van Hecke K. et al.* // Chem. Commun. 2019. V. 55. № 17. P. 2481.
28. *Marchal N., Van Gompel W., Gélvez-Rueda M.C. et al.* // Chem. Mater. 2019. V. 31. № 17. P. 6880.
29. *Evans H.A., Lehner A.J., Labram J.G. et al.* // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 11. P. 3607.
30. *Maughan A.E., Kurzman J.A., Neilson J.R.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 1. P. 370.
31. *Goetz K.P., Vermeulen D., Payne M.E. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. № 17. P. 3065.
32. *Jiang H., Hu P., Ye J. et al.* // J. Mat. Chem. C. 2018. V. 6. № 8. P. 1884.
33. *Ayedi M.A., Le Bigot Y., Ammar H. et al.* // Synth. Commun. 2013. V. 43. № 16. P. 2127.
34. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
35. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
36. *Liu M., Zhao J., Luo Z. et al.* // Chem. Mater. 2018. V. 30. № 17. P. 5846.
37. *Krautscheid H., Vielsack F.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1999. V. 625. P. 562.
38. *Alvarez S.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 13447.
39. *Zalesskiy S.S., Kitson P.J., Frei P. et al.* // Nat. Commun. 2019. V. 10. P. 5496.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2021, том 47, № 6, с. 338–343

УДК 538.113+541.67

СТРОЕНИЕ N-*трет*-БУТИЛБЕНЗОИЛ И N-ФЕНИЛПИВАЛОИЛГИДРОКСАМАТОВ МЕДИ(II) В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ И В ЗАМОРОЖЕННОМ РАСТВОРЕ

© 2021 г. А. В. Ротов[1], И. А. Якушев[1], Е. А. Уголкова[1], Н. Н. Ефимов[1, *], В. В. Минин[1]

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

**e-mail: nnefimov@yandex.ru*

Поступила в редакцию 21.08.2020 г.
После доработки 09.12.2020 г.
Принята к публикации 11.12.2020 г.

Методом рентгеноструктурного анализа в кристаллическом состоянии и методом стационарной спектроскопии ЭПР в растворе хлористого метилена изучено геометрическое строение соединений CuL_2 ($L = R_1N(O)–(O)CR_2$; R_1 = *трет*-Bu, R_2 = Ph (I) и R_1 = Ph, R_2 = *трет*-Bu (II). По данным РСА (CIF files CCDC № 1875367 и 2022310 соответственно), в кристаллическом состоянии атомы меди обоих комплексов находятся в плоско-квадратном окружении атомов кислорода с *транс*-координацией гидроксаматных лигандов. По данным ЭПР в замороженных растворах комплексов в хлористом метилене, соединения сосуществуют в виде двух моноядерных форм А и Б, различающихся магнитно-резонансными параметрами. Показано, что соединение IБ при замораживании раствора образует агрегаты. Форма Б соединения II представляет собой ассоциат медного комплекса с молекулами растворителя. Данные ЭПР свидетельствуют о том, что обе формы соединения I и соединение IIА не образуют ассоциатов с молекулами растворителя.

Ключевые слова: комплексы меди(II), гидроксамовые кислоты, рентгеноструктурный анализ, электронный парамагнитный резонанс

DOI: 10.31857/S0132344X21060050

Гидроксамовые кислоты нашли широкое применение в биологии, медицине, аналитической химии и металлургии. Как сами гидроксамовые кислоты, так и комплексные соединения металлов с ними могут существовать в виде различных изомеров и полимолекулярных структур [1]. Большинство известных структурно охарактеризованных гидроксаматов меди(II) в кристаллическом состоянии существуют в виде плоско-квадратных комплексов с *транс*-координацией лигандов [2–5]. Методом ЭПР было убедительно показано, что гидроксаматы меди при растворении в органических растворителях существуют в виде двух форм [6, 7], которые в спектрах ЭПР проявляют себя как моноядерные. При этом различия параметров спектров авторы работ [8, 9] связывали с сосуществованием в растворе *цис*- и *транс*-изомеров комплексов. Обе указанные формы комплексов присутствуют в растворе и уверенно регистрируются методом ЭПР как при комнатной температуре, так и в низкотемпературном стекле. При охлаждении раствора комплексов гидроксоматов меди(II) ниже температуры замерзания растворителя в спектрах ЭПР помимо мономерных форм CuL_2, в зависимости от строения лиганда L, могут регистрироваться и димерные формы $[CuL_2]_2$ [10].

В настоящей работе методом РСА установлено строение двух гидроксаматов меди(II) CuL_2 ($L = R_1N(O)–(O)CR_2$; R_1 = *трет*-Bu, R_2 = Ph (**I**) и R_1 = Ph, R_2 = *трет*-Bu (**II**) в кристаллическом состоянии, а с использованием спектроскопии ЭПР определено строение соединений в замороженных растворах хлористого метилена при температуре 100 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплексы гидроксаматов меди(II) синтезированы по методике, приведенной в [11]. Для более точной интерпретации спектров ЭПР синтез образцов проводили с использованием только одного изотопа меди – ^{63}Cu. Монокристаллы, пригодные для РСА, получали кристаллизацией из петролейного эфира.

РСА комплексов I и II проведен на рентгеновском пучке станции “Белок” Курчатовского цен-

тра синхротронного излучения в Национальном исследовательском центре “Курчатовский институт” (Москва, Российская Федерация) в режиме φ-сканирования с использованием CCD детектора Rayonix SX165 при 100 K [12]. Первичное индексирование, уточнение параметров и интегрирование отражений, а также поправку на поглощение интенсивности рефлексов произведены с использованием программного пакета XDS [13]. Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 с параметрами анизотропного приближения для всех неводородных атомов. Атомы водорода помещены в рассчитанные положения и уточнены в модели “наездника” с $U_{изо}(H) = 1.5 \times U_{экв}(C)$ для метильных групп и $1.2 \times U_{экв}(C)$ для атомов водорода фенильной группы. Параметры структур уточнены без дополнительных ограничений модели. Расчеты выполнены с помощью программного пакета SHELXTL [14] в среде визуализации и обработки структурных данных OLEX2 [15]. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур I и II приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Кристаллографические данные для комплексов I и II депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1875367 и 2022310 соответственно; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре Elexsys-E680X фирмы BRUKER в ЦКП ИОНХ РАН (Москва, Российская Федерация). Рабочая частота спектрометра ~9.8 ГГц (X-диапазон). Растворы комплексов охлаждали до $T = 100$ K с помощью термоблока “Oxford Instruments”.

Параметры спиновых гамильтонианов (**СГ**) комплексов определяли методом наилучшего приближения между экспериментальным и теоретическим спектрами минимизацией функционала ошибки [16]:

$$F = \sum_i \left(Y_i^T - Y_i^E\right)^2 \Big/ N,$$

где Y_i^E – массив экспериментальных значений интенсивности сигнала ЭПР с постоянным шагом по магнитному полю H; Y_i^T – теоретические значения при тех же значениях поля H; N – число точек. В качестве функции формы линии использовали сумму функций Лорентца и Гаусса [17]. В соответствии с теорией релаксации [18] ширину линий задавали выражением:

$$\Delta H = \alpha + \beta m_I + \gamma m_I^2,$$

где m_I – проекция ядерного спина на направление магнитного поля; α, β, γ – параметры, определяемые различными механизмами релаксации. В ходе минимизации варьировали относительные концентрации комплексов, *g*-факторы, константы сверхтонкой структуры (**СТС**), параметры ширины и формы линий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РСА, комплексы I и II кристаллизуются в моноклинной пространственной группе $P2_1/n$ без включения растворителя в структуру кристалла. В обоих соединениях атом меди Cu(1) лежит на центре инверсии и находится в плоско-квадратном окружении атомов кислорода лигандов с небольшими изменениями в межатомных расстояниях между центральным атомом металла и атомами координационного окружения: Cu(1)–O(1) 1.888(3), Cu(1)–O(2) 1.909(3) Å (для I) и Cu(1)–O(1) 1.8764(18), Cu(1)–O(2) 1.9276(17) Å (для II), которые расположены в *транс*-позициях. Структуры соединений I, II приведены на рис. 1, 2 соответственно. Пятичленный металлоцикл Cu(1)–O(1)–N(1)–C(1)–O(2) близок к идеально плоскому в соединении I, а в II наблюдается небольшое отклонение атома меди Cu(1) от плоскости O(1)–N(1)–C(1)–O(2) (0.020(4) Å).

Спектры ЭПР замороженных растворов соединений I и II в хлористом метилене представляют собой суперпозицию спектров двух форм (**А** и **Б**) моноядерных соединений меди(II), находящихся в магнитно-разбавленной твердой матрице (рис. 3, 4). В слабых магнитных полях наблюдаются три линии СТС от ядра атома меди параллельной компоненты *g*-тензора, четвертая линия перекрывается интенсивным сигналом перпендикулярной компоненты. В области сильных магнитных полей (~3300 Гс) наблюдается пик дополнительного поглощения [16].

Спектры комплексов описываются СГ ромбической симметрии следующего вида:

$$H_i = g_{iz}\beta H_z S_{iz} + g_{ix}\beta H_x S_{ix} + \\ + g_{iy}\beta H_y S_{iy} + A_i I_{iz} S_{iz} + B_i I_{ix} S_{ix} + C_i I_{iy} S_{iy},$$

где β – магнетон Бора; $i = 1, 2$; g_{iz}, g_{ix}, g_{iy} – *z*-, *x*-, *y*-компоненты *g*-тензора; A_i, B_i, C_i – *z*-, *x*-, *y*-компоненты тензора СТС; S_{iz}, S_{ix}, S_{iy} – проекции оператора спина электрона на координатные оси; $S = 1/2$; I_{iz}, I_{ix}, I_{iy} – проекции оператора ядерного спина центрального атома комплекса на координатные оси ($I = 3/2$). Параметры СГ спектров ЭПР соединений меди в замороженных растворах, полученные в результате наилучшей аппроксимации экспериментальных данных, приведены в табл. 3.

Соединения, спектры ЭПР которых описываются СГ с большими константами СТС и меньшими значениями *g*-факторов, в дальнейшем будем обозначать как соединения в форме А. Соединениями в форме Б будем называть комплексы, спектры ЭПР которых описываются СГ с большими значениями

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

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	$C_{22}H_{28}N_2O_4Cu$	$C_{22}H_{28}N_2O_4Cu$
M	448.00	448.00
Цвет, габитус	Серо-фиолетовый, призма	Серо-зеленый, неправильная форма
Размеры кристалла, мм	0.120 × 0.050 × 0.050	0.070 × 0.050 × 0.050
Температура, K	100	100
λ, Å	0.80246	0.80241
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Параметры ячейки:		
a, Å	10.564(2)	11.2470(6)
b, Å	5.7240(11)	5.6161(5)
c, Å	17.733(4)	16.9480(19)
β, град	96.11(3)	94.52(2)
V, Å^3	1066.2(4)	1067.18(17)
Z	2	2
ρ(выч.), г/см^3	1.395	1.394
μ, мм$^{-1}$	1.460	1.458
F(000)	470	470
θ_{min}–θ_{max}, град	2.608–31.025	2.549–30.504
Интервалы индексов отражений	$-13 \le h \le 13$, $-7 \le k \le 7$, $-22 \le l \le 22$	$-14 \le h \le 14$, $-7 \le k \le 7$, $-27 \le l \le 27$
Измерено отражений	8211	7740
Независимых отражений (R_{int})	2324 (0.0880)	2230 (0.0571)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	1672	2068
Отражения/ограничения/параметры	2324/0/136	2230/0/137
R-факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0599$, $wR_2 = 0.1523$	$R_1 = 0.0482$, $wR_2 = 0.1233$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0867$, $wR_2 = 0.1706$	$R_1 = 0.0519$, $wR_2 = 0.1278$
GOOF	1.046	0.978
T_{max}/T_{min}	0.001/1.000	0.002/1.000
Остаточная электронная плотность (max/min), e A^{-3}	0.629/–1.337	0.748/–0.839

g-факторов и меньшими константами СТС. Параметры СГ для спектров соединений IA, IIA близки и характеризуются малым различием плоскостных компонент g_x, g_y и B, C. В *бис*-хелатном квадратном *цис*-комплексе диагонали квадрата, образованного атомами кислорода лигандов, эквивалентны Cu–O(N) + Cu–O(C), в *транс*-комплексе – неэквивалентны Cu–O(N) + Cu–O(N) и Cu–O(C) + + Cu–O(C). Эквивалентность плоскостных компонент параметров СГ указывает на эквивалентность диагоналей квадрата, что, в свою очередь, отвечает случаю *цис*-координации лигандов. Теоретические спектры ЭПР формы А, полученные при использовании параметров СГ табл. 3, визуально воспринимаются как спектры, описываемые СГ аксиальной симметрии (рис. 3, 4). По результатам [19], для гидроксаматов меди с *цис*-координацией лигандов характерны следующие параметры СГ:

Таблица 2. Основные межатомные расстояния (Å) и валентные углы (град) структуры соединений I, II

Связь	I	II
	d, Å	
Cu(1)–O(1)(N)	1.888(3)	1.8764(18)
Cu(1)–O(2)(C)	1.909(3)	1.9276(17)
O(1)–N(1)	1.385(4)	1.392(3)
O(2)–C(1)	1.274(5)	1.279(3)
Угол	ω, град	
O(1)CuO(2)	84.06(11)	84.34(7)
O(1)^{1}CuO(2)*	95.94(11)	95.66(7)
O(1)^{1}CuO(1)*	180.00	180.00(8)
Cu(1)O(1)N(1)	109.8(2)	109.04(13)
Cu(1)O(2)C(1)	111.4(2)	111.65(16)

* Операция симметрии: ^{1} $-x + 1, -y + 2, -z + 1$ (I), $-x + 1, -y, -z + 1$ (II).

Таблица 3. Параметры СГ спектров ЭПР гидроксаматов Cu(II) в низкотемпературном стекле при 100 K

Соединение	g_z	g_x	g_y	$A \times 10^{-4}$ см$^{-1}$	$B \times 10^{-4}$ см$^{-1}$	$C \times 10^{-4}$ см$^{-1}$	Концентрация, %
IA	2.235	2.055	2.053	204.9	24.2	23.8	60
IБ	2.243	2.077	2.044	187.5	6.5	36.3	40
IIA	2.241	2.071	2.071	200.0	24.6	26.3	65
IIБ	2.273	2.056	2.059	183.5	10.1	11.4	35

$g_z = 2.23$, $g_{x,y} = 2.03$, $A = 219 \times 10^{-4}$ см$^{-1}$. Таким образом, на основании сопоставления полученных значений параметров СГ, формы А комплексов I и II можно отнести к *цис*-изомерам соответствующих соединений.

Спектр ЭПР соединения IБ описывается СГ с существенной разницей плоскостных параметров g_x, g_y, B, C. Такая разница, в силу неэквивалентности диагоналей координационного окружения центрального атома металла, соответствует спектру

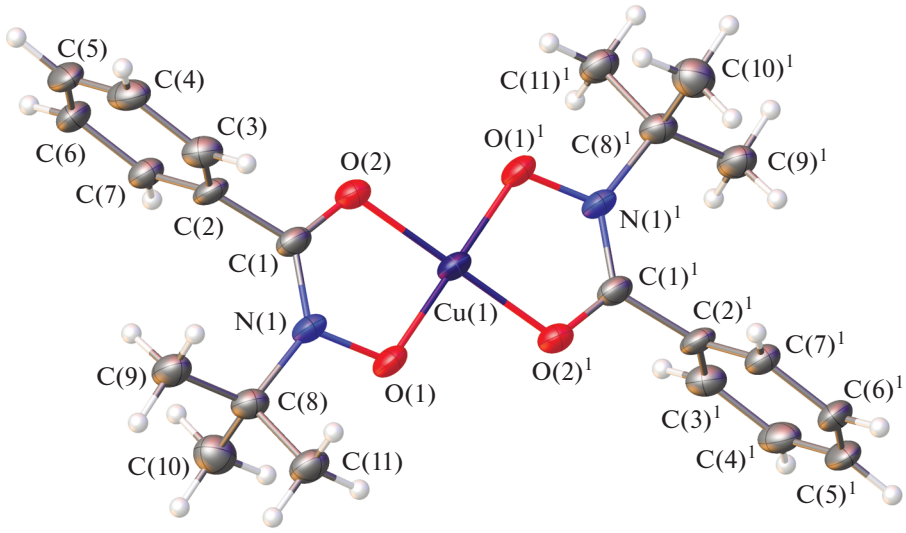


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса I, тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 45%. Здесь и далее верхним индексом ^{1} обозначены атомы симметрийно-зависимой части молекулы.

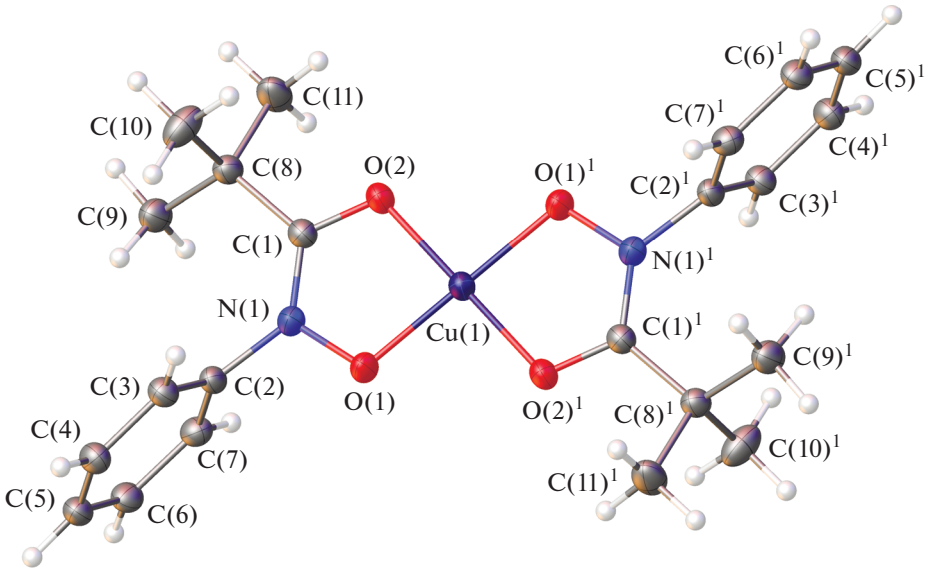


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса II, тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 45%.

комплекса с *транс*-координацией лигандов. Параметры СГ этого соединения близки к параметрам спектра ЭПР комплекса CuL_2 ($L = R_1N(O)–(O)CR_2$; R_1 = *трет*-Bu, R_2 = Me (**IIIБ**) с *транс*-координацией лигандов [5]. Различие спектров IБ и IIIБ заключается в существенном уширении спектра комплекса IБ в области малых значений напряженности магнитного поля (рис. 3). Подобное уширение может быть связано только с взаимодействием моноядерных комплексов CuL_2 в замороженном растворе, что свидетельствует об их агрегации.

Для комплексов IБ и IIБ спектры ЭПР (рис. 3, 4) существенно отличаются параметрами СГ, что может быть обусловлено различным влиянием молекул растворителя на *транс*-изомеры соединений I и II. Молекулы растворителя способны образовывать с *бис*-хелатами меди(II) устойчивые сольваты, которые, по данным ЯМР и ЭПР, существуют в растворе при комнатной температуре,

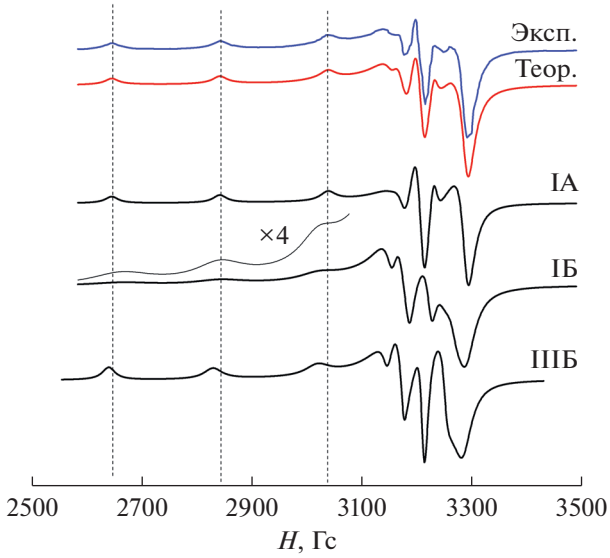


Рис. 3. Экспериментальный и теоретический спектры ЭПР замороженного раствора соединения I (отношение концентраций комплексов $c_{IA}/c_{IБ}$ = 1.50); теоретические спектры соединений IA, IБ и IIIБ.

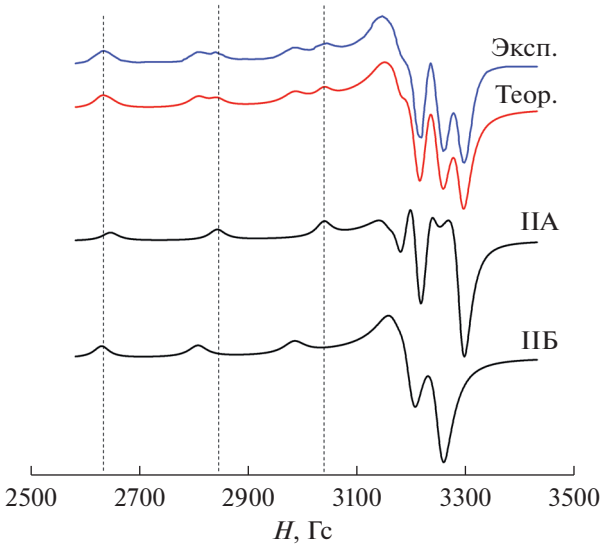


Рис. 4. Экспериментальный и теоретический спектры ЭПР замороженного раствора соединения II (отношение концентраций комплексов $c_{IIA}/c_{IIБ}$ = 1.86); теоретические спектры соединений IIA и IIБ.

а также в низкотемпературном стекле при 77 K [20]. Подобные сольваты гидроксаматов меди ранее были выделены в кристаллическом состоянии [2]. По данным РСА, молекулы растворителя образуют водородные связи только с атомами O(N)-гидроксаматных групп. Такое взаимодействие приводит к уменьшению различий расстояний металл–лиганд Cu–O(N) и Cu–O(C). В соединении IIБ подобное влияние молекул растворителя приводит к уменьшению ромбического искажения координационного полиэдра, что, в свою очередь, находит отражение в спектрах ЭПР, для которых плоскостные параметры СГ (g_x, g_y и B, C) становятся близкими по величине. Трехосная анизотропия параметров СГ (см. табл. 3) спектра ЭПР соединения IБ свидетельствует о том, что такого взаимодействия растворителя с комплексом не происходит. В данном случае, вероятно, объемный заместитель R_1 = *трет*-Bu препятствует образованию водородной связи молекулы хлористого метилена с атомом O(N).

Таким образом, по данным РСА в кристаллическом состоянии установлено, что соединения I и II являются моноядерными комплексами с *транс*-координацией лигандов. В то же время, данные ЭПР свидетельствуют о том, что в замороженном растворе комплексы сосуществуют в виде двух форм, предположительно *цис*- и *транс*-изомеров. Показано, что *транс*-форма N-фенилпивалоилгидроксамата меди(II) образует сольват с молекулами растворителя.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Codd R.* // Coord. Chem. Rev. 2008. V. 252. P. 1387.
2. *Baugman R.G., Brink D.J., Butle J.M., New P.R.* // Acta Crystallogr. C. 2000. V. 56. P. 528.
3. *Ротов А.В., Уголкова Е.А., Ефимов Н.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 12. С. 1727 (*Rotov A.V., Ugolkova E.A., Efimov N.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 12. P. 1474). https://doi.org/10.1134/S0036023614120201
4. *Dzyuba V.I., Koval L.I., Dudko A.V. et al.* // J. Coord. Chem. 2014. V. 67. № 8. P. 1437.
5. *Ротов А.В., Уголкова Е.А., Лермонтова Е.Х. и др.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 7. С. 954 (*Rotov A.V., Ugolkova E.A., Lermontova E.Kh. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 7. P. 866). https://doi.org/10.1134/S0036023615070128
6. *Абрагам А., Блини Б.* Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов / Под ред. Альтшулера С.А., Скроцкого Г.В. М.: Мир, 1972. 651 с.
7. *Chizhik V.I., Chernyshev Y.S., Donets A.V. et al.* Magnetic Resonance and Its Applications. New York: Springer, 2014. 782 p.
8. *Larin G.M., Rotov A.V., Dzyuba V.I.* // Dokl. Akad. Nauk. 1995. V. 334. № 6. P. 779.
9. *Larin G.M., Rotov A.V., Dzyuba V.I.* // Russ. Chem. Bull. 1999. V. 48. № 4. P. 722.
10. *Ротов А.В., Уголкова Е.А., Ефимов Н.Н., Минин В.В.* // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 2. С. 222 (*Rotov A.V., Ugolkova E.A., Efimov N.N., Minin V.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 2. P. 186). https://doi.org/10.1134/S0036023613020216
11. *Dzyuba V.I., Ternovaya T.V., Kostromina N.A., Ksaverov A.N.* // Ukr. Khim. Zhur. 1986. V. 52. № 5. P. 453.
12. *Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A.* // Cryst. Res. Technol. 2020. V. 55. № 1900184.
13. *Kabsch W.* // Acta Crystallogr. D. 2010. V. 66. P. 125.
14. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
15. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
16. *Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В.* Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. М.: Наука, 1993. 339 с.
17. *Wilson R., Kivelson D.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. № 1. P. 154.
18. *Лебедев Я.С., Муромцев В.И.* ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов. М.: Химия, 1972. С. 25.
19. *Barclay S.J., Raymond K.N.* // Inorg. Chem. 1986. V. 25. № 20. P. 3561.
20. *Талзи Е.П., Некипелов В.М., Козырев Н.В, Замораев К.И.* // Журн. структур. химии. 1982. Т. 23. № 6. С. 158.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2021, том 47, № 6, с. 344–355

УДК 542.91:547.128:542.957

МЕТАЛЛОСИЛОКСАНЫ С АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

© 2021 г. Н. В. Сергиенко[1, *], Е. С. Транкина[1], Н. В. Польщикова[1], А. А. Корлюков[1]

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

**e-mail: natotenija@rambler.ru*

Поступила в редакцию 24.11.2020 г.
После доработки 14.01.2021 г.
Принята к публикации 18.01.2021 г.

