

СОДЕРЖАНИЕ

Том 48, номер 9, 2022

Гетерометаллические комплексы Ln(III)–Cd(II) с анионами монокарбоновых кислот: синтетические подходы, анализ строения и фотолюминесцентных свойств <i>М. А. Шмелев, Н. В. Гоголева, В. К. Иванов, В. В. Ковалев, Г. А. Разгонаева, М. А. Кискин, А. А. Сидоров, И. Л. Еременко</i>	515
Синтез и кристаллическое строение новых трехъядерных фторокарбоксилатных комплексов кобальта(II) и никеля(II) <i>Д. С. Терещенко, Т. Ю. Глазунова, М. Е. Бузверов, Э. Х. Лермонтова, В. Е. Гончаренко</i>	534
Комплексы цимантренов цинка, никеля(II) и кобальта(II) с пиразолом и 3,5-диметилпиразолом: синтез и особенности строения <i>М. А. Уварова, С. Е. Нефедов</i>	543
Перенос спинового порядка с молекулы параводорода на противоион в комплексе иридия в условиях SABRE <i>В. В. Гараева, К. А. Спиридонов, И. А. Никовский, А. С. Перегудов, А. С. Кирютин, А. В. Юрковская, А. А. Полежаев, В. В. Новиков</i>	551
Метакрилатоуранилаты кобальта и кальция – синтез и строение <i>В. Н. Серезжин, Н. А. Шимин, М. С. Григорьев, Л. Б. Серезжина</i>	558
Синтез и строение комплексов палладия $[\text{Ph}_3\text{PEt}][\text{PdBr}_3(\text{DMSO})]$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{PdBr}_3(\text{DMSO})]$, $[\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_9\text{-cyclo}][\text{PdBr}_3(\text{DMSO})]$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3][\text{PdBr}_3(\text{DMSO})_2]$ <i>В. В. Шарутин, О. К. Шарутина, В. С. Сенчурин</i>	566
Памяти профессора А.Д. Гарновского (1932–2010)	572
Памяти Владимира Викторовича Лукова (1957–2022)	574

УДК 661.848;546.541/49;546.650

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ Ln(III)–Cd(II) С АНИОНАМИ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ: СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ, АНАЛИЗ СТРОЕНИЯ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ

© 2022 г. М. А. Шмелев^{1, *}, Н. В. Гоголева¹, В. К. Иванов¹, В. В. Ковалев¹, Г. А. Разгоняева¹, М. А. Кискин¹, А. А. Сидоров¹, И. Л. Еременко^{1, 2}

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

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

*e-mail: shmelevma@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.11.2021 г.

После доработки 03.03.2022 г.

Принята к публикации 21.03.2022 г.

Обобщены результаты исследования гетерометаллических комплексов Ln(III)–Cd(II) с анионами ароматических и алифатических монокарбонных кислот. Продемонстрирован ряд существенных особенностей, которые наблюдаются в комплексах Ln(III)–Cd(II), но не характерны для соединений Ln(III)–M(II) с ионами 3d-металлов (M = Co, Ni, Cu, Zn). Показана склонность комплексов кадмия(II) формировать координационные полимеры при составах, типичных для молекулярных комплексов 3d-металлов. Выявлено влияние заместителя в бензойной кислоте на структуру и фотолюминесцентные свойства гетерометаллических комплексов Ln(III)–Cd(II).

Ключевые слова: кадмий, лантаниды, гетерометаллические комплексы, фотолюминесценция, кристаллическое строение

DOI: 10.31857/S0132344X22090067

Известно, что соединения лантанидов обладают уникальными физико-химическими свойствами — магнитными, оптическими, каталитическими [1–8]. Люминесценция соединений Ln покрывает весь спектральный диапазон: ультрафиолетовую (УФ) (Gd), видимую (Sm, Eu, Tb, Dy) или инфракрасную (ИК) (Pr, Nd, Ho, Er, Tm, Yb) области длин волн, а узкие линии переходов в спектрах люминесценции, соответствующие $f \rightarrow f$ -переходам, позволяют получать “чистые цвета”. При получении фотолюминесцентных материалов на основе соединений РЗЭ необходимым условием является достижение высоких значений эффективности люминесценции, что обеспечивается, в том числе большим коэффициентом экстинкции возбуждающего излучения. Одним из способов повышения эффективности люминесценции является использование “эффекта антенны”, при этом за счет введения в координационное окружение иона РЗЭ молекул ароматических органических лигандов, например монокарбонных кислот, могут значительно возрастать значения квантовых выходов люминесценции и коэффициент экстинкции [9]. Эффективность внутримолекулярного переноса энергии на ион РЗЭ зависит как от расстояния между молекулой лиганда и ионом Ln [10], так и от разности энергий между триплет-

ным уровнем органического лиганда и резонансного уровня иона металла. Так как положение триплетного уровня зависит от природы органического лиганда, то их варьирование при синтезе позволяет влиять на люминесцентные свойства образующихся комплексов.

Однако не всегда введение карбоксилатных анионов в координационное окружение РЗЭ приводит к эффективному энергетическому переносу на лантанидный металлоцентр. Согласно правилу Латва [11], для эффективной передачи энергии разность между триплетным уровнем ‘антенны’ и резонансным уровнем иона Ln³⁺ должна лежать в интервале 2500–3500 см⁻¹ для Eu³⁺ и 2500–4000 см⁻¹ для Tb³⁺. Несоблюдение этого условия ведет к потерям энергии за счет безызлучательных внутрисистемных переходов. Например, бензоат-анион (T₁ = 23200 см⁻¹) способен к сенсбилизации как иона Tb³⁺, так и иона Eu³⁺, а анион 2-нафтойной кислоты (T₁ = 22000 см⁻¹) — только иона Eu³⁺, тогда как в случае иона Tb³⁺ на спектре эмиссии присутствует исключительно полоса люминесценции лиганда [10].

Еще один способ варьирования энергии триплетного уровня “антенны” является введение

d^{10} -блока в состав карбоксилатного комплекса. В структуру d^{10} -блока входит переходный металл с полностью заполненной d -оболочкой (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+), имеющий лигандное окружение, которое обеспечивает поглощение возбуждающего излучения. Эффективность данного подхода была продемонстрирована в [12, 13]. Авторами [12] была получена серия гомо- и гетерометаллических комплексов с анионами бензойной кислоты (Bnz^-) и 1,10-фенантролином (**Phen**) и показано, что интенсивность люминесценции убывает в ряду $[\text{Tb}_2\text{Zn}_2(\text{Phen})_2(\text{Bnz})_{10}] > [\text{Tb}(\text{Phen})_2(\text{Bnz})_3] > [\text{Tb}(\text{Bnz})_3]$. Аналогичный эффект наблюдался и в случае комплексов с анионами 2-фуранкарбоновой (Fur^-) кислоты $[\text{Tb}_2\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Fur})_8]_n$ и $[\text{Tb}(\text{Fur})_3]$ [13].

В литературе имеется информация о большом количестве гетерометаллических комплексов, в которых сочетаются ионы РЗЭ и Zn^{2+} . По данным КБСД (5.42, Nov. 2020 + 3 upd), всего описано 1269 структур с различными O-, N-донорными лигандами (основания Шиффа [14–16], моно- и поликарбоновые кислоты [17–19] и другие полидентатные органические лиганды [20, 21]) и из них 137 соединений молекулярного, анионного и полимерного строения, где структурообразующую роль выполняют анионы монокарбоновых кислот, для которых характерны би- [22–24], трех- [25, 26], тетраядерные комплексы [27, 28] и комплексы большей ядерности [29, 30]. Химия соединений Ln(III)–Cd(II) изучена гораздо хуже. Всего описано 264 комплекса, из которых только 57 соединений с анионами монокарбоновых кислот. В то же время высокое координационное число иона Cd^{2+} и большой ковалентный радиус позволяет получать соединения, обладающие специфическими особенностями строения и физико-химическими свойствами. Гетерометаллические соединения $\{\text{Ln}-d^{10}\}$ проявляют свойства мономолекулярных и моноионных магнитов [31, 32], фотокаталитическую активность [33], демонстрируют люминесценцию, чувствительную к поляризации и концентрации катионов металлов [34], антибиотиков [35, 36] и других органических соединений [37, 38]. Кроме того, при переходе от цинка(II) к кадмию(II) в составе d^{10} -блока, как правило, меняется энергия его триплетного уровня, в результате появляется дополнительная возможность подбора оптимального соответствия с энергией резонансного уровня иона РЗЭ с целью повышения эффективности фотолюминесценции [31].

Значительный вклад в фотофизические свойства вносит лигандное окружение металлов и упаковка молекул в кристалле. Исследование роли этих параметров позволяет выявить корреляции структура–свойство, которые используются при

планировании синтезов веществ с требуемыми фотолюминесцентными характеристиками.

В обзоре обобщены и проанализированы данные по синтезу, строению и люминесцентным свойствам комплексов Ln(III)–Cd(II) с анионами монокарбоновых кислот и N-донорными лигандами (схема 1). Структурные формулы лигандов представлены на схеме 1.

Синтез гетерометаллических комплексов Ln(III)–Cd(II) (далее Ln–Cd). Существует три разных подхода к синтезу полиядерных карбоксилатных комплексов Ln–Cd с анионами монокарбоновых кислот. В статьях Yu-Xian Chi [39–41] гетерометаллические комплексы удалось получить гидротермальным методом синтеза, при котором водный раствор солей d -металла и РЗЭ с большим избытком органических лигандов помещают в автоклав и выдерживают там при температуре 90–120°C несколько суток, после чего медленно охлаждают до комнатной температуры, что позволяет получать кристаллы гетерометаллических комплексов, пригодные для ПСА. Недостатком метода является его излишняя трудоемкость и плохая воспроизводимость результатов.

В наших работах описан синтез без использования автоклавов и другого специального оборудования. Наиболее общая методика заключается в предварительном синтезе исходных карбоксилатов d - и f -элементов, например из соответствующих гидроксидов металлов и кислот. Реакция проводится в органических растворителях с добавлением N-донорного лиганда, после чего выпариванием раствора получают кристаллы гетерометаллического комплекса [42–45].

Третья известная из литературы методика предполагает синтез карбоксилатов металлов и их использование в реакции без предварительного выделения в твердом виде. Их получают обменной реакцией между нитратами металлов и карбоксилатом калия в этаноле, при этом KNO_3 выпадает в осадок и в растворе остается только нужная соль. В полученную реакционную смесь добавляют N-донорный лиганд и оставляют упариваться до получения кристаллов требуемых соединений [31, 32, 46, 47]. Недостаток этой методики заключается в том, что не всегда происходит полное осаждение нитрат-анионов из реакционной смеси, что приводит к получению гетероанионных нитрато-карбоксилатных соединений $\{\text{Ln}_2(\text{NO}_3)\text{CdL}_4(\text{RCOO})_6\}$ или $\{\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_2\text{Cd}_2\text{L}_4(\text{RCOO})_8\}$, что негативно сказывается на люминесцентных свойствах.

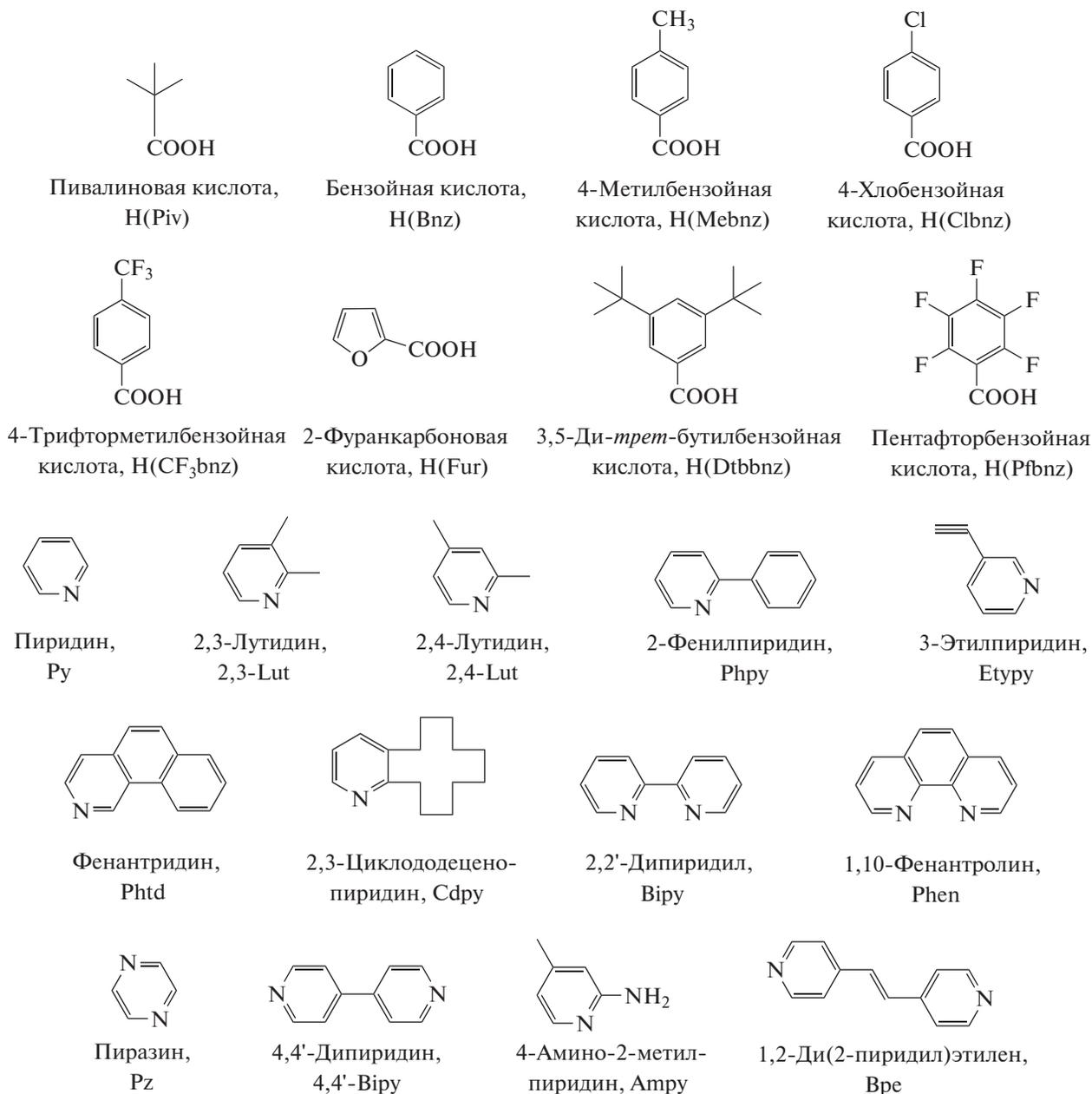


Схема 1.

СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Ln(III)–Cd(II)

Комплексы Ln(III)–Cd(II) с анионами алифатических монокарбоновых кислот. Комплексы этого типа описаны на данный момент только для пивалиновой кислоты $[LnCd_2(H_2O)_2(Piv)_7]_n \cdot nMeCN$ ($Ln^{3+} = Sm$ (I(Sm)), Eu (I(Eu)), Tb (I(Tb)), Dy (I(Dy)), Ho (I(Ho)), Er (I(Er)) Yb (I(Yb)); Piv = анион пивалиновой кислоты) [32] и $[Eu_2Cd(H_2O)(DMF)(CH_3COO)(Piv)_7]_n$ (II(Eu), DMF = диметилформамид) [48]. В структурах I трехъядерные мономерные фрагменты $\{LnCd_2\}$ связаны в зигзаго-

образную 1D полимерную цепь мостиковыми и хелатно-мостиковыми анионами Piv^- (рис. 1). В комплексах I геометрия полиэдра LnO_8 изменяется от двухшапочной тригональной призмы для $Ln = Sm$ и Eu до треугольного додекаэдра для $Ln = Tb$, Dy, Er и Yb, тогда как координационное окружение иона кадмия и структура металлоостова $\{LnCd_2\}$ сохраняется.

Соединение II(Eu) (рис. 2), в отличие от комплексов I, построено из мономерных фрагментов $\{Eu_2Cd\}$, связанных между собой за счет мостиковых анионов Piv^- и CH_3COO^- с формированием

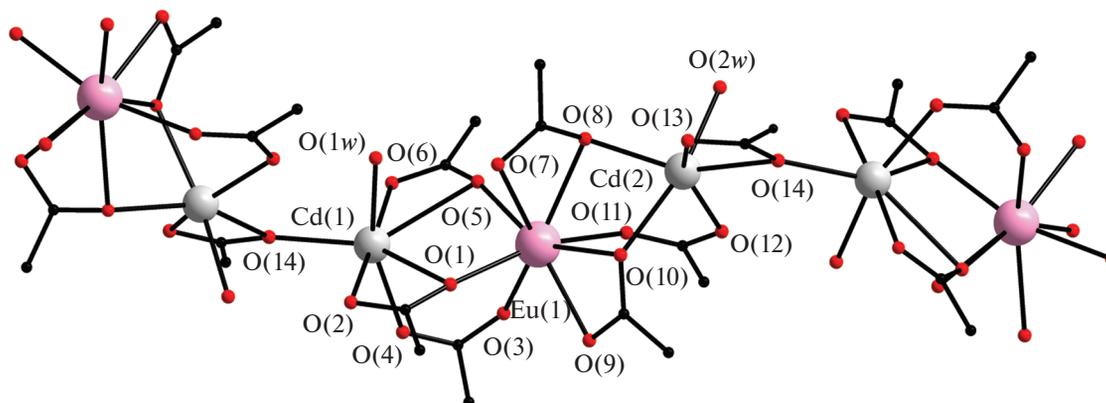


Рис. 1. Фрагмент полимерной цепи комплекса I(Eu). Атомы водорода и *tert*-бутильные заместители не показаны.

зигзагообразной полимерной цепи (угол EuEuCd составляет $114.5(1)^\circ$). В структуре трехъядерного металлоостова центральный ион Cd^{2+} связан с каждым ионом Eu^{3+} одним хелатно-мостиковым и двумя мостиковыми анионами Piv^- или мостиковым и хелатно-мостиковым анионами Piv^- и хелатно-мостиковым анионами CH_3COO^- . Координационное окружение иона Cd^{2+} соответствует искаженному октаэдру (CdO_6). Ион Eu(1) достраивает свое окружение до одношапочной квадратной антипризмы ($\text{Eu}(1)\text{O}_6$) координацией молекулы воды и DMF. Координационное окружение Eu(2) соответствует додекаэдру с треугольными гранями ($\text{Eu}(2)\text{O}_8$). Полимерная цепь II(Eu) дополнительно стабилизирована за счет водородных связей между атомами кислорода карбоксильных групп Piv и атомами водорода координированной молекулы воды ($\text{O}(13)\dots\text{O}(6)$ $2.951(8)$ Å, $\text{O}(6)\text{---}\text{H}(6\text{B})\dots\text{O}(13)$ $2.105(5)$ Å, угол $\text{O}(6)\text{H}(6\text{B})\text{O}(13)$ составляет $163.4(7)^\circ$; $\text{O}(6)\dots\text{O}(18)$ $2.866(8)$ Å, $\text{O}(6)\text{---}\text{H}(6\text{A})\dots\text{O}(18)$ $2.011(5)$ Å, угол $\text{O}(6)\text{H}(6\text{A})\text{O}(18)$ составляет $167.5(4)^\circ$).

Интересно отметить, что в случае гетерометаллических пивалатных комплексов $\text{Ln}(\text{III})\text{---}\text{M}(\text{II})$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) в присутствии монодентатных и хелатирующих N-донорных лигандов ($\text{L} =$ пиридин (**Py**); 2,2'-бипиридин (**Bipy**); Phен; 2-фенилпиридин; 2,3-лутидин; 2,4-лутидин (**2,4-Lut**); хинолин; пиразино[2,3-f][1,10]фенантролин, 1,3,5-триметилгексагидротриазин) наблюдается образование молекулярных комплексов $[\text{LnM}(\text{L})(\text{Piv})_5]$, $[\text{LnM}_2(\text{L})_2(\text{Piv})_7]$, $[\text{Ln}(\text{NO}_3)\text{M}_2(\text{L})_2(\text{Piv})_6]$ или $[\text{Ln}_2\text{M}_2(\text{L})(\text{Piv})_{10}]$ [24, 49–52]. Возможно, причиной образования пивалатного координационного полимера I и II(Eu) является то, что связывание по типу “голова к хвосту” трехъядерных фрагментов $\{\text{LnCd}_2(\text{L})_2(\text{Piv})_7\}$ в координационный полимер оказывается термодинамически выгоднее стабилизации таких фрагментов N-донорными лигандами в виде молекулярных ком-

плексов, как в случае 3*d*-металлов. Вероятно, в данном случае, как и в случае гомометаллических координационных полимеров кадмия с целым рядом анионов монокарбоновых кислот, формированию полимерной структуры способствует большая, чем в случае 3*d*-металлов длина связи Cd–O [53].

Показано, что гетерометаллические полимеры $\text{Ln}\text{---}\text{Cd}_2$ с анионами пивалиновой кислоты можно использовать как предшественники для синтеза металл-органических координационных полимеров. Причем продемонстрировано, что трехъядерный металлоостов $\{\text{LnCd}_2\}$ не подвергается перегруппировке при замене пивалат-аниона дианионом 1,4-нафталиндикарбоновой кислоты [54].

Для соединений I(Eu) и I(Tb) были исследованы люминесцентные свойства. Отсутствие в ближайшем координационном окружении РЗЭ-групп, которые способны эффективно тушить люминесценцию, приводит к более высоким значениям собственного квантового выхода люминесценции для I(Eu) в сравнении с $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При этом его величина сопоставима со значениями для комплексов Eu(III) с ароматическими монокарбоновыми кислотами. Время жизни возбужденного состояния для I(Eu) и I(Tb) близко к значениям для гетерометаллических карбоксилатных соединений $\text{Ln}\text{---}\text{Zn}$ и $\text{Ln}\text{---}\text{Cd}$, например пентафторбензоатных комплексов состава $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(\text{Pfbnz})_{10}]_n \cdot 3n\text{MeCN}$ и $[\text{Eu}_2\text{Zn}_2(\text{Phen})_2(\text{Pfbnz})_{10}] \cdot 2\text{MeCN}$ [32].

На данный момент пока не удалось выделить комплексы $\text{Ln}\text{---}\text{Cd}$, сочетающие анионы алифатических монокарбоновых кислот и N-донорные лиганды. При добавлении стехиометрического количества 2,4-Lut к комплексу I(Eu) удалось выделить только исходное соединение I(Eu). Использование хелатирующих N-донорных лигандов Phен, Bipy приводило к разрушению гетерометаллического металлоостова и образованию

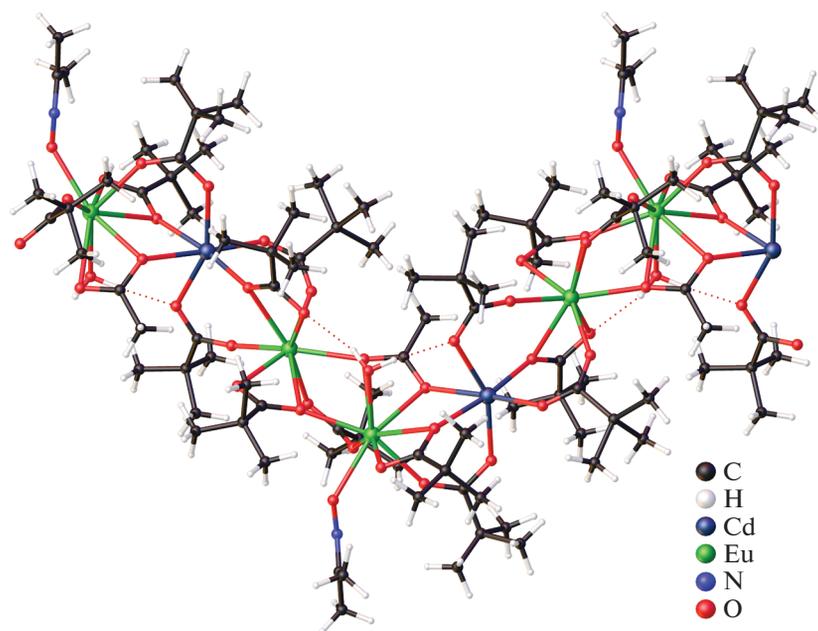


Рис. 2. Фрагмент полимерной цепи II(Eu).

комплексов $[\text{Eu}_2(\text{Bipy})_2(\text{Piv})_6]$, $[\text{Eu}_2(\text{Phen})_2(\text{Piv})_6]$, строение которых было установлено ранее [55].

Комплексы Ln(III)–Cd(II) с анионами ароматических монокарбоновых кислот. Авторами статьи [39] за счет варьирования ионов РЗЭ в близких условиях синтеза удалось выделить гетерометаллические комплексы бензойной кислоты (HBnz) различной ядерности.

При взаимодействии $\text{Na}(\text{Bnz})$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и Phen (при мольном соотношении $\text{Na}(\text{Bnz}) : \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 : \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 : \text{Phen} = 4 : 1 : 1 : 1$) в среде H_2O и EtOH формируется биядерный комплекс $[\text{ErCd}(\text{H}_2\text{O})(\text{Phen})(\text{Bnz})_5]$ (III(Er), рис. 3). При замене $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ на $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$, в аналогичных условиях синтеза III(Er) условиях, формируется пентаядерная centrosymmetric линейная структура $[\text{Ho}_2\text{Cd}_3(\text{Phen})_2(\text{Bnz})_{12}]$ (IV(Ho)) (рис. 4). Тогда как в случае соединений Er–Zn и Ho–Zn, в идентичных условиях синтеза III(Er) и IV(Ho) формируются тетраядерные соединения состава $[\text{Ln}_2\text{Zn}_2(\text{Phen})_2(\text{Bnz})_{10}]$ [39]. Присутствие $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ в качестве исходного приводит к образованию трехядерного соединения $[\text{EuCd}_2(\text{Phen})_2(\text{Bnz})_7]$ (V(Eu), рис. 5a). Замена же Phen на Bipy и использование в синтезе обменной реакции между $\text{K}(\text{Bnz})$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ приводит к кристаллизации тетраядерного комплекса $[\text{Eu}_2(\text{NO}_3)_2\text{Cd}_2(\text{Bipy})_2(\text{EtOH})_2(\text{Bnz})_{10}]$ (VI(Eu), рис. 5b), где ионы РЗЭ достраивают свое окружение за счет координации нитрат-аниона [43].

Формирование различных комплексов при варьировании лантанида является неожиданным

результатом, как правило, ионы Eu^{3+} , Ho^{3+} и Er^{3+} образуют изоструктурные соединения [32, 56–68]. Вероятно, в данном случае комплексы энергетически очень близки, поэтому какое-то варьирование условий синтеза и кристаллизации приводит к получению соединений различного состава.

В структуре III(Er) ионы металлов связаны между собой тремя мостиковыми анионами кислоты, а ион Cd^{2+} дополнительно координирует два атома N молекулы Phen (КЧ 5). Эрбий(III) достраивает свое окружение за счет координации четырех атомов O двух хелатно связанных анионов кислоты и одного атома O молекулы воды (КЧ 8).

В упаковке комплекса III(Er) наблюдается объединение двух биядерных фрагментов за счет образования межмолекулярных водородных связей между координированной молекулой воды и атомом O хелатно связанного аниона кислоты ($\text{O}(11) - \text{H} \cdots \text{O}(1)$, $\text{O}(11) - \text{H} \cdots \text{O}(3)$) (рис. 3). Ароматические фрагменты Phen двух соседних молекул комплекса задействованы в межмолекулярных $\pi - \pi$ -взаимодействиях.

В структуре $[\text{Ho}_2\text{Cd}_3(\text{Phen})_2(\text{Bnz})_{12}]$ (IV(Ho)) центральный ион Cd^{2+} (КЧ 6) связан с каждым ионом Ho^{3+} (КЧ 8) одним мостиковым и двумя хелатно-мостиковыми анионами Bnz^- , тогда как концевые ионы Cd^{2+} связаны с РЗЭ двумя мостиковыми и одним хелатно-мостиковыми анионами кислоты. Каждый концевой ион Cd^{2+} (КЧ 6) дополнительно координирует хелатно связанную молекулу Phen. Ароматические фрагменты Phen

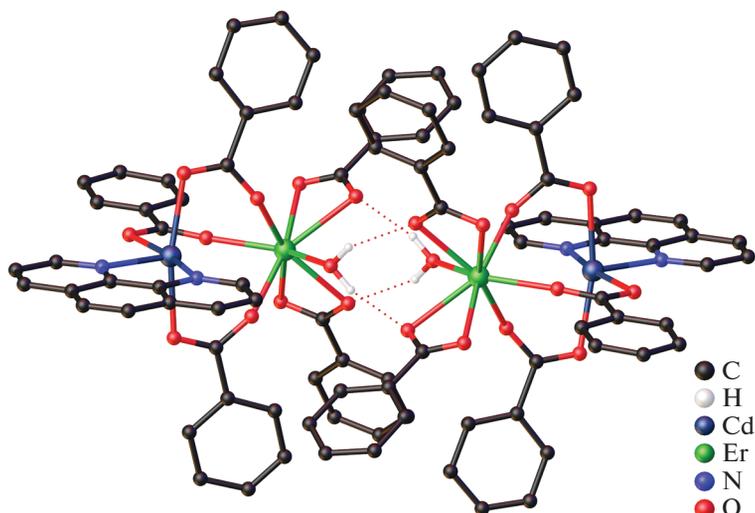


Рис. 3. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса III(Er). Показаны только атомы водорода, задействованные в водородном связывании.

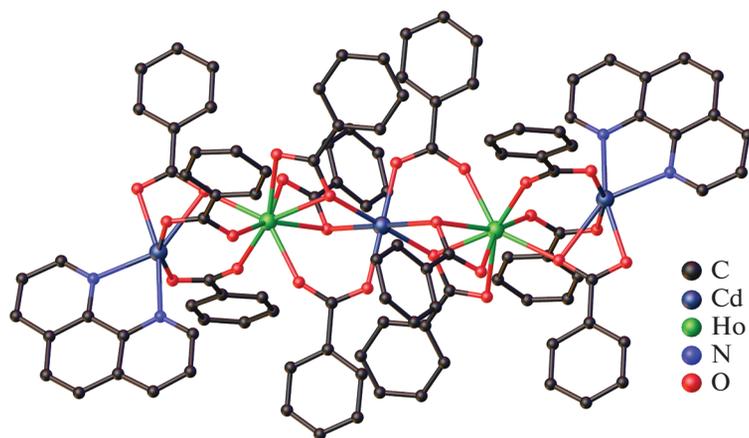


Рис. 4. Строение комплекса IV(Ho). Атомы водорода не показаны.

двух соседних молекул комплекса участвуют в межмолекулярных π – π -взаимодействиях.

В структуре трехъядерного комплекса $[\text{EuCd}_2(\text{Phen})_2(\text{Bnz})_7]$ (V(Eu)) концевые ионы Cd^{2+} связаны с центральным ионом Eu^{3+} одним хелатно-мостиковым и двумя мостиковыми анионами кислоты. Каждый ион Cd^{2+} координирует дополнительно два атома азота молекулы Phen (КЧ 6). Тогда как центральный ион Eu^{3+} достраивает свое окружение за счет координации хелатно связанного бензоат-аниона (КЧ 8). Ароматические фрагменты Phen двух соседних молекул комплекса участвуют в межмолекулярных π – π -взаимодействиях.

В тетраядерном комплексе $[\text{Eu}_2(\text{NO}_3)_2\text{Cd}_2(\text{Vipy})_2(\text{EtOH})_2(\text{Bnz})_{10}]$ (VI(Eu)) ионы металлов связаны между собой мостиковыми и хелатно-мостико-

выми анионами Bnz^- . Каждый ион Cd^{2+} достраивает свое октаэдрическое окружение (CdO_4N_2) двумя атомами азота хелатно связанной молекулы Vipy. Ион Eu^{3+} достраивает свое окружение (EuO_8) до искаженной двухшапочной тригональной призмы за счет координации атомов кислорода молекулы этанола и хелатно связанного аниона NO_3^- из исходной неорганической соли.

На примере бензоатных комплексов показано [39], что d^{10} -блок способствует снижению энергии триплетного уровня, приводит к сокращению разности энергии с резонансными уровнями ионов Ln^{3+} и может способствовать более эффективной передаче энергии на ион Ln^{3+} .