Изучено взаимодействие нейтральных каркасных металлофенилсилоксанов состава $[PhSiO_2]_6M_6[PhSiO_2]_6$ (M = Cu или Ni) сэндвичевого типа с щелочным ацетилацетонатом K(Acac), а также щелочного каркасного металлосилоксана $[PhSiO_2]_{12}Cu_4Na_4$ глобулярного типа с нейтральным комплексом $Co(Acac)_2$. Образующиеся в ходе реакции гексаядерные Cu_6- (I) и Ni_6-фенилсилоксаны (II) и октаядерный (Cu_4,Co_4)-фенилсилоксан (III) исследованы методом РСА (CIF files № 1974285 (I), 1974286 (II), 1974287 (III)). Показано, что во всех случаях сохраняется тип структуры (сэндвичевой или глобулярной) исходного металлосилоксана. Однако в случае Ni-силоксана координация с двумя Acac-лигандами приводит к заметному сдвигу силоксановых циклов друг относительно друга и трансформации обычного сэндвича, характерного для нейтрального Ni-фенилсилоксана к скошенному. Наличие четырех Acac-лигандов в глобулярном (Cu_4,Co_4)-фенилсилоксане привело к увеличению расстояния между двумя линейными Cu–Cu фрагментами молекулы, что обусловило структуру типа “двояковыпуклой линзы”.

Ключевые слова: металлосилоксаны, биметаллические соединения, каркасные медь- и никельфенилсилоксаны, сэндвичевые и глобулярные металлокомплексы, ацетилацетонаты калия и кобальта(II), рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21060062

Соединения, состоящие из переходных металлов и макроциклических силоксанолятных лигандов, обладают уникальной способностью образовывать структуры различной формы, что позволяет их ставить в один ряд с такими классами, как полиоксометаллаты [1, 2] или металлокарбоксилаты [3]. Среди металлосилоксанов особое место занимают комплексы, полученные при взаимодействии галогенидов переходных металлов (Cu, Co, Ni, Cr) и олигомерных продуктов щелочного гидролиза органотриэтоксисиланов общей формулы $(M[RSiO_2])_n$ в среде полярных органических растворителей, обладающих электронодонорной способностью [4, 5]. Такие металлосилоксаны можно разделить на два основных структурных типа: сэндвичевую и глобулярную (или седла). Данная классификация в основном касается количества и природы силоксанолятных лигандов. Сэндвичевые металлосилоксаны известны для таких переходных металлов, как медь, никель, кобальт и хром, тогда как глобулярные известны только для меди. Для обоих типов структуры существуют способы управлять формой металлосилоксанового каркаса, основанные на изменении природы переходного металла и его лигандного окружения [6–8]. Для некоторых сэндвичевых и глобулярных металлосилоксанов исследованы магнитохимические [9–12] и каталитические [13, 14] свойства и показано, что они во многом определяются структурой каркаса.

Сэндвичевые металлосилоксаны состоят из четного числа переходных металлов: 4, 6, 8, 10 (исключение – пентаникельсилоксан [12] и пентамедьсилоксан [15]) и двух макроциклических силоксановых лигандов, дополнительно в каркас могут входить атомы натрия или калия. Согласно литературным данным, форма металлосилоксанового сэндвичевого каркаса близка к цилиндрической. Возможна и иная форма металлосилоксанового каркаса, для которой характерно нарушение цилиндрической симметрии таким образом, что угол между прямой, соединяющей центроиды двух силоксанолятных лигандов, и перпендикуляром, опущенным из центроида одного из силоксанолятных лигандов к средней плоскости другого, меньше 90°. Форма этого типа напоминает скошенный цилиндр (скошенный сэндвич). Внутри каркаса этого типа локализованы атомы кислорода, соответствующие гидроксильным или O^{2-} группам. Структура типа скошенного сэндвича была получена только для нескольких соединений: окта- и тетраядерных никельсилоксанов [16,

17], тетраядерного кадмийсилоксана [18], а также биядерного хромсилоксана [19]. Другой тип деформации обнаружен при переметаллировании каркасных медьсилоксанов типа $[RSiO_2]_6Na_4Cu_4[RSiO_2]_6$. Замена атомов натрия на атомы щелочноземельных металлов с большим ионным радиусом (например, на стронций или барий [6]) приводит к получению металлосилоксановых каркасов с формой сплющенного цилиндра. Следует отметить, что искажение возрастает с увеличением ионного радиуса металла. Еще один тип искажения цилиндрической структуры металлосилоксаного фрагмента наблюдается в случае, когда ряд атомов металла кроме связи с силоксанолятным лигандом дополнительно координирован бипиридилом и гидроксильной группой [20]. Добавление бипиридина в ходе получения комплекса, по-видимому, оказывает непосредственное влияние на структуру образовавшегося продукта. В результате происходит своего рода "сплющивание" металлосилоксаного каркаса, более существенное, чем в случае внедрения щелочноземельных металлов, так что наблюдается разрыв единого металлооксидного пояса (названного в статье [11] "квантовым кольцом") на два почти линейных медьсодержащих фрагмента (например, в медьсилоксане с метил-2-амино-2-оксо-N,N'-этанимидоатным лигандом [21]). При этом терминальные атомы меди этих фрагментов участвуют в слабых координационных взаимодействиях с атомами кислорода соседнего медьсодержащего фрагмента.

Структура глобулярного типа включает один двенадцатизвенный лиганд сложной формы, четыре атома меди и четыре атома щелочных металлов. Изменение формы каркаса металлосилоксана данного типа происходит при варьировании природы щелочного металла или его замене на какой-либо переходный металл. Мы показали, что замена атома натрия на атомы лития приводит к сокращению межатомного расстояния между противолежащими атомами меди и атомами кислорода двух линейных взаимно перпендикулярных металлосодержащих фрагмента. Таким образом, металлосилоксановый фрагмент приобретает форму двояковогнутой линзы. Замена натрия на калий, наоборот, приводит к форме двояковыпуклой линзы [7].

Все ранее изученные реакции металлообмена находятся в рамках традиционных представлений химии металлосилоксанов – замещение атома щелочного металла в группировке SiOM обменной реакцией с соответствующим галогенидом металла $MHal_2$.

Цель настоящей работы – изучение возможностей металлообмена с участием ацетилацетонатов металлов и изучение влияния хелатных органических лигандов на строение каркасных металлосилоксанов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили на воздухе. Бутанол, ТГФ, диоксан, толуол, пиридин, этанол абс. и хлороформ очищали по стандартным методикам [22]. Ацетилацетонаты калия и кобальта получали из коммерческих источников (ACRUS), использовали без дополнительной очистки. Медьфенилсилоксан, никельфенилсилоксан и медьнатрийфенилсилоксан получали по методикам [23, 24].

Реакция $[PhSiO_2]_6Cu_6[PhSiO_2]_6$ с K(Acac). 3.75 г (19.27 ммоль) K(Acac) · $3H_2O$ растворяли в 50 мл абсолютированного этанола и добавляли 3.88 г (1.62 ммоль) каркасного медьфенилсилоксана $[PhSiO_2]_6Cu_6[PhSiO_2]_6$. Через неделю выпадал кристаллический осадок сине-фиолетового цвета с вкраплениями бирюзовых кристаллов соединения I. Кристаллы соединения I, пригодные для РСА, отделяли от осадка механически. Оставшийся осадок отфильтровывали, промывали этанолом от остатков ацетилацетоната калия и хлороформом от ацетилацетоната меди и сушили на воздухе до постоянного веса. Перекристаллизацией осадка из бутанола получено 2.50 г сине-фиолетового кристаллического медькалийфенилсилоксана (70.5%).

Найдено, %:	Si 14.28;	Cu 12.30;	K 8.78 (соотношение Si : Cu : K = 3.0 : 1.15 : 1.30).
Для $\{[PhSiO_2]_6\}_2Cu_4K_4$			
вычислено, %:	Si 16.34;	Cu 12.38;	K 7.61 (соотношение Si : Cu : K = 3 : 1 : 1).

Реакция $[PhSiO_2]_6Ni_6[PhSiO_2]_6$ с K(Acac). 2.43г K(Acac) · H_2O (15.76 ммоль) растворяли в 60 мл абсолютированного этилового спирта и к полученному раствору добавляли 3.21 г (1.31 ммоль) никельфенилсилоксана $[PhSiO_2]_6Ni_6[PhSiO_2]_6$. Смесь перемешивали сутки, затем приливали 30 мл толуола. Через 8 сут реакционную массу отфильтровывали от смешанного ацетилацетоната никеля и калия. Из частично упаренного фильтрата выделили желто-зеленые кристаллы, перекристаллизацией которых из бутанола получили желтые кристаллы соединения II. Выход 0.65 г (16.6%). Найдено, %: Si 11.28; Ni 11.9; K 2.6 (соотношение Si : Ni : K = 12.0 : 6.06 : 1.99).

При упаривании досуха оставшегося маточного раствора (этанол–толуол (2 : 1)) получили 3.02 г (81.2%) полимерного металлосилоксана желтого цвета. Найдено, %: Si 11.90; Ni 2.35; K 14.45 (соотношение Si : Ni : K = 12.0 : 1.13 : 10.50).

Реакция $[PhSiO_2]_{12}Cu_4Na_4$ с $Co(Acac)_2 \cdot 2C_2H_5OH$. К суспензии 1.08 г (0.5 ммоль) $[PhSiO_2]_{12}Cu_4Na_4$ в 20 мл ТГФ добавляли раствор 0.7 г (2 ммоль) $Co(Acac)_2 \cdot 2C_2H_5OH$ в 20 мл ТГФ. Смесь перемешивали 2 ч при комнатной температуре и затем кипятили 1 ч с обратным холодильником. Осадок розового цвета отфильтровывали, промывали хлороформом, а фильтрат упаривали. Получили 0.8 г (75%) сине-сиреневой смолы. Найдено, %: Si 11.13; Cu 8.4; Co 4.25; Na 1.25 (соотношение Si : Cu : Co : Na = 12.0 : 4.0 : 2.17 : 1.64). Из раствора смолы в смеси диоксан–пиридин (соотношение 4 : 1) выделено незначительное количество кристаллов соединения III.

Триметилсилилирование металлоорганосилоксанов проводили по известной методике [25].

РСА. Кристаллы соединения I выделены из раствора в этаноле, соединения II выращены перекристаллизацией из бутанола, а соединения III – из смеси диоксан–пиридин (4 : 1). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены МНК в анизотропном полноматричном приближении по F^2_{hkl}. В структуре I один из атомов калия (K(1)), большая часть фенильных заместителей при атомах кремния, а также координационных молекул этанола разупорядочены. Для уточнения этих фрагментов использованы ограничения, накладываемые на их геометрию, в частности длины связей (инструкции DFIX и AFIX 66). При этом некоторые молекулы этанола разупорядочены вокруг кристаллографического центра инверсии. Уточнение последних представляло определенные сложности и поэтому для обеспечения стабильности МНК их геометрия была задана как жесткий фрагмент с половинной заселенностью (геометрия и изотропные факторы смещения зафиксированы). В структуре III также было выявлено разупорядочение части фенильных заместителей и координационных молекул пиридина (уточнение проведено аналогично структуре I). Кроме этого, один из атомов кобальта (Co(4)) и его координационного окружения также разупорядочены в соотношении 2 : 3. Атомы водорода рассчитаны исходя из геометрических соображений и включены в уточнение с фиксированными расстояниями C–H и O–H и с наложением ограничений на их эквивалентные параметры смещений. Для ряда координированных молекул этанола и бутанола позиции атомов водорода гидроксильных групп ни выявить, ни рассчитать не удалось. По-видимому, наличие разупорядочения большого числа молекулярных фрагментов было причиной слабой интенсивности дифракционной картины при углах $2\theta° > 40°$ и не позволило достичь низких величин параметров расходимости для соединений I и II.

Все расчеты проведены с использованием программ SHELXL [26] и OLEX2 [27]. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структур I–III представлены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры соединений I–III депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1974285–1974287 соответственно; deposit@ccdc.cam.ac.uk или https://www.ccdc.cam.ac.uk).

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре “Bruker Avance TM 400 МГц” (Германия) с рабочей частотой для ^1H 400.13 МГц. Использовали растворы в $CDCl_3$, ацетоне-d_6, хим. сдвиги измеряли относительно ТМС, спектры снимали при T = 298 K.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что при взаимодействии каркасных металлосилоксанов с ацетилацетоном глубина протекания реакции определяется сравнительной устойчивостью ацетилацетонатных комплексов и металлосилоксанов [28]. Так, в случае медьфенилсилоксана $[PhSiO_2]_6Cu_6[PhSiO_2]_6$ (**МФС**) расщепление идет практически с количественным выходом гексафенилгексагидроксициклогексасилоксана $[PhSiO(OH)]_6$ (“гексол”), а в случае аналогичного марганецсилоксана только в присутствии большого избытка ацетилацетона удается выделить незначительное количество силоксанола. При этом имеет место обратная реакция – при взаимодействии гексола с ацетилацетонатом марганца образуется известный каркасный марганецфенилсилоксан. Мы предположили, что в системах металлосилоксан–ацетилацетонат металла возможен обмен между силоксанолятными и ацетилацетонатными лигандами, причем направление лигандного обмена будет определяться соотношением констант устойчивости исходных и образующихся металлокомплексов. Благоприятные условия для лигандного обмена возникают в случае, если для металла, входящего в состав металлоорганосилоксана, более устойчивым является его ацетилацетонатный комплекс. Устойчивость ацетилацетонатных комплексов $M(Acac)_2$ варьируется в широких пределах (показатели $\lg K_1$ для Cu, Ni и Co(II) составляет 11.85, 9.70 и 7.81 соответственно, для калия $\lg\beta$ 2.1) [29].

Предполагалось, что в ходе реакции каркасных металлофенилсилоксанов с ацетилацетонатами натрия или калия будет происходить полное замещение атомов переходного металла в составе металлосилоксана на атомы щелочного металла ацетилацетонатного комплекса, что приведет к

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структур I, II и III

Параметр	Значение		
	I	II	III
Брутто-формула	$C_{139.32}H_{147.62}O_{36.32}Si_{12}K_2Cu_6$	$C_{125.34}H_{187.34}O_{44.67}Si_{12}K_4Ni_6$	$C_{107.49}H_{103.28}N_3O_{32}Si_1Co_4Cu_{42}$
Дифрактометр	Bruker Smart 1000	Bruker Smart 1000	Bruker APEX II
Излучение (λ, Å)		MoK_α (0.71073)	
M	3199.67	3222.26	2776.99
T, K	100	120	100
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
Z	1	2	4
a, Å	14.6266(11)	17.1989(8)	28.547(2)
b, Å	14.8467(12)	16.8936(8)	16.1174(12)
c, Å	17.3370(12)	27.5106(13)	29.771(2)
α, град	93.146(2)	90	90
β, град	97.1640(10)	97.4130(10)	103.698(2)
γ, град	96.785(2)	90	90
V, Å^3	3700.0(5)	7926.4(6)	135t308.1(17)
ρ(выч.), г см$^{-3}$	1.436	1.350	1.386
μ, см$^{-1}$	10.75	9.21	12.89
F(000)	1654	3385	5671
$2\theta_{max}$, град	52.04	52.04	52.04
Число измеренных отражений	16621	46169	118263
Число независимых отражений	14187	15540	26220
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	10271	8239	12650
Количество уточняемых параметров	853	549	1179
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0525	0.1044	0.0929
wR_2	0.1589	0.3333	0.2753
GOOF	1.039	0.949	1.060
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å^{-3}	1.436/–0.939	1.76/–2.09	1.237/–2.129

образованию фенилсиланолятов натрия и калия по схеме:

$$[PhSiO_2]_6M_6[PhSiO_2]_6 \xrightarrow[-M(Acac)_2]{KAcac} [PhSiOOK]_n.$$

Исходя из этого основными объектами исследования были выбраны системы медь- и никельфенилсилоксаны сэндвичевой структуры – ацетилацетонат калия, а также (медь, натрий)фенилсилоксан седловидной структуры – ацетилацетонат кобальта(II).

Для системы медьфенилсилоксан–ацетилацетонат калия было установлено, что при соотношении МФС : K(Acac) = 1 : 12 основным продуктом реакции является уже известный медькалийфенилсилоксан сэндвичевой структуры $[PhSiO_2]_6K_4Cu_4[PhSiO_2]_6$ [28], т.е. в действительности реакция проходит по следующей схеме:

$$[PhSiO_2]_6Cu_6[PhSiO_2]_6 \xrightarrow[-Cu(Acac)_2]{KAcac} \rightarrow [PhSiO_2]_6Cu_4K_4[PhSiO_2]_6.$$

Наряду с этим соединением в незначительном количестве были обнаружены кристаллы бирюзового цвета. Исследование их методом РСА показало, что соединение отвечает формуле $\{[PhSiO_2]_6\}_2Cu_6K_2(Acac)_2$ (соединение I).

Таблица 2. Основные длины связей в структуре I

Связь	*d*, Å	Связь	*d*, Å
Cu(1)–O(1)	2.282(3)	Cu(2)–O(9)	1.946(3)
Cu(1)–O(3)	1.991(3)	Cu(2)–O(10)	1.933(3)
Cu(1)–O(9)	1.960(3)	Cu(3)–O(5)	1.987(3)
Cu(1)–O(14)	1.912(3)	Cu(3)–O(8)	2.307(3)
Cu(1)–O(16)	1.907(3)	Cu(3)–O(10)	1.953(3)
Cu(2)–O(3)	1.936(3)	Cu(3)–O(17)	1.915(3)
Cu(2)–O(5)	1.959(3)	Cu(3)–O(19)	1.915(3)
Cu(2)–O(7)	2.388(6)	K–O (средн.)	2.960(10)

Структуру соединения I (рис. 1) можно описать как сэндвичевый комплекс, однако в нем отсутствует замкнутый металлоксидный пояс. Вместо этого в I присутствуют два металлоксидных фрагмента, содержащих три атома меди каждый. В каждом из этих фрагментов концевые атомы меди связаны с ацетилацетонатным лигандом. Межатомное расстояние Cu...Cu в данных фрагментах составляет в среднем 2.93 Å. Внутри комплекса локализованы два атома кислорода, которые отвечают координированным молекулам воды, на что указывает сокращенное расстояние O(7)...O(7) ($-x$, $-y$, $-z$) (1.874(4) Å). Атомы водорода данных молекул воды не были выявлены. Основные длины связей соединения I приведены в табл. 2.

При взаимодействии никельфенилсилоксана с ацетилацетонатом калия в тех же соотношениях основным продуктом реакции (81%) является полимер с соотношением Si : Ni : K = 12 : 1.1 : 10.5. Для изучения структуры полимера, полученного при взаимодействии никельфенилсилоксана с ацетилацетонатом калия, использовали метод деструктивного триметилсилилирования в сочетании со спектроскопией ЯМР ^{1}H.

Известно, что при взаимодействии триметилхлорсилана с металлоорганосилоксанами в присутствии пиридина происходит расщепление связей Si–O–M и образование соответствующих триметилсилильных производных с сохранением скелета силоксановых фрагментов металлоорганосилоксана [25]. Для металлосилоксана сэндвичевой структуры эта реакция описывается следующей схемой:

$$[PhSiO_2]_6M_6[PhSiO_2]_6 \xrightarrow[-MCl_2]{Me_3SiCl} \left[-\underset{OSiMe_3}{\overset{Ph}{Si}}-O- \right]_6$$

На рис. 2 представлен спектр ЯМР ^{1}H продукта, полученного при триметилсилилировании полимера. Для сравнения на рис. 3 приведен спектр модельного гексафенилгекса(триметилсилокси)циклогексасилоксана, образующегося при триметилсилилировании исходного никельфенилсилоксана сэндвичевой структуры.

В случае полимера в спектре ЯМР ^{1}H видны широкие сигналы в областях протонов метильных групп при кремнии и протонов фенильного заместителя; т.е. при образовании полимера происходит существенная перестройка силоксанового каркаса.

Наряду с полимером был выделен кристаллический продукт (выход 16.6%) с соотношением Si : : Ni : K = 12 : 6.06 : 1.99. Данные РСА свидетельствуют о том, что в кристаллической массе присутствует соединение II, содержащее хелатные лиганды и четыре атома калия.

Металлосилоксановый каркас соединения II (рис. 4) занимает кристаллографический центр инверсии и в целом отвечает структуре “скошенного сэндвича”, подобно ранее изученным никель- и кадмийсилоксанам. Внутри металлосилоксанового каркаса локализованы два атома кислорода, соответствующие гидроксильным группам. Два атома калия (K(1) и K(1*A*)) координированы силоксанолятными атомами кислорода, тогда как остальные два (K(3) и K(3*A*)) связаны с атомами кислорода силоксановых циклов.

Координационный полиэдр большинства атомов никеля отвечает искаженному октаэдру. Атомы Ni(2) и Ni(2*A*) координированы только силоксанолятными лигандами $[PhSiO_2]_6$ и внутрикаркасными гидроксил-анионами. В свою очередь, атомы Ni(3) и Ni(3*A*) образуют с вышеупомянутыми фрагментами только пять связей, шестая связь в октаэдре образована за счет координации с молекулами бу-

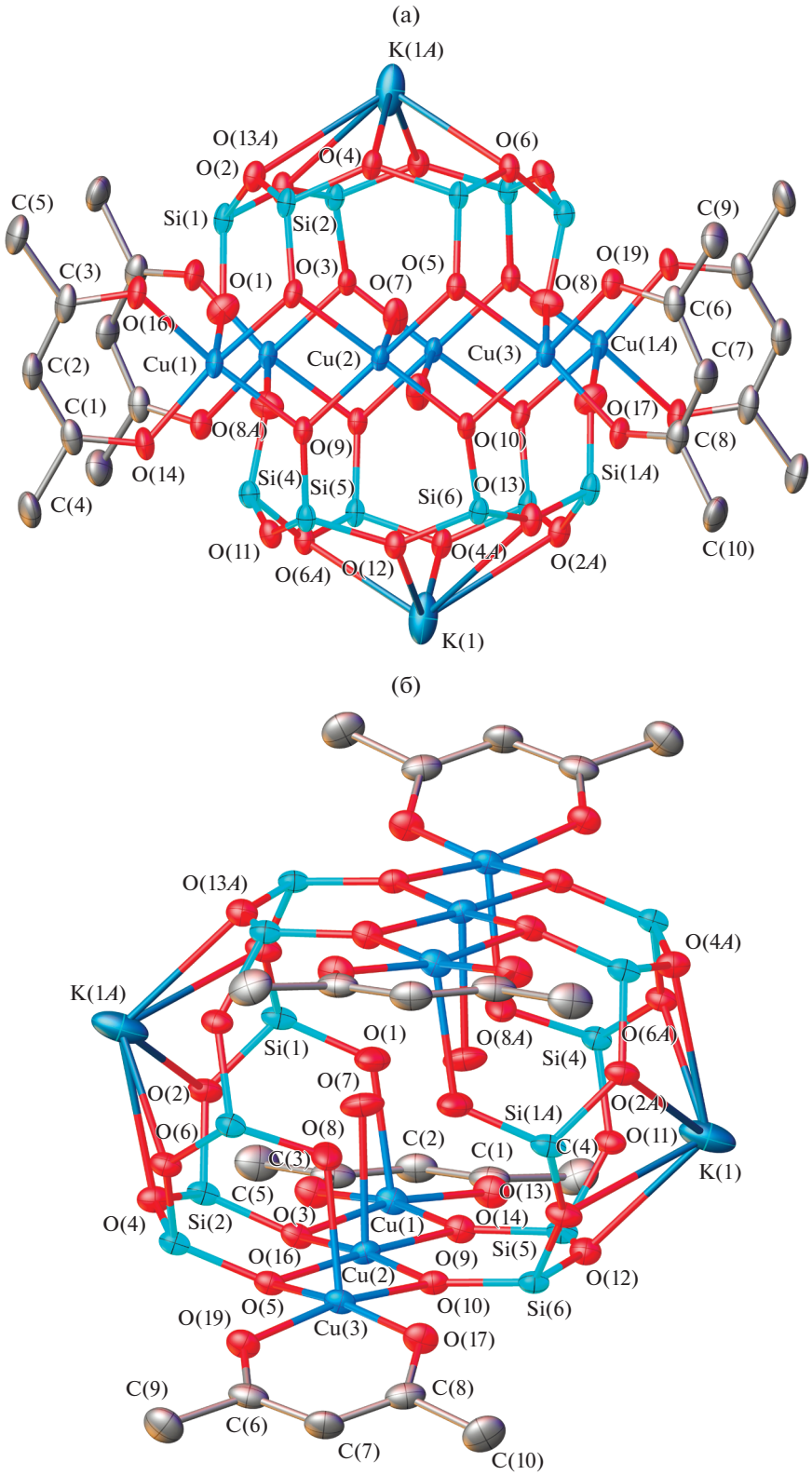


Рис. 1. Вид “сбоку” (а) и “сверху” (б) металлосилоксаного фрагмента комплекса I. Атомы водорода и фенильные группы при атомах кремния не показаны. Операция симметрии: (*A*) $2 - x, 2 - y, -z$.

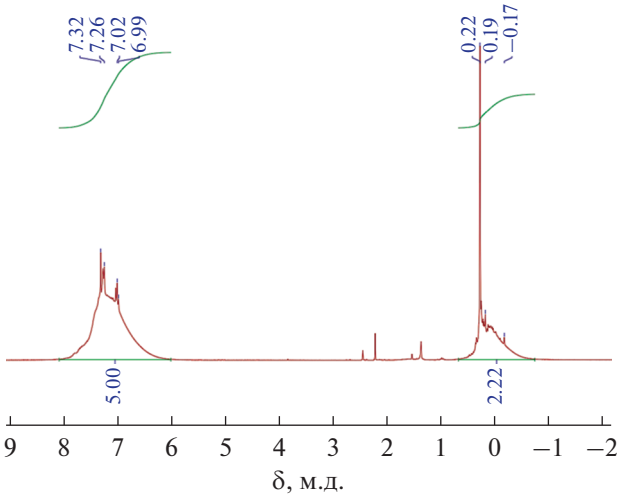


Рис. 2. ЯМР ^{1}H спектр продукта триметилсилилирования полимера, полученного при взаимодействии никельфенилсилоксана сэндвичевой структуры с ацетилацетонатом калия.

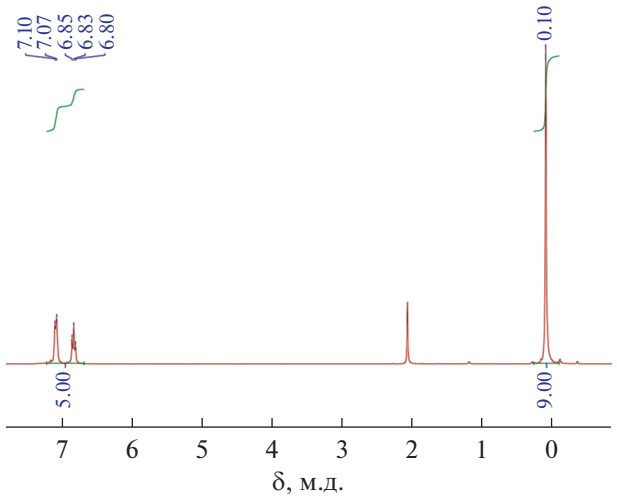


Рис. 3. ЯМР ^{1}H спектр гексафенил(гексатриметилсилокси)циклогексасилоксана, полученного при триметилсилилировании никельфенилсилоксана сэндвичевой структуры.