На спектрах эмиссии соединений III(Er) и IV(Ho) в ближней ИК-области присутствуют по-

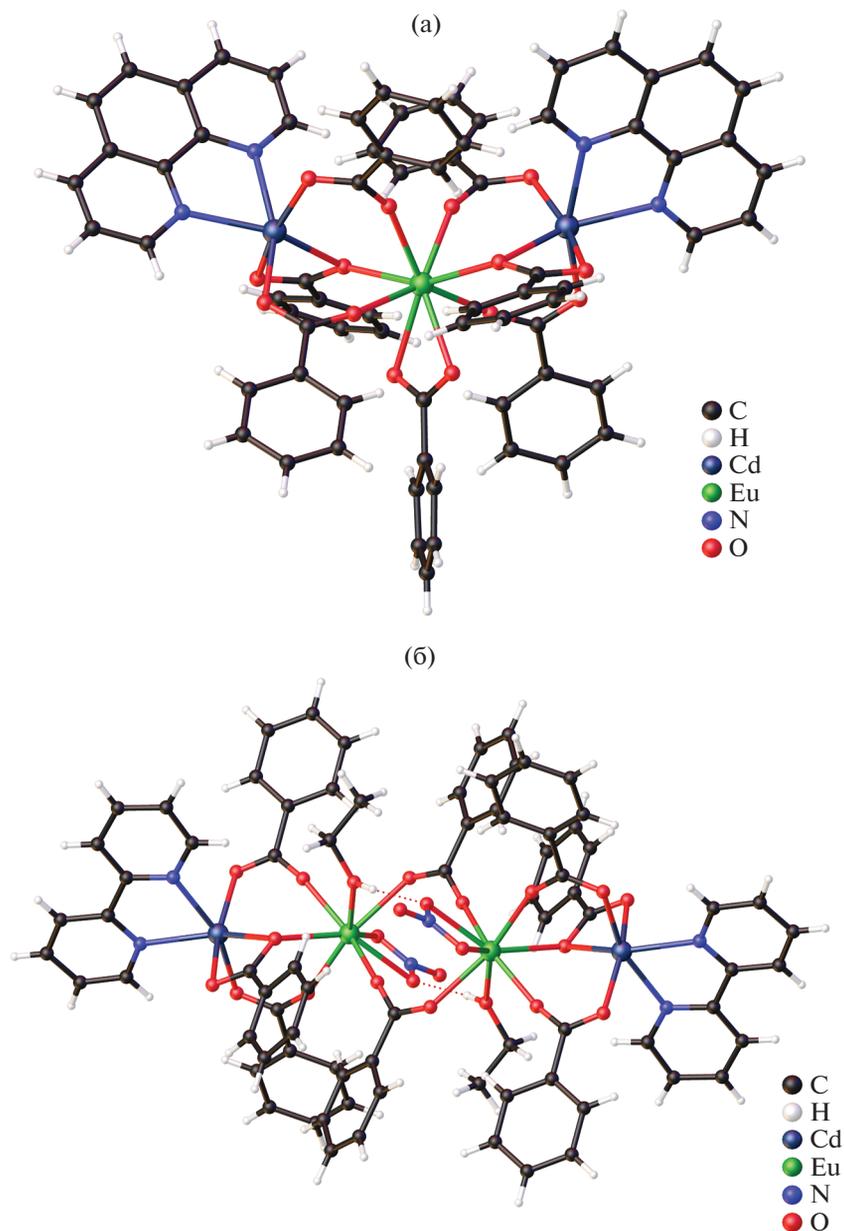


Рис. 5. Структура комплексов V(Eu) (а) и VI(Eu) (б).

лосы, характерные для переходов ионов Ho^{3+} и Er^{3+} . Однако, по сравнению с литературными данными, наблюдается расщепление и сдвиги характеристических полос, что авторы [39] объясняют влиянием ионов Cd^{2+} , входящих в структуру d^{10} -блока, на $4f$ -орбитали РЗЭ, а также эффектом кристаллического поля. В видимой области присутствуют полосы соответствующие люминесценции d^{10} -блока, что свидетельствует о неполной передаче энергии с триплетного уровня на ион Ln^{3+} . Интенсивность люминесценции комплекса III (ErCd) намного ниже по сравнению с цинк-содержащим аналогом состава $[\text{Er}_2\text{Zn}_2(\text{Phen})_2(\text{Bnz})_{10}]$, что авто-

ры статьи связывают с колебательным тушением люминесценции за счет молекулы воды, входящей в координационную сферу иона РЗЭ в структуре III(Er).

На спектре эмиссии комплекса V(Eu) присутствуют полосы, характерные для переходов иона Eu^{3+} , тогда как полосы, отвечающие внутримолекулярным переходам, практически отсутствуют. Данный факт может свидетельствовать об эффективной передаче энергии на ион редкоземельного элемента. Интенсивность перехода ${}^5D_0-{}^7F_0$ выше, чем перехода ${}^5D_0-{}^7F_1$, что указывает на асимметричное окружение иона Eu^{3+} .

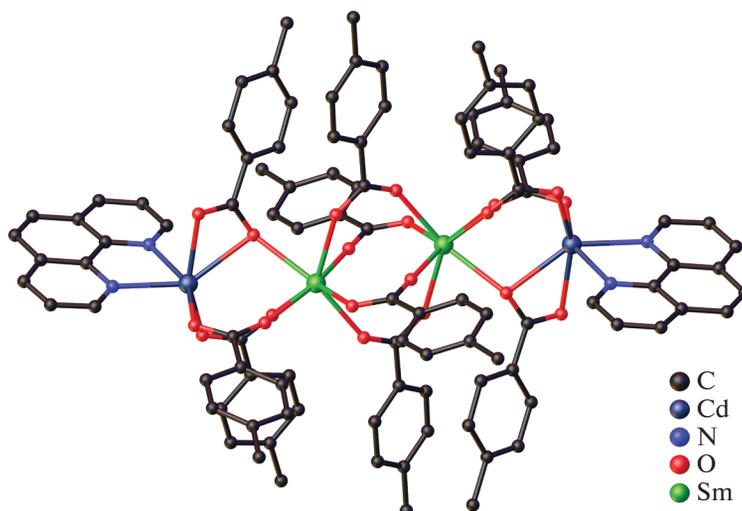


Рис. 6. Молекулярная структура комплекса VII(Sm). Атомы водорода не показаны.

При использовании производных бензойной кислоты с заместителем в *para*-положении была получена серия тетраядерных и биядерных комплексов. В случае 4-метилбензойной (**H(Mebnz)**), 4-трифторметилбензойной (**H(CF₃bnz)**), 4-хлорбензойной (**H(Clbnz)**) кислот формируются тетраядерные соединения Ln₂-Cd₂ (**VII–IX**): [Ln₂Cd₂(Phen)₂(Mebnz)₁₀], Ln³⁺ = Nd (**VII(Nd)**), Pr (**VII(Pr)**), Sm (**VII(Sm)**) [65] (рис. 6), [Ho₂Cd₂(Phen)₂(Clbnz)₁₀] [65], (**VIII(Ho)**) и [Ln₂Cd₂(Bipy)₂(CF₃bnz)₁₀] [43], Ln³⁺ = Eu (**IX(Eu)**), Tb (**IX(Tb)**) близкого строения.

Соединения VII–IX с анионами Mebnz[−], Clbnz[−] и CF₃bnz[−] представляют собой тетраядерные комплексы с линейным металлоостовом {Cd...Ln...Ln...Cd}, в которых терминальные ионы кадмия(II) координируют хелатно связанную молекулу N-донорного лиганда (Phen в случае VII, VIII(Ho) или Bipy в случае IX(Er)). Основное различие в строении комплексов VII, VIII(Ho) и IX(Er) заключается в характере связывания ионов Cd²⁺ и Ln³⁺. Так, в VII, VIII(Ho) центральные ионы РЗЭ связаны между собой четырьмя мостиковыми карбоксильными группами и с терминальными ионами кадмия(II) двумя мостиковыми и одной хелатно-мостиковой карбоксильными группами, тогда как в IX(Er) центральные ионы РЗЭ связаны между собой двумя мостиковыми и двумя хелатно-мостиковыми карбоксильными группами, а с терминальными ионами кадмия(II) — мостиковой и двумя хелатно-мостиковыми карбоксильными группами.

В упаковке комплексов VII, VIII(Ho) молекулы Phen задействованы в межмолекулярных π–π-взаимодействиях между ароматическими фрагментами N-донорных лигандов и анионами кислоты двух

соседних молекул комплекса (расстояния между центрами взаимодействующих частиц и углы между плоскостями 3.57 Å и 0.00°, 3.71 Å и 6.00° соответственно (VII(Nd)); 3.58 Å и 0.00°, 3.71 Å и 6.03° соответственно (VII(Pr)); 3.56 Å и 0.00°, 3.69 Å и 6.66° соответственно (VII(Sm)); 3.56 Å и 0.00°, 3.71 Å и 6.36°, соответственно (VIII(Ho)). Напротив, в случае комплекса IX(Eu) наблюдаются только внутримолекулярные π–π-взаимодействия между двумя парами CF₃bnz-анионов (расстояния между центрами взаимодействующих частиц и углы между плоскостями составляют 3.72 Å и 4.61° соответственно).

Фотофизические свойства комплексов VII–IX были изучены для твердых образцов при комнатной температуре. На спектрах эмиссии соединений VII(Nd), VII(Pr), VIII(Ho) в ближней ИК-области присутствуют полосы, характерные для переходов ионов Nd³⁺, Pr³⁺ и Ho³⁺. В видимой области спектра присутствуют интенсивные полосы, соответствующие люминесценции d¹⁰-блока, что свидетельствует о неполной передаче энергии с триплетного уровня на ион лантанида. При исследовании люминесцентных свойств комплекса VII(Sm) было показано, что на спектре эмиссии присутствует очень интенсивная полоса в области 370–420 нм, отвечающая за внутримолекулярный переход d¹⁰-блока, тогда как интенсивность полос, соответствующих переходам иона Sm³⁺ очень низкая, что свидетельствует о неэффективной передаче энергии с триплетного уровня d¹⁰-блока на ион редкоземельного элемента.

При возбуждении УФ-излучением, образцы IX(Eu), IX(Tb) демонстрируют характерную для ионов Eu³⁺ и Tb³⁺, соответственно, металл-центрированную люминесценцию. Переход ⁵D₀ → ⁷F₀

в спектре люминесценции представлен единственной симметричной полосой, что свидетельствует об одинаковом координационном окружении обоих ионов Eu^{3+} в молекуле. Это также подтверждается одноэкспоненциальным характером затухания люминесценции Eu^{3+} в исследуемом комплексе ($\tau_{\text{набл}} = 1.8$ мс). Отношение интегральных интенсивностей переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ для комплекса IX(Eu) равно 5.54, что согласуется с отсутствием центра инверсии координационного окружения Eu^{3+} .

Внутренний квантовый выход люминесценции в видимой области спектра комплекса IX(Eu) равен 81%, что свидетельствует об эффективности процесса люминесценции иона Eu^{3+} в данной матрице и отсутствии тушителей люминесценции в ближайшем окружении иона, например высокочастотных осцилляторов O–H и C–H [69], тогда как значения абсолютного квантового выхода люминесценции имеют низкие значения (13 и 7% для IX(Eu) и IX(Tb) соответственно). По-видимому, низкий абсолютный квантовый выход люминесценции связан с неэффективным переносом энергии от d^{10} -блока к центральному иону. На низкую эффективность транспортировки энергии также указывают широкие полосы в диапазоне длин волн 310–440 нм в спектрах люминесценции комплексов IX(Eu) и IX(Tb), относящиеся к

излучательным переходам d^{10} -блока в основное состояние.

Комплексы Ln(III)–Cd(II) с анионами 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислоты. В случае комплексов с 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислотой (H(Dtbbnz)) наблюдается существенное ограничение конформационной подвижности металлоостова вследствие стерических затруднений двух объемных *трет*-бутильных заместителей в Dtbbnz[–], что делает возможным получение достаточно жесткого металлокаркаса. Это позволяет заместить различные нейтральные лиганды в составе комплекса без заметных изменений геометрических параметров карбоксилатного металлофрагмента. Реакции $[\text{Cd}_3(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{Dtbbnz})_6] \cdot \text{EtOH}$ с $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или полученным *in situ* $\{\text{Ln}(\text{Dtbbnz})_3\}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}, \text{Tb}$) [69] привели к образованию гетерометаллических комплексов на основе фрагментов $\{\text{Ln}(\text{NO}_3)\text{Cd}_2(\text{Dtbbnz})_6\}$ или $\{\text{LnCd}_2(\text{Dtbbnz})_7\}$ (X–XXVII). Координация дополнительного нитрат- или карбоксилат-аниона на ионе P3Э зависит от выбора исходного соединения лантанида: при использовании нитрата он входит в состав координационной сферы P3Э, при введении же $\{\text{Ln}(\text{Dtbbnz})_3\}$ в качестве исходного соединения лантанид достраивает свое окружение за счет атомов O хелатно координированного карбоксилат-аниона [42, 44, 45, 70].

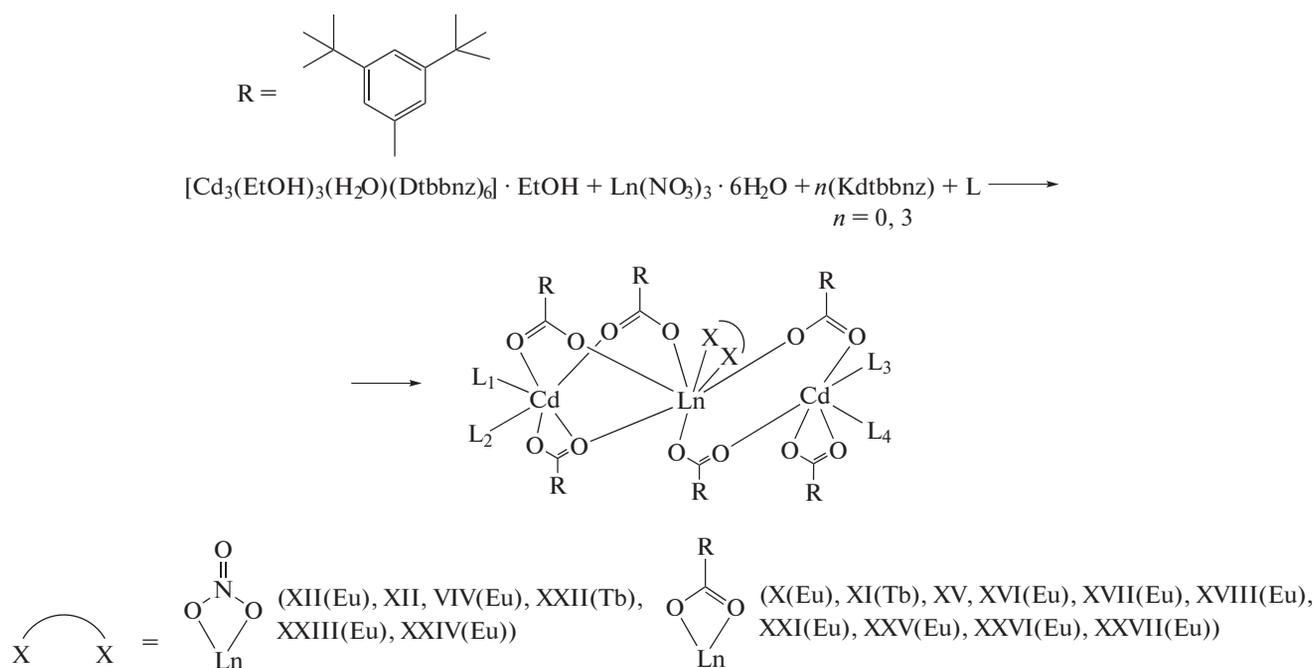


Схема 2.

Центральный ион Ln^{3+} находится в окружении восьми атомов кислорода, из которых два при-

надлежат хелатно координированному нитрат- или карбоксилат-аниону, а шесть – карбоксилат-

ным мостиковым анионам, связывающим его с периферийными ионами Cd^{2+} . Координационное окружение ионов Cd^{2+} и Ln^{3+} соответствует искаженному октаэдру и додекаэдру с треугольными гранями соответственно.

По результатам исследования комплексов с Dtbbnz-анионом обнаружена возможность введения в структуру гетерометаллических соединений $\text{Ln}-\text{Cd}_2$ монодентатных, мостиковых и хелатирующих лигандов, в том числе лигандов со стерически нагруженными заместителями как с частичным, так и с полным замещением координированных молекул растворителя при сохранении геометрии трехъядерного металлоостова и координационных полиэдров металлов (табл. 1).

При введении в реакционную смесь **X(Eu)**, **XI(Tb)**, **XII(Eu)** стехиометрических количеств монодентатных лигандов (Py, 2,4-Lut, фенантридин (Phtd)) в этаноле образуются кристаллы соединений **X(Eu)**, **XI(Tb)**, **XII(Eu)**, не содержащие молекул N-донорного лиганда, что связано с существующей в реакционной смеси конкуренцией между молекулами лиганда и координирующего растворителя.

Аналогичные трехъядерные соединения $\{\text{Ln}(\text{NO}_3)_2\text{Zn}_2(\text{MeCN})_2(\text{Piv})_6\}$ и $\{\text{Ln}(\text{NO}_3)_2\text{Co}_2(\text{MeCN})_2(\text{Piv})_6\}$ (Piv = анион пивалиновой кислоты) формируются при взаимодействии пивалата переходного металла с $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в ацетонитриле, однако, каждый атом переходного металла связывает только одну молекулу растворителя, тогда как в структуре соединений **X(Eu)**, **XI(Tb)**, **XII(Eu)** каждый атом кадмия(II) достраивает свое окружение координацией двух молекул растворителя [24, 52].

Использование 3–5-кратного избытка 2,4-Lut, 2,3-циклодоценопиридин (**Cdpy**), Phtd приводит к получению комплексов $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2\text{Cd}_2(2,4\text{-Lut})_2(\text{EtOH})_2(\text{Dtbbnz})_6]$ (**XIV(Eu)**), $[\text{EuCd}_2(\text{Cdpy})(\text{EtOH})_3(\text{Dtbbnz})_7]$ (**XVII(Eu)**), $3[\text{EuCd}_2(\text{Phtd})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Dtbbnz})_7] \cdot 4\text{Phtd}$ (**XVI(Eu)**), в структуре которых к каждому иону Cd^{2+} координирована только одна молекула N-донорного лиганда и Cd^{2+} достраивает свое окружение связыванием молекулы растворителя. Тогда как использование 10-кратного избытка 2,4-лутидина или пиридина позволило полностью заместить координированные молекулы растворителя на молекулы N-донорных лигандов с формированием соединений **XIII(Eu)**, (**XV(Eu)**) и (**XV(Tb)**).

На примере $[\text{LnCd}_2(2,4\text{-Lut})_4(\text{Dtbbnz})_7]$ (**XV(Eu)**), (**XV(Tb)**) в гетерометаллическом карбоксилатном комплексе впервые зафиксирована координация двух молекул α -замещенного пиридина к одному иону металла (рис. 7). Комплексы, аналогичные по строению **XV**, для 3d-элементов неизвестны. Для биядерных и линейных трехъядерных карбоксилатных комплексов этих

металлов сообщалось о примерах связывания с одним атомом металла только одной молекулы лутидина или другого α -замещенного пиридина [72–74], что связано с меньшим, по сравнению с атомом кадмия(II), ионным радиусом и большей ролью стерических затруднений, создаваемых α -заместителями в случае координации двух молекул N-донорного лиганда. При этом атомы 3d-элементов находятся в искаженном тетраэдрическом окружении, которое часто дополнено до искаженного тригонально-бипирамидального более длинной связью M–O. Однако в ряде случаев Cd^{2+} проявляет и небольшие координационные числа, образуя аналоги соединений 3d-металлов [39, 75–77].

Большой избыток монодентатных N-донорных лигандов, необходимый для замещения координированных молекул растворителя, свидетельствует об устойчивости и заметно большей инертности комплексов кадмия(II) по сравнению с соединениями 3d-элементов. Получение продуктов с разным соотношением координированных молекул N-донорного лиганда и молекул растворителя, вероятно, позволяет говорить о ступенчатом протекании реакции замещения лигандов.

В случае хелатирующих лигандов (Bipy, Phen) для полного замещения координированных молекул растворителя было достаточно стехиометрического количества реагентов.

При связывании мостиковых лигандов (пиразина (**Pz**), 4,4'-дипиридина (**4,4'-Bipy**), 1,2-ди-(2-пиридил)этилена (**Bpe**), 4-метил-2-аминопиридина (**Ampy**)) происходит образование цепочечных зигзагообразных (**Pz**) (**XXIII(Eu)**) или линейных (4,4'-Bipy, Bpe) (**XXV(Eu)**, **XXVI(Eu)**) координационных полимеров на основе указанных гетерометаллических фрагментов или молекулярных комплексов с монодентатной координацией N-донорных лигандов (**XXIV(Eu)**, **XXVII(Eu)**).

Особенностью синтеза координационных полимеров, рассмотренных в данной работе, является необходимость использования значительно избытка пиразина для его связывания с ионом Cd^{2+} . Использование стехиометрического количества лиганда приводит к выделению молекулярного комплекса $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2\text{Cd}_2(\text{MeCN})_2(\text{THF})_2(\text{Dtbbnz})_6] \cdot 2\text{EtOH}$ (**XII(Eu)**) с координированными к иону Cd^{2+} молекулами растворителя. Использование восьмикратного избытка Pz позволяет заместить половину молекул растворителя в трехъядерном фрагменте $\{\text{LnCd}_2\}$ и приводит к кристаллизации 1D-полимера $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2\text{Cd}_2(\text{Pz})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Dtbbnz})_6]_n$ (**XXIII(Eu)**), где молекулы пиразина связывают трехъядерные фрагменты в зигзагообразные цепи (угол $\text{Eu}(1)\text{Eu}(1)\text{Eu}(1)$ между ионами металлов трех соседних фрагмен-

Таблица 1. Состав комплексов I–XXXIV

L	Комплекс	Литература
H ₂ O	[LnCd ₂ (H ₂ O) ₂ (Piv) ₇] _n · nMeCN (I(Sm), I(Eu), I(Tb), I(Dy), I(Ho), I(Er) I(Yb))	[32]
H ₂ O	[Eu ₂ Cd(H ₂ O)(DMF)(CH ₃ COOO)(Piv) ₇] _n (II(Eu))	[38]
Phen, H ₂ O	[ErCd(H ₂ O)(Phen)(Bnz) ₅] (III(Er))	[39]
Phen	[Ho ₂ Cd ₃ (Phen) ₂ (Bnz) ₁₂] (IV(Ho))	[39]
Phen	[EuCd ₂ (Phen) ₂ (Bnz) ₇] (V(Eu))	[39]
Bipy, EtOH	[Eu ₂ (NO ₃) ₂ Cd ₂ (Bipy) ₂ (EtOH) ₂ (Bnz) ₁₀] (VI(Eu))	[43]
Phen	[Ln ₂ Cd ₂ (Phen) ₂ (Mebnz) ₁₀] (VII(Nd), VII(Pr), VII(Sm))	[65]
Phen	[Ho ₂ Cd ₂ (Phen) ₂ (Clbnz) ₁₀] (VIII(Ho))	[65]
Bipy	[Ln ₂ Cd ₂ (Bipy) ₂ (CF ₃ bnz) ₁₀] (IX(Eu), IX(Tb))	[43]
H ₂ O, EtOH	[EuCd ₂ (H ₂ O) ₂ (EtOH) ₂ (Dtbbnz) ₇] · 3EtOH (X(Eu))	[45]
H ₂ O, EtOH	[TbCd ₂ (H ₂ O)(EtOH) ₃ (Dtbbnz) ₇] · 2EtOH · 2.7H ₂ O (XI(Tb))	[45]
MeCN, THF	[Eu(NO ₃)Cd ₂ (MeCN) ₂ (THF) ₂ (Dtbbnz) ₆] · 2EtOH (XII(Eu))	[44]
Py	[Ln(NO ₃)Cd ₂ (Py) ₄ (Dtbbnz) ₆] · 1.5MeCN (XIII(Eu), XIII(Tb))	[45]
2,4-Lut	[Eu(NO ₃)Cd ₂ (2,4-Lut) ₂ (EtOH) ₂ (Dtbbnz) ₆] (XIV(Eu))	[70]
2,4-Lut	[LnCd ₂ (2,4-Lut) ₄ (Dtbbnz) ₇] (XV(Eu), XV(Tb))	[70]
Phtd	3[EuCd ₂ (Phtd) ₂ (H ₂ O) ₂ (Dtbbnz) ₇] · 4Phtd (XVI(Eu))	[70]
Cdpy	[EuCd ₂ (Cdpy)(EtOH) ₃ (Dtbbnz) ₇] (XVII(Eu))	[70]
Акридин (Acr)	2[EuCd ₂ (EtOH) ₄ (Dtbbnz) ₇] · Acr (XVIII(Eu))	[70]
Bipy	[EuCd ₂ (Bipy) ₂ (H ₂ O)(Dtbbnz) ₇] · MeCN · 2THF · 3H ₂ O (XIX(Eu))	[45]
Bipy	[TbCd ₂ (Bipy) ₂ (H ₂ O)(Dtbbnz) ₇] (XX(Tb))	[45]
Phen	[EuCd ₂ (Phen)(EtOH) ₂ (Dtbbnz) ₇] (XXI(Eu))	[42]
Phen	[Tb(NO ₃)Cd ₂ (Phen) ₂ (Dtbbnz) ₆] · MeCN (XXII(Tb))	[42]
Pz	[Eu(NO ₃)Cd ₂ (Pz)(H ₂ O) ₂ (Dtbbnz) ₆] _n (XXIII(Eu))	[44]
Pz	[Eu(NO ₃)Cd ₂ (Pz) ₂ (EtOH) ₂ (Dtbbnz) ₆] (XXIV(Eu))	[44]
4,4'-Bipy	[EuCd ₂ (4,4'-Bipy)(H ₂ O) ₂ (Dtbbnz) ₇] _n (XXV(Eu))	[44]
Bpe	[EuCd ₂ (Bpe)(H ₂ O) ₂ (Dtbbnz) ₇] _n (XXVI(Eu))	[44]
Ampy	[EuCd ₂ (Ampy) ₂ (EtOH)(H ₂ O)(Dtbbnz) ₇] (XXVII(Eu))	[44]
Py	[Eu ₂ Cd ₂ (Py) ₄ (Pfbnz) ₁₀] (XXVIII(Eu))	[71]
Phpy, MeCN	[Eu ₂ Cd ₂ (Phpy) ₂ (MeCN) ₂ (Pfbnz) ₁₀] · 5MeCN (XXIX(Eu))	[71]
Етуру, H ₂ O	[Eu ₂ Cd(Етуру)(H ₂ O) ₂ (Pfbnz) ₈] _n · 3n(MeCN) · n(Етуру) (XXX(Eu))	[71]
Bipy	[Eu(NO ₃)Cd ₂ (Bipy) ₂ (Pfbnz) ₆] (XXXI(Eu))	[42]
Phen	[Ln ₂ Cd ₂ (Phen) ₂ (Pfbnz) ₁₀] _n · 3nMeCN (XXXII(Eu), XXXII(Gd), XXXII(Tb), XXXII(Dy))	[31]
Phen	[Tb ₂ Cd ₂ (Phen) ₂ (Pfbnz) ₁₀] (XXXIII(Tb))	[31]

тов {EuCd₂} цепи составляет 112.9°). Дальнейшее увеличение количества пиразина до 15-кратного избытка приводит к координации второй молекулы Pz к гетерометаллическому фрагменту {EuCd₂}, но не за счет замещения координированных молекул растворителя, а вследствие разрушения полимерной структуры. В результате формируется молекуляр-

ный комплекс [Eu(NO₃)Cd₂(Pz)₂(EtOH)₂(Dtbbnz)₆] (XXIV(Eu)), в котором молекулы Pz координированы только одним атомом азота.

Были изучены люминесцентные свойства соединений X(Eu), XI(Tb), XII(Eu), XIII, XV(Eu), XV(Tb), XIX(Eu), XX(Tb), XXI(Tb), XXIII(Eu), XXIV(Eu), XXV(Eu), XXVI(Eu) (табл. 2). На спек-

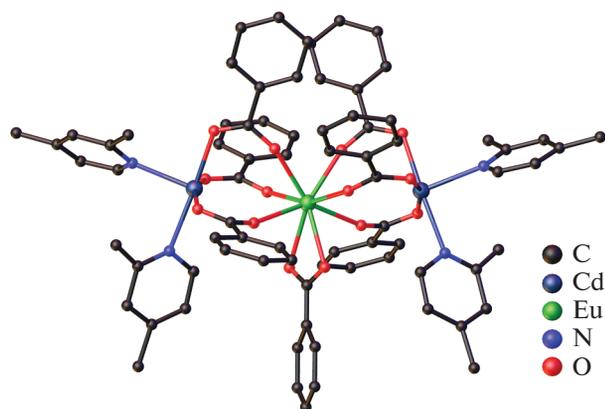


Рис. 7. Строение комплекса XV(Eu). Атомы водорода не показаны.

трах эмиссии комплексов наблюдаются характерные полосы электронных переходов: ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, $J = 0-4$ для иона Eu^{3+} и ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$, $J = 6-3$ в случае Tb^{3+} . Полосы ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$, $J = 2-0$ имеют ожидаемо низкую интенсивность. Спектры возбуждения представляют набор широких полос, обусловленных передачей энергии от d^{10} -блока на РЗЭ, а также узких линий $f-f$ -переходов, интенсивность которых сопоставима с поглощением органических лигандов, что свидетельствует о неэффективной сенсбилизации металлоцентрированной люминесценции окружением лиганда.

В спектрах люминесценции присутствуют широкие полосы в диапазоне 340–450 нм, связанные с излучательными переходами в d^{10} -блоке. Наличие этих полос свидетельствует о присутствии нежелательных каналов потери энергии. Наблюдаемые времена жизни комплексов XIII(Eu), XXIV(Eu) и XXVI(Eu) достаточно велики (>2 мс) и близки к значениям для свободных ионов Eu^{3+} в отсутствие тушителей. Интересно отметить, что удаление молекул воды или этанола из координационной сферы ионов Cd^{2+} способствует увеличению общего квантового выхода с 2.5 до 14%. За-

мена же Виру на Phen или 4,4'-Виру сказывается на величине квантового выхода незначительно.

Комплексы Ln(III)–Cd(II) с анионами пентафторбензойной кислоты. Мы обратили внимание на известные системы органических соединений, в которых сочетаются перфторированные и нефторированные ароматические фрагменты. Для таких систем типично параллельное расположение всех ароматических циклов и их сближение на расстояния примерно до 3.4–3.6 Å. Например, в кристаллических упаковках бензола и гексафторбензола присутствует одинаковый “лестничный” мотив кристаллической упаковки, тогда как их сокристаллизат $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{C}_6\text{F}_6$ имеет слоистую плотную упаковку [78]. Данный эффект подробно изучен для органических фторзамещенных и незамещенных ароматических молекул [78–80]. Галогензамещенные органические лиганды активно используются при синтезе соединений с фотолюминесцентными свойствами, поскольку отсутствие связей С–Н положительно сказывается на люминесцентных свойствах за счет отсутствия эффекта тушения [9]. Кроме того, проявление в кристаллической упаковке множества нековалентных взаимодействий ($\pi \dots \pi$, С–Н...Hal, Hal...Hal, С–Hal... π) приводит к формированию соединений необычного строения и также положительно влияет на фотолюминесцентные свойства [28]. С целью изучения возможности связывания фрагментов комплекса между собой в кристаллической решетке для синтеза полимерных структур мы использовали пентафторбензоатные комплексы Ln–Cd и пиридин или его производные в качестве ароматических N-донорных лигандов.

Взаимодействие пентафторбензоатов кадмия(II) и европия(III) в присутствии пиридина ($\text{Cd} : \text{L} = 1 : 2$) или 2-фенилпиридина (**Phpy**, $\text{Cd} : \text{L} = 1 : 10$) приводит к кристаллизации линейных тетраядерных комплексов близкого строения $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(\text{Py})_4(\text{Pfbnz})_{10}]$ (**XXVIII(Eu)**, рис. 8) и $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(\text{Phpy})_2(\text{MeCN})_2(\text{Pfbnz})_{10}] \cdot 5\text{MeCN}$ (**XXIX(Eu)**) [71]. Попытки синтеза гетерометаллических пентафторбензоатных комплексов Ln–Cd с 2,4-лутидином,

Таблица 2. Значения времен жизни ($\tau_{\text{набл}}$, внутренние ($Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$) и общие (Q_{L}^{Ln}) квантовые выходы комплексов

Комплекс	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	$\tau_{\text{набл}}$, мс	$Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$, %	Q_{L}^{Ln} , %	Комплекс	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	$\tau_{\text{набл}}$, мс	$Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$, %	Q_{L}^{Ln} , %
X(Eu)	450	1.31	56	2.5	XIX(Eu)	440	1.36	60	14
XI(Tb)		1.21			XX(Tb)		1.59		14.5
XII(Eu)	440	1.04	46	1	XXII(Tb)		1.63		13
XIII(Eu)	445			17	XXIII(Eu)	480	0.85	41	7
XIII(Tb)		1.76	26		XXIV(Eu)	320	2.05	66	7
XV(Eu)	360			10	XXV(Eu)	415	1.58	65	11
XV(Tb)				24	XXVI(Eu)	355	2.33	93	1

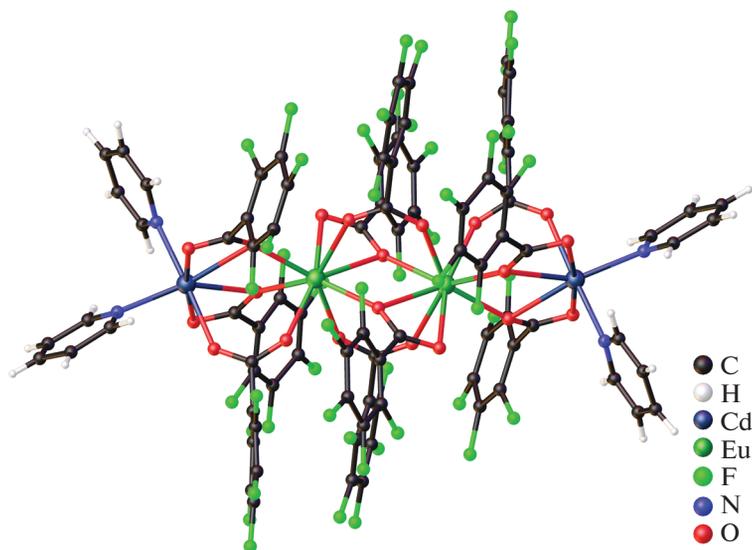


Рис. 8. Структура комплекса XXVIII(Eu).