танола. Ацетилацетонатные лиганды связаны с атомами Ni(1) и Ni(1*A*), остальные связи образованы за счет координации с молекулами бутанола и силоксанолятными лигандами $[PhSiO_2]_6$. Внутрикаркасная гидроксильная группа (O(16)) связана с тремя атомами никеля, при этом длины связей Ni(3)–O(16), Ni(2)–O(16) и Ni(2*A*)–O(16) варьируются в интервале 2.09–2.15 Å, что близко к значениям для ранее описанных никельсилоксанов этого типа.

Межатомные расстояния Ni...Ni в II варьируются в довольно широком интервале (3.075–3.145 Å). При этом расстояния Ni(1)...Ni(2) и Ni...Ni(3*A*) с участием атома Ni(1), связанного с ацетилацетонатным лигандов заметно короче (3.075 Å), чем в случае атомов никеля, не связанных с ними. Ос-

Таблица 3. Основные длины связей и валентные углы в структуре II

Связь	*d*, Å	Связь	*d*, Å
Ni(1)–O(6)	2.127(4)	Ni(2)–O(16)	2.100(4)
Ni(1)–O(11)	2.020(4)	Ni(2)–O(16*A*)	2.145(4)
Ni(1)–O(12)	2.010(5)	Ni(3)–O(15)	2.111(5)
Ni(1)–O(10)	2.093(4)	Ni(3)–O(6*A*)	2.136(4)
Ni(1)–O(13)	2.057(4)	Ni(3)–O(9*A*)	2.041(4)
Ni(1)–O(9*A*)	2.037(4)	Ni(3)–O(16)	2.093(3)
Ni(2)–O(6)	2.145(4)	Ni(3)–O(8)	2.092(5)
Ni(2)–O(7)	2.078(4)	Ni(3)–O(9)	2.032(4)
Ni(2)–O(13)	2.038(5)	Ni(3)–O(14)	2.098(4)
Ni(2)–O(14)	2.133(4)	K-O) (средн.)	2.773(8)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(11)Ni(1)O(12)	89.9(2)	O(11)Ni(1)O(13)	175.7(2)
Ni(2)O(16)Ni(3)	97.3(2)	O(12)Ni(1)O(6)	179.5(2)
Ni(2)O(16)Ni(2*A*)	98.98(14)	O(15)Ni(3)O(16*A*)	170.5(2)

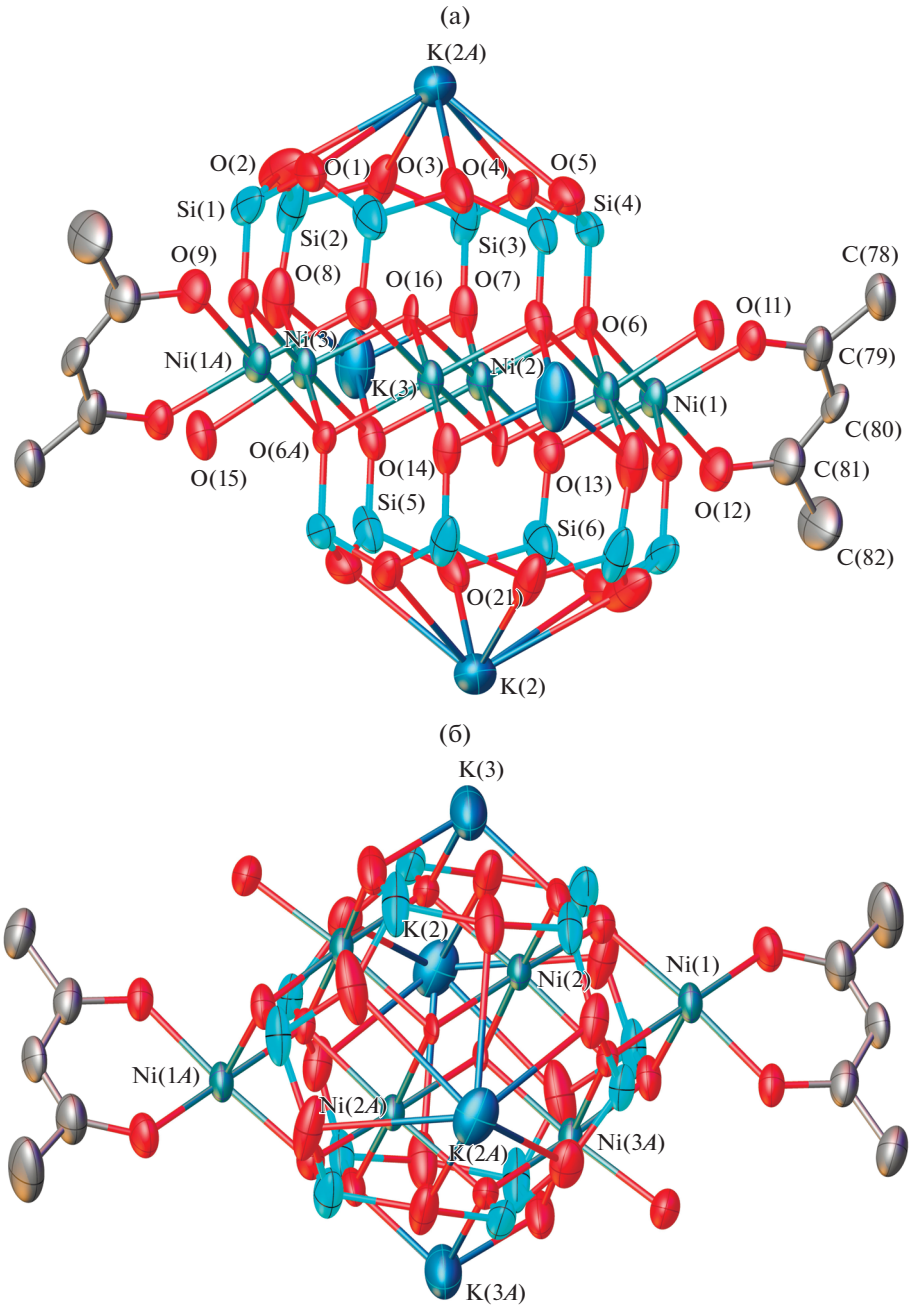


Рис. 4. Вид “сбоку” (а) и “сверху” (б) металлосилоксаного фрагмента комплекса II. Атомы водорода и фенильные группы при атомах кремния не показаны. Операция симметрии: (*A*) $2 - x, 2 - y, -z$.

новные длины связей и валентные углы соединения II приведены в табл. 3.

Достаточно необычный результат получен при взаимодействии ацетилацетоната кобальта с медьнатрийфенилсилоксаном глобулярной структуры. Анализ образовавшегося при этом полимера показал, что он содержит все три металла (соотношение Si : Cu : Co : Na = 12 : 4 : 2.17 : 1.64). Как и в случае никельсилоксана, в ходе реакции происходит перестройка силоксанового скелета молекулы, о чем свидетельствует вид спектра ЯМР ^{1}H продукта триметилсилилирования полимера (рис. 5). Для сравнения приведен спектр додекафенил(додекатриметилсилокси)циклододекасилоксана, полученного триметилсилилированием исходного медьнатрийфенилсилоксана глобулярной структуры (рис. 6). Однако из раствора этого полимера в смеси диоксан–пиридин (4 : 1) было выделено в незначитель-

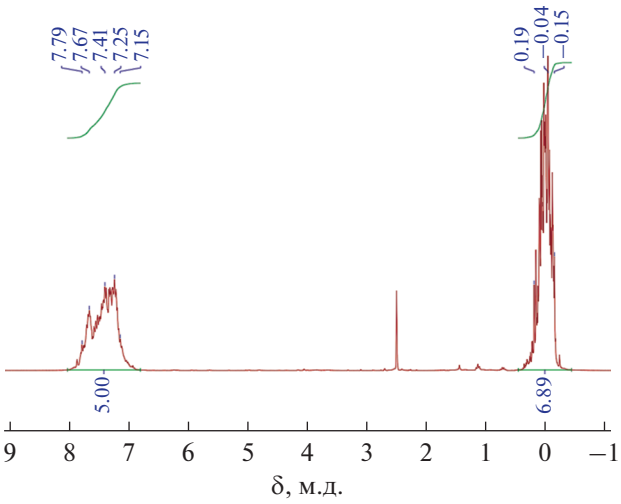


Рис. 5. ЯМР ^{1}H спектр продукта триметилсилилирования полимера, полученного при взаимодействии медьнатрийфенилсилоксана глобулярной структуры с ацетилацетонатом кобальта.

ном количестве соединение III, отвечающее, по данным РСА, формуле $[PhSiO_2]_{12}Cu_4Co_4(Acac)_4$ (рис. 7). В данном случае имеет место замещение натрия группировкой –Co(Acac).

Структура соединения III содержит четыре атома меди и четыре атома кобальта, связанных с четырьмя ацетилацетонатными лигандами (рис. 7). Таким образом, данное соединение является первым примером металлосилоксанов со структурой типа “седла”, содержащих восемь атомов переходного металла различной природы. Следует отметить, что единственным примером металлосилоксанов, содержащих переходные металлы разных типов, являются сэндвичевые комплексы двухвалентных железа и никеля [30, 31]. Ранее было показано [32], что в случае октаэдрических металлосилоксанов со связью Cu–Hal образуются два типа структур, имеющие форму “двояковыпуклой” и “двояковогнутой” линз (расстояния между атомами меди и противолежащими им атомами кислорода, соответственно, больше 3.5 Å и меньше 2.8 Å). В кристалле наблюдается их суперпозиция. В случае структуры III, несмотря на наличие разупорядочения атома кобальта (Co(4)), можно утверждать, что образования двух типов структур не происходит и образовавшийся металлосилоксан имеет форму только “двояковыпуклой линзы” (межатомные расстояния Cu(1)...O(12) и Cu(2)...O(17) равны 4.957(5) и 5.080(5) Å).

Межатомные расстояния Cu(1)...Cu(2) и Cu(3)...Cu(4) составляют 2.9585(11) и 3.0029(13) Å. Расстояния между медью и кобальтом меняются в достаточно широких пределах 2.84–2.98 Å. Это свидетельствует о том, что между переходными металлами возможно наличие обменного взаимодействия с участием мостиковых атомов кислорода силоксанолятных лигандов. Основные длины связей и валентные углы соединения III приведены в табл. 4.

Таким образом установлено, что при взаимодействии ацетилацетоната калия с каркасными медь- и никельфенилсилоксанами происходит замещение переходного металла калием. Структура образующихся соединений определяется природой переходного металла. В случае медьнатрийфенилсилоксана седловидной структуры возможно замещение атомов натрия на кобальт с ацетилацетонатным лигандом.

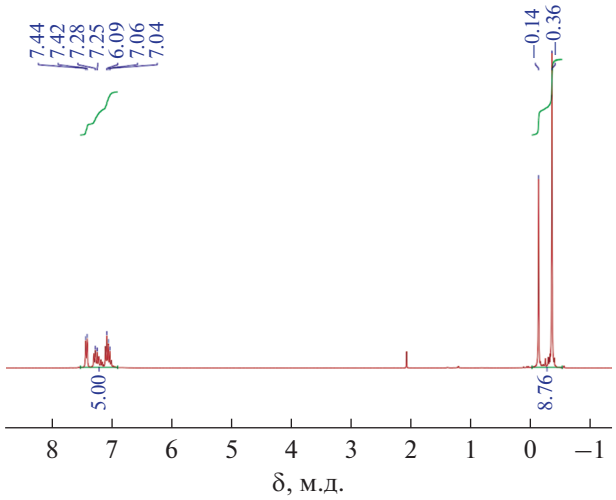


Рис. 6. ЯМР ^{1}H спектр додекафенил(додекатриметилсилокси)циклододекасилоксана, полученного триметилсилилированием исходного медьнатрийфенилсилоксана глобулярной структуры.

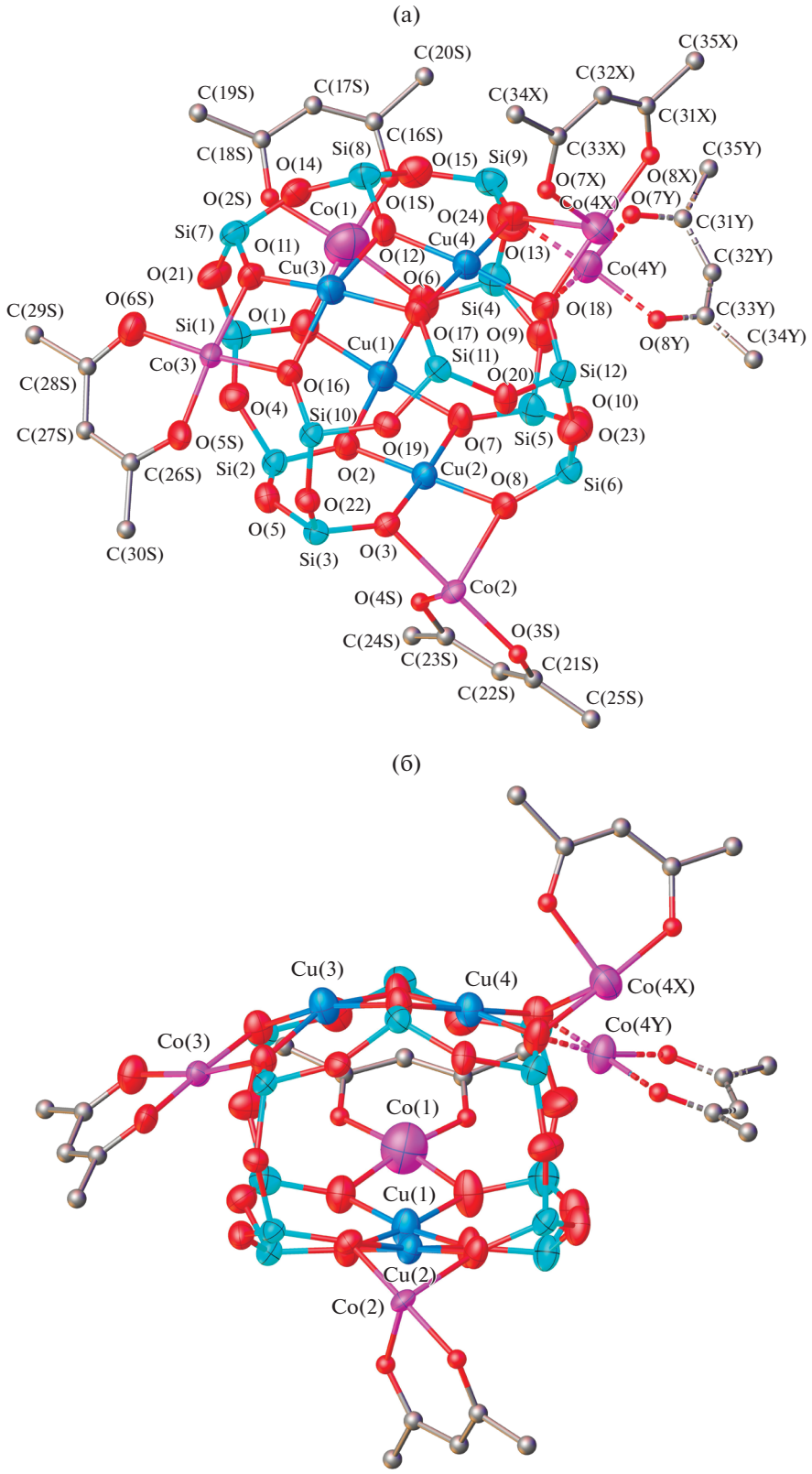


Рис. 7. Вид “сверху” (а) и “сбоку” (б) металлосилоксаного фрагмента комплекса III. Атомы водорода, часть координационных молекул пиридина и фенильные группы при атомах кремния не показаны. Один из фрагментов Co(Acac) разупорядочен, соответствующие позиции, имеющие обозначение (Y), показаны пунктиром.

Таблица 4. Основные длины связей и валентные углы в структуре III

Связь	*d*, Å	Связь	*d*, Å
Co(1)–O(1)	2.035(5)	Cu(1)–O(6)	1.943(5)
Co(1)–O(6)	2.035(5)	Cu(3)–O(11)	2.031(4)
Co(1)–O(1S)	1.823(5)	Cu(3)–O(12)	1.987(5)
Co(1)–O(2S)	1.935(6)	Cu(3)–O(16)	2.004(4)
Co(2)–O(3)	2.016(4)	Cu(3)–O(17)	2.018(4)
Co(2)–O(8)	2.199(4)	Cu(4)–O(12)	1.946(4)
Co(2)–O(3S)	1.922(4)	Cu(4)–O(13)	1.950(4)
Co(2)–O(4S)	1.952(5)	Cu(4)–O(17)	1.970(4)
Co(3)–O(11)	1.952(4)	Cu(4)–O(18)	1.905(5)
Co(3)–O(16)	1.943(4)	Co(4Y)–O(13)	1.919(5)
Co(3)–O(5S)	1.902(5)	Co(4Y)–O(18)	1.991(5)
Co(3)–O(6S)	1.917(5)	Co(4Y)–O(7Y)	1.943(6)
Co(4X)–O(18)	2.011(5)	Co(4Y)–O(8Y)	1.860(5)
Co(4X)–O(8X)	1.906(7)	Cu(1)–O(7)	1.971(4)
Co(4X)–O(7X)	2.067(8)	Cu(2)–O(2)	1.955(4)
Co(4X)–N(4)	2.014(8)	Cu(2)–O(3)	1.939(4)
Cu(1)–O(1)	1.971(5)	Cu(2)–O(7)	1.937(4)
Cu(1)–O(2)	1.960(4)	Cu(2)–O(8)	1.938(4)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
CoOCu (средн.)	93.2(2)	CuOCu (средн.)	98.7(2)

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Талисманов С.С., Еременко И.Л.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. С. 627 (*Talismanov S.S., Eremenko I.L.* // Russ. Chem. Rev. 2003. V. 72. P. 555). https://doi.org/10.1070/RC2003v072n07ABEH000810
2. *Katsoulis D.E.* // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 359. https://doi.org/10.1021/cr960398a
3. *Кискин М.А., Еременко И.Л.* // Успехи химии. 2006. Т. 75. С. 627 (*Kiskin M.A., Eremenko I.L.* // Russ. Chem. Rev. 2006. V. 75. P. 559). https://doi.org/10.1070/RC2006v075n07ABEH003636
4. *Levitsky M.M., Bilyachenko A.N.* // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 306. Pt 1. P. 35. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.07.007
5. *Левицкий М.М., Завин Б.Г., Биляченко А.Н.* // Успехи химии. 2007. Т. 76. С. 907 (*Levitsky M.M., Zavin B.G., Bilyachenko A.N.* // Russ. Chem. Rev. 2007. V. 76. P. 847). https://doi.org/10.1070/RC2007v076n09ABEH003691
6. *Сергиенко Н.В., Черкун Н.В., Корлюков А.А. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 9. С. 1999 (*Sergienko N.V., Cherkun N.V., Korlyukov A.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. № 9. P. 1999). https://doi.org/10.1007/s11172-013-0290-z
7. *Сергиенко Н.В., Корлюков А.А, Мякушев В.Д. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2009. № 11. С. 2190 (*Sergienko N.V., Korlyukov A.A., Myakushev V.D. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2009. № 11. P. 2258). https://doi.org/10.1007/s11172-009-0315-9
8. *Korlyukov A.A., Vologzhanina A.V., Buzin M.I. et al.* // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. P. 1968. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01554
9. *Cornia A., Fabretti A.C., Gatteschi D. et al.* // Inorg. Chem. 1995. V. 34. № 21. P. 5383. https://doi.org/10.1021/ic00125a045
10. *Левицкий М.М., Бучаченко А.Л.* // Изв. АН. Сер. хим. 1997. № 8. С. 1432 (*Levitskii M.M., Buchachenko A.L.* // Russ. Chem. Bull. 1997. V. 46. № 8. P. 1367).
11. *Pashchenko V., Lang M., Wolf B. et al.* // Comptes Rendus Chimie. 2007. № 10. P. 89. https://doi.org/10.1016/j.crci.2006.06.012
12. *Bilyachenko A.N., Yalymov A.I., Levitsky M.M. et al.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 13663. https://doi.org/10.1039/C6DT00113K

13. *Bilyachenko A.N., Yalymov A.I., Shul'pina L.S. et al.* // Molecules. 2016. V. 21. № 5. P. 665. https://doi.org/10.3390/molecules21050665
14. *Bilyachenko A.N., Dronova. M.S., Yalymov A.I. et al.* // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. № 24. P. 8758. https://doi.org/10.1002/chem.201500791
15. *Kononevich Yu.N., Anisimov A.A., Korlyukov A.A. et al.* // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. № 4. P. 332. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.07.002
16. *Игонин В.А., Линдеман С.В., Потехин К.А. и др.* // Металлоорган. химия. 1991. Т. 4. № 4. С. 790.
17. *Levitskii M.M., Shchegolikhina O.I.; Zhdanov A.A. et al.* // J. Organomet. Chem. 1991. V. 401. № 1–2. P. 199.
18. *Sergienko N.V., Korlyukov A.A., Arkhipov D.E. et al.* // Mendeleev Commun. 2016. V. 26. № 4. P. 344. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2016.07.026
19. *Биляченко А.Н., Корлюков А.А., Левицкий М.М. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 10. С. 2162. (*Bilyachenko A.N., Korlyukov A.A., Levitskii M.M. et al.* // Russ. Chem. Bull . 2008. V. 57. № 10. P. 2204). https://doi.org/10.1007/s11172-008-0302-6
20. *Pashchenko V., Brendel B., Wolf B. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. V. 22. P. 4617. https://doi.org/10.1002/ejic.200500538
21. *Mortalò C., Caneschi A., Cornia A. et al.* // J. Cluster Sci. 2007. V. 18. № 1. P. 217. https://doi.org/10.1007/s10876-006-0099-0
22. *Armarego W.L.F., Chai C.L.L.* Purification of Laboratory Chemicals, 5th ed., Butterworth-Heinemann, 2003. 609 p.
23. *Жданов А.А., Щеголихина О.И., Молодцова Ю.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 1993. № 5. С. 957.
24. *Жданов А.А., Сергиенко Н.В., Транкина Е.С.* // Росс. хим. журн. 2001. Т. 45. № 4. С. 44.
25. *Благодатских И.В., Щеголихина О.И., Позднякова Ю.А. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 1994. № 6. С. 1057 (*Blagodatskikh I.V., Shchegolikhina O.I., Pozdnjakova Yu.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 1994. V. 43. № 6. P. 994).
26. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053229614024218
27. *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
28. *Сергиенко Н.В., Черкун Н.В., Мякушев В.Д. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 7. С. 1340 (*Sergienko N.V., Cherkun N.V., Myakushev V.D. et al.* // Russ. Chem. Bull. V. 59. № 7. P. 1369). https://doi.org/10.1007/s11172-010-0248-3
29. *Пешкова В.М., Мельчакова Н.В.* β-Дикетоны. М.: Наука, 1986. 200 с.
30. *Molodtsova Y.A., Pozdniakova Y.A., Lyssenko K.A. et al.* // J. Organomet. Chem. 1998. V. 571. P. 31.
31. *Cornia A., Fabretti A.C., Gavioli G. et al.* // J. Cluster Sci.1998. V. 9. № 3. P. 295.
32. *Сергиенко Н.В., Транкина Е.С., Павлов В.А. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 2. С. 337. (*Sergienko N.V., Trankina E.S., Pavlov V.I. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2004. V. 53. № 2. P. 351. https://doi.org/10.1023/B:RUCB.0000030810.91756.f0

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2021, том 47, № 6, с. 356–362

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

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АРОКСИДОВ ТЕТРАФЕНИЛСУРЬМЫ Ph_4SbOAr (Ar = $C_6H_3F_2$-2,4, $C_6H_3F_2$-2,5, C_6H_3Cl-2-F-4)

© 2021 г. В. В. Шарутин[1], О. К. Шарутина[1], А. Н. Ефремов[1, *]

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

*e-mail: efremov_an94@mail.ru

Поступила в редакцию 25.08.2020 г.
После доработки 10.11.2020 г.
Принята к публикации 10.11.2020 г.

Взаимодействием пентафенилсурьмы с 2,4-дифтор-, 2,5-дифтор- и 2-фтор-4-хлорфенолом в бензольно-октановой смеси растворителей получены ароксиды тетрафенилсурьмы $Ph_4SbOC_6H_3F_2$-2,4 (I), $Ph_4SbOC_6H_3F_2$-2,5 (II), $Ph_4SbOC_6H_3$(Cl-2)(F-4) (III). По данным рентгеноструктурного анализа (CIF files № 1973286 (I), 1975709 (II), 1973305 (III)), атомы сурьмы в соединениях имеют координацию искаженной тригональной бипирамиды с ароксидным атомом кислорода в аксиальном положении. Аксиальные углы OSbC в соединениях I–III составляют 177.86(6)°, 177.29(7)°, 174.34(6)° соответственно. Геометрические параметры молекул I–III схожи длинами связей Sb–$C_{экв}$ и Sb–O (2.118(2)–2.127(2) и 2.1780(16) Å в I; 2.122(2)–2.130(2) и 2.179(2) Å в II; 2.116(2)–2.119(2) и 2.1803(16) Å в III). Структурная организация в кристаллах соединений обусловлена слабыми водородными связями с участием F и C–H···π-взаимодействиями. Данные взаимодействия структурируют молекулы в кристалле соединения I в трехмерную сетку, в II – в парные цепочки, в III – в слои.

Ключевые слова: пентафенилсурьма, фенолы, реакция замещения, ароксиды тетрафенилсурьмы, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21060074

Сурьмаорганические производные общей формулы Ar_4SbX, где X – лиганд, связанный с атомом сурьмы через гетероатом, достаточно хорошо изучены методом рентгеноструктурного анализа [1–15]. К таким соединениям относится широкий ряд структурно охарактеризованных ароксидов тетрафенилсурьмы [1, 16–21], большинство из которых содержат электроотрицательные группы в остатке фенола. Синтез таких производных осуществляют по реакциям замещения из Ph_5Sb и HOAr [16–18] или перераспределения лигандов между Ph_5Sb и производным симметричного строения Ph_3SbX_2 [19–21].

В продолжение исследования особенностей строения и синтеза ароксидов тетрафенилсурьмы с фторсодержащими ароксидными лигандами получены комплексы $Ph_4SbOC_6H_3F_2$-2,4 (**I**), $Ph_4SbOC_6H_3F_2$-2,5 (**II**), $Ph_4SbOC_6H_3Cl$-2-F-4 (**III**) и изучены их молекулярные структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный реагент – пентафенилсурьму – получали по методике, описанной [22]. В работе также использовали 2,4-дифторфенол, 2,5-дифторфенол и 2-хлор-4-фторфенол (Alfa Aesar). Растворители бензол и октан квалификации “х. ч.” просушивали над хлоридом кальция перед проведением синтеза.

Синтез 2,4-дифторфеноксида тетрафенилсурьмы (I). Раствор 100 мг (0.197 ммоль) пентафенилсурьмы и 26 мг (0.197 ммоль) 2,4-дифторфенола в смеси растворителей бензол–октан (5 : 1 объемн.) выдерживали до полного удаления растворителей при 20°C. Получили бесцветные кристаллы I с $T_{пл}$ = 154°C. Выход 98 мг (89%).

ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3053, 3014, 3001, 1598, 1577, 1492, 1479, 1435, 1332, 1305, 1247, 1201, 1184, 1159, 1126, 1089, 1064, 1020, 997, 954, 918, 848, 804, 732, 719, 702, 692, 651, 599, 588, 507, 468, 455, 447, 408.

Найдено, %:	C 4.37;	H 4.25.
Для $C_{30}H_{23}OF_2Sb$		
вычислено, %:	C 4.43;	H 4.15.

Аналогично синтезировали соединения II и III.

Синтез 2,5-дифторфеноксида тетрафенилсурьмы (II). Выход 86%, $T_{пл}$ = 146°C. ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3059, 3049, 1637, 1614, 1575, 1566, 1492, 1479, 1458, 1433, 1425, 1413, 1332, 1317, 1282, 1230, 1193, 1163, 1143, 1093, 1064, 1022, 997, 974, 900, 846, 837,

783, 771, 731, 692, 669, 651, 621, 605, 522, 470, 459, 453, 443.

Найдено, %:	C 64.23;	H 4.24.
Для $C_{30}H_{23}OF_2Sb$		
вычислено, %:	C 4.43;	H 4.15.

Синтез 2-хлор-4-фторфеноксида тетрафенилсурьмы (III). Выход 72%, $T_{пл}$ = 168°C. ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 3105, 3064, 3049, 1591, 1577, 1564, 1473, 1433, 1427, 1396, 1334, 1292, 1242, 1182, 1161, 1116, 1062, 1039, 1020, 997, 900, 848, 808, 794, 732, 692, 650, 615, 569, 543, 487, 472, 460, 453, 441, 428.

Найдено, %:	C 62.50;	H 4.12.
Для $C_{30}H_{23}OFClSb$		
вычислено, %:	C 62.59;	H 4.04.

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

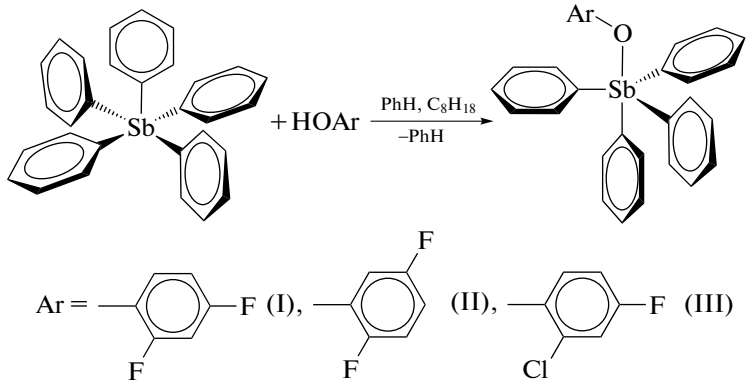
РСА кристаллов I–III проведен на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (MoK_α-излучение, λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор) при 296(2) K. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [23]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с использованием программ SHELXL/PC [24], OLEX2 [25]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1973286 (I), 1975709 (II), 1973305 (III); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Высокоэффективными методами синтеза соединений сурьмы общей формулы Ar_4SbOAr' являются методы, основанные на реакциях пентаарилсурьмы с производными симметричного строения $Ar_3Sb(OAr')_2$ [19–21] или фенолами [16–18]. Данные методы имеют одну стадию синтеза, характеризуются высоким выходом и чистотой целевого соединения, мягкими условиями протекания реакций.

Синтез соединений I–III осуществляли взаимодействием Ph_5Sb с галогенфенолами:



Соединения I–III представляют собой кристаллические, бесцветные вещества с четкой температурой плавления.

В ИК-спектрах соединений I–III присутствует интенсивная полоса поглощения, обусловленная колебаниями ν(Sb–C), при 455, 453, 453 см$^{-1}$ соответственно. Полоса поглощения при 1247 (I), 1230 (II) и 1242 (III) см$^{-1}$ характеризует колебания ν(C–O), полосы 1577, 1492, 1435 см$^{-1}$ (I); 1575, 1492, 1433 см$^{-1}$ (II); 1577, 1473, 1433 см$^{-1}$ (III) – валентные колебания углеродного скелета арильных групп. Колебаниям ν(C_{Ar}–H) отвечает полоса поглощения средней интенсивности при 3053 (I), 3059 (II), 3064 (III) см$^{-1}$, а колебаниям δ(C_{Ar}–H) – высокоинтенсивные полосы при 732 и 692 (I), 731 и 692 (II), 732 и 692 (III) см$^{-1}$ [26, 27].

По данным РСА, атомы Sb в соединениях I–III имеют искаженную координацию тригональной бипирамиды с аксиально расположенным атомом кислорода ароксидного лиганда (рис. 1).

Аксиальные углы OSbC в I–III составляют 177.86(6)°, 177.29(7)°, 174.34(6)° соответственно, при этом последнее значение является наименьшим из величин аналогичных углов в галогенсодержащих ароксидах тетрафенилсурьмы [1]. Наибольший угол, близкий к идеальному в 180°, наблюдается в

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

Параметр	Значение		
	I	II	III
M	559.23	559.23	575.68
Сингония	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
a, Å	10.161(4)	10.190(6)	15.201(10)
b, Å	10.472(4)	10.509(5)	10.343(8)
c, Å	13.316(5)	13.395(6)	17.602(11)
α, град	73.573(18)	76.488(16)	90
β, град	69.819(14)	67.96(3)	112.500(19)
γ, град	89.92(2)	89.10(2)	90
V, Å^3	1268.4(8)	1288.6(11)	2557(3)
Z	2	2	4
ρ(выч.), г/см^3	1.464	1.441	1.495
μ, мм$^{-1}$	1.122	1.104	1.211
F(000)	560.0	560.0	1152.0
Размер кристалла, мм	0.22 × 0.16 × 0.11	0.32 × 0.15 × 0.13	0.65 × 0.41 × 0.05
2θ, град	6.232–57.506	5.84–57	5.802–56.998
Интервалы индексов отражений	$-13 \le h \le 13$, $-14 \le k \le 14$, $-17 \le l \le 17$	$-13 \le h \le 13$, $-14 \le k \le 14$, $-17 \le l \le 17$	$-20 \le h \le 20$, $-13 \le k \le 13$, $-23 \le l \le 23$
Всего отражений	43002	56904	56784
Независимых отражений (R_{int})	6527 (0.0362)	6518 (0.0733)	6480 (0.0360)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	5748	5908	5619
Число уточняемых параметров	307	307	307
GOOF	1.077	1.077	1.035
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0251$, $wR_2 = 0.0585$	$R_1 = 0.0305$, $wR_2 = 0.0769$	$R_1 = 0.0218$, $wR_2 = 0.0520$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0321$, $wR_2 = 0.0612$	$R_1 = 0.0355$, $wR_2 = 0.0800$	$R_1 = 0.0281$, $wR_2 = 0.0553$
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å^3	0.61/–0.55	0.41/–1.24	0.47/–0.46

структуре 2,4,6-трибромфеноксида тетрафенилсурьмы [18]. Суммы углов CSbC в экваториальной плоскости равны 358.09(8)° (I), 357.51(9)° (II), 357.43(8)° (III). Значения углов $O_{акс}SbC_{экв}$ меньше 90°, а $C_{акс}SbC_{экв}$ больше этого значения. Выходы атомов сурьмы из экваториальной плоскости [C_3] в сторону $C_{акс}$ составляют 0.170 Å (I), 0.195 Å (II), 0.198 Å (III). Приведенные геометрические характеристики сопоставимы с другими ранее структурно охарактеризованными соединениями общей формулы Ph_4SbOAr [1, 16–21].

Экваториальные фенильные кольца в I–III повернуты вокруг связей $Sb–C_{экв}$ таким образом, чтобы минимизировать внутри- и межмолекулярные взаимодействия. Двугранные углы между плоскостями колец и экваториальной плоскостью C(1)C(11)C(21) составляют: 11.27° C(11)–C(16), 49.39° C(21)–C(26), 54.63° C(1)–C(6) (I); 14.77° C(1)–C(6), 54.97° C(21)–C(26), 55.50° C(11)–C(16) (II); 23.27° C(11)–C(16), 53.76° C(1)–C(6), 58.99° C(21)–C(26) (III). Интересно отметить, что в соединениях I и II наблюдается частичное взаимодействие π-систем фенильного

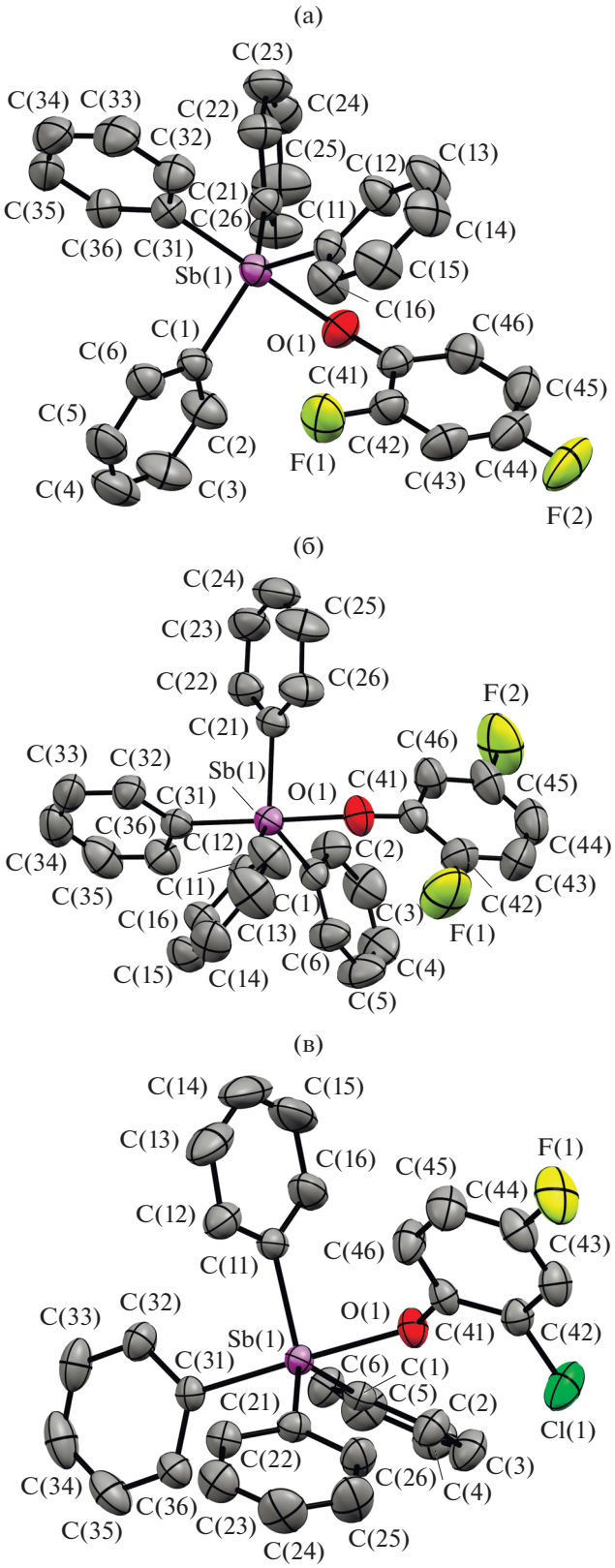


Рис. 1. Строение соединений I (а) (атомы водорода не показаны), II (б), III (в).

лиганда (C(11)–C(16) в I и C(1)–C(6) в II), расположенного практически в экваториальной плоскости, и ароматического кольца ароксигруппы. Плоскости этих групп располагаются друг напротив друга, образуя межплоскостной угол в 48.17° (I) и 40.75° (II). Наименьшие расстояния между плоскостями данных π-систем составляют 3.144(3) Å (C(11)···C(41)) в I, 3.101(4) Å (C(1)···C(41)) и 3.322(5) Å (C(2)···C(46)) в II, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов двух углеродов (3.5 Å). Подобные взаимодействия наблюдаются и в других ароксидах тетраарилсурьмы [1, 21, 28].

Геометрические параметры молекул I–III схожи длинами связей Sb–$C_{экв}$ и Sb–O (2.118(2)–2.127(2) и 2.1780(16) Å в I; 2.122(2)–2.130(2) и 2.179(2) Å в II; 2.116(2)–2.119(2) и 2.1803(16) Å в III). Расстояния Sb–$C_{акс}$ в соединениях I и II превышает длину связи Sb–O (2.188(2) и 2.185(3) Å соответственно), что встречается редко и присуще также 4-иодфеноксиду тетрафенилсурьмы [1]. Обратное наблюдается в большинстве структур галогенароксидов тетрафенилсурьмы, включая соединение III (2.175(2) Å).

Интересно проследить за изменением длины связи Sb–O в ряду структурно охарактеризованных галогенароксидов тетрафенилсурьмы Ph_4SbOAr (Ar = C_6H_4I-4, $C_6H_3F_2$-2,4 (I), $C_6H_3F_2$-2,5 (II), C_6H_3Cl-2-F-4 (III), $C_6H_3Cl_2$-2,6, $C_6H_2Cl_3$-2,4,6, $C_6H_2Br_3$-2,4,6, C_6F_5). В приведенном ряду наблюдается увеличение расстояния Sb–O (от 2.162 до 2.285 Å), что указывает на уменьшение ее прочности. Основность лигандов напрямую зависит от силы электронных эффектов галогенов (–*I* и +*M*), их положения в бензольном кольце и количества. Данное расположение не совсем логично для бром- и хлорсодержащих феноксидных остатков, так как –*I*-эффекты галогенов изменяются в ряду I < Br < Cl < F и затухают в ряду *пара*- < *мета*- < < *орто*-. Положение в данном ряду 2,4,6-трибромфеноксида, возможно, связано с большим объемом атомов брома, а их суммарный индуктивный эффект в большей степени влияет на основность лиганда, чем более электротрицательные атомы фтора в меньшем количестве в I–III. В соединениях I–III связи Sb–O практически равны, следовательно, замена атома фтора на хлор в *орто*-положении соединения III и смена *пара*-положения атома F на *мета*- в II по сравнению с соединением I не влияет на длину данной связи.

Организация структуры кристаллов соединений I и III обусловлена слабыми водородными связями с участием атомов F (2.59, 2.57, 2.63 Å в I и 2.52 Å в III) и C–H···π-взаимодействиями. В кристалле соединения II – только C–H···π-взаимодействиями. Данные взаимодействия структурируют молекулы в кристалле соединения I в трехмерную сетку (рис. 2а), в II – в парные цепочки, расположенные вдоль кристаллографической

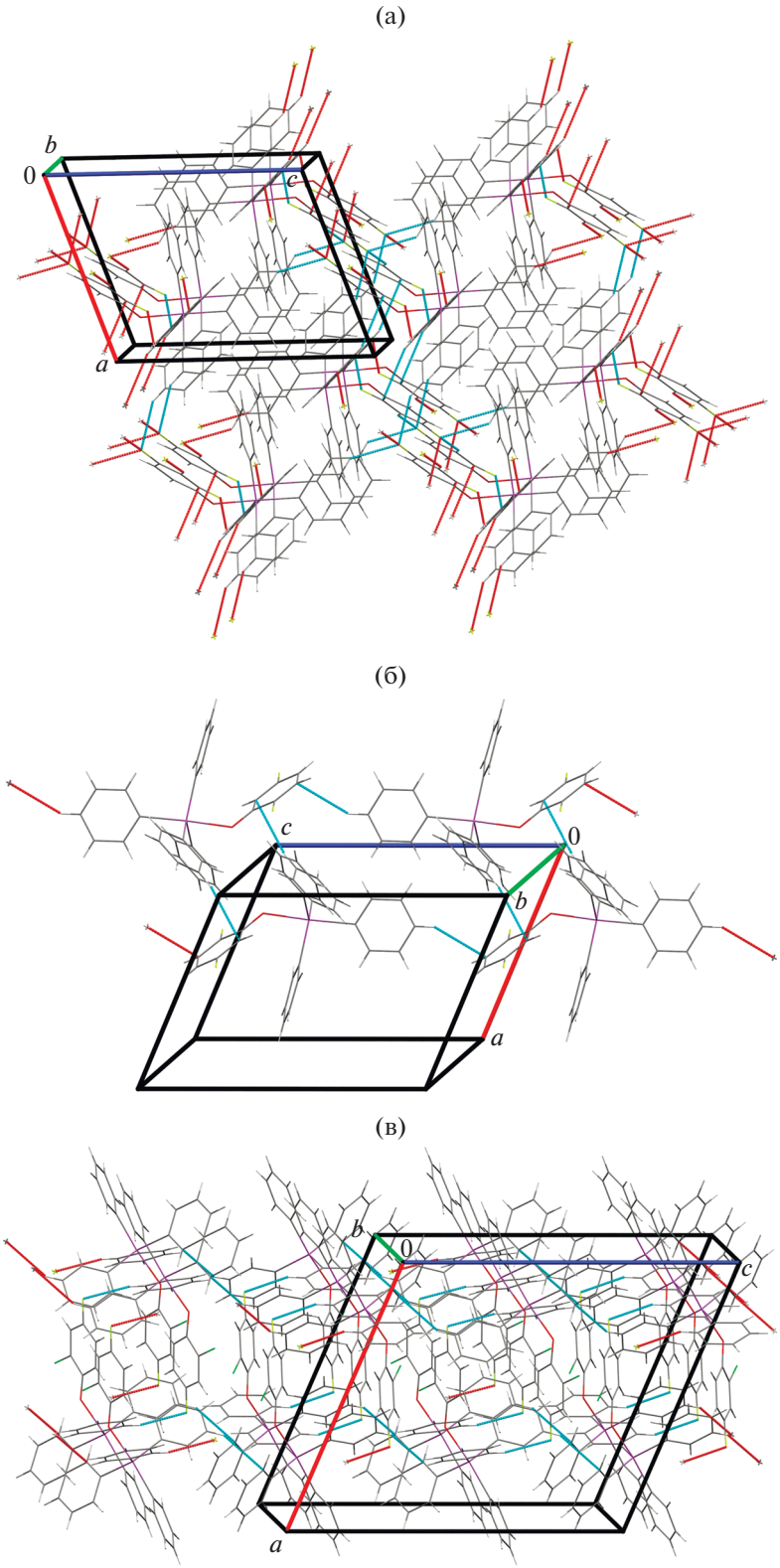


Рис. 2. Структурная организация в кристалле соединений I (а), II (б), III (в).

оси *c* (рис. 2б), в III – в слои, перпендикулярные оси *a*, толщиной в две молекулы (рис. 2в).

Таким образом, взаимодействие пентафенилсурьмы с галогенфенолами приводит к образованию ароксидов тетрафенилсурьмы, в молекулах которых атомы сурьмы имеют конфигурацию тригональной бипирамиды с атомом кислорода ароксидного лиганда в аксиальном положении. Расстояние $Sb–C_{акс}$ в соединениях I и II превышает длину связи Sb–O, что не характерно для соединений подобного типа. В этих же структурах наблюдается частичное взаимодействие π-систем фенильного лиганда, расположенного в экваториальной плоскости, и ароматического кольца ароксигруппы. Молекулы в кристаллах соединений структурированы в трехмерную сетку (в I), парные цепочки (в II), в слои (в III) посредством водородных связей F···H и C–H···π-взаимодействий.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-31-70001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cambridge Crystallographic Data Centre. 2020. http://www.ccdc.cam.ac.uk.
2. *Егорова И.В., Жидков В.В., Гринишак И.П. и др.* // Журн. общ. химии. 2014. Т. 71. № 6. С. 1176 (*Egorova I.V., Zhidkov V.V., Grinishak I.P. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84. № 7. P. 1371). https://doi.org/10.1134/S1070363214070214
3. *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
4. *Pan B., Gabbai F.P.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. № 27. P. 9564. https://doi.org/10.1021/ja505214m
5. *Dinsdale N., Jeffrey J.C., Kilby R.J. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2007. V. 360. № 1. P. 418. https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.07.091
6. *Yang M., Pati N., Belanger-Chabot G. et al.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 11843. https://doi.org/10.1039/C8DT00702K
7. *Иванов А.В., Пакусина А.П., Иванов М.А. и др.* // Докл. РАН. 2005. Т. 401. № 5. С. 643.
8. *Yamamichi H., Matsukawa S., Kojima S. et al.* // Heteroatom Chem. 2011. V. 22. № 3–4. P. 553. https://doi.org/10.1002/hc.20721
9. *Wang G.-C., Lu Y.-N., Xiao J. et al.* // J. Organomet. Chem. 2005. V. 690. № 1. P. 151. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2004.09.002
10. *Wang G.-C., Xiao J., Yu L. et al.* // J. Organomet. Chem. 2004. V. 689. № 9. P. 1631. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2004.02.015
11. *Domasevitch K.V., Gerasimchuk N.N., Mokhir A.* // Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 6. P. 1227. https://doi.org/10.1021/ic9906048
12. *Ma C., Zhang Q., Sun J. et al.* // J. Organomet. Chem. 2006. V. 691. № 11. P. 2567. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2006.01.049
13. *Li J.-S., Liu R.-C., Chi X.-B.et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2004. V. 357. № 7. P. 2176. https://doi.org/10.1016/j.ica.2003.12.012
14. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 482. https://doi.org/10.31857/S0044457X20040170 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 502.) https://doi.org/10.1134/S0036023620040178
15. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 957. https://doi.org/10.1134/S0044457X19090198 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova, Y.O. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 9. P. 1138.) https://doi.org/10.1134/S0036023619090195
16. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 3. С. 290. https://doi.org/10.7868/S0044457X17030151 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 3. P. 295.) https://doi.org/10.1134/S0036023617030147
17. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С.* // Коорд. химия. 2016. Т. 42. № 1. С. 34. https://doi.org/10.7868/S0132344X15120075 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S.* // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. № 1. P. 32.) https://doi.org/10.1134/S1070328415120076
18. *Шарутин В.В., Пакусина А.П., Шарутина О.К. и др.* // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2003. Т. 4. № 1. С. 22.
19. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Осипов П.Е. и др.* // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. № 6. С. 1045 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Osipov P.E. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2001. V. 71. № 6. P. 983). https://doi.org/10.1023/A:1012368510207
20. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др.* // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 1. С. 92 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 1. P. 85). https://doi.org/10.1134/S1070363216010151
21. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 10. С. 1330. https://doi.org/10.7868/S0044457X17100075 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 10. P. 1320.) https://doi.org/10.1134/S0036023617100163
22. *Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н.* Методы элементоорганической химии. Сурьма. Висмут. М.: Наука, 1976. 485 с.

23. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.

24. 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.

25. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339. https://doi.org/10.1107/S0021889808042726

26. *Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О., Федулина Т.Г.* Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. СПб: СПбГЛТА, 2007. 54 с.

27. *Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 55 с.

28. *Quan L., Yin H., Cui J. et al.* // J. Organomet. Chem. 2009. V. 694. № 23. P. 3683. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2009.07.041

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2021, том 47, № 6, с. 363–372

УДК 546.7

Памяти Учителя:
к 80-летию со дня рождения профессора А.А. Пасынского

КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ БИЯДЕРНЫХ ТЕТРАКАРБОКСИЛАТОВ МЕДИ(II) С 1,4-ДИОКСАНОМ И ПРИРОДОЙ ЗАМЕСТИТЕЛЯ R В КАРБОКСИЛАТ-АНИОНЕ

© 2021 г. М. А. Уварова[1], С. Е. Нефедов[1, *]

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

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

Поступила в редакцию 06.01.2021 г.
После доработки 20.01.2021 г.
Принята к публикации 21.01.2021 г.

Обнаружено, что растворение водного ацетата меди(II) в координирующем бидентатном 1,4-диоксане (кипячение) приводит к образованию безводного моноядерного комплекса $Cu_2(\mu\text{-}OOCMe)_4$-$(dioxane)_2$ (I) (Cu...Cu 2.5781(3) Å). В кристалле I наблюдаются контакты α-водорода фрагментов CH_2 координированного диоксана с атомом кислорода мостикового аниона, формирующие 2D-координационный полимер (КП). Реакции анионного обмена ацетатных мостиков на пивалатные или трифторацетатные с соответствующими кислотами в кипящем диоксане дают 1D КП $\{Cu_2(\mu\text{-}OOCR)_4(dioxane)\}_n$ (R = ^{t}Bu (II), Cu...Cu 2.5493(7) Å; CF_3 (III), Cu...Cu 2.6391(12) Å), имеющих ступенчатую и линейную геометрию соответственно. Аналогичная реакция $Cu_2(\mu\text{-}OOCMe)_4(OH_2)_2$ с $HOOCCF_3$, но при комнатной температуре в присутствии сырого бензола приводит к моноядерному комплексу $Cu(OOCCF_3)_2(OH_2)_3 \cdot 2$ dioxane (IV). Комплексы I–IV исследованы методами элементного анализа и РСА (CIF files CCDC № 2052618 (I), 2052619 (II), 2052620 (III), 2052617 (IV)). На примере полученных и известных тетракарбоксилатов меди(II) обсуждается влияние электронных и стерических факторов заместителей R на состав и строение моноядерных комплексов и КП с 1,4-диоксаном.

Ключевые слова: биядерные комплексы, ацетат-, пивалат-, трифторметилацетаты меди(II), бидентатный O-донор, координационные полимеры, синтез, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21060086

Карбоксилаты меди(II) в отсутствие сильных доноров являются биядерными и имеют геометрию китайского фонарика с четырьмя мостиковыми лигандами $OOCR^-$ [1, 2]. Такие комплексы, в частности ацетаты, вызывают повышенный интерес в качестве удобных исходных для синтеза многочисленных производных с другими мостиковыми карбоксилат-анионами или анионами молекул, которые могут депротонироваться. При этом они обладают уникальными магнитными свойствами (антиферромагнетизм, как известно, впервые зафиксирован для димеров тетракарбоксилатов Cu(II) с электронной конфигурацией d^9), а также часто рассматриваются как синтетические аналоги активной части медьсодержащих белков (с азотсодержащими мостиковыми и концевыми лигандами) [3–5].

Кроме того, комплексы меди(II), содержащие функционализированные или полидентатные карбоксилат-анионы и/или лабильные молекулы в аксиальной позиции димера используются для синтеза координационных полимеров (**КП**) различной размерности [6–11].

Большинство карбоксилатов 3*d*-металлов содержат координированные и/или сольватные молекулы воды, что существенно влияет как на ее замещение на слабые доноры (например, при построении полимеров), так и на протекание дальнейших реакций из-за высокой полярности и координирующей способности H_2O [12]. В этом случае координированную воду стараются заменить на полярные, донорные молекулы растворителя (например, ацетонитрил, ТГФ и др.), которые могут легко уходить из координационной сферы металла в ходе реакции с образованием вакантных орбиталей [10]. Такими свойствами обладает и слабо полярный бидентатный 1,4-диоксан, имеющий два нуклеофильных центра, способ-

ный не только непосредственно связываться с металлом-комплексообразователем как обычный концевой лиганд, но и формировать КП, становясь μ-мостиковым, а также за счет межмолекулярных водородных связей в кристалле [13–18]. В этом случае образование азеотропной смеси вода–диоксан ($T_{кип}$ = 87.8°C) с учетом температуры кипения чистого диоксана (101°C) позволяет частично или полностью убрать H_2O из реакционного раствора [19].