изохинолином, 7,8-бензохинолином и 2,2'-бихинолином привели к кристаллизации только гомометаллических комплексов [71].

В структурах XXVIII(Eu) и XXIX(Eu) ионы Eu^{3+} связаны между собой двумя мостиковыми и двумя хелатно-мостиковыми Pfbnz-анионами. Периферийные ионы Cd^{2+} связаны с ионами Eu^{3+} одним мостиковым и двумя хелатно-мостиковыми Pfbnz-анионами в XXVIII(Eu) и одним хелатно-мостиковым и двумя мостиковыми Pfbnz-анионами в XXIX(Eu). В XXVIII(Eu) ион Cd^{2+} координирует две молекулы Py, достраивая свое окружение (CdO_5N_2) до пентагонально-бипирамидального, в XXIX(Eu) окружение иона Cd^{2+} (CdO_4N_2) достраивается до октаэдрического координацией атомов N молекулы Phru и MeCN. По-видимому, присутствие объемного фенильного заместителя в молекуле Phru в α -положении препятствует координации второй молекулы Phru и в координационную сферу Cd^{2+} входит более компактная молекула MeCN. Основной вклад в стабилизацию кристаллической упаковки комплексов XXVIII(Eu) и XXIX(Eu) вносят внутри- и межмолекулярные взаимодействия C–H...F, C–F... π и F...F.

В отличие от 3,5-ди-*трет*-бутилбензоатных комплексов Ln–Cd₂ XIII, где для полного замещения координированных молекул растворителя необходимо вводить в реакцию смесь десятикратный избыток пиридина, в случае пентафторбензоатных соединений достаточно стехиометрического количества лиганда, а избыток пиридина (Cd : L = 1 : 10) вызывает деструкцию гетерометаллического металлоостова и формирование моноядерного комплекса $[\text{Cd}(\text{Py})_3(\text{Pfbnz})_2]$. Такое действие избытка пиридина было очень не-

ожиданным. Многочисленные примеры из литературы показывают, что гетерометаллические карбоксилатные комплексы, в которых с атомами 3d-металлов сочетаются атомы лантанидов, лития, магния или щелочноземельных элементов достаточно устойчивы и могут сохранять гетерометаллический металлоостов даже при действии избытка хелатирующих N-донорных лигандов [81, 82].

Использование избытка 3-этинилпиридина (Etypy, Cd : L = 1 : 6) приводит к образованию 1D-полимера $[\text{Eu}_2\text{Cd}(\text{Etypy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Pfbnz})_8]_n \cdot 3n(\text{MeCN}) \cdot n(\text{Etypy})$ [71] (XXX(Eu), рис. 9). Полимерная цепь XXX(Eu) построена из трехъядерных фрагментов $\{\text{Eu}_2\text{Cd}\}$, связанных двумя $\mu_3\kappa^1\kappa^2\kappa^1$ – и двумя мостиковыми Pfbnz-анионами. В структуре трехъядерного металлоостова $\{\text{Eu}_2\text{Cd}\}$ центральный ион Cd^{2+} связан с каждым ионом Eu^{3+} одним мостиковым Pfbnz-анионом и одним мостиковым атомом кислорода карбоксильной группы $\mu_3\kappa^1\kappa^2\kappa^1$ -аниона. В молекуле XXX(Eu) один $\mu_3\kappa^1\kappa^2\kappa^1$ -анион пентафторбензойной кислоты связывает центральный ион кадмия(II) с двумя ионами европия(III), а также периферийные ионы европия(III) между собой. Однако в структуре полимерной цепи XXX(Eu) также можно выделить четырехъядерные фрагменты $\{\text{Ln}_2\text{Cd}_2\}$, наблюдаемые в комплексах XXVIII(Eu) и XXIX(Eu), однако каждый ион кадмия(II) в полимерной цепи входит одновременно в два соседних фрагмента $\{\text{Ln}_2\text{Cd}_2\}$.

В упаковке комплекса XXX(Eu) наблюдаются π – π -взаимодействия между координированными и сольватными молекулами Etypy соседних полимерных цепей, а также между Pfbnz-фрагментами внутри одной полимерной цепи. Атомы водорода ацетиленового фрагмента и пиридиново-

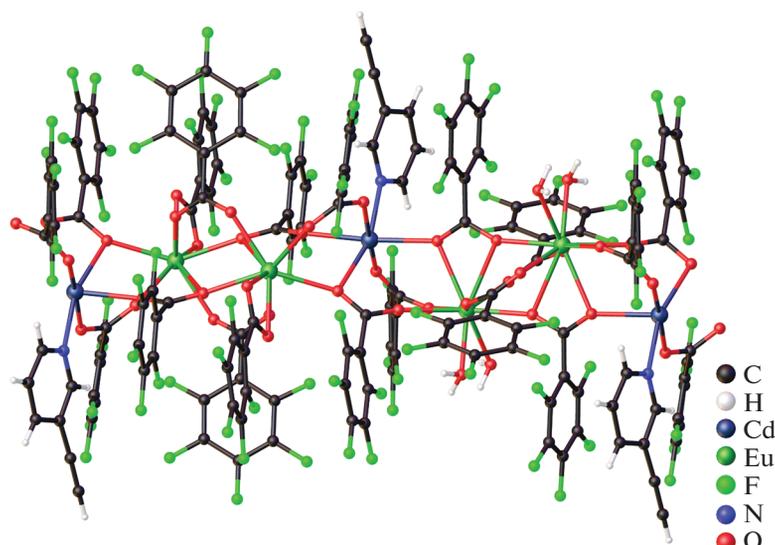


Рис. 9. Строение комплекса XXX(Eu). Сольватные молекулы не показаны.

го кольца координированных и сольватных молекул Етуру участвуют во взаимодействиях С–Н...F с атомами фтора Pfbnz-анионов внутри одной или между соседними полимерными цепями.

В отличие от молекулярных комплексов XXVIII(Eu), XXIV(Eu) для полимера XXX(Eu) наблюдается значительное отклонение геометрии металлоостова от линейного (углы CdEuEu составляют 110.85° и 111.45° для XXX(Eu), 172.80° для XXVIII(Eu) и 168.37° для XXIV(Eu)). По-видимому, наличие внутри- и межмолекулярных π–π-взаимодействий приводит к искажению геометрии металлоостова XXX(Eu), в то время как в кристаллах близких к линейным соединений XXVIII(Eu), XXIV(Eu) π–π-взаимодействия не наблюдаются.

По данным КБСД, аналогичные полимерные комплексы {Ln₂M} (M = атом переходного металла) с анионами монокарбоновых кислот и N-донорными ароматическими лигандами не описаны, но синтезирован ряд полимерных комплексов {Ln₂M} без ароматических N-донорных лигандов, где мостиковую функцию выполняют карбоксилат-анионы состава [Ln₂Zn(H₂O)₂(Fur)₈]_n (Fur = анион 2-фуранкарбоновой кислоты) [13, 83] и [Ln₂Mn(H₂O)₄(CH₃COO)₈] [84, 85].

При взаимодействии Cd(NO₃)₂ · 4H₂O, Eu(NO₃)₃ · 6H₂O, KPfbnz и Bipy был получен трехъядерный комплекс [Eu(NO₃)Cd₂(Bipy)₂(Pfbnz)₆] (XXXI(Eu)) строение которого аналогично [EuCd₂(Bipy)₂(H₂O)(Dtbbnz)₇] · MeCN · 2THF · 3H₂O (XIX(Eu)). Атомы водорода координированных молекул Bipy участвуют в формировании контактов С–Н...F с атомами фтора Pfbnz-анионов соседних молекул комплекса.

При анализе люминесценции комплексов XIX(Eu) и XXXI(Eu) показано, что замена аниона 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислоты в XIX(Eu) на анион пентафторбензойной кислоты в XXXI(Eu) приводит к двукратному росту квантового выхода от 14 до 25% и времени жизни от 1360 до 2150 мкс. Возможно, причиной такого эффекта является более подходящий по энергии триплетный уровень Pfbnz-аниона ($E_T = 22000 \text{ см}^{-1}$) [86], что делает более эффективным перенос энергии от лиганда на люминесцирующие уровни иона металла (¹D₀).

Для увеличения вероятности формирования внутри- и межмолекулярных взаимодействий в кристалле комплексов мы вводили Phen, поскольку отмечается большая тенденция его участия в π–π-взаимодействиях по сравнению с 2,2'-дипиридилем [28].

Реакция между пентафторбензоатами кадмия(II) и лантанидов(III) в присутствии Phen в MeCN при комнатной температуре привела к получению серии 1D-координационных полимеров [Ln₂Cd₂(Phen)₂(Pfbnz)₁₀]_n · 3nMeCN, Ln = Eu (XXXII(Eu)), Gd (XXXII(Gd)), Tb (XXXII(Tb), рис. 10а), Dy (XXXII(Dy)). Было обнаружено, что повышение температуры синтеза и кристаллизации до 75°С приводит к выделению молекулярного комплекса [Tb₂Cd₂(Phen)₂(Pfbnz)₁₀] (XXXIII(Tb), рис. 10б) [31], изоструктурного комплексам Zn(II).

Полимерные цепи XXXII построены из тетраядерных цепочечных фрагментов {Ln₂Cd₂}, в которых, как и в молекулярных комплексах Ln₂–Cd₂, ионы кадмия(II) являются периферийными, а ионы лантанидов(III) – центральными. С каждым ионом металла XXXII один из пентафторбензоатных анионов связан хелатно, при этом один

из атомов кислорода данного аниона обеспечивает мостиковое связывание с ионом лантанида(III) “своего” четырехъядерного фрагмента $\{Ln_2Cd_2\}$, а второй атом кислорода координируется ионом кадмия(II) соседнего фрагмента $\{Ln_2Cd_2\}$. Поскольку фрагменты эквивалентные и centrosимметричные, то они при таком строении оказываются связаны между собой двумя мостиковыми атомами кислорода двух карбоксилатных анионов. Каждый ион кадмия(II) достраивает свое окружение до пентагональной бипирамиды (CdO_5N_2) координацией двух атомов N молекулы Phen и атомов O одного мостикового, одного $\mu_3\kappa^1\kappa^2\kappa^1$ - и одного $\mu_3\kappa^1\kappa^1\kappa^1$ -Pfbnz-анионов. Ионы Ln(III) достраивают свое координационное окружение до девятивершинного полиэдра (LnO_9) координацией двух атомов O хелатирующего Pfbnz-аниона и атомов O одного мостикового, двух $\mu_3\kappa^1\kappa^2\kappa^1$ - и одного $\mu_3\kappa^1\kappa^1\kappa^1$ -Pfbnz-анионов.

Строение молекулярного комплекса XXXIII(Tb) подобно структуре $\{Ln_2M_2\}$ островных соединений XXVIII(Eu), XXIX(Eu), где центральные ионы металлов связаны между собой двумя мостиковыми и двумя хелатно-мостиковыми Pfbnz-анионами. Периферийные ионы кадмия(II) связаны с мостиковыми P3Э и двумя хелатно-мостиковыми Pfbnz-анионами. Координационное окружение ионов кадмия(II) соответствует октаэдру (CdO_4N_2).

На примере соединений XXXII(Tb) и XXXIII(Tb) мы экспериментально зафиксировали и молекулярную и полимерную формы для одного и того же состава. При этом строение тетраядерного гетерометаллического фрагмента $\{Tb_2Cd_2(Phen)_2(Pfbnz)_{10}\}$ полимера XXXII(Tb) и молекулярного комплекса XXXIII(Tb) существенно различается. В XXXIII(Tb) ионы металлов расположены практически на одной линии. В тетраядерном фрагменте полимера $\{Ln_2Cd_2(Phen)_2(Pfbnz)_{10}\}$ наблюдается мотив сплюсненного строения, описанный для полимерного комплекса XXX(Eu). В результате происходит сближение ароматических фрагментов и зигзагообразное расположение ионов металлов (угол $CdLnLn$ в тетраядерных фрагментах по сравнению с молекулярными соединениями XXVIII(Eu), XXIX(Eu) и XXXIII(Tb) изменяется с $\sim 172^\circ$ до 115°).

По-видимому, стабилизация полимерной структуры связана с внутримолекулярными взаимодействиями $\pi \dots \pi$, C–H...F, F...F, F... π , что обуславливает близкое к параллельному расположению всех пентафторфенильных заместителей карбоксилатных анионов и координированных молекул Phen полимерной цепи и обеспечивает разблокирование металлоцентра, необходимое для полимеризации. В структуре же молекулярного комплекса XXXIII(Tb) пентафторбензоатные анионы задействованы только во взаимодействиях C–H...F.

По данным КБСД, все остальные известные гетерометаллические комплексы Ln–M, где M – переходный металл, с анионами монокарбоновых кислот и молекулами 1,10-фенантролина или его замещенными аналогами (описано 55 соединений) являются молекулярными.

Замена кадмия(II) на цинк(II) и вариация температуры синтеза и кристаллизации от 25 до $80^\circ C$ показали, что в этих условиях кристаллизуется только один продукт – молекулярные тетраядерные комплексы $[Ln_2Zn_2(Phen)_2(Pfbnz)_{10}] \cdot 2MeCN$ ($Ln = Eu, Gd, Tb, Dy$). Система с ионами цинка(II) демонстрирует индифферентность к варьированию температуры, что, по-видимому, обуславливается меньшим радиусом ионов цинка(II) по сравнению с ионом кадмием(II), препятствующим координации карбоксилатных групп соседней молекулы комплекса.

Попытка синтеза гетерометаллического соединения Ln_2-Cd_2 в присутствии пентафторбензоата цинка(II) привела к кристаллизации комплекса $[Eu_2Cd_2(Phen)_4(Pfbnz)_{10}] \cdot 4MeCN$ (XXXIV(Eu), рис. 11). В структуре XXXIV(Eu) формируется более ‘рыхлый’ тетраядерный металлоостов, где ионы металлов связаны только мостиковыми Pfbnz-анионами, что приводит к увеличению расстояния $Cd \dots Ln$ по сравнению с тетраядерным молекулярным комплексом XXXIII(Tb), а каждый ион металла координирует хелатно связанную молекулу Phen. Координационное окружение Eu^{3+} соответствует квадратной антипризме (EuO_7N_2), а атом кадмия(II) достраивает свое окружение до тригональной призмы координацией хелатирующего Pfbnz-аниона (CdO_4N_2). По данным КБСД, не удалось найти примеров гетерометаллических комплексов P3Э с переходными металлами и анионами монокарбоновых кислот, где к каждому атому металла была бы координирована молекула N-донорного хелатирующего лиганда.

Фотофизические свойства комплексов XXXII(Eu), XXXII(Tb) и XXXIII(Tb) были изучены для твердых образцов при комнатной температуре. Для европий(III)- и тербий(III)-содержащих комплексов были выявлены большие времена затухания люминесценции, сравнимые с временами для свободных ионов европия(III) и тербия(III), что свидетельствует о незначительном вкладе лигандного окружения в процессы деактивации возбужденных состояний ионов лантанидов.