В настоящей работе сообщается о синтезе и строении биядерных карбоксилатов меди(II), имеющих заместители R в карбоксилат-анионе различной донорной и стерической способности (R = Me, ^{t}Bu, CF_3; pK_a = 4.76, 5.05, 0.23 при 25°C в H_2O соответственно [20]), в реакциях соответствующих кислот с водным ацетатом меди в кипящем 1,4-диоксане с последующим удалением ~1/2 объема растворителя в токе аргона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали $Cu_2(OOCMe)_4(OH_2)_2$ квалификации “ч.”, пивалиновую кислоту (“ч. д. а.”, ACROS), трифторуксусная кислоту, 1,4-диоксан (“ч. д. а.”, ООО Химмед Синтез).

Синтез Cu_2(μ-OOCMe)$_4$(dioxane)$_2$ (I). Водный ацетат меди(II) (1 г, 5 мМ) растворяли в 10 мл 1,4-диоксана. Полученный голубой раствор кипятили в течении 1 ч и концентрировали в токе аргона до 4 мл. Раствор выдерживали в холодильнике при 5°C в течение 2 сут. Выпавшие крупные монокристаллы отделяли от маточного раствора декантацией, промывали последовательно холодным бензолом (10 мл), гексаном (10 мл) и сушили в токе аргона. Выход I 1.2 г (95%) (по монокристаллическому продукту).

Найдено, %:	C 35.16;	H 5.44.
Для $C_{16}H_{28}O_{12}Cu_2$		
вычислено, %:	C 35.62;	H 5.23.

ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 2961 сл, 2928 сл, 2900 сл, 1667 сл, 1608 с, 1420 с, 1367 сл, 1352 ср, 1293 ср, 1256 ср, 1204 сл, 1112 с, 1074 с, 1045 ср, 887 ср, 863 с, 851 ср, 826 ср, 795 сл, 725 сл, 682 с, 628 с, 614 с, 521 сл.

Синтез {Cu_2(μ-OOC^{t}Bu)$_4$(dioxane)}$_n$ (II). К раствору 0.1 г (0.18 мМ) комплекса I в 5 мл 1,4-диоксана добавляли 0.038 г (0.36 мМ) пивалиновой кислоты. Полученный синий раствор кипятили в течение 1 ч, концентрировали до 2 мл и выдерживали в холодильнике при 5°C в течение 2 сут. Образовавшиеся при этом синие монокристаллы отделяли от раствора декантацией, промывали последовательно холодным бензолом (5 мл), гексаном (10 мл) и сушили в токе аргона. Выход II 0.093 г (81%) (по монокристаллическому продукту).

Найдено, %:	C 46.13;	H 6.87.
Для $C_{24}H_{44}O_{10}Cu_2$		
вычислено, %:	C 46.52;	H 7.16.

ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 2961 сл, 2928 сл, 2900 сл, 1667 сл, 1608 с, 1420 с, 1367 сл, 1352 ср, 1293 ср, 1256 ср, 1204 сл, 1112 с, 1074 с, 1045 ср, 887 ср, 863 с, 851 ср, 826 ср, 795 сл, 725 сл, 682 с, 628 ср, 614 с, 521 сл.

Синтез {Cu_2(μ-OOCCF$_3$)$_4$(dioxane) · 4 dioxane}$_n$ (III). К раствору 0.1 г (0.18 мМ) комплекса I в 5 мл 1,4-диоксана добавляли 0.042 г (0.36 мМ) трифторуксусной кислоты. Полученный синий раствор кипятили в течение 1 ч, концентрировали до 2 мл и выдерживали в холодильнике при 5°C в течение 2 сут. Образовавшиеся синие монокристаллы отделяли от раствора декантацией, промывали последовательно холодным бензолом (5 мл), гексаном (10 мл) и сушили в токе аргона. Выход III 0.13 г (86%) (по монокристаллическому продукту).

Найдено, %:	C 28.57;	H 2.78.
Для $C_{20}H_{24}O_{14}F_{12}Cu_2$		
вычислено, %:	C 28.48;	H 2.87.

ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 2962 сл, 2857 сл, 1665 ср, 1611 с, 1575 ср, 1418 с, 1379 сл, 1371 сл, 1351 ср, 1288 сл, 1259 ср, 1250 ср, 1203 с, 1167 ср, 1111 с, 1098 ср, 1075 с, 1046 ср, 887 ср, 860 с, 795 ср, 735 ср, 682 с, 628 ср, 612 с, 524 сл.

Синтез Cu(OOCCF$_3$)$_2$(OH$_2$)$_3$ · 2 dioxane (IV). К монокристаллам водного ацетата меди(II) (1 г, 5 мМ) добавляли последовательно (1.14 г, 10 мМ) трифторуксусной кислоты, 5 мл сырого бензола (2–3% H_2O) и 5 мл 1,4-диоксана. Полученный синий раствор перемешивали при комнатной температуре и выдерживали под тягой в колбе с открытыми пробками в течение 10 сут. Образовавшиеся синие монокристаллы отделяли от раствора декантацией, промывали последовательно холодным бензолом (5 мл), гексаном (10 мл) и сушили в токе аргона. Выход IV 1 г (38%) (по монокристаллическому продукту).

Найдено, %:	C 27.65;	H 4.14.
Для $C_{12}H_{22}O_{11}F_6Cu$		
вычислено, %:	C 27.73;	H 4.27.

ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 3334 с.ш, 2978 сл, 2941 сл, 1721 с, 1693 с, 1452 сл, 1392 сл, 1198 с, 1157 с, 1075 сл, 870 сл, 797 ср, 726 ср, 601 сл, 418 сл.

ИК-спектры соединений регистрировали на ИК спектрофотометре с Фурье преобразованием “Perkin-Elmer Spectrum 65” методом нарушенно-

Таблица 1. Кристаллографические данные и детали уточнения структур I–IV

Параметр	Значение			
	I	II	III	IV
Брутто-формула	$C_{16}H_{28}O_{12}Cu_2$	$C_{24}H_{44}O_{10}Cu_2$	$C_{20}H_{24}O_{14}F_{12}Cu_2$	$C_{12}H_{22}O_{11}F_6Cu$
M	539.46	619.67	843.47	519.84
Цвет	Синий	Синий	Синий	Синий
T, K	100(2)	100(2)	100(2)	150(2)
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Орторомбическая	Триклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	*Pnnm*	$P\bar{1}$
a, Å	8.0498(2)	8.9250(6)	10.2916(3)	5.9408(14)
b, Å	8.0139(2)	9.3713(6)	14.7224(3)	12.026(3)
c, Å	16.6094(3)	10.4172(8)	9.6652(3)	14.671(3)
α, град	90	85.567(3)	90	101.472(10)
β, град	101.3044(7)	68.022(3)	90	99.262(9)
γ, град	90	70.991(3)	90	98.876(10)
V, Å^3	1050.69(4)	762.92(9)	1464.44(7)	994.8(4)
Z	2	1	2	2
ρ(выч.), мг/м^3	1.705	1.349	1.913	1.735
μ, мм$^{-1}$	2.085	1.440	1.595	1.206
F(000)	354	326	844	530
Размеры кристалла, мм	0.26 × 0.24 × 0.22	0.24 × 0.22 × 0.20	0.22 × 0.20 × 0.18	0.24 × 0.22 × 0.20
θ область сканирования, град	3.57–30.52	2.60–28.00	2.41–30.00	1.76–27.00
Интервалы индексов отражений	$-11 \le h \le 11$ $-11 \le k \le 11$ $-23 \le l \le 20$	$-11 \le h \le 11$ $-12 \le k \le 12$ $-13 \le l \le 12$	$-14 \le h \le 12$ $-20 \le k \le 19$ $-13 \le l \le 13$	$-7 \le h \le 7$ $-15 \le k \le 15$ $-18 \le l \le 18$
Число отражений	13402	7406	18092	7665
Число независимых отражений (R_{int})	3211 (0.0245)	3473 (0.0339)	2249 (0.0507)	4271 (0.0781)
GOOF	1.005	1.142	1.068	0.982
R ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0229$, $wR_2 = 0.0586$	$R_1 = 0.0429$, $wR_2 = 0.1123$	$R_1 = 0.0731$, $wR_2 = 0.1689$	$R_1 = 0.0798$, $wR_2 = 0.1584$
R (по всем рефлексам)	$R_1 = 0.0268$, $wR_2 = 0.0601$	$R_1 = 0.0502$, $wR_2 = 0.1156$	$R_1 = 0.0960$, $wR_2 = 0.1837$	$R_1 = 0.1500$, $wR_2 = 0.1867$
Остаточная электронная плотность (max/min), *e* Å^3	0.568/–0.372	0.824/–0.926	0.914/–1.232	0.810/–0.913

го полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 400–4000 см$^{-1}$.

РСА I–IV выполнен по стандартной методике на автоматическом дифрактометре Bruker SMART Apex II, оборудованном CCD-детектором (λMo, графитовый монохроматор, ω-сканирование). Уточнение структур выполнено с использованием комплекса программ SHELXTL PLUS (PC версия) [21–24]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения атомов водорода в I и IV выявлены из разностного Фурье-ряда и уточнены изотропно, для II и III определены геометрически в модели “наездника”. Кристаллографические данные и детали уточнения структур I–IV приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Структурные данные для комплексов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (КБСД) (№ 2052618 (I), 2052619 (II), 2052620 (III), 2052617 (IV); http://www.ccdc.cam.ac.uk/).

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

Связь	*d*, Å	Связь	*d*, Å
		I	
Cu(1)–O(2)	1.9578(10)	Cu(1)–O(3)	1.9605(9)
Cu(1)–O(1)	1.9607(9)	Cu(1)–O(4)	1.9628(10)
Cu(1)–O(5)	2.2263(9)	Cu(1)–Cu(1)$^{\#1}$	2.5781(3)
		II	
Cu(1)–O(3)	1.955(3)	Cu(1)–O(1)	1.953(2)
Cu(1)–O(4)	1.962(3)	Cu(1)–O(2)	1.962(2)
Cu(1)–O(5)	2.188(2)	Cu(1)–Cu(1)$^{\#1}$	2.5493(7)
		III	
Cu(1)–O(2)$^{\#1}$	1.966(3)	Cu(1)–O(2)	1.966(3)
Cu(1)–O(1)	1.967(3)	Cu(1)–O(1)$^{\#1}$	1.967(3)
Cu(1)–O(3)	2.117(4)	Cu(1)–Cu(1)$^{\#2}$	2.6391(12)
		IV	
Cu(1)–O(1)	1.930(5)	Cu(1)–O(3)	1.935(5)
Cu(1)–O(6)	1.940(5)	Cu(1)–O(5)	1.950(5)
Cu(1)–O(11)	2.190(5)		
Угол	**ω, град**	**Угол**	**ω, град**
		I	
O(2)Cu(1)O(3)	89.80(4)	O(2)Cu(1)O(1)	170.19(4)
O(3)Cu(1)O(1)	89.89(4)	O(2)Cu(1)O(4)	89.21(4)
O(3)Cu(1)O(4)	170.13(4)	O(1)Cu(1)O(4)	89.41(4)
O(2)Cu(1)O(5)	97.11(4)	O(3)Cu(1)O(5)	92.66(4)
O(1)Cu(1)O(5)	92.71(4)	O(4)Cu(1)O(5)	97.21(4)
O(2)Cu(1)Cu(1)$^{\#1}$	88.19(3)	O(3)Cu(1)Cu(1)$^{\#1}$	82.83(3)
O(1)Cu(1)Cu(1)$^{\#1}$	82.04(3)	O(4)Cu(1)Cu(1)$^{\#1}$	87.32(3)
O(5)Cu(1)Cu(1)$^{\#1}$	173.05(3)	C(1)O(1)Cu(1)	125.59(9)
		II	
O(3)Cu(1)O(1)	90.97(12)	O(3)Cu(1)O(4)	170.86(9)
O(1)Cu(1)O(4)	89.10(11)	O(3)Cu(1)O(2)	88.96(11)
O(1)Cu(1)O(2)	170.75(9)	O(4)Cu(1)O(2)	89.50(11)
O(3)Cu(1)O(5)	93.61(9)	O(1)Cu(1)O(5)	93.96(9)
O(4)Cu(1)O(5)	95.50(9)	O(2)Cu(1)O(5)	95.28(9)
O(3)Cu(1)Cu(1)$^{\#1}$	84.94(7)	O(1)Cu(1)Cu(1)$^{\#1}$	85.05(7)
O(4)Cu(1)Cu(1)$^{\#1}$	85.96(7)	O(2)Cu(1)Cu(1)$^{\#1}$	85.73(7)
O(5)Cu(1)Cu(1)$^{\#1}$	178.23(7)	C(1)O(1)Cu(1)	122.7(2)
		III	
O(2)$^{\#1}$Cu(1)O(2)	168.99(16)	O(2)$^{\#1}$Cu(1)O(1)	89.02(14)
O(2)Cu(1)O(1)	89.92(14)	O(2)$^{\#1}$Cu(1)O(1)$^{\#1}$	89.92(14)
O(2)Cu(1)O(1)$^{\#1}$	89.02(14)	O(1)Cu(1)O(1)$^{\#1}$	168.91(16)
O(2)$^{\#1}$Cu(1)O(3)	95.51(8)	O(2)Cu(1)O(3)	95.51(8)
O(1)Cu(1)O(3)	95.54(8)	O(1)$^{\#1}$Cu(1)O(3)	95.54(8)
O(2)$^{\#1}$Cu(1)Cu(1)$^{\#2}$	84.49(8)	O(2)Cu(1)Cu(1)$^{\#2}$	84.49(8)
O(1)Cu(1)Cu(1)$^{\#2}$	84.46(8)	O(1)$^{\#1}$Cu(1)Cu(1)$^{\#2}$	84.46(8)
O(3)Cu(1)Cu(1)$^{\#2}$	180.000(1)	C(1)O(1)Cu(1)	121.1(3)
		IV	
O(1)Cu(1)O(3)	178.0(2)	O(1)Cu(1)O(6)	89.9(2)
O(3)Cu(1)O(6)	90.3(2)	O(1)Cu(1)O(5)	88.8(2)
O(3)Cu(1)O(5)	90.6(2)	O(6)Cu(1)O(5)	166.75(19)
O(1)Cu(1)O(11)	90.51(19)	O(3) Cu(1)O(11)	91.43(19)
O(6)Cu(1)O(11)	96.4(2)	O(5)Cu(1)O(11)	96.8(2)
C(1)O(1)Cu(1)	120.2(5)	C(3)O(3)Cu(1)	121.2(5)
O(1)Cu(1)O(3)	178.0(2)	O(1)Cu(1)O(6)	89.9(2)
O(3)Cu(1)O(6)	90.3(2)	O(1)Cu(1)O(5)	88.8(2)

* Симметрические преобразования, использованные для генерации эквивалентных атомов: $^{\#1}$ $-x+1, -y+1, -z+1$ (I); $^{\#1}$ $-x+3, -y+1, -z+1$ (II); $^{\#1}$ $-x+1, -y+1, z$; $^{\#2}$ $-x+1, -y+1, -z+1$ (III).

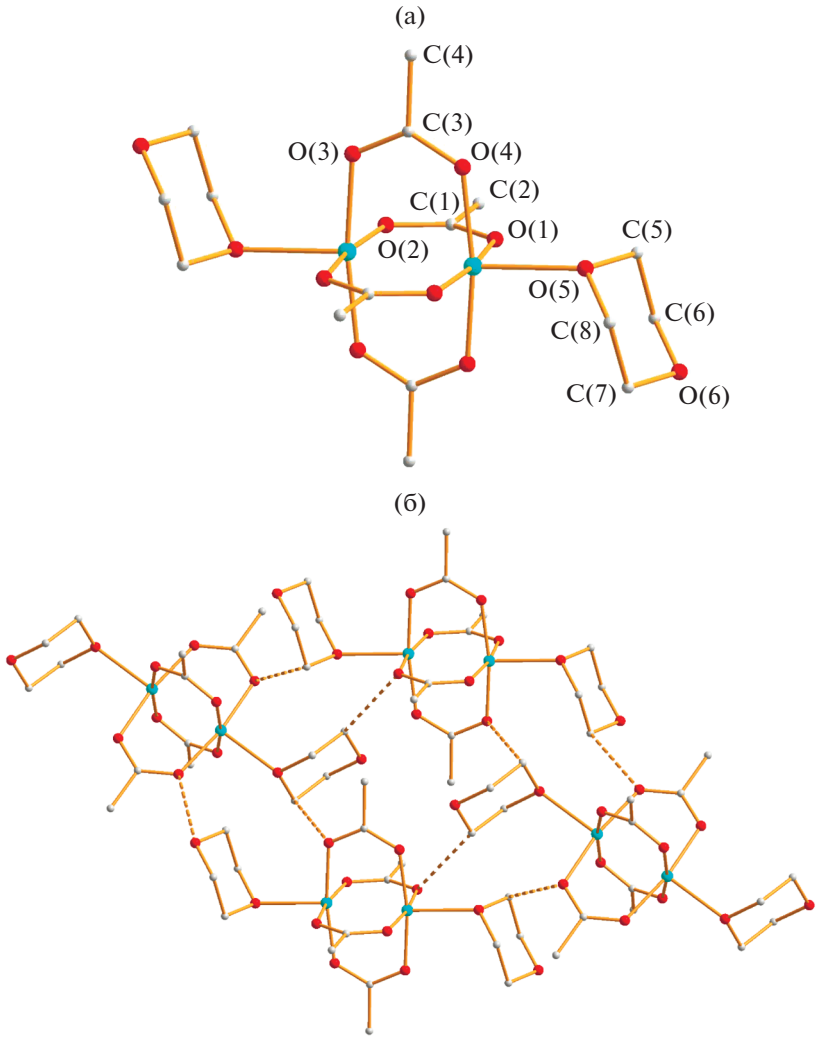


Рис. 1. Строение димера I (а) и фрагмент упаковки его молекул в кристалле (б). Цвет атомов: медь – синий, кислород – красный, углерод – серый.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаружено, что растворение биядерного водного ацетата меди(II) в 1,4-диоксане с последующим кипячением в течение 1 ч и удалением половины растворителя приводит к образованию димера $Cu_2(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{dioxane})_2$ (I). По данным РСА, в центросимметричном комплексе I два атома Cu(II) расположены на коротком несвязывающем расстоянии 2.5781(3) Å и объединены четырьмя ацетатными мостиками (Cu(1)–O(1) 1.9607(9), Cu(1)–O(2) 1.9578(10), Cu(1)–O(3) 1.9605(9), Cu(1)–O(4) 1.9628(10)), а аксиальные позиции в димере занимают атомы кислорода аксиально координированного диоксана (Cu(1)–O(5) 2.2263(9) Å) (табл. 2, рис. 1а).

В кристаллической упаковке молекул комплекса I присутствуют достаточно слабые контакты α-атомов водорода фрагментов CH_2 координированного диоксана с атомом кислорода мостикового ацетат-аниона (C(7)...O(4) 3.366 Å), формирующие монокристалл (рис. 1б). Отметим, что предложенная методика синтеза I приводит к удалению координированных молекул воды, присутствующих в исходном ацетате меди.

Взаимодействие безводного I, растворенного в диоксане, при кипячении с пивалиновой кислотой дает синие монокристаллы комплекса II, который, по данным РСА (при 100 K), так же как I, центросимметричный. Однако в отличие от I комплекс II является полимером с мостиковой молекулой диоксана Cu–O(5) 2.188(2) (Cu...Cu 2.5493(7), $Cu\text{–}\mu\text{-}O_{OOC^tBu}$ 1.953(2)–1.962(2) Å) (табл. 2, рис. 2).

В упаковке атомы меди располагаются параллельно, образуя ступенчатый 1D-полимер, в ко-

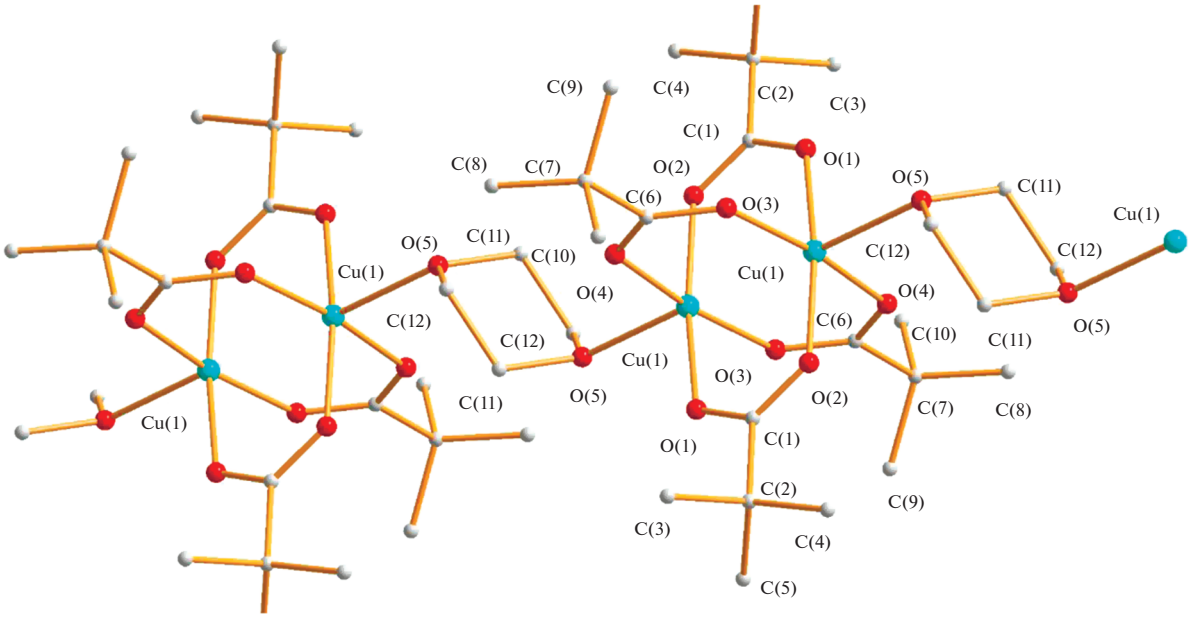


Рис. 2. Фрагмент полимера II.

тором расстояния близлежащих атомов металла соседних димеров составляют 6.473 Å, при этом угол между линиями Cu_2 и двух атомов O(5) диоксана составляет 51.4° (рис. 3).

Аналогичная реакция обмена мостиковых ацетатов на анионы более сильной трифторуксусной кислоты дает синие монокристаллы полимера III. По данным РСА, III (табл. 2, рис. 3а) является полимером, в котором центросимметричные димеры Cu_2 (Cu...Cu 2.6391(12), Cu–μ-O_{OOCCF3} 1.966(3)–1.967(3) Å) соединены бидентатной молекулой диоксана (Cu–O(3) 2.117(4) Å). В отличие от II в полимере III атомы меди и кислородов диоксанов располагаются на одной линии, а координированные молекулы диоксана – плоские и образуют угол с плоскостью $Cu_2O(1)$ (40.8°). Такое изменение геометрии по сравнению с полимером II при близком стерическом размере заместителя R в карбоксилат-анионе связано со значительным уменьшением донорной способности анионов сильной трифторуксусной кислоты в сопоставлении с достаточно слабой пивалиновой кислотой [20], что приводит к заметному изменению расстояний M...M и участию в связывании M–$O_{dioxane}$ дополнительной пары электронов.

Отметим, что в кристаллической ячейке наиболее близкие контакты сольватных молекул диоксана составляют F(4)...O(4) 3.042 Å.

При взаимодействии трифторуксуной кислоты с монокристаллами водного ацетата меди с последующим добавлением сырого бензола и диоксана при комнатной температуре получены монокристаллы моноядерного синего комплекса IV.

В IV, согласно РСА (табл. 2, рис. 4а), атом металла имеет типичное для меди(II) тригонально-бипирамидальное окружение, аналогичное наблюдаемому в биядерных соединениях. В аксиальном положении комплекса IV находятся два атома кислорода, принадлежащие двум *син-син* координированным анионам (Cu–O 1.930(5), 1.935(5) Å). Экваториальные позиции заняты тремя атомами кислорода молекул воды, одна из которых образует водородные связи с атомами кислорода анионов близлежащей молекулы комплекса (Cu–O(7) 2.190(5), O...O 2.72, 2.74 Å), а две другие связаны с атомами кислородов сольватных молекул диоксана (Cu–O 1.940(5), 1.950(5), O...O 2.65–2.81 Å). В результате за счет сетки межмолекулярных водородных связей образуется 3D-полимер, при этом атомы металлов в нем располагаются на одной линии на расстоянии 5.941 Å (рис. 4б).

Необходимо отметить, что аналогичная реакция водных ацетатов никеля(II) и кобальта(II) с $HOOCCF_3$ в присутствии бензола и/или кристаллизации при комнатной температуре дает монокристаллы комплексов $\{M(OOCCF_3)_2(OH_2)_4 \cdot [O(CH_2CH_2)_4O]_2\}_n$ (M = Ni, Co) [25, 26].

По данным КБСД, известно ограниченное число соединений карбоксилатов меди(II) с координированными молекулами диоксана, геометрия которых определяется стерической и электронной природой заместителя R в карбоксилат-анионе и особенностями связывания сольватных молекул

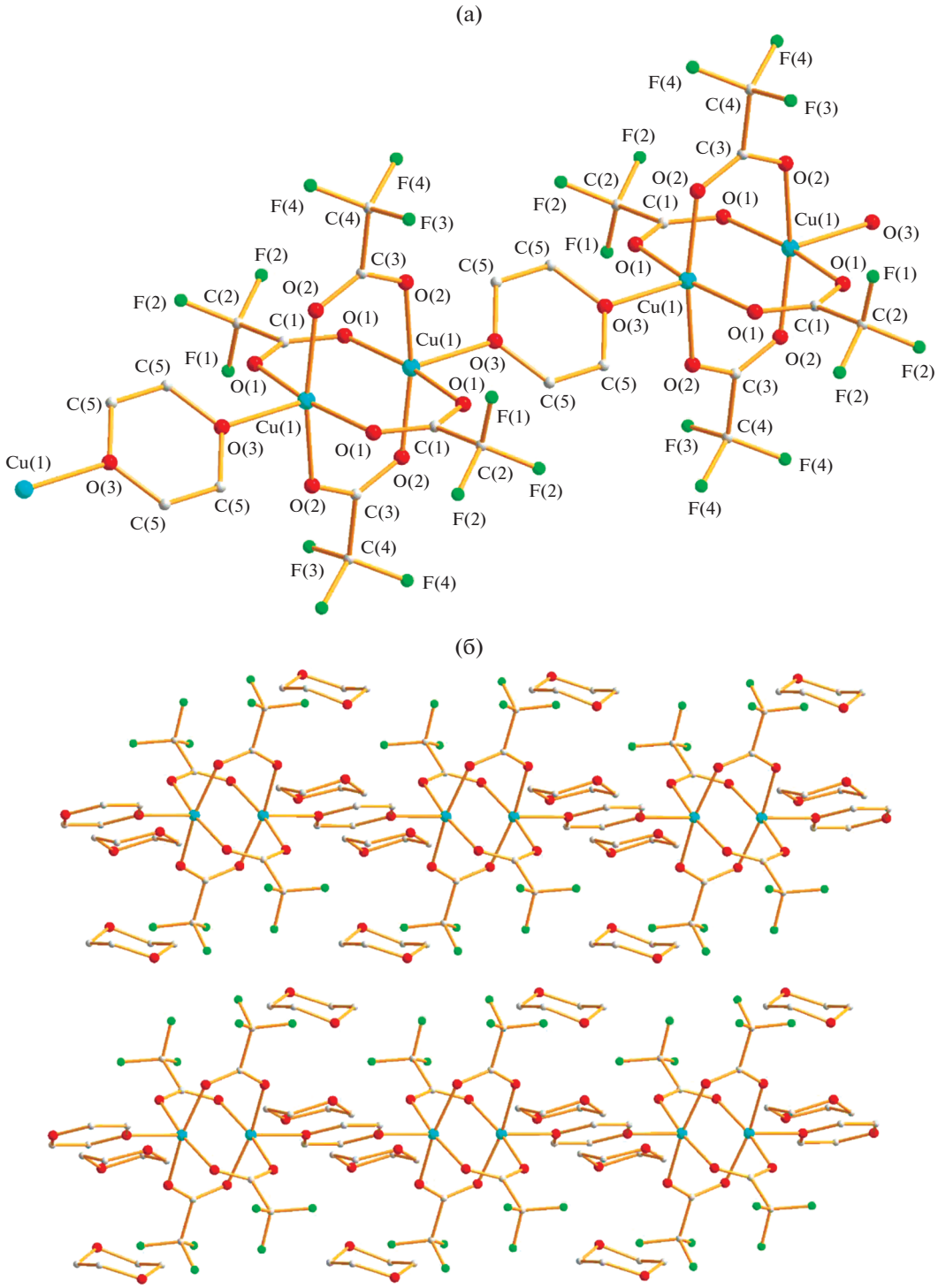


Рис. 3. Строение полимера III (а) и фрагмент упаковки его молекул в кристалле (б). Цвет атомов: медь – синий, фтор – зеленый, кислород – красный, углерод – серый.

растворителя в кристалле [27]. Так, несмотря на различные температуры проведения РСА, очевидно, что введение донорных заместителей R (R = Me, Et, ^{t}Bu, $CH_2{}^t$Bu) по сравнению с акцепторными заместителями (R = Ph(3-I), CH_2O–Ph(2,4-Cl_2), C_6F_5, CF_3) приводит к заметному увеличению расстояний металл–металл, сопровождающемуся сокращением длин связей M–$O_{акс}$

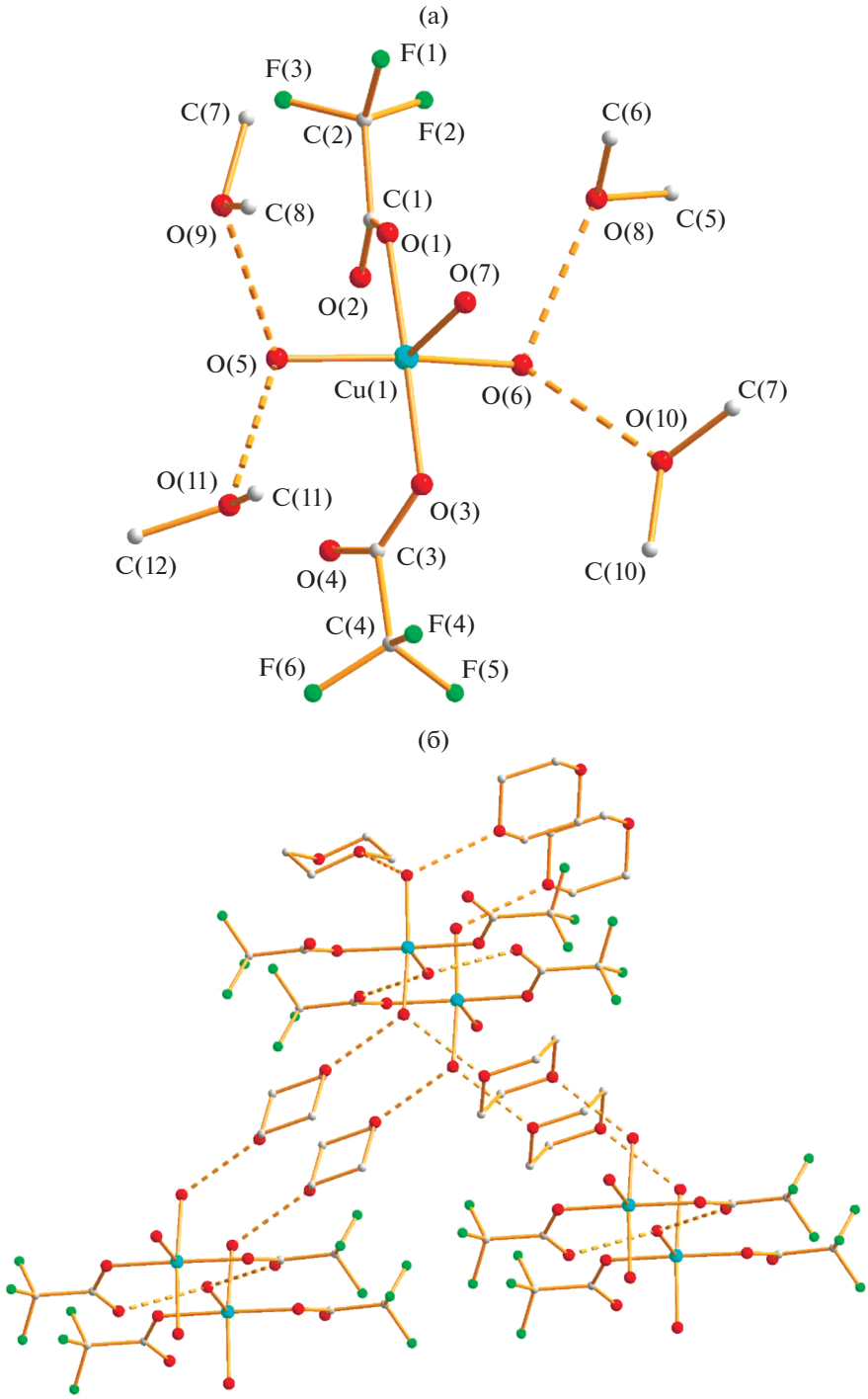


Рис. 4. Независимая часть комплекса IV (а) и фрагмент упаковки его молекул в кристалле (б). Цвет атомов: медь – синий, фтор – зеленый, кислород – красный, углерод – серый.

координированного диоксана, с практически равными длинами связей металла с кислородом карбоксилат-анионов (табл. 3).

Таким образом, в ходе проведенных исследований обнаружено, что биядерные карбоксилаты меди(II) при кипячении в диоксане теряют координированную молекулу воды, а их геометрия коррелирует с особенностями электронных и стерических свойств заместителя R в мостиковом карбоксилат-анионе.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Таблица 3. Геометрия биядерных тетракарбоксилатов меди(II) с 1,4-диоксаном

Соединение, структура (T_{XRD}, K)	M...M, Å	M–$O_{акс}$, Å	M–μ-O_{OOCR}, Å	Литература
Cu_2(μ-OOCMe)$_4$(dioxane)$_2$, мономер (100)	2.5781	2.226	1.958–1.963	Настоящая работа
Cu_2{μ-OOC[Ph-(3-I)]}$_4$(dioxane)$_2$ · 3 dioxane, мономер (100)	2.609	2.206	1.950–1.972	28
Cu_2{μ-OOC[CH_2O-Ph(2,4-Cl_2)]}$_4$(dioxane)$_2$ · 2 dioxane, мономер (295)	2.617	2.195	1.960–1.968	29
{Cu_2(μ-OOC^{t}Bu)$_4$(dioxane)}$_n$, полимер (295)	2.560	2.204	1.946–1.959	30
{Cu_2(μ-OOC^{t}Bu)$_4$(dioxane)}$_n$, полимер (100)	2.5492	2.188	1.955–1.962	Настоящая работа
{Cu_2[μ-OOC(CH_2^{t}Bu)]$_4$(dioxane)}$_n$, полимер (295)	2.553	2.198	1.953–1.964	30
{Cu_2(μ-OOCCEt)$_4$(dioxane)}$_n$, полимер (295)	2.563	2.227	1.950–1.958	31
{Cu_2(μ-OOCC_6F_5)$_4$(dioxane) · 2dioxane}$_n$, полимер (295)	2.616	2.137	1.948–1.963	32
{Cu_2(μ-OOCCF_3)$_4$(dioxane) · 4dioxane}$_n$, полимер (100)	2.6391	2.117	1.966–1.967	Настоящая работа

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cotton F.A., Wilkinson G., Murillo C.A., Bochmann M.* // Advanced Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons, Inc., 1999. 493 p.
2. *Mehrotra R.C., Bohra R.* Metal Carboxylates. London: Acad. Press, 1983. 396 p.
3. *Ракитин Ю.В., Калинников В.Т.* // Современная магнетохимия. СПб: Наука, 1984. 272 с.
4. *Lippard S.J., Berg J.M.* Principles of Bioinorganic Chemistry. Mill Valley (CA): University Science Books, 1994. P. 199.
5. *Solomon E.I., Sundaram U.M., Machonkin T.E.* // Chem. Rev. 1996. V. 96. P. 2563. https://doi.org/10.1021/cr950046o
6. *Cook T.R., Zheng Y.-R., Stang P.J.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 734. https://doi.org/10.1021/cr3002824
7. *Stock N., Biswas S.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 933. https://doi.org/10.1021/cr200304e
8. *Furukawa H., Cordova K.E., O'Keeffe M. et al.* // Science. 2013. V. 341. P. 97. https://doi.org/10.1126/science.1230444
9. *Stavila V., Talin A.A., Allendorf M.D.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 5994. https://doi.org/10.1039/C4CS00096J
10. *Uvarova M., Sinelshchikova A., Golubnichaya M. et al.* // Cryst. Growth Des. 2014. 14. № 11. P. 5976. https://doi.org/10.1021/cg501157e
11. *Mitrofanov A.Yu., Rousseli Y., Guilard R. et al.* // New J. Chem. 2016. V. 40. P. 5896. https://doi.org/10.1039/C5NJ03572D
12. *Еременко И.Л., Новоторцев В.М., Сидоров А.А., Фомина И.Г.* // Росс. хим. журн. 2004. Т. 48. № 1. С. 49.
13. *Becht M., Gerfin T., Dahmen K.-H.* // Helv. Chim. Acta. 1994. V. 77. P. 1288. https://doi.org/10.1002/hlca.19940770511
14. *Pratt R.C., Mirica L.M., Stack T.D.P.* // Inorg. Chem. 2004. 43. P. 8030. https://doi.org/10.1021/ic048904z
15. *Tomkowicz Z., Ostrovsky S., Foro S. et al.* // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 11. P. 6046. https://doi.org/10.1021/ic202529p
16. *Mikhalitsyna E.A., Tyurin V.S., Nefedov S.E. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. V. 36. P. 5979. https://doi.org/10.1002/ejic.201200868
17. *Hiroto S., Furukawa K., Shinokubo H., Osuka A.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. 128. P. 12380. https://doi.org/10.1021/ja062654z
18. *Sinelshchikova A.A., Nefedov S.E., Enakieva Yu.Yu. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 2. P. 999. https://doi.org/10.1021/ic302257g
19. *Беккер Х., Домшке Г., Фангхенель Э., Фишер М.* Органикум. Т. 1. М.: Мир, 1992. 487 с.
20. *Ингольд К.* Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973. С. 1098.
21. SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
22. SAINT. Area-Detector Integration Sofware. Madison (WI, USA). Bruker AXS Inc., 2012.
23. *Sheldrick G.M.* SADABS. Program for Scaling and Correction of Area Detector Data. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
24. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053229614024218

25. *Уварова М.А., Нефедов С.У.* // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 9. С. 534 (*Uvarova M.A., Nefedov S.E.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 608). https://doi.org/10.1134/S1070328420090079
26. *Uvarova M.A., Nefedov S.E.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 6. https://doi.org/10.31857/S0044457X21060209
27. CSD. Version 5.42 (November 2020).
28. *Smart P., Espallargas G.M., Brammer L.* // CrystEngComm. 2008. 10. P. 1335. https://doi.org/10.1039/b806765a
29. *Reck G., Jahnig W., Prakt J.* // Chem. Chem. Zeitung. 1979. V. 321. P. 549. https://doi.org/10.1002/prac.19793210406
30. *Kani Y., Tsuchimoto M., Ohba S., Tokii T.* // Acta Crystallogr. C. 2000. 56. P. e80. https://doi.org/10.1107/S0108270100002304
31. *Borel M.M., Leclaire A.* // Acta Crystallogr. B. 1976. V. 32. P. 1275.
32. *Larionov S.V., Glinskaya L.A., Klevtsova R.F. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1991. V. 36. P. 2514.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2021, том 47, № 6, с. 373–380

УДК 541.49;546.47;546.02

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ Zn(II) С АНИОНАМИ ЦИКЛОБУТАН-1,1-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И КАТИОНАМИ КАЛЬЦИЯ И БАРИЯ

© 2021 г. Е. Н. Зорина-Тихонова[1, *], А. С. Чистяков[1], М. А. Кискин[1], А. В. Вологжанина[2], А. А. Сидоров[1], И. Л. Еременко[1, 2]

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

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

*e-mail: ezorinatikhonova@gmail.com

Поступила в редакцию 15.01.2021 г.
После доработки 20.01.2021 г.
Принята к публикации 21.01.2021 г.

Получены новые соединения цинка(II) с анионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты (H_2Cbdc) и катионами кальция $[CaZn(Cbdc)_2(H_2O)_3]_n$ (I) и бария $[BaZn(Cbdc)_2(H_2O)_2]_n$ (II). По данным РСА (CIF files CCDC № 2055176 (I), 2055177 (II)), соединения I и II представляют собой координационные полимеры, в которых атомы цинка связаны между собой мостиковыми и хелатно-мостиковыми дианионами кислоты в 2D-архитектуры с топологией плоско-квадратной сетки. Атомы щелочноземельных металлов не влияют на размерность упаковки соединений.

Ключевые слова: координационные полимеры, цинк, дикарбоновые кислоты, циклобутан-1,1-дикарбоновая кислота, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21060098

Дизайн и синтез координационных полимеров цинка является на сегодняшний день актуальной темой научных исследований [1]. Состав и строение таких соединений определяет их физико-химические свойства и возможность практического использования для сорбции и разделения газов, органических и неорганических субстратов [2–5], гетерогенного катализа [6, 7], при разработке люминесцентных материалов и сенсоров на их основе [8–10]. Строение полимеров цинка может быть изменено постсинтетически, например при воздействии на кристаллы УФ-излучения, в результате чего наблюдается протекание твердофазной реакции [2 + 2]-циклоприсоединения [11–13]. Синтез гетерометаллических координационных полимеров, сочетающих в своем составе атомы цинка с атомами других переходных металлов или *s*-элементов, расширяет структурное разнообразие полимеров и позволяет направленно синтезировать соединения с заданными свойствами, например люминесцентными [14, 15] или магнитными [16, 17]. В качестве способа получения гетерометаллических полимеров может быть использован как классический метод синтеза из простых солей, так и постадийный синтез из низкомолекулярных исходных комплексов [15, 18–20]. Анионы дикарбоновых кислот различной природы широко используются в качестве лигандов для построения координационных полимеров различной размерности [1, 20, 21]. Природа используемых дикарбоновых кислот – основополагающий фактор, определяющий строение полимера. Например, для анионов терефталевой кислоты, как правило, характерен мостиковый тип координации, что способствует образованию каркасных полимеров [1, 22, 23]. Использование же более конформационно подвижных лигандов, в частности анионов малоновой кислоты и ее замещенных аналогов, открывает дополнительные возможности координации и увеличивает структурное разнообразие получаемых полимеров [21, 24, 25]. Для малонатных гетерометаллических систем M–M', где M – атом 3*d*-металла, M' – щелочного или щелочноземельного элемента, в целом типичным является формирование координационных полимеров, в которых атомы 3*d*-металла формируют бисхелатный дианионный фрагмент $\{M(R^1R^2Mal)_2(H_2O)_x\}^{2-}$ ($x = 0–2$), а катионы непереходных металлов связывают такие фрагменты между собой за счет координации атомов кислорода карбоксильных групп и молекул воды [18, 21]. Увеличение радиуса катиона *s*-элемента, как правило, способствует увеличению размерности упаковки полимера [21].

В настоящей работе описаны синтез и строение двух координационных 2D-полимеров цинка с дианионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты и катионами кальция $[CaZn(Cbdc)_2(H_2O)_3]_n$ (**I**) и бария $[BaZn(Cbdc)_2(H_2O)_2]_n$ (**II**), в которых анионы кислоты проявляют исключительно мостиковую функцию по отношению к атомам цинка. Показано, что для соединений I и II изменение радиуса катиона щелочноземельного элемента не влияет на размерность упаковки полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез всех соединений проводили на воздухе с использованием дистиллированной воды, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (Реахим, "ч."), $Ca(OH)_2$ (Реахим, "ч."), $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ (Sigma Aldrich, 98%), циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты (H_2Cbdc, Sigma Aldrich, 99%).

Инфракрасные спектры полученных соединений регистрировали на спектрофотометре Perkin Elmer Spectrum 65, оснащенном приставкой Quest ATR Accessory (Specac), методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в диапазоне 400–4000 см$^{-1}$. Элементный анализ выполняли на автоматическом C, H, N, S-анализаторе EuroEA-3000 (EuroVector).

Синтез $[CaZn(Cbdc)_2(H_2O)_3]_n$ (I). Навески $Ca(OH)_2$ (0.026 г, 0.35 ммоль) и H_2Cbdc (0.050 г, 0.35 ммоль) растворяли в 30 мл воды, добавляли раствор $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.049 г, 0.17 ммоль) в 10 мл воды. Реакционную смесь перемешивали в течение часа, фильтровали. Полученный бесцветный раствор выдерживали на воздухе при комнатной температуре. Образовавшиеся через неделю бесцветные кристаллы I, пригодные для РСА, выделяли, промывали холодным ацетонитрилом (T = = –5°C), сушили на воздухе при T = 20°C. Выход I 0.036 г (48% в расчете на исходное количество цинка).

Найдено, %:	C 32.75;	H 4.23.
Для $C_{12}H_{18}O_{11}CaZn$		
вычислено, %:	C 32.48;	H 4.09.

ИК-спектр (НПВО; ν, см$^{-1}$): 3530 ср, 3450 ср, 3414 ср, 3383 ср, 3226 сл, 2999 сл, 2967 сл, 2945 сл, 2872 сл, 2324 сл, 2280 сл, 2162 сл, 2030 сл, 1672 сл, 1634 ср, 1591 с, 1463 ср, 1402 ср, 1342 с, 1264 ср, 1236 ср, 1160 ср, 1123 ср, 1077 сл, 1067 сл, 1012 ср, 955 сл, 928 сл, 909 ср, 858 ср, 799 сл, 764 ср, 709 ср, 656 ср, 642 ср, 592 с, 551 с, 520 с, 494 с, 447 с, 427 ср, 419 ср.

Синтез $[BaZn(Cbdc)_2(H_2O)_2]_n$ (II) выполняли по методике, аналогичной для получения I. Количества реагентов: $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ (0.132 г, 0.70 ммоль), H_2Cbdc (0.101 г, 0.70 ммоль), $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.100 г, 0.35 ммоль). Выход II 0.042 г (23% в расчете на исходное количество цинка).

Найдено, %:	C 27.68;	H 3.28.
Для $C_{12}H_{16}O_{10}ZnBa$		
вычислено, %:	C 27.56;	H 3.08.

ИК-спектр (НПВО; ν, см$^{-1}$): 3478 сл, 3883 сл, 2989 сл, 2941 сл, 2899 сл, 2869 сл, 2324 сл, 2284 сл, 2163 сл, 2036 сл, 1979 сл, 1649 ср, 1574 с, 1468 сл, 1394 ср, 1319 с, 1254 ср, 1224 ср, 1156 ср, 1126 ср, 1079 ср, 950 сл, 923 сл, 899 ср, 860 сл, 795 ср, 776 сл, 757 ср, 690 ср, 638 ср, 575 с, 516 с, 469 с, 430 с, 414 ср.

РСА. Монокристаллы I и II взяты из реакционной смеси. Экспериментальный набор отражений получен на дифрактометре Bruker APEX II, оснащенном двухкоординатным CCD детектором (MoK_α-излучение, λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор). Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [26]. Структуры решены по программе SHELXT [27]. Все неводородные атомы локализованы в разностных синтезах электронной плотности и уточнены в анизотропном приближении по F^2_{hkl} с помощью программ SHELXL-14 [28] и OLEX2 [29]. Атомы водорода найдены геометрически и уточнены в изотропном приближении в модели жесткого тела, с $U_{изо}(H) = 1.5U_{экв}(X_i)$ для молекул воды, или $1.2U_{экв}(X_i)$ для остальных атомов, где $U_{экв}(X)$ – эквивалентный тепловой параметр атома, с которыми связан атом водорода. Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1, основные геометрические характеристики координационных связей – в табл. 2.

Координаты атомов, величины тепловых параметров и список всех отражений для исследованных структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2055176 (I), 2055177 (II)) и могут быть получены по запросу на deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате взаимодействия сульфата цинка с циклобутан-1,1-дикарбоновой кислотой и гидроксидом кальция в соотношении 1 : 2 : 2 образуется соединение полимерного строения $[CaZn(Cbdc)_2(H_2O)_3]_n$ (I). Комплекс кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа $Pca2_1$. Независимая часть ячейки содержит по одному катиону цинка и кальция, два аниона и три молекулы воды. В соединении I атом цинка находится в искаженном тетраэдрическом окружении (хромофор ZnO_4), сформированном атомами кислорода четырех разных дианионов циклобутан-1,1-

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

Параметр	Значение	
	I	II
M	443.73	522.96
T, K	150	120
Сингония	Ромбическая	
Пр. гр.	$Pca2_1$	$C222_1$
Z	4	16
a, Å	12.497(2)	17.5620(17)
b, Å	6.9353(13)	18.8077(17)
c, Å	19.238(4)	19.8175(19)
V, Å^3	1667.3(6)	6545.7(11)
ρ(выч.), г см$^{-3}$	1.768	2.123
μ, см$^{-1}$	1.837	3.907
F(000)	888	4064
$2\theta_{max}$, град	30.738	30.623
Число измеренных отражений	21450	36476
Число независимых отражений	5099	9969
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	4371	9410
Количество уточняемых параметров	230	439
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0525, 0.1286	0.0374, 0.0837
R_1, wR_2 (по всем данным)	0.0636, 0.1360	0.0403, 0.0852
GOOF	1.037	1.050
Остаточная электронная плотность (min/max), e Å^{-3}	−0.852/2.657	−1.364/3.407
Flack	0.47(2)	0.030(7)

Таблица 2. Основные геометрические характеристики соединений I и II

Параметр	I	II
	M = Ca	M = Ba
Связь	d, Å	
Zn–O(Cbdc^{2-})	1.985(4)–1.997(4)	1.958(4)–1.985(4)
M–O(Cbdc^{2-})	2.280(5)–2.403(4)	2.670(5)–3.047(4)
M–O(H_2O-κO)	2.334(5)–2.418(5)	2.735(5)–2.707(5)
Угол	ω, град	
OZnO	Zn(1): 95.76(17)–120.94(18)	Zn(1): 91.99(18)–126.1(3) Zn(2): 104.32(19)–118.93(18) Zn(3): 93.3(2)–131.66(18)
OMO (хелатный)	71.66(14)	67.24(12)–72.03(13)
Симметрия окружения атомов M	$S_Q(P)$	
M(1)	CaO_7: C_{2v}, одношапочная тригональная призма (0.369)	BaO_8: D_{4d}, квадратная антипризма (1.125)
M(2)		BaO_9: C_{4v}, одношапочный куб (3.896)
M(3)		BaO_8: D_{4d}, квадратная антипризма (2.973)

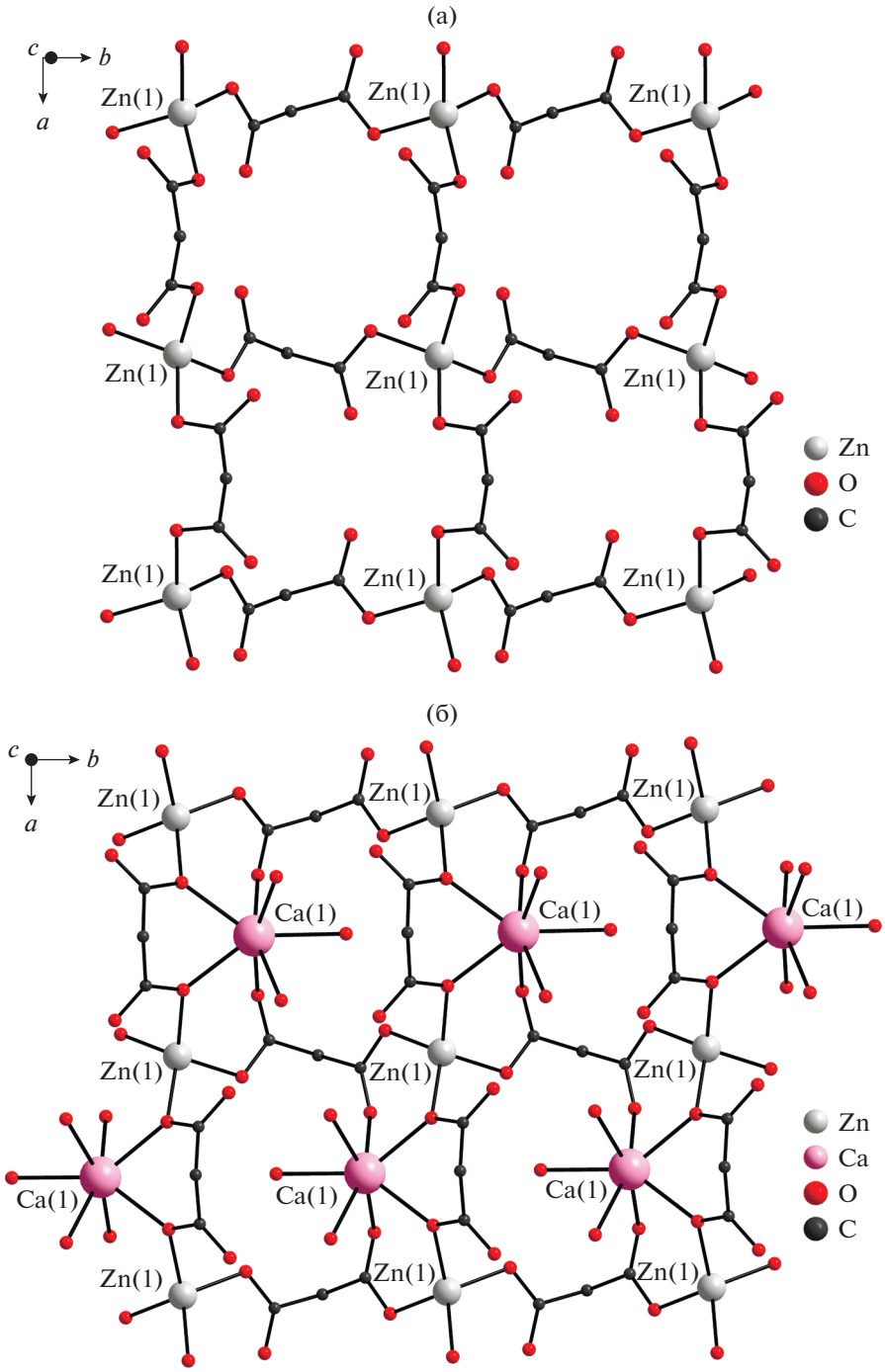


Рис. 1. Сетка из атомов цинка в соединении I (а); фрагмент слоя соединения I (б) (атомы водорода и углеводородные заместители дианионов не показаны).