Значения квантовых выходов люминесценции для $[Eu_2Cd_2(Phen)_2(Pfbnz)_{10}]_n \cdot 3nMeCN$ (XXXII(Eu)), $[Tb_2Cd_2(Phen)_2(Pfbnz)_{10}]_n \cdot 3nMeCN$ (XXXII(Tb)), $[Tb_2Cd_2(Phen)_2(Pfbnz)_{10}]$ (XXXIII(Tb)), составляющие 39, 63, 45% соответственно, оказались достаточно высокими по сравнению со значениями квантовых выходов для изученных нами ранее гетерометаллических комплексов Ln–Cd. Выявлено,

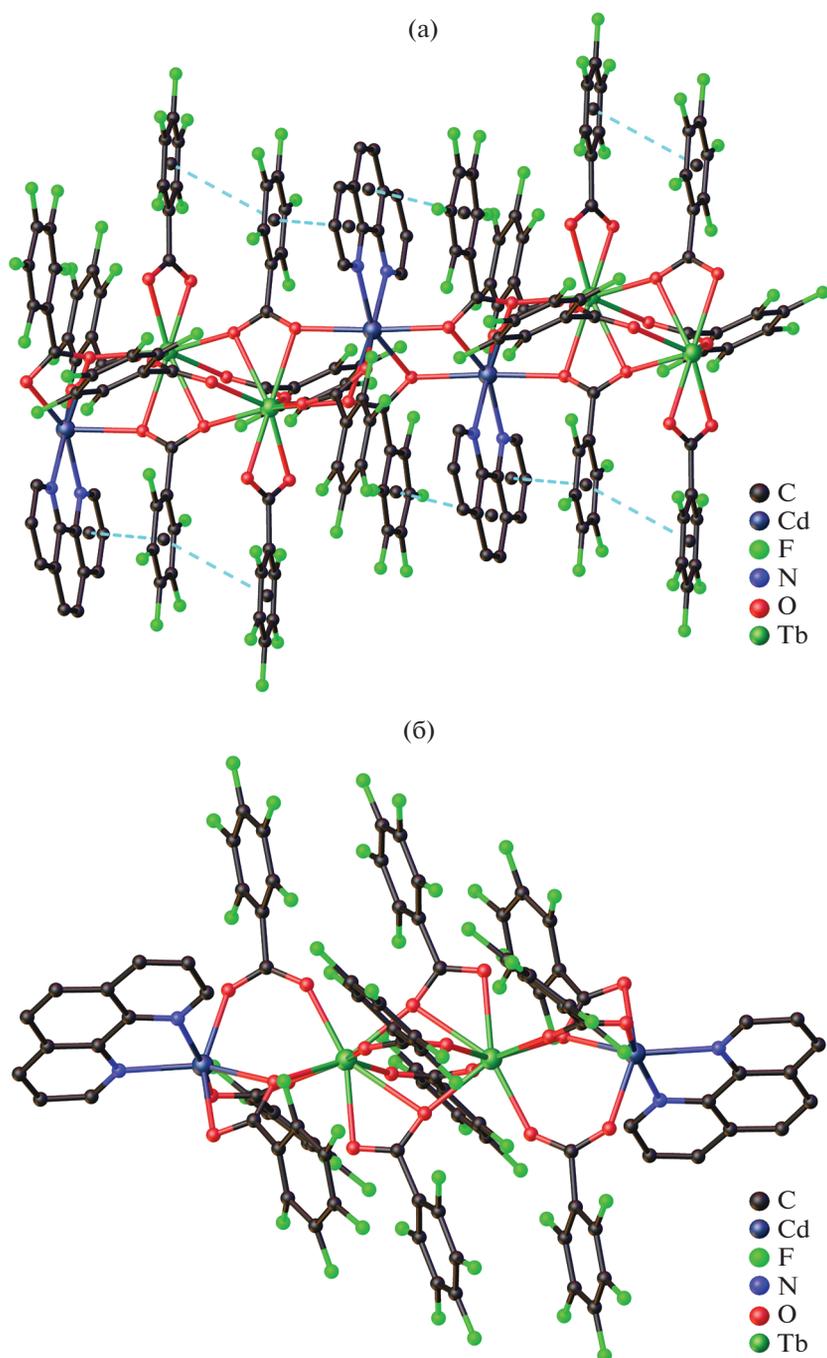


Рис. 10. Строение комплексов XXXII(Tb) (а) и XXXIII(Tb) (б). Атомы водорода и сольватные молекулы не показаны.

что квантовый выход и время жизни люминесценции полимерного Tb³⁺-содержащего комплекса XXXII(Tb) превосходит значения для молекулярного комплекса XXXIII(Tb) аналогичного состава. Также наблюдается увеличение времени жизни возбужденного состояния и эффективности сенсibilизации ($\eta = 58\%$) для [Eu₂Cd₂(Phen)₂(Pfbnz)₁₀]_n · 3*n*MeCN (XXXII(Eu)) по сравнению с ранее синтезированным гомометаллическим ком-

плексом европия(III) [Eu₂(Phen)₂(H₂O)₂(Pfbnz)₆] [87]. Более низкое значение эффективности сенсibilизации может быть связано с тушением люминесценции вибрационными колебаниями молекулы воды, координированной ионом Eu³⁺. Сравнение квантовых выходов для XXXII и полимера [Ln(H₂O)(Pfbnz)₃]_n [88] показало более низкие значения Q в случае гомометаллических комплексов в ~3.6 и ~1.7 раза для европий- и тербий-

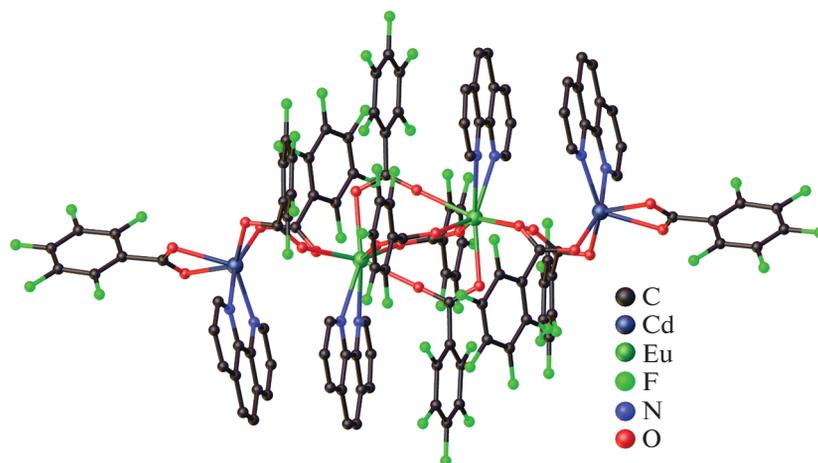


Рис. 11. Строение комплекса XXXIV(Eu). Атомы водорода и сольватные молекулы не показаны.

содержащих соединений соответственно, что может быть обусловлено присутствием молекул воды в составе комплексов $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{Pfbnz})_3]_n$ и большим количеством лигандов-антенн в пересчете на один атом Ln(III) в $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(\text{Pfbnz})_{10}]_n \cdot 3n\text{MeCN}$ (XXXII(Eu)).

В заключение отметим, что представленный обзор данных о строении и условиях получения гетерометаллических соединений показывает ряд существенных особенностей, которые наблюдаются в комплексах Ln(III)–Cd(II), но не характерны для близких по составу и строению соединений Ln(III)–M(II) с атомами 3d-металлов ($M^{2+} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$). Гетерометаллическим составом $\{\text{LnM}_2(\text{L})_2(\text{OOCR})_7\}$, $\{\text{LnM}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)(\text{OOCR})_6\}$, $\{\text{Ln}_2\text{M}_2(\text{L})_2(\text{OOCR})_{10}\}$ и $\{\text{Ln}_2\text{M}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2(\text{OOCR})_8\}$ ($M^{2+} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ и Cd; L = N-донорный гетероциклический монодентатный или хелатирующий лиганд) в случае 3d-металлов соответствуют устойчивые молекулярные комплексы. Отмечается, что для систем Ln(III)–Cd(II) также могут быть получены изоструктурные комплексам 3d-металлов соединения.

Способность гетерометаллических комплексов кадмия(II) формировать координационные полимеры при составах, типичных для молекулярных комплексов 3d-металлов с ароматическими N-донорными гетероциклическими монодентатными или хелатирующими лигандами, обнаружена и для гетерометаллических пентафторбензоатных комплексов. Составам $\{\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_{10}\}$ и $\{\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_8\}$ могут соответствовать 1D координационные полимеры.

Для всех перечисленных гетерометаллических соединений возможно достраивание координационного окружения кадмия(II) молекулами растворителя с образованием островных структур.

Большие координационные числа кадмия(II) и формирование более длинных его связей с донорными атомами способствуют увеличению “рыхлости” лигандного окружения гетерометаллических металлофрагментов. В результате становится возможным достраивание молекулами растворителя координационного окружения не только атомов кадмия(II), но и атомов лантанидов(III).

Обнаруженная в комплексах Ln(III)–Cd(II) тенденция достраивания координационного окружения атомов лантанидов(III) дополнительными молекулами растворителя ярко реализуется в случае соединения XXXIV(Eu), в котором атомы лантанидов(III) хелатно связывают молекулы Phen, присутствующего в большом избытке в реакционной смеси ($\text{Cd}^{2+} : \text{Phen} = 1 : 10$). Отметим, что возможность связывания молекул растворителей атомами лантанида позволяет рассматривать их влияние на фотофизические свойства соединений, делая комплексы Ln(III)–Cd(II) перспективными для детектирования находящихся в реакционной массе молекул.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Phukan N., Goswami S., Lipstman S. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2020. V. 20. № 5. P. 2973.
2. Dey A., Kalita P., Chandrasekhar V. // *ACS Omega.* 2018. V. 3. № 8. P. 9462.
3. Hasegawa Y., Kitagawa Y., Nakanishi T. // *NPG Asia Materials.* 2018. V. 10. P. 52.

4. Peng G., Chena Y., Li B. // *New J. Chem.* 2020. V. 44. P. 7270.
5. Pugh T., Tuna F., Ungur L. et al. // *Nat. Commun.* 2015. V. 6. P. 7492.
6. Bovkunova A.A., Bazhina E.S., Evstifeev I.S. et al. // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. № 35. P. 12275.
7. Babeshkin K.A., Gavrikov A.V., Petrosyants S.P. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 46. P. 4380.
8. Sidorov A.A., Gogoleva N.V., Bazhina E.S. et al. // *Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92(7). P. 1093.
9. Уточникова В.В., Кузьмина Н.П. // *Коорд. химия.* 2016. Т. 42. С. 640 (Utochnikova V.V., Kuzmina N.P. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2016. V. 42. № 10. P. 679). <https://doi.org/10.1134/S1070328416090074>
10. Елисеева С.В. Дис. ... канд. хим. наук. 2006. С. 171.
11. Latva M., Mukkala V. et al. // *J. Lumin.* 1997. V. 75. P. 149.
12. Yin M., Sun J. // *J. Coord. Chem.* 2005. V. 58. P. 335.
13. Yin M., Lei X., Sun J. et al. // *J. Phys. Chem. Solids.* 2006. V. 67. № 7. P. 1372. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.110>
14. Mirosław B., Cristóvão B. Hnatejko Z. // *Molecules.* 2018. V. 23. № 7. P. 1761.
15. Pushkarev A.P., Balashova T.V., Kukinov A.A. et al. // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. P. 10408.
16. Khan A., Akhtar M.N. Lan Y. // *Inorg. Chim. Acta.* 2021. V. 524. P. 120437.
17. Nikolaevskii S.A., Petrov P.A., Sukhikh T.S. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2020. V. 508. P. 119643.
18. Li L., Zou J.-Y., You S.-Y. et al. // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. P. 16432.
19. Wang Y.-M., Wang Y., Wang R.-X. et al. // *J. Phys. Chem. Solids.* 2017. V. 104. P. 221.
20. Yang J.-W., Tian Y.-M., Tao J. et al. // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. P. 8065.
21. Patrascu A.A., Briganti M., Soriano S. et al. // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 13090.
22. Li Y., Zhang C., Yu J.-W. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2016. V. 445. P. 110.
23. Kiskin M.A., Dobrokhotova Zh.V., Bogomyakov A.S. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2016. V. 65. № 6. P. 1488.
24. Egorov E.N., Mikhalyova E.A., Kiskin M.A. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2013. V. 62. № 10. P. 2141.
25. Kiskin M.A., Varaksina E.A., Taydakov I.V., Eremenko I.L. // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. V. 482. P. 85.
26. Boyle T.J., Raymond R., Boye D.M. et al. // *Dalton Trans.* 2010. V. 39. P. 8050.
27. Kiraev S.R., Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. V. 477. P. 15.
28. Goldberg A., Kiskin M., Nikolaevskii S. et al. // *Chem. Asian J.* 2016. V. 11. P. 604.
29. Zhang L., Zhao L., Zhang P. et al. // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. № 23. P. 11535.
30. Stavgiannoudaki N., Siczek M., Lis T. et al. // *Chem. Commun.* 2016. V. 52. № 2. P. 343.
31. Shmelev M.A., Kiskin M.A., Voronina J.K. et al. // *Materials.* 2020. V. 13. № 5689.
32. Shmelev M.A., Polunin R.A., Gogoleva N.V. et al. // *Molecules.* V. 26. № 14. P. 4296.
33. Zhou L.-X., Xu J.-Q., Zheng Y.-Q. et al. // *J. Coord. Chem.* 2017. V. 70. P. 3379.
34. Liu Q., Ge S.-Z., Zhong J.-C. et al. // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. № 18. P. 6314.
35. Ma Y., Yang X., Shi D. et al. // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. № 23. P. 16809.
36. Niu M., Yang X., Ma Y. et al. // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. P. 5764.
37. Niu M., Yang X., Ma Y. et al. // *J. Phys. Chem. A.* 2021. V. 125. P. 251.
38. Jiang M., Yu L., Zhou Y.-C. et al. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2020. V. 646. P. 268.
39. Chi Y., Liu Y., Hu X., X. et al. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2016. V. 642. P. 73.
40. Chi Y., Niu S., Wang Z. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008. V. 2008. P. 2336.
41. Chi Y., Niu S., Wang Z. et al. // *Chem. J. Chin. Univ.* 2008. V. 29. P. 1081.
42. Шмелев М. А., Гоголева Н. В., Сидоров А.А. и др. // *Коорд. химия.* 2020. Т. 46. № 1. С. 3 (Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. № 1. P. 1). <https://doi.org/10.1134/S1070328420010078>
43. Шмелев М.А., Гоголева Н.В., Сидоров А.А. и др. // *Коорд. химия.* 2020. Т. 46. № 7. С. 437 (Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. № 7. P. 493). <https://doi.org/10.1134/S1070328420070076>
44. Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2021. V. 515. P. 120050.
45. Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al. // *ChemistrySelect.* 2020. V. 5. P. 8475.
46. Шмелев М.А., Гоголева Н.В., Кузнецова Г.Н. и др. // *Коорд. химия.* 2020. Т. 46. № 8. С. 497 (Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Kuznetsova G.N. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. № 8. P. 557). <https://doi.org/10.1134/S1070328420080060>
47. Zhu Yue, Lu Wei-Min, Chen Fang et al. // *Acta Crystallogr. E.* 2004. V. 60. P. m963.
48. Кембриджский банк структурных данных. № 2120404. http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif
49. Nikolaevskii S.A., Yambulatov D.S., Voronina J.K. et al. // *ChemistrySelect.* 2020. V. 5. P. 12829.
50. Sap'yanik A.A., Lutsenko I.A., Kiskin M.A. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2016. V. 65. P. 2601.
51. Burkovskaya N.P., Orlova E.V., Kiskin M.A. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2011. P. 2442.
52. Kiskin M., Zorina-Tikhonova E., Kolotilov S. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. P. 1356.
53. Шмелев М.А., Кузнецова Г.Н., Долгушин Ф.М. и др. // *Коорд. химия.* 2021. Т. 47. № 2. С. 92 (Shmelev M.A., Kuznetsova G.N., Dolgushin F.M. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2021. V. 47. № 2. P. 127). <https://doi.org/10.1134/S1070328421020068>
54. Sapianik A.A., Dudko E.R., Samsonenko D.G. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2021. V. 517. P. 120216.
55. Fomina I.G., Dobrokhotova Z.V., Kazak V.O. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012. V. 2012. P. 3595.

56. Carter K.P., Thomas K.E., Pope S.J.A. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 14. P. 6902.
57. Inomata Y., Sunakawa T., Howell F.S. // J. Mol. Struct. 2003. V. 648. P. 81.
58. Cherkasova E.V., Pervukhina N.V., Kuratieva N.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 5. P. 626.
59. Maeda M., Hino S., Yamashita K. et al. // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 13640.
60. Theppitak C., Kielar F., Dungkaew W. et al. // RSC Adv. 2021. V. 11. P. 24709.
61. Herder J.A., Walusiak B.W., Cahill C.L. // J. Chem. Crystallogr. 2021. V. 51. P. 317.
62. Du D.-D., Ren N., Zhang J.-J. // J. Solid State Chem. 2021. V. 300. Article 122198.
63. Wang T.-T., Su Y.-M., Jiao C.-Q. et al. // New J. Chem. 2018. V. 42. P. 1235.
64. Ridenour J.A., Cartera K.P., Cahill C.L. // CrystEngComm. 2017. V. 19. P. 1190.
65. Zheng K., Liu Z., Jiang Y. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 17432.
66. You L.-X., Xie S.-Y., Xia C.-C. et al. // CrystEngComm. 2019. V. 21. P. 1758.
67. Li Y.Y., Ren N., He S.M. et al. // Appl. Organometal. Chem. 2019. V. 33. P. e5212.
68. Chi Y., Niu S., Jin J. et al. // Dalton Trans. 2009. V. 37. P. 7653.
69. Beeby A., Clarkson I.M., Dickins R.S. et al. // Perkin Trans. 1999. V. 2. P. 493.
70. Shmelev M.A., Voronina Y.K., Gogoleva N.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. № 8. P. 1544.
71. Шмелев М.А., Гоголева Н.В., Кузнецова Г.Н. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 8. С. 497 (Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Kuznetsova G.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 8. P. 557).
<https://doi.org/10.1134/S1070328420080060>
72. Kumar U., Thomas J., Thirupathi N. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 62.
73. Gol'dberg A.E., Kiskin M.A., Sidorov A.A., Eremenko I.L. // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. P. 829.
74. Goldberg A.E., Kiskin M.A., Nikolaevskii S.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. P. 163.
75. Zhu H.-L., Qu Y., You Z.-L. et al. // Acta Crystallogr. E. 2003. V. 59. P. m1028.
76. Chi Y., Liu Y., Hu X. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2016. V. 642. P. 73.
77. Yang Y.Q., Chen Z.M., Li W. et al. // Z. Kristallogr. 2011. V. 226. P. 112.
78. Cockcroft J.K., Rosu-Finsen A., Fitch A.N., Williams J.H. // CrystEngComm. 2018. V. 20. P. 6677.
79. Bhandary S., Chopra D. // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. P. 3027.
80. Cockcroft J.K., Li J.G.Y., Williams J.H. // CrystEngComm. 2019. V. 21. P. 5578.
81. Goldberg A.E., Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. P. 707.
82. Dobrokhotova Z., Emelina A., Sidorov A. et al. // Polyhedron. 2011. V. 30. P. 132.
83. Yin M.-C., Li M., Yuan L.-J., Sun J.-T. // Chin. J. Lumin. 2005. V. 26. P. 448.
84. Pan Y.-Y., Yang Y., Long L.-S. et al. // Inorg. Chem. Front. 2014. V. 1. P. 649.
85. Zhang C., Chen Y., Ma H. et al. // New J. Chem. 2013. V. 37. P. 1364.
86. Kong Y.-J., Li P., Han L.-J. et al. // Acta Crystallogr. C. 2017. V. 73. P. 424.
87. Han L.-J., Kong Y.-J., Sheng N., Jiang X.-L. // J. Fluorine Chem. 2014. V. 166. P. 122.
88. Kalyakina A.S., Utochnikova V.V., Bushmarinov I.S. et al. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 17921.

УДК 546.732:546.742:539.26

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ НОВЫХ ТРЕХЪЯДЕРНЫХ ФТОРОКАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II)

© 2022 г. Д. С. Терещенко¹, Т. Ю. Глазунова¹, *, М. Е. Бузоверов¹,
Э. Х. Лермонтова², В. Е. Гончаренко¹

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

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

*e-mail: спраус@mail.ru

Поступила в редакцию 12.12.2021 г.

После доработки 14.03.2022 г.

Принята к публикации 15.03.2022 г.

Синтезированы и кристаллографически изучены три новых комплекса, относящихся к семейству фторокарбоксилатометаллатов 3d-металлов. Изотипные комплексные соединения $K[Co_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CH_3COOH)_3](CH_3COOH)$ (I) и $K[Ni_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CH_3COOH)_3](CH_3COOH)_{0.6}(CF_3COOH)_{0.4}$ (II) являются аналогами фторотрифторацетатометаллатов(II) калия, в которых аксиальные лиганды заменены на молекулы уксусной кислоты. Комплекс $NH_4[Ni_3(\mu_3-F)(CH_3COO)_6(CH_3COOH)_3](CH_3COOH)_6$ (III) – первый пример фторокарбоксилата с ацетатными мостиковыми лигандами. Присутствие уксусной кислоты в реакционной системе приводит к увеличению координационного числа щелочного металла и, за счет образования развитой системы водородных связей, – к увеличению размерности структуры от цепочечной в изученных ранее аналогах до слоистой. Строение комплексного фторокарбоксилатного аниона в III схоже с фторотрифторацетатными аналогами I, II, сохраняется характер взаимодействия комплексного аниона с однозарядным катионом, структура реализована в виде гофрированных слоев, образованных цепями, связанными между собой водородными связями с сольватными молекулами уксусной кислоты (CCDC № 2124887 (I), 2124888 (II), 2127163 (III)).

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

DOI: 10.31857/S0132344X22090079

Настоящее исследование является продолжением цикла работ, посвященных изучению и выявлению критериев существования фторокарбоксилатометаллатных комплексов, содержащих трехъядерный фрагмент $[M_3(\mu_3-F)(RCOO)_6(L)_3]$. В предыдущих работах мы сообщали об открытии нового семейства фторотрифторацетатных комплексов, последующее развитие данного направления привело к получению и структурной характеристике более 15 фторотрифторацетатных комплексов переходных металлов общей формулы $M'[M_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(L)_3]$ ($M' = Li-Cs, NH_4$; $M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$; $L = CF_3COO^-, CF_3COOH, H_2O$) [1]. На настоящий момент эти данные являются наиболее систематическим изучением строения и свойств указанного семейства карбоксилатов. Все изученные нами комплексы образованы однозарядными анионами $[M_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(L)_3]^-$, в которых три атома переходного металла, находящиеся в вершинах практически правильного треугольника, планарно координируют тридентат-

ный атом фтора. Каждая пара атомов 3d-металла связана между собой двумя бидентатными трифторацетатными группами. Координационное окружение атома 3d-металла дополняют до октаэдрического атомы кислорода аксиальных лигандов. Нами описана возможность замены аксиальных лигандов и, соответственно, изменения состава комплексов варьированием условий синтеза, что может приводить к изменению размерности структуры [2]. Противоионами к комплексным анионам являются однозарядные катионы щелочного металла, аммония или нитрозония [1, 3]. В зависимости от состава комплексного аниона и размера катиона в состав соединений могут входить молекулы растворителя, участвующие в формировании структуры.

Фторокарбоксилатные комплексы, содержащие трехъядерный фрагмент $[M_3(\mu_3-F)(RCOO)_6(L)_3]$, оказываются устойчивыми и могут быть структурными блоками для получения каркасных структур при использовании двухосновных карбоновых кислот. Примерами могут служить металл-

органические каркасы (MOFs) на базе кадмиевых *изо*-никотинатных комплексов $[\text{Cd}_3(\mu_3\text{-F})(\text{Ina})_4(4\text{-Pic})_3] \cdot \text{BF}_4$, $[\text{Cd}_3(\mu_3\text{-F})(\text{Ina})_3(4,4'\text{-Bipy})_2(4\text{-Pic})_2] \cdot 2\text{BF}_4 \cdot (4,4'\text{-Bipy}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cd}_3(\mu_3\text{-F})(\text{Ina})_3(4,4'\text{-BiPy})_3] \cdot 2\text{BF}_4 \cdot (4,4'\text{-Bipy}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где Ina – изоникотинат, 4,4'-Bipy – 4,4'-бипиридин, 4-Pic – 4-метилпиридин [4], металл-органический каркас $[\text{H}_{1.1}\text{F}_{0.5}\text{Na}_{0.3}\text{K}_{0.1}][\text{Mn}_3(\mu_3\text{-F})(\text{Tsrer})_2(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF}$, где Tsrer – *трис*(паракарбокисфенилэтинил)фосфин $(\text{P}\{\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5\text{-4-CO}_2\text{H}\}_3)$ [5], MOFs на основе комплексов кобальта и никеля с 4-(4,4'-бипиридиний)-бензойной кислотой и классическими каркасообразующими двухосновными кислотами, такими как терефталевая кислота и ее производные, бифенилдикарбоновая и стильбендикарбоновая кислоты [6].

Фторокарбоксилатные комплексы, содержащие трехъядерный фрагмент $[\text{M}_3(\mu_3\text{-F})(\text{RCOO})_6(\text{L})_3]$ могут быть образованы как *p*-металлами, например в трехъядерном трифторацетатном комплексе магния $[\text{Mg}_3(\mu_3\text{-F})(\text{TFA})_6(\text{OCH}_3)_2(\text{Py})] \cdot 4(\text{PyH}) \cdot \text{OMe}$ [7], так и различными атомами металла, как в гетерометаллических гетеровалентных пивалатных комплексах $[\text{Ni}_2\text{Cr}(\mu_3\text{-F})(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3]$, $[\text{Ni}_2\text{Cr}(\mu_3\text{-F})(\text{Piv})_6(\text{Py})_3]$ и $[\text{Ni}_2\text{Cr}(\mu_3\text{-F})(\text{Piv})_6(4\text{-CH}_3\text{-Py})_3]$ [8]. Изучение магнитных свойств данных соединений делает их популярным объектом для исследования.

В настоящей работе мы продолжаем систематическое изучение семейства фторокарбоксилатометаллатов 3*d*-металлов, основанное на выявлении критериев его существования. Основное внимание уделено возможности получения представителей данного семейства соединений при использовании уксусной кислоты, формированию комплексов в смеси уксусной и трифтороуксусной кислот. Описываются впервые полученные комплексные соединения $\text{K}[\text{Co}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{COOH})_3](\text{CH}_3\text{COOH})$ (I), $\text{K}[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{COOH})_3](\text{CH}_3\text{COOH})_{0.6}(\text{CF}_3\text{COOH})_{0.4}$ (II), $\text{NH}_4[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{COOH})_3](\text{CH}_3\text{COOH})_6$ (III). Обсуждается строение треугольных трехъядерных анионов, координационное окружение катионов щелочного металла, а также особенности упаковки анионов и катионов в указанных структурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали $\text{CoCO}_3 \cdot n\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (“ч.”), NiCO_3 (“ч. д. а.”), KHF_2 (“ос. ч.”), NH_4F (“ч. д. а.”), CH_3COOH (ледяная “ч.”), CF_3COOH (99.9% “ч.”).

Для синтеза соединений I–III готовили растворы исходных соединений в ледяной уксусной кислоте и оставляли их для концентрирования в эксикаторе над P_4O_{10} при комнатной температу-

ре. Тетрагидраты трифторацетатов кобальта и никеля $\text{M}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$), используемые при синтезе, получали по методике [1]. Во всех случаях через 7–9 сут начиналась кристаллизация неустойчивых на воздухе соединений. Пригодные для РСА пластинчатые монокристаллы соединений I–III отбирали из маточного раствора соответствующих соединений. Через 2 нед. поликристаллические соединения I–III отфильтровывали от маточного раствора и сушили в токе аргона. Однофазность полученных соединений во всех случаях подтверждали методом РФА (Huber G670 Guinier camera, Ge (111) монохроматор, $\text{CuK}_{\alpha 1}$).

Синтез $\text{K}[\text{Co}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{COOH})_3](\text{CH}_3\text{COOH})$ (I). К раствору 3.570 г (10 ммоль) $\text{Co}(\text{TFA})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ в 15 мл ледяной уксусной кислоты добавляли 0.260 г (3.3 ммоль) KHF_2 . Выход I 64%.

Синтез $\text{K}[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{COOH})_3](\text{CH}_3\text{COOH})_{0.6}(\text{CF}_3\text{COOH})_{0.4}$ (II). К раствору 3.570 г (10 ммоль) $\text{Ni}(\text{TFA})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ в 15 мл 99% уксусной кислоте добавляли 0.260 г (3.3 ммоль) KHF_2 . Выход II 76%.

Синтез $\text{NH}_4[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{COOH})_3](\text{CH}_3\text{COOH})_6$ (III). К раствору 2.488 г (10 ммоль) $\text{Ni}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ в 25 мл ледяной уксусной кислоты добавляли 0.122 г (3.3 ммоль) NH_4F . Выход III 58%.

РСА. Сбор данных для соединений I и II проходил с использованием дифрактометра Bruker D8 Quest с детектором Photon III при температуре 100(2) К, излучение MoK_{α} ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), режим ϕ и ω -сканирования, для соединения III сбор экспериментальных данных проведен на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II (MoK_{α} -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при температуре 150 К в режиме ω -сканирования. Учет поглощения введен по измерениям интенсивностей эквивалентных отражений [9]. Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены полноматричным анизотропным МНК по F^2 с использованием программных пакетов SHELXTL и Olex2 [10–12]. Атомы водорода помещены в рассчитанные позиции и уточнены с помощью модели “наездника”. Заселенности разупорядоченных CF_3 -групп уточнены с использованием свободных переменных. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры приведены в табл. 1.

Координаты атомов, длины связей, валентные углы и параметры теплового смещения депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2124887 (I), 2124888 (II), 2127163 (III)).

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

Параметр	Значение		
	I	II	III
Брутто-формула	$C_{20}H_{16}F_{19}O_{20}KCo_3$	$C_{20}H_{16}F_{19}O_{20}KNi_3$	$C_{30}H_{58}FNO_{30}Ni_3$
<i>M</i>	1153.22	1174.15	1107.90
Температура, К	100(2)	100(2)	150(2)
Размер кристалла, мм	0.133 × 0.129 × 0.038	0.154 × 0.133 × 0.046	0.600 × 0.300 × 0.080
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
<i>a</i> , Å	10.2799(4)	10.3517(9)	13.0632(2)
<i>b</i> , Å	22.9727(7)	22.7966(18)	14.2954(2)
<i>c</i> , Å	17.0025(6)	16.9531(15)	26.9907(4)
β, град	96.993(2)	97.464(3)	101.8180(10)
<i>V</i> , Å ³	3985.4(2)	3966.8(6)	4933.50(13)
<i>Z</i>	4	4	4
ρ(выч.), г/см ³	1.922	1.966	1.492
μ, мм ⁻¹	1.500	1.683	1.227
<i>F</i> (000)	2268	2318	2312
Диапазон θ, град	2.15–26.00	1.98–26.00	2.099–27.00
Диапазон индексов	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, –23 ≤ <i>k</i> ≤ 28, –20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, –27 ≤ <i>k</i> ≤ 28, –20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, –18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, –34 ≤ <i>l</i> ≤ 34
Всего отражений	30671	30Т268	56898
Независимых отражений (<i>R</i> _{int})	7820 (0.0659)	7790 (0.0763)	10Т764 (0.0424)
Полнота данных по θ, %	99.9	100	99.9
Число параметров/ограничений	555/45	589/94	647/37
GOOF	1.035	1.040	1.011
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0693	0.0668	0.0346
<i>wR</i> ₂ (по всем данным)	0.1817	0.1728	0.0828
Δρ _{max} /Δρ _{min} , е/Å ³	1.980/–1.356	1.751/–1.698	0.523/–0.574

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез соединений $K[Co_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6-(CH_3COOH)_3](CH_3COOH)$ (I) и $K[Ni_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CH_3COOH)_3](CH_3COOH)_{0.6}(CF_3COOH)_{0.4}$ (II) осуществляли взаимодействием тетрагидрата трифторацетата никеля или кобальта с избытком концентрированной уксусной кислоты в присутствии кислого фторида калия. Уксусная кислота, как более слабая, присутствовала в системе преимущественно в недиссоциированном виде и вошла в кристаллическую структуру комплекса в качестве нейтрального лиганда.

При использовании в качестве исходного соединения ацетата никеля впервые получен фторацетатоникелат(II) аммония $NH_4[Ni_3(\mu_3-F)(CH_3COO)_6(CH_3COOH)_3](CH_3COOH)_6$ (III). Соединения I–III построены из трехъядерных

комплексных анионов общей формулы $[M_3(\mu_3-F)(RCOO)_6(CH_3COOH)_3]^-$ (*R* = CF₃ (I, II) или CH₃ (III) и катионов калия (I, II) или аммония (III)). Атомы *d*-металла, образующие комплексный анион расположены по вершинам практически правильного треугольника, тридентатный атом фтора располагается в плоскости треугольника, каждая пара атомов металла связана между собой двумя карбоксилатными группами (трифторацетатной в I, II или ацетатной в III). Координационное окружение атома металла дополняет до октаэдрического карбонильный атом кислорода молекулы уксусной кислоты, выступающей в качестве нейтрального лиганда.