дикарбоновой кислоты (рис. 1а). Дианионы связывают атомы цинка в 2D-полимерную сеть с топологией плоско-квадратной сетки **sql**.

Атомы кальция находятся в шестичленном хелатном цикле, сформированном анионом циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты (2.390(4)–2.403(4) Å) (рис. 1б). Координационное окружение кальция достраивается атомами кислорода до семи (полиэдр – одношапочная тригональная призма, хромофор CaO_7, по расчетам программы Shape 2.1, см. табл. 2 [30]) за счет взаимодействия с атомами кислорода двух других дианионов (2.280(5)–2.305(5) Å) и трех атомов кислорода монодентатно-координированных молекул воды (рис. 2).

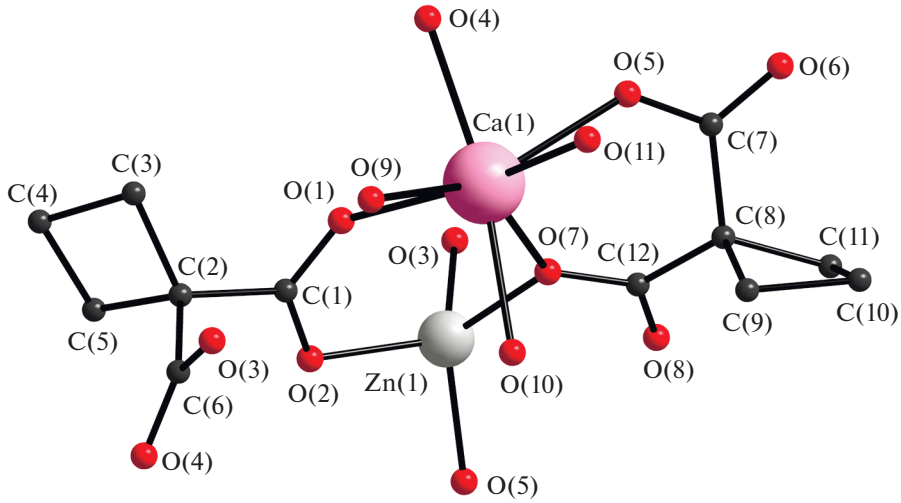


Рис. 2. Основной фрагмент соединения I (атомы водорода не показаны).

В соединении I один из двух независимых анионов кислоты (O1/O2/C1–C6/O3/O4) проявляет μ_4-тип координации, а второй дианион образует хелатный цикл с атомом кальция $\{Ca(Cpdc)(H_2O)_3\}$ и проявляет κ^2,μ_3-тип координации.

При замене сульфата кальция на сульфат бария в условиях синтеза, аналогичных получению I, образуется соединение полимерного строения $[BaZn(Cbdc)_2(H_2O)_2]_n$ (II) (рис. 3). В данном соединении независимая часть ячейки содержит три структурно-неэквивалентных атома цинка, три катиона бария, четыре аниона и четыре молекулы воды, координированных щелочноземельным катионом. Два из трех независимых катионов цинка и два из трех катионов бария находятся на винтовой оси второго порядка. Каждый атом цинка находится в искаженном тетраэдрическом окружении (хромофор ZnO_4) четырех атомов кислорода четырех разных мостиковых дианионов (табл. 2, рис. 3а). Как и в случае соединения I, анионы в сочетании с атомами цинка формируют слоистую структуру с топологией плоско-квадратной сетки **sql**. Структуры координационных полимеров отличаются за счет склонности бария к реализации более высоких координационных чисел, чем у кальция.

В полимере II присутствуют три структурно-неэквивалентных атома бария. Для Ba(1) и Ba(3) полиэдры соответствуют искаженной квадратной антипризме (хромофор BaO_8), для Ba(2) – искаженному одношапочному кубу (хромофор BaO_9) (по расчетам программы Shape 2.1, см. табл. 2 [31–33]). Анионы циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты образуют с атомами Ba(1) и Ba(3) бисхелатный фрагмент $\{Ba(Cpdc)_2(H_2O)_2\}^{2-}$, а с атомами Ba(2) трисхелатный фрагмент (рис. 3б). В данном соединении все анионы циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты проявляют κ^2,μ_4-тип координации.

В ранее описанном комплексе цинка-бария с анионами диметилмалоновой кислоты [18] атомы бария связывали фрагменты $\{Zn(Me_2Mal)_2(H_2O)_2\}^{2-}$ в каркасный полимер. В соединении II, как и в случае комплекса I, атомы щелочноземельного элемента не влияют на размерность упаковки соединения, а достраивают слоистую структуру соединения. При этом параллельно расположенные слои перпендикулярны оси *c* элементарной ячейки и, следовательно, как минимум две из граней монокристалла образованы гидрофобными алкильными группами. На рис. 4 изображена предполагаемая форма кристаллов I и II, рассчитанная методом BFDH (Bravais, Friedel, Donnay, and Harker) Mercury 2020.2.0 [34], как описано в [35]. Она совпадает с реально наблюдаемой формой (пластинки в случае I и призмы в случае II). Это означает, что комплекс I может быть использован для создания материалов с супергидрофобной поверхностью [36].

Таким образом получено два координационных полимера цинка с дианионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты и катионами кальция $[CaZn(Cbdc)_2(H_2O)_3]_n$ (I) или бария $[BaZn(Cbdc)_2(H_2O)_2]_n$ (II). В данных соединениях анионы в сочетании с атомами цинка формируют слоистую структуру. В структурах полимеров анионы дикарбоновой кислоты образуют шестичленные хелатные циклы с атомами щелочноземельных элементов, тогда как с атомами цинка анионы связываются исключительно как мостиковые лиганды. Состав и строение изученных комплексов отличается в результате различных координационных чисел *s*-металлов (CaO_7, $BaO_{8/9}$) и их связывания с анионами дикарбоновой кислоты, но это не влияет на

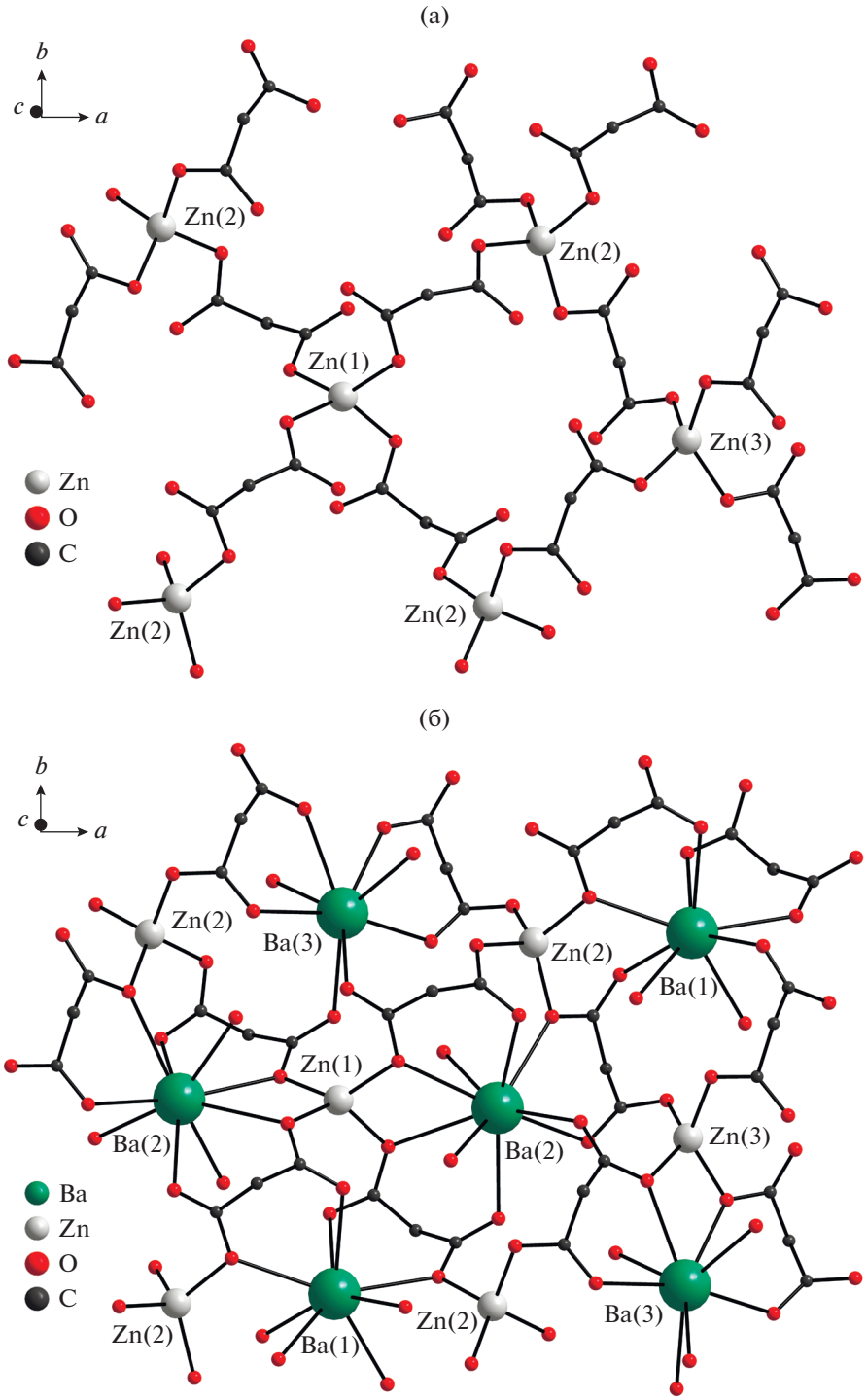


Рис. 3. Сетка из атомов цинка (а); фрагмент слоя соединения II (б) (углеводородные заместители дианионов в (б) и атомы водорода не показаны).

размерность структур и их топологию – плоско-квадратная сетка **sql**.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

ИК-спектроскопия и элементный анализ выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Рентгеновские данные получены с использованием обору-

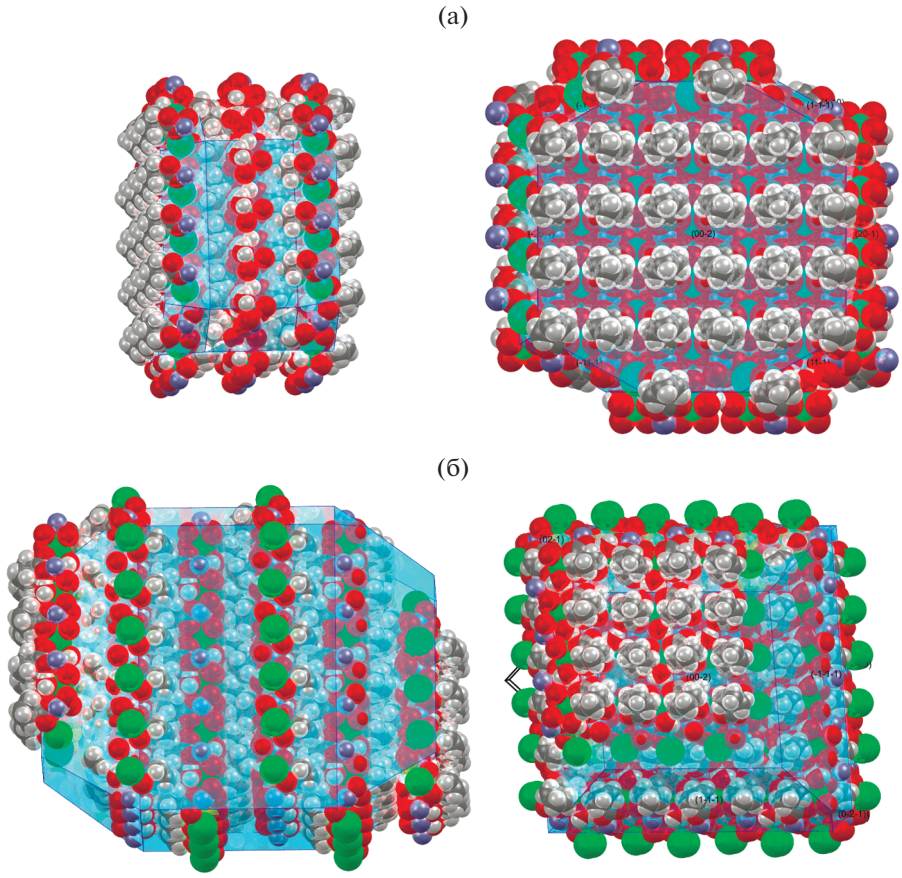


Рис. 4. Рассчитанная форма кристаллов соединений I (а) и II (б). Поверхности кристаллов изображены голубым, атомы в представлении ван-дер-ваальсовых сфер (углерод, водород, кислород и катионы цинка и щелочноземельного металла соответственно показаны серым, белым, красным, синим и зеленым). Слева – вид параллельно кристаллографической оси *c*, справа – перпендикулярно ей.

дования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Erxleben A.* // Coord. Chem. Rev. 2003. V. 246. № 1–2. P. 203.
2. *Lysova A.A., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. № 46. P. 20561.
3. *Lysova A.A., Samsonenko D.G., Dorovatovskii P.V. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141(43). P. 17260.
4. *Adil K., Belmabkhout Y., Pillai R.S. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 3402.
5. *Yu J., Xie L.-H., Li J.-R. et al.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 9674.
6. *Ghorbanloo M., Safarifard V., Morsalis A.* // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 3957.
7. *Li Z.-H., Xue L.-P., Qin Q.-P.* // J. Solid State Chem. 2019. V. 274. P. 81.
8. *Rachuri Y., Parmar B., Bisht K.K. et al.* // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. № 3. P. 1363.
9. *Liu J.-Q., Wu J., Li F.-M. et al.* // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 31161.
10. *Arisi M.* // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. № 10. P. 5499.
11. *Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Kiskin M.A. et al.* // IUCrJ. 2018. V. 5. № 3. P. 293.
12. *Volodin A.D., Korlyukov A.A., Zorina-Tikhonova E.N. et al.* // Chem. Commun. 2018. V. 54. P. 13861.
13. *Ushakov I.E., Goloveshkin A.S., Zorina-Tikhonova E.N. et al.* // Mend. Commun. 2019. V. 29. P. 643.
14. *Feng X., Ma L.-F., Liu L. et al.* // Cryst. Growth Des. 2013. V. 13. P. 4469.
15. *Sapianik A.A., Zorina-Tikhonova E.N., Kiskin M.A. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 3. P. 1599.
16. *Portolés-Gil N., Gómez-Coca S., Vallcorba O. et al.* // RSC Adv. 2020. V. 10. 45090.
17. *Mielcarek A., Bieńko A., Saramak P. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 17780.

18. *Ryumin M.A., Dobrokhotova Zh.V., Emelina A.L. et al.* // Polyhedron. 2015. V. 87. P. 28.

19. *Rubtsova I.K., Melnikov S.N., Shmelev M.A. et al.* // Chem. Commun. 2020. V. 30. № 6. P. 722.

20. *Сапьяник А.А., Федин В.П.* // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 7. С. 387 (*Sapianik A.A., Fedin V.P.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 7. P. 443). https://doi.org/10.1134/S1070328420060093

21. *Бажина Е.С., Гоголева Н.В., Зорина-Тихонова Е.Н. и др.* // Журн. структур. химии. 2019. Т. 60 № 6. С. 893 (*Bazhina E.S., Gogoleva N.V., Zorina-Tikhonova E.N. et al.* // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. № 6. P. 855).

22. *Liu D., Ge Y., Li N.-Y. et al.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 45467.

23. *Tranchemontagne D.J., Hunt J.R., Yaghi O.M.* // Tetrahedron. 2008. V. 64. P. 8553.

24. *Delgado F.S., Ruiz-Pérez C., Sanchiz J.* // CrystEngComm. 2006. V. 8. P. 507.

25. *Зорина-Тихонова Е.Н., Матюхина А.К., Александров Г.Г.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 178 (*Zorina-Tikhonova E.N., Matyukhina A.K., Aleksandrov G.G.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. P. 178). https://doi.org/10.1134/S0036023621020212

26. *Sheldrick G.M.* SADABS. Program for Empirical X-ray Absorption Correction. Bruker-Nonius, 1990–2004.

27. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystalogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.

28. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystalogr. 2015. C. V. 71. № 1. P. 3.

29. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. № 2. P. 339.

30. *Casanova D., Alemany P., Bofill J. M., Alvarez S.* // Chem. Eur. J. 2003. V. 9. P. 1281.

31. *Casanova D., Llunell M., Alemany P., Alvarez S.* // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. P. 1479.

32. *Ruiz-Martínez A., Casanova D., Alvarez S.* // Chem. Eur. J. 2008. V. 14. P. 1291.

33. *Ruiz-Martínez A., Casanova D., Alvarez S.* // Dalton Trans. 2008. V. 19. P. 2583.

34. *Macrae C.F., Sovago I., Cottrel S.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2020. V. 53. P. 226.

35. *Vologzhanina A.V.* // Crystals. 2019. V. 9. № 9. P. 478.

36. *Rao K.P., Higuchi M., Sumida K.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. № 31. P. 8225.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2021, том 47, № 6, с. 381–388

УДК 547-386:546.47:539.26:547.562.4

МОНО- И БИЯДЕРНЫЙ КОМПЛЕКСЫ ЦИНКА С БИДЕНТАТНЫМ ФЕНОЛСОДЕРЖАЩИМ ОСНОВАНИЕМ ШИФФА – 2-БЕНЗИЛИДЕНАМИНО-5-МЕТИЛФЕНОЛОМ

© 2021 г. Н. А. Протасенко[1], С. В. Барышникова[1], Т. В. Астафьева[1], А. В. Черкасов[1], А. И. Поддельский[1, *]

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

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

Поступила в редакцию 29.12.2020 г.
После доработки 04.01.2021 г.
Принята к публикации 11.01.2021 г.

Взаимодействие хлорида цинка с бидентатным лигандом – основанием Шиффа 2-бензилиденамино-5-метилфенолом (LH) в молярном соотношении 1 : 1 в присутствии триэтиламина ведет к образованию ионного комплекса вида $[Et_3NH]^+[LZnCl_2]^-$ (I). Реакция между солью цинка (хлорид или ацетат) и LH в соотношении реагентов 1 : 2 приводит к полному замещению анионов соли цинка и образованию *бис-о*-иминофенолята ZnL_2 (II), который в кристаллическом состоянии является димером $(ZnL_2)_2$ посредством μ-мостиковых атомов кислорода двух из четырех *о*-иминофенолятных лигандов. Молекулярное строение лиганда LH, комплексов I и $(II \cdot CDCl_3)_2$ установлено методом РСА (CIF files CCDC № 2052647 (LH), 2052645 (I), 2052646 $(II \cdot CDCl_3)_2$).

Ключевые слова: основание Шиффа, *о*-иминофенол, цинк, моноядерный, биядерный комплекс, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21060037

Основания Шиффа представляют собой широко применяемые лиганды в координационной химии [1–3], и комплексы на их основе находят применение в разнообразных областях науки и технологии: в катализе, органическом синтезе, аналитической химии [4–7]; в биохимии и медицине в качестве компонентов антибактериальных, антигрибковых и противораковых препаратов [8–13], в качестве люминесцентных материалов, оптических, электрохимических сенсоров [14–17] и др. Одними из наиболее изученных в координационной химии являются основания Шиффа – производные фенола. Для *о*-иминофенолов изучены комплексы с подавляющим большинством металлов. Однако необходимо отметить, что в литературе наиболее широко представлены комплексы металлов с три-, тетра- и полидентатными основаниями Шиффа, с функционализированными производными, содержащими дополнительные координирующие группы. Комплексы с бидентатными *о*-иминофенолятами представлены скромнее: например, поиск *о*-иминофенолятных комплексов металлов главных групп на основе только тридентатного 2-бензилиденаминофенола с дополнительной координирующей группой в положении 2 фенильного заместителя по структурной базе данных CCDC 2020 г. приводит к получению 220 структур, в то время как для бидентатных производных 2-бензилиденаминофенола известно всего 10 примеров. Среди структурно охарактеризованных комплексов цинка с бидентатными *о*-иминофенолятами известно только два примера [18, 19]. Однако в целом данный класс комплексов непереходных металлов, несомненно, представляет интерес не только с позиции прикладных исследований при изучении закономерностей светоизлучающих свойств или биохимической активности, но и для фундаментальных исследований особенностей молекулярного и электронного строения. В настоящей работе синтезирован простой бидентатный лиганд 2-бензилиденамино-5-метилфенол и исследовано его взаимодействие с хлоридом и ацетатом цинка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез, выделение и исследование свойств комплексов проводили в вакуумированных ампулах в отсутствие кислорода. Органические растворители, используемые в работе, очищали по стандартным методикам [20].

Синтез 2-бензилиденамино-5-метилфенола (LH). К раствору 2-амино-5-метилфенола (1000 мг, 8 ммоль) в метаноле (100 мл) при комнатной тем-

пературе добавляли по каплям бензальдегид (0.82 мл, 8 ммоль). В течение 8 ч реакционную смесь кипятили с обратным холодильником при постоянном перемешивании и затем оставляли на всю ночь при −18°C. Выпавший мелкокристаллический осадок LH желтого цвета отделяли фильтрованием, промывали холодным метанолом и сушили. Выход LH 1.35 г (80%).

Найдено, %:	C 79.65;	H 6.24;	N 6.47.
Для $C_{14}H_{13}NO$			
вычислено, %:	C 79.59;	H 6.20;	N 6.63.

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

ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$; 400 МГц; δ, м.д.): 2.35 (с., 3H, CH_3), 6.72 (д., J = 8.1 Гц, 1H, аром. C_6H_3), 6.85 (с., 1H, аром. C_6H_3), 7.22 (д., J = 8.1 Гц, 1H, аром. C_6H_3), 7.44–7.51 (м., 3H, аром. C_6H_5), 7.87–7.94 (м, 2H, аром. C_6H_5), 8.68 (с., 1H, –HC=N–). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; 100 МГц; δ, м.д.): 21.49, 115.45, 115.59, 120.88, 128.68, 128.65, 131.45, 132.87, 136.02, 139.48, 152.30, 155.74.

Кристаллы LH, пригодные для РСА, получали перекристаллизацией из метанола после выдерживания раствора лиганда при температуре −18°C в течение суток.

Синтез $[Et_3NH]^+[LZnCl_2]^-$ (I). Раствор LH (101 мг, 0.48 ммоль) в ТГФ приливали к раствору хлорида цинка (65 мг, 0.48 ммоль) в ТГФ. После добавления стехиометрического количества Et_3N цвет раствора становился оранжевым. Реакционную смесь перемешивали 5 ч, после этого растворитель удаляли полностью. Твердый остаток перекристаллизовывали из раствора CH_2Cl_2 при комнатной температуре. Комплекс I получен в виде желтых кристалликов кубической формы, пригодных для РСА. Выход I 150 мг (70%).

Найдено, %:	C 53.67;	H 6.37;	N 6.09;	Cl 15.69.
Для $C_{20}H_{28}N_2OCl_2Zn$				
вычислено, %:	C 53.53;	H 6.29;	N 6.24;	Cl 15.80.

ИК (ваз. масло; ν, см$^{-1}$): 2630 ср, 2430 ср, 1615 с, 1597 ср, 1592 ср, 1576 ср, 1485 с, 1391 с, 1304 с, 1265 с, 1171 с, 1123 сл, 1069 сл, 1044 сл, 1018 ср, 957 с, 893 ср, 858 сл, 839 ср, 800 с, 756 с, 735 с, 677 с, 646 сл, 621 сл, 605 с, 578 с, 517 сл, 488 сл.

ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$; 400 МГц; δ, м.д.): 1.31 (т., J = = 7.3 Гц, 9H, CH_3, Et_3NH^+), 2.25 (с., 3H, CH_3), 3.26 (кв., J = 7.3 Гц, 6H, CH_2, Et_3NH^+), 6.42 (с., 1H, аром. C_6H_3), 6.47 (д., J = 8.1 Гц, 1H, аром. C_6H_3), 7.23 (т., J = 8.1 Гц, 1H, аром. C_6H_3), 7.44–7.60 (м., 3H, аром. C_6H_5), 8.14 (с., 2H, аром. C_6H_5), 8.76 (с., 1H, CH=N), 10.7 (ш.с., 1H, NH). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; 100 МГц; δ, м.д.): 8.68, 21.54, 45.81, 116.76, 117.47, 118.95, 129.05, 130.11, 132.80, 132.87, 133.18, 140.92, 158.46.

Синтез ZnL_2 (II). Раствор LH (287 мг, 1.36 ммоль) в 30 мл метанола приливали к раствору ацетата цинка (150 мг, 0.68 ммоль) в 20 мл метанола. После нагревания полученного раствора в течение 30 мин при ~50°C происходит выпадение желто-оранжевого осадка II · CH_3OH. Выход II · CH_3OH 275 мг (78%).

Найдено, %:	C 67.26;	H 5.48;	N 5.22.
Для $C_{28}H_{24}N_2O_2Zn \cdot CH_3OH$			
вычислено, %:	C 67.25;	H 5.45;	N 5.41.

ИК (ваз. масло; ν, см$^{-1}$): 3246 сл, 1611 с, 1590 с, 1572 с, 1484 с, 1420 ср, 1302 с, 1275 с, 1260 с, 1238 сл, 1165 с, 1123 ср, 1078 сл, 1042 ср, 1001 сл, 951 с, 891 ср, 856 ср, 793 с, 758 с, 740 с, 690 с, 648 сл, 603 с, 586 ср, 520 ср, 488 сл.

ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$; 400 МГц; δ, м.д.): 2.33 (с., 6H, CH_3), 3.49 (с., 3H, MeOH), 6.39 (д., J = 7.9 Гц, 2H, аром. C_6H_3), 6.85 (с., 2H, аром. C_6H_3), 9.95–7.55 (м, 12H, аром. C_6H_5 + C_6H_3), 8.17 (с., 2H, CH=N). ЯМР ^{1}H (пиридин-d_5; 400 МГц; δ, м.д.): 2.26 (с., 6H, CH_3), 6.48 (д., J = 8.1 Гц, 2H, аром. C_6H_3), 7.11–7.23 (м., 10H, аром. C_6H_5), 8.23 (д., J = 7.3 Гц, 4H, аром. C_6H_3), 8.68 (с., 2H, CH=N). ЯМР ^{13}C (пиридин-d_5; 100 МГц; δ, м.д.): 21.45, 115.73, 117.87, 121.75, 128.86, 130.40, 131.31, 136.56, 140.63, 157.33 165.10.

Перекристаллизация II · CH_3OH из хлороформа при температуре 0°C позволяет получить образец комплекса II без сольватированного растворителя, хорошо растворимый в пиридине. Кристаллы комплекса (II · $CDCl_3$)$_2$, пригодные для РСА, получали из разбавленного раствора $CDCl_3$ путем медленного упаривания при комнатной температуре.

Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker Avance HD-400 (частота 400 МГц, внутренний стандарт – тетраметилсилан, растворитель $CDCl_3$ и пиридин-d_5), ИК-спектры – на Фурье-ИК-спектрометре ФСН-1201 (диапазон 400–4000 см$^{-1}$, вазелиновое масло). Элементный анализ проводили пиролитическим методом с гравиметрическим окончанием.

РСА LH, I и (II · $CDCl_3$)$_2$ проведен на дифрактометрах Bruker D8 Quest (LH, T = 100 K) и Rigaku OD Xcalibur (I, (II · $CDCl_3$)$_2$, T = 293 K) (MoK_α-излучение, ω-сканирование, λ = 0.71073 Å). Измерение и интегрирование экспериментальных набо-

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения структур соединений LH, I и $(II \cdot CDCl_3)_2$

Параметр	Значение		
	LH	I	$(II \cdot CDCl_3)_2$
Брутто-формула	$C_{14}H_{13}NO$	$C_{20}H_{28}N_2OCl_2Zn$	$C_{56}H_{48}N_4O_4Zn_2 \cdot 2CDCl_3$
M	211.25	448.71	1212.47
Сингония	Ромбическая	Ромбическая	Триклинная
Пр. гр.	$P2_12_12_1$	$Pna2_1$	$P\overline{1}$
a, Å	5.8851(5)	9.2463(3)	10.4125(2)
b, Å	7.8119(6)	23.8870(9)	11.4282(2)
c, Å	23.674(2)	10.0411(4)	12.1855(2)
α, град	90	90	103.436(2)
β, град	90	90	93.747(2)
γ, град	90	90	95.509(2)
V, Å^3	1088.37(15)	2217.74(14)	1398.06(4)
Z	4	4	1
$F(000)$	448	936	620
ρ(выч.), г/см^3	1.289	1.344	1.440
μ, мм$^{-1}$	0.081	1.359	1.194
Размер кристалла, мм	0.40 × 0.17 × 0.15	0.41 × 0.31 × 0.16	0.27 × 0.22 × 0.11
Область измерений θ, град	2.75–27.14	3.12–28.68	2.92–28.70
Интервалы индексов отражений	$-7 \le h \le 7$, $-10 \le k \le 10$, $-30 \le l \le 30$	$-12 \le h \le 12$, $-32 \le k \le 32$, $-13 \le l \le 13$	$-14 \le h \le 14$, $-15 \le k \le 15$, $-16 \le l \le 16$
Число наблюдаемых отражений	12755	33359	25342
Число независимых отражений ($I > 2\sigma(I)$)	2042	4876	5312
R_{int}	0.0392	0.0250	0.0377
$S(F^2)$	1.048	1.026	1.020
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0504/0.1173	0.0341/0.0866	0.0391/0.0931
R_1/wR_2 (по всем данным)	0.0610/0.1243	0.0430/0.0913	0.0620/0.1030
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å^3	0.25/–0.31	0.30/–0.23	0.45/–0.30

ров интенсивностей выполнены с помощью программных пакетов APEX3 [21] и CrysAlisPro [22]. Учет поглощения, решение и уточнение структур проведены с помощью программных пакетов ABSPack (CrysAlisPro), SADABS [23] и SHELX [24]. Структуры решены прямым методом и уточнены полноматричным МНК по F^2_{hkl} в анизотропном приближении для неводородных атомов. Гидроксильный атом водорода в LH и аммониевый атом водорода в I найдены из разностного синтеза Фурье электронной плотности. Все остальные водородные атомы в LH, I и $(II \cdot CDCl_3)_2$ помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно с фиксированными тепловыми параметрами $U(H)_{изо} = 1.2U(C)_{экв}$ ($U(H)_{изо} = 1.5U(C)_{экв}$ для метильных групп). Кристаллографические данные, а также параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения структур LH, I и $(II \cdot CDCl_3)_2$ приведены в табл. 1. Структуры зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2052647 (LH), 2052645 (I), 2052646 $(II \cdot CDCl_3)_2$; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие дихлорида цинка с *о*-иминофенолом (LH) в присутствии триэтиламина в зависимости от условий реакции может приводить к различным продуктам. Необходимо отметить, что

при эквимолярном соотношении *о*-иминофенола LH и неорганической соли цинка (схема 1) был выделен моноядерный ионный комплекс $[Et_3NH]^+$-$[LZnCl_2]^-$ (I), а не монолигандный нейтральный комплекс LZnCl, который, вероятно, должен представлять из себя димер $(LZnCl)_2$ с мостиковыми атомами хлора (например, как в случае комплексов хлороцинка подобного типа с N,N'-хелатирующим иминоаценафтениламидным или аценафтендииминовым лигандом [25, 26]). Комплекс I был выделен в индивидуальном виде и охарактеризован с помощью ИК-, ЯМР-спектроскопии и РСА.

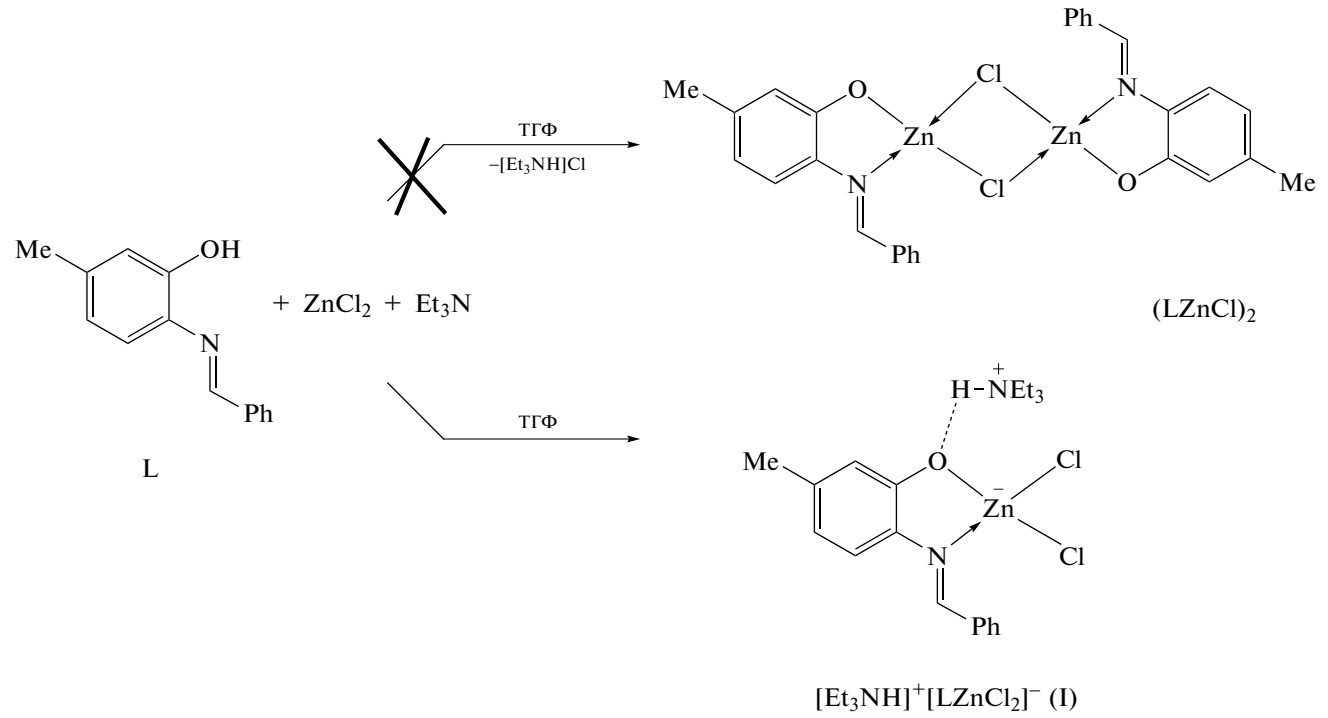


Схема 1.

При взаимодействии хлорида или ацетата цинка с основанием Шиффа LH в молярном соотношении 1 : 2 в присутствии (в случае хлорида цинка) и без триэтиламина (в случае ацетата цинка) происходит полное замещение анионов у цинка с образованием *бис-о*-иминофенолята цинка ZnL_2 (II) (схема 2). Быстрое осаждение из раствора в метаноле приводит к получению сольвата II · CH_3OH, однако перекристаллизация из хлороформа позволяет получить комплекс II без сольватированных молекул растворителя. Необходимо отметить, что выделенный таким образом комплекс II оказался в дальнейшем малорастворим в обычных малополярных органических растворителях. Например, для исследования комплекса II с помощью спектроскопии ЯМР ^{13}C был приготовлен его раствор в пиридине-d_5. Медленная кристаллизация комплекса из раствора II в дейтерохлороформе в течение 2 нед. при комнатной температуре позволила получить кристаллы комплекса $(II \cdot CDCl_3)_2$, пригодные для РСА.

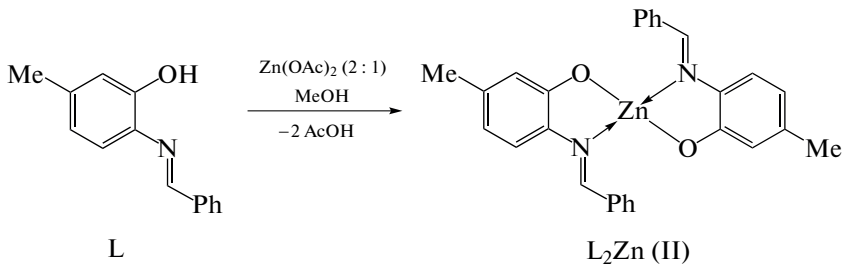


Схема 2.

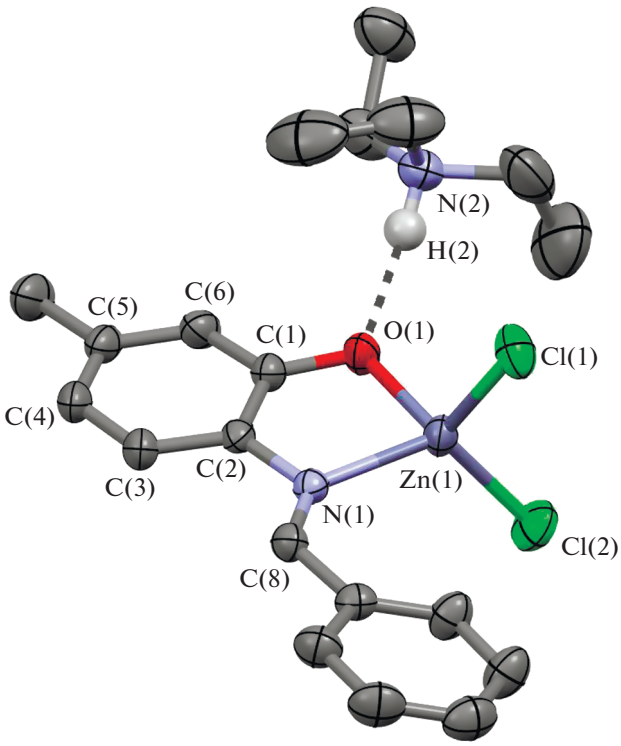


Рис. 1. Молекулярное строение I. Атомы водорода, кроме протона группы Et_3NH^+, не показаны для ясности. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Основные длины связей: Zn(1)–O(1) 1.970(3), Zn(1)–N(1) 2.081(3), Zn(1)–Cl(1) 2.230(2), Zn(1)–Cl(2) 2.219(2), O(1)–C(1) 1.335(4), N(1)–C(2) 1.433(4), N(1)–C(8) 1.276(5), C(1)–C(2) 1.400(5), C(1)–C(6) 1.399(5), C(2)–C(3) 1.402(4), C(3)–C(4) 1.384(5), C(4)–C(5) 1.370(6), C(5)–C(6) 1.386(6), N(2)–H(2) 1.12(5) Å.

Молекулярное строение комплексов I и (II · · $CDCl_3)_2$ в кристаллическом состоянии установлено с помощью РСА (рис. 1 и 2 соответственно).

Катион цинка в I связан с двумя хлорными лигандами, а также атомами азота и кислорода *o*-иминофенолятного лиганда. Таким образом, координационное число атома металла равно 4, а его координационное окружение представляет собой искаженный тетраэдр (рис. 1). Двугранный угол между плоскостями ClZnCl и OZnN равен 85.41(8)°. Длины связей Zn–Cl лежат в интервале значений 2.219(2)–2.230(2) Å. Расстояние Zn(1)–O(1) (1.970(3) Å) несколько меньше, чем сумма ковалентных радиусов соответствующих атомов (Zn 1.34, O 0.73 Å) [27]. Расстояние Zn(1)–N(1) (2.081(3) Å) сопоставимо с суммой ковалентных радиусов соответствующих атомов (Zn 1.34, N 0.74 Å) [27], хотя и является донорно-акцепторной по своей природе. Распределение длин связей C–C в шестичленном кольце C(1–6) *o*-иминофенолятного лиганда (1.384(6)–1.401(4) Å) определенно указывает на ароматическую структуру этого фрагмента. Длины одинарных связей O(1)–C(1) и N(1)–C(1) в I равны 1.336(4), 1.432(4) Å соответственно; они несколько короче, чем в исходном LH (1.363(3), 1.417(3) Å) и сопоставимы с расстояниями O–C (1.32–1.36 Å) и N–C (1.38–1.43 Å) в других (имино)фенолятных комплексах переходных металлов [28–32] и металлов главных групп [33–37].

Таким образом, $LZnCl_2^-$ представляет собой анион. В качестве противоиона в I выступает частица Et_3NH^+, координированная на атом кислорода *o*-иминофенолятного лиганда.

Соединение (II · $CDCl_3)_2$ представляет собой димерный комплекс цинка(II), в котором катион Zn^{2+} связан с двумя атомами кислорода и двумя атомами азота двух *o*-иминифенолятных лигандов. Один из атомов кислорода O(2) дополнительно координирован на второй атом металла и является мостиковым. Таким образом, координационное число катионов цинка(II) равно 5, а координационное окружение представляет собой искаженную тригональную бипирамиду, основание которой сформировано атомами O(1), O(2) и N(1), а в вершинах располагаются атомы N(2) и O(2') (для атома Zn(1)) (рис. 2).

Длины связей Zn(1)–O(1) и Zn(1)–O(2) в (II · · $CDCl_3)_2$ близки между собой (1.941(2), 1.935(2) Å соответственно) и сопоставимы с расстоянием Zn–O в I (1.970(3) Å). Расстояние Zn(1)–O(2')

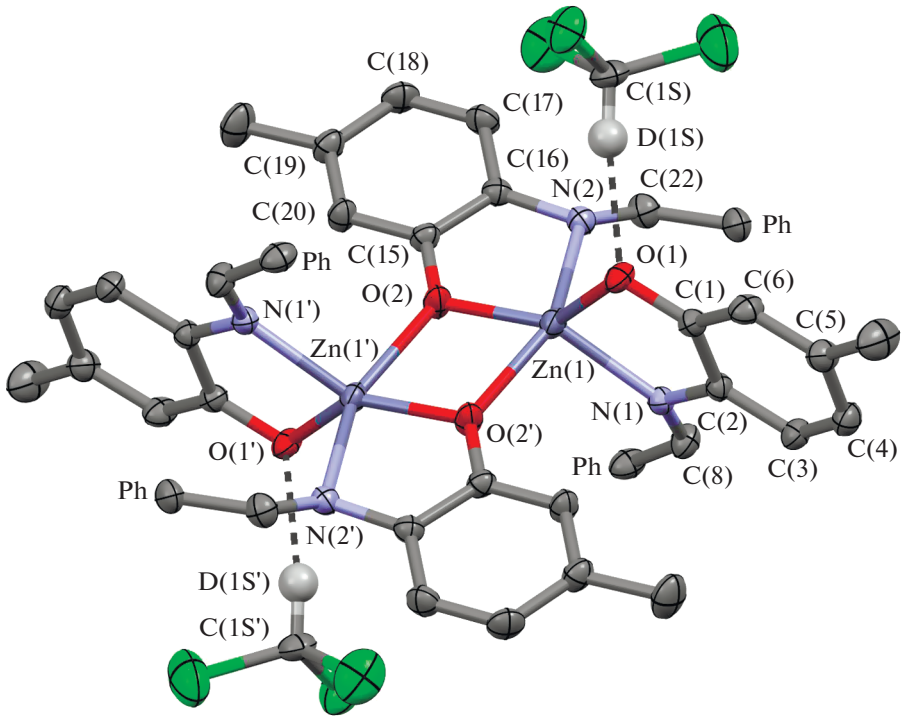
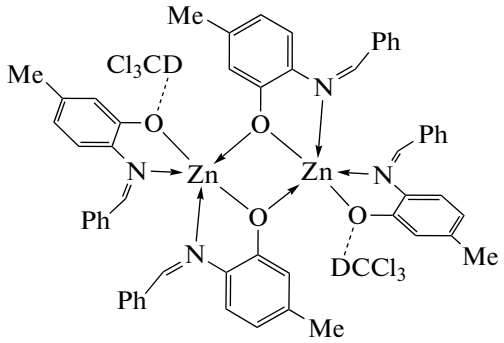


Рис. 2. Молекулярное строение $(II \cdot CDCl_3)_2$. Атомы водорода и CH-фрагменты фенильных групп не показаны для ясности. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Основные длины связи: Zn(1)–O(1) 1.941(2), Zn(1)–O(2) 1.935(2), Zn(1)–O(2') 2.197(2), Zn(1)–N(1) 2.068(2), Zn(1)–N(2) 2.363(2), O(1)–C(1) 1.330(2), O(2)–C(15) 1.345(2), N(1)–C(2) 1.423(2), N(1)–C(8) 1.279(2), N(2)–C(16) 1.418(2), N(2)–C(22) 1.285(3), C(1)–C(2) 1.419(3), C(1)–C(6) 1.397(3), C(2)–C(3) 1.395(3), C(3)–C(4) 1.379(3), C(4)–C(5) 1.393(3), C(5)–C(6) 1.388(3), C(15)–C(16) 1.402(3), C(15)–C(20) 1.387(3), C(16)–C(17) 1.393(3), C(17)–C(18) 1.373(3), C(18)–C(19) 1.391(3), C(19)–C(20) 1.388(3) Å.

равно 2.197(2) Å и превышает сумму ковалентных радиусов соответствующих элементов [27]. Расстояния Zn–N в терминальном и мостиковом лигандах неэквиваленты. Так, длина связи Zn(1)–N(1) (2.068(2) Å) даже несколько меньше, чем в I (2.081(3) Å), в то время как расстояние Zn(1)–N(2) значительно больше суммы ковалентных радиусов соответствующих атомов [27] и составляет 2.363(2) Å. Длины связей O–C и N–C лежат в интервалах значений 1.330(2)–1.345(2) и 1.418(2)–1.1423(2) Å соответственно. Необходимо отметить, что расстояние O(1)–C(1) (1.330(2) Å) в терминальном *o*-иминофенолятном лиганде в $(II \cdot CDCl_3)_2$ несколько короче, чем O(2)–C(15) (1.345(2) Å) в мостиковом *o*-иминофеноляте. Подобные изменения, иногда более значительные, наблюдаются при образовании мостиковых μ-оксосвязей в различных катехолатных, *o*-амидофенолятных и родственных им комплексов металлов [37–42]. Как и в I, распределение длин связей C–C в шестичленных кольцах C(1–6) и C(15–20) *o*-иминофенолятных лигандов (1.373(3)–1.419(3) Å) указывает на ароматическую структуру этих фрагментов.

Расстояния O(1)...C(1S) между кислородом терминального *o*-иминофенолятного лиганда и атомом углерода сольватной молекулы растворителя $CDCl_3$ лежат в интервале значений 2.99(2)–3.15(2) Å и свидетельствуют о реализации межмолекулярных взаимодействий в $(II \cdot CDCl_3)_2$. Таким образом, молекулу димера $(II \cdot CDCl_3)_2$ с дополнительно координированными молекулами хлороформа можно представить, как показано на схеме 3.



$(II \cdot CDCl_3)_2$

Схема 3.

Таким образом, было исследовано взаимодействие солей цинка с 2-бензилиденамино-5-метилфенолом. Установлено, что при проведении

реакции хлорида цинка с данным *о*-иминофенолом в эквимолярном соотношении в присутствии триэтиламина образуется ионное соединение, содержащее анионный *о*-иминофенолят дихлороцинка и катион триэтиламмония. При молярном соотношении соли цинка и *о*-иминофенола 1 : 2 образуется *бис-о*-иминофенолят цинка, который в кристаллическом состоянии имеет димерное строение. Данное димерное строение обеспечивается мостиковым типом связывания атомов кислорода двух из четырех *о*-иминофенолятных лигандов в данном димере.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работы по изучению реакций солей цинка с *о*-иминофенолом выполнены при финансовой поддержке Российского форда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00208а), спектроскопические исследования проведены в рамках государственного задания ИМХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vigato P.A., Tamburini S.* // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248. № 17–20. P. 1717.
2. *Liu X., Hamon J.-R.* // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 389. P. 94.
3. *Miroslaw B.* // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. № 10. P. 3493.
4. *Clarke R.M., Storr T.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. № 25. P. 9380.
5. *Liu X., Manzur C., Novoa N. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 357. P. 144.
6. *Zoubi W.A., Al-Hamdani A.A.S., Kaseem M.* // Appl. Organomet. Chem. 2016. V. 30. № 10. P. 810.
7. *Gupta K.C., Sutar A.K.* // Coord. Chem. Rev. 2008. V. 252. № 12–14. P. 1420.
8. *Hameed A., al-Rashida M., Uroos M. et al.* // Exp. Opin. Ther. Pat. 2017. V. 27. № 1. P. 63.
9. *Hossain M.S., Roy P.K., Zakaria C.M. et al.* // Int. J. Chem. Stud. 2018. V. 6. № 1. P. 19.
10. *Kumar M., Abbas Z., Tuli H.S., Rani A.* // Curr. Pharmacol. Rep. 2020. V. 6. P. 167.
11. *Kaczmarek M.T., Zabiszak M., Nowak M., Jastrzab R.* // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 370. P. 42.
12. *More M.S., Joshi P.G., Mishra Y.K., Khanna P.K.* // Mater. Today Chem. 2019. V. 14. P. 100195.
13. *Malik M.A., Dar O.A., Gull P. et al.* // Med. Chem. Commun. 2018. V. 9. № 3. P. 409.
14. *Berhanu A.L., Gaurav I., Mohiuddin A.K. et al.* // Trends Anal. Chem. 2019. V. 116. P. 74.
15. *Zhang J., Xu L., Wong W.-Y.* // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 355. P. 180.
16. *Oiye É.N., Ribeiro M.F.M., Katayama J.M.T. et al.* // Crit. Rev. Anal. Chem. 2019. V. 49. № 6. P. 488.
17. *Udhayakumari D., Inbaraj V.* // J. Fluoresc. 2020. V. 30. P. 1203.
18. *Гарновский А.Д., Анцышкина А.С., Садиков Г.Г. и др.* // Журн. неорган. хим. 1995. Т. 40. № 1. С. 67 (*Garnovsky A.D., Antsyshkina A.S., Sadikov G.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1995. V. 40. P. 64).
19. *Kim Y.-I., Yun S.-J., Hwang I.-H. et al.* // Acta Crystallogr. E. 2012. V. 68. P. m504.
20. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 437.
21. Bruker. APEX3. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2015.
22. Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlisPro. Version 1.171.38.46. Wroclaw (Poland): Rigaku Corporation, 2015.
23. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D.* // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. № 1. P. 3.
24. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
25. *Fedushkin I.L., Tishkina A.N., Fukin G.K. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. № 3. P. 483.
26. *Fedushkin I.L., Skatova A.A., Ketkov S.Y. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 4302.
27. *Бацанов С.С.* // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. С. 3015 (*Batsanov S.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1991. V. 36. P. 1694).
28. *Briel O., Fehn A., Polborn K., Beck W.* // Polyhedron. 1999. V. 18. № 1–2. P. 225.
29. *Novoa N., Roisnel T., Hamon P.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 41. P. 18019.
30. *Perez S., Lopez C., Caubet A. et al.* // J. Organomet. Chem. 2007. V. 692. P. 2402.
31. *Pérez S., López C., Caubet A. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. V. 2008. P. 1599.
32. *Baryshnikova S.V., Poddel'sky A.I., Cherkasov A.V., Smolyaninov I.V.* // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 495. 118963.
33. *Baryshnikova S.V., Bellan E.V., Poddel'sky A.I. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2016. V. 69. P. 94.
34. *Baryshnikova S.V., Bellan E.V., Poddel'sky A.I. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. V. 2016. № 33. P. 5230.
35. *Poddel'sky A.I., Arsenyev M.V., Astaf'eva T.V. et al.* // J. Organomet. Chem. 2017. V. 835. P. 17.
36. *Poddel'sky A.I., Astaf'eva T.V. et al.* // J. Organomet. Chem. 2018. V. 873. P. 57.
37. *Baryshnikova S.V., Poddel'sky A.I., Bellan E.V. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 10. P. 6774.

38. *Elmali A., Elerman Y., Zeyrek C.T., Svoboda I.* // Z. Naturforsch. B. 2003. V. 58. № 5. P. 433.

39. *Wong J.L., Sanchez R.H., Logan J.G. et al.* // Chem. Sci. 2013. V. 4. № 4. P. 1906.

40. *Klementyeva S.V., Smolentsev A.I., Abramov P.A., Konchenko S.N.* // Inorg. Chem. Commun. 2017. V. 86. P. 154.

41. *Klementyeva S.V., Lukoyanov A.N., Afonin M.Yu. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 3338.

42. *Пискунов А.В., Малеева А.В., Мещерякова И.Н., Фукин Г.К.* // Коорд. химия. 2013. Т. 39. №. 3. С. 147 (*Piskunov A.V., Maleeva A.V., Meshcheryakova I.N., Fukin G.K.* // Russ. J. Coord. Chem. 3023.V. 39. P. 245). https://doi.org/10.1134/S107032841303007X

43. *Мещерякова И.Н., Шавырин А.С., Черкасов А.В., Пискунов А.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 7. С. 1414.