При сравнении комплексных анионов в структурах I и II при переходе от Co к Ni наблюдается уменьшение длин связей в координационном

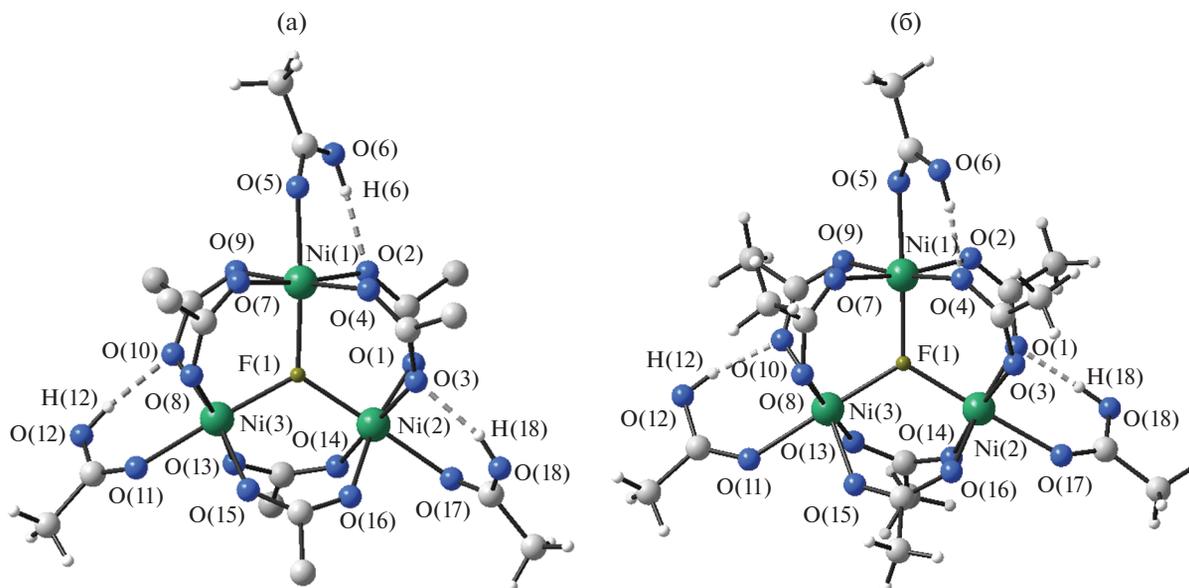


Рис. 1. Строение комплексных анионов в II (а) и III (б).

окружении атомов переходного металла, обусловленное уменьшением ионного радиуса атома-комплексобразователя. Как видно из табл. 2, наиболее чувствительными к изменению ионного радиуса оказываются связи $M-O_{\text{экви}}$ с атомами кислорода мостиковых трифторацетатных групп, тогда как длины связей $M-F$ и $M-O_{\text{акс}}$ изменяются не так значительно. При переходе от Co к Ni изменение средних длин связей $M-O_{\text{экви}}$ составляет 0.044 \AA , что несколько меньше разницы в ионных радиусах Co^{2+} и Ni^{2+} с координационным числом 6, составляющей 0.055 \AA [13]. Связи $M-O_{\text{экви}}$ F и $M-O_{\text{экви}}$ $O_{\text{акс}}$ в среднем укорачиваются лишь на 0.027 \AA . Уменьшение длин связей в координационном окружении атома переходного металла приводит к уменьшению размеров комплексного аниона в целом. Средние расстояния $M...M$ в I и II составляют 3.51 и 3.46 \AA соответственно.

Уместно рассмотреть влияние замены лигандов на изменение геометрии комплексного аниона в ряду $[Ni_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3]^-$ [3], $[Ni_3(\mu_3-F)(CF_3COO)_6(AcOH)_3]^-$ (II) и $[Ni_3(\mu_3-F)(AcO)_6(AcOH)_3]^-$ (III). При введении в качестве аксиальных лигандов молекул уксусной кислоты вместо трифторуксусной наблюдается закономерное уменьшение средних длин связей $M-O_{\text{акс}}$ (2.118 \AA в [3] и 2.067 \AA в II), обусловленное увеличением донорной способности лиганда. При замене трифторацетатных групп на ацетатные в роли мостиковых лигандов вместо ожидаемого уменьшения длин связей $M-O_{\text{экви}}$ наблюдается увеличение средних расстояний $M-O_{\text{акс}}$ (2.067 \AA в II и 2.099 \AA в III) и уменьшение расстояний $M-F$

(1.999 \AA в II и 1.976 \AA в III), приводящее к более сильному искажению октаэдрического окружения атомов никеля (табл. 2). При этом средние расстояния $Ni...Ni$ в рассматриваемом ряду составляют 3.44 [3], 3.46 (II) и 3.42 (III) \AA соответственно.

В структурах I–III комплексные анионы за счет образования контактов с катионами связаны в бесконечные цепи, объединенные в слои различного строения посредством системы водородных связей с участием сольватных молекул уксусной кислоты.

В I и II атомы кислорода мостиковых трифторацетатных групп O(1), O(14), карбонильный атом кислорода O(17) аксиальной молекулы уксусной кислоты и атом фтора F(15) трифторметильной группы образуют контакты с атомом калия, который, в свою очередь, связан с соседним трехъядерным анионом посредством контактов с атомами кислорода O(8), O(15) мостиковых трифторацетатных групп, карбонильным атомом кислорода O(11) аксиальной молекулы уксусной кислоты и атомом фтора F(10) (рис. 1). Кроме того, атом калия образует контакт с карбонильным атомом кислорода O(19) сольватной молекулы уксусной кислоты. При этом корректно ограничить координационный полиэдр атома калия представляется затруднительным. Так, расстояния $K...O$ находятся в интервалах $2.729(4)–3.122(4)$ (средн. 2.85 \AA) в структуре I и $2.728(4)–3.128(5)$ \AA (средн. 2.85 \AA) в структуре II, расстояния $K...F$ составляют $2.86(3)–3.119(19)$ \AA (средн. 3.00 \AA) в структуре I и $2.842(16)–3.152(19)$ (средн. 2.97 \AA) в структуре II.

Посредством атомов калия трехъядерные анионы связаны в бесконечные зигзагообразные це-

Таблица 2. Расстояния (Å) и углы (град) в координационном окружении атомов металла в структурах I–III

Связь	$d, \text{Å}$			Угол	$\omega, \text{град}$		
	I	II	III		I	II	III
M(1)–F(1)	2.032(3)	2.008(3)	1.9696(11)	F(1)M(1)O(2)	92.5(1)	92.9(1)	95.38(5)
M(1)–O(2)	2.103(4)	2.050(4)	2.0555(15)	F(1)M(1)O(4)	90.3(1)	91.1(1)	92.46(6)
M(1)–O(4)	2.081(4)	2.042(4)	2.0369(15)	F(1)M(1)O(7)	93.5(1)	93.6(1)	92.62(6)
M(1)–O(7)	2.065(4)	2.017(4)	2.0250(16)	F(1)M(1)O(9)	89.2(1)	90.9(1)	93.59(5)
M(1)–O(9)	2.084(4)	2.025(4)	2.0439(15)	F(1)M(1)O(5)	174.5(1)	176.3(1)	178.08(6)
M(1)–O(5)	2.078(4)	2.060(4)	2.0880(15)	O(4)M(1)O(2)	87.9(2)	88.7(2)	90.59(7)
				O(7)M(1)O(4)	90.3(2)	88.6(2)	89.27(7)
				O(7)M(1)O(9)	92.6(2)	93.8(2)	91.06(7)
				O(9)M(1)O(2)	89.2(2)	88.8(2)	88.24(6)
M(2)–F(1)	2.014(3)	1.990(3)	1.9734(12)	F(1)M(2)O(1)	96.5(1)	96.3(1)	90.90(6)
M(2)–O(1)	2.076(4)	2.037(4)	2.0674(15)	F(1)M(2)O(3)	88.7(1)	89.8(1)	94.23(6)
M(2)–O(3)	2.099(4)	2.057(4)	2.0384(15)	F(1)M(2)O(14)	92.6(1)	93.0(1)	91.56(6)
M(2)–O(14)	2.084(4)	2.036(4)	2.0139(15)	F(1)M(2)O(16)	95.7(1)	96.1(1)	94.82(6)
M(2)–O(16)	2.049(4)	2.017(4)	2.0303(15)	F(1)M(2)O(17)	178.0(1)	178.6(1)	178.38(6)
M(2)–O(17)	2.105(4)	2.084(4)	2.1179(16)	O(1)M(2)O(3)	89.9(2)	89.9(2)	90.68(6)
				O(1)M(2)O(14)	86.1(2)	86.5(2)	89.55(6)
				O(16)M(2)O(3)	91.4(2)	90.8(2)	86.12(6)
				O(16)M(2)O(14)	92.4(2)	92.3(2)	93.08(6)
M(3)–F(1)	2.033(3)	1.998(3)	1.9792(12)	F(1)M(3)O(8)	93.7(1)	93.6(1)	89.40(6)
M(3)–O(8)	2.055(4)	2.014(4)	2.0565(15)	F(1)M(3)O(10)	92.8(1)	93.5(1)	93.88(5)
M(3)–O(10)	2.089(4)	2.041(4)	2.0720(16)	F(1)M(3)O(13)	91.1(1)	91.2(1)	89.86(5)
M(3)–O(13)	2.049(4)	2.022(4)	2.0387(15)	F(1)M(3)O(15)	95.5(1)	95.3(1)	98.13(6)
M(3)–O(15)	2.072(4)	2.030(4)	2.0172(15)	F(1)M(3)O(11)	177.2(1)	176.4(1)	178.68(6)
M(3)–O(11)	2.099(4)	2.058(4)	2.0908(15)	O(8)M(3)O(10)	90.7(2)	91.6(2)	89.59(6)
				O(8)M(3)O(15)	87.9(2)	87.9(2)	88.78(6)
				O(13)M(3)O(10)	85.7(2)	85.8(2)	89.82(6)
				O(13)M(3)O(15)	94.9(2)	94.0(2)	91.96(6)
M–F*	2.026	1.999	1.974	M(1)F(1)M(3)	119.9(1)	119.4(2)	120.65(6)
M–O _{экв} **	2.076	2.032	2.041	M(2)F(1)M(3)	117.7(1)	118.6(2)	117.96(6)
M–O _{акс} ***	2.094	2.067	2.099	M(2)F(1)M(1)	122.3(1)	122.0(2)	121.30(6)

* Усредненные длины связей M–F.

** Усредненные длины связей M–O с участием мостиковых карбоксилатных групп.

*** Усредненные длины связей M–O с участием аксиальных молекул CH₃CO₂H.

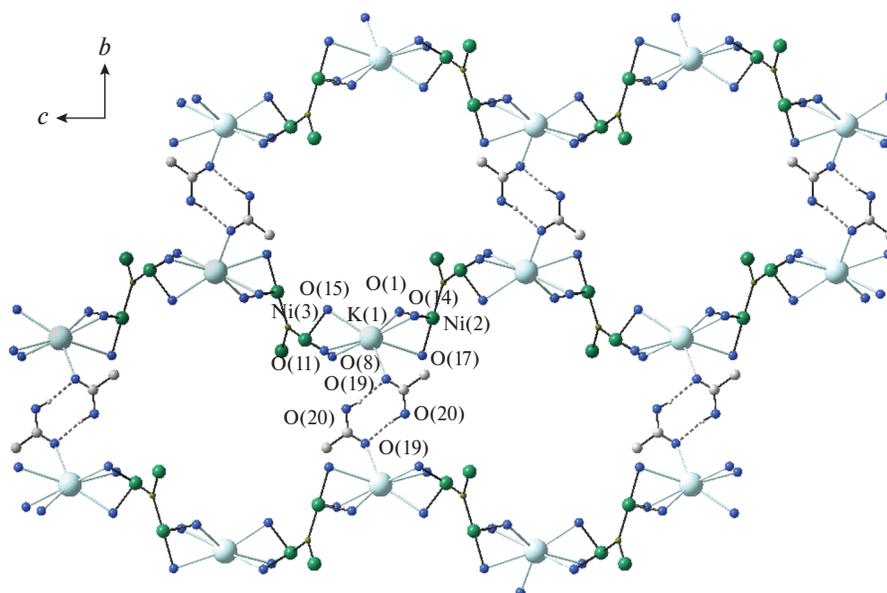


Рис. 2. Строение слоя в II.

пи вдоль оси *c*. Сольватные молекулы уксусной кислоты объединены между собой в димеры посредством водородных связей, соединяя цепи в слое, параллельные плоскости $\{bc\}$ (рис. 2). Интересно отметить, что в структуре II сольватные молекулы уксусной кислоты частично статистически замещены молекулами трифторуксусной кислоты с заселенностями 0.6/0.4 соответственно. При этом молекулы трифторуксусной кислоты располагаются таким образом, что водородная связь образуется не с сольватной молекулой уксусной кислоты соседней цепи, а с атомом кислорода O(17), принадлежащим той же цепи. В структуре I такого разупорядочения не наблюдается. Таким образом, в структуре II цепи оказываются связаны между собой слабее, чем в структуре I. Параметры водородных связей для структур I, II приведены в табл. 3.

В структуре III анионы связаны между собой в спиральные цепи, расположенные вдоль оси *b*, посредством образования водородных связей с катионами аммония N(1)–H(1A)...O(2), N(1)–H(1B)...O(9), N(1)–H(1D)...O(3), N(1)–H(1D)...O(16) (рис. 3, табл. 3). Цепи сшиты между собой в гофрированные слои, параллельные плоскости $\{0, 0, 1\}$, системой водородных связей с участием катиона аммония, двух сольватных молекул уксусной кислоты и атома кислорода O(8) бидентатной ацетатной группы. Так, атом водорода катиона аммония H(1C) образует водородную связь N(1)–H(1C)...O(25) с карбонильным атомом кислорода сольватной молекулы уксусной кислоты, гидроксильная группа которой образует водородную связь O(24)–H(24)...O(22) с карбонильным атомом кислорода второй сольватной молекулы

уксусной кислоты, гидроксильная группа которой, в свою очередь, связана водородной связью O(23)–H(23)...O(8) с атомом кислорода O(8), принадлежащему соседней цепи.

Атомы кислорода из координационного окружения атома Ni(3) принимают участие в образовании еще одной системы водородных связей с тремя сольватными молекулами уксусной кислоты (рис. 4). Так, атомы кислорода O(11) и O(15) образуют вилочковую водородную связь O(26)–H(26)...(O(11), O(15)) с гидроксильной группой одной сольватной молекулы уксусной кислоты. Атом кислорода O(13) образует водородную связь O(21)–H(21)...O(13) с гидроксильной группой другой молекулы уксусной кислоты, карбонильный атом которой, в свою очередь, образует водородную связь O(29)–H(29)...O(20) с гидроксильной группой третьей молекулы уксусной кислоты. В структуре также присутствуют свободные димеры уксусной кислоты, расположенные между слоями и связанные с остальной структурой ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями.

В заключение отметим, что впервые синтезированный комплекс $\text{NH}_4[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{COOH})_3](\text{CH}_3\text{COOH})_6$ (III) показывает принципиальную возможность существования трехъядерных фтороацетатных комплексов переходных металлов. Получение комплексов $\text{K}[\text{Co}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{COOH})_3](\text{CH}_3\text{COOH})$ (I) и $\text{K}[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{COOH})_3](\text{CH}_3\text{COOH})_{0.6}(\text{CF}_3\text{COOH})_{0.4}$ (II) при использовании в качестве исходных соединений фактически смеси уксусной и трифторуксусной кислот свидетельствует о типичных конкурирующих реакциях замены ли-

Таблица 3. Геометрические параметры водородных связей для комплексов I–III

D–H...A	Расстояние, Å			Угол D–H...A, град
	D–H	H...A	D...A	
I				
O(6)–H(6)...O(2)	0.840(5)	1.853(5)	2.695(6)	163.1
O(12)–H(12)...O(10)	0.840(5)	1.865(5)	2.687(6)	167.0
O(18)–H(18)...O(3)	0.839(5)	1.804(5)	2.636(6)	165.5
O(20)–H(20)...O(19)	0.840(5)	1.939(6)	2.678(8)	163.5
II				
O(6)–H(6)...O(2)	0.840(5)	1.881(5)	2.670(7)	163.4
O(12)–H(12)...O(10)	0.840(5)	1.862(5)	2.683(6)	164.5
O(18)–H(18)...O(3)	0.841(5)	1.815(4)	2.617(7)	162.2
O(20)–H(20)...O(19)	0.840(5)	1.861(5)	2.768(12)	168.7
O(21)–H(21)...O(17)	0.840(5)	2.263(5)	2.888(15)	144.5
III				
O(6)–H(6)...O(4)	0.840(3)	1.740(2)	2.568(2)	168.1
O(12)–H(12)...O(10)	0.840(2)	1.723(2)	2.549(2)	167.2
O(18)–H(18)...O(1)	0.840(2)	1.700(2)	2.526(2)	167.0
O(24)–H(24)...O(22)	0.840(3)	1.801(3)	2.605(3)	159.4
O(23)–H(23)...O(8)	0.840(2)	1.786(2)	2.621(2)	171.5
O(21)–H(21)...O(13)	0.840(2)	1.785(2)	2.603(2)	164.1
O(26)–H(26)...O(11)	0.840(2)	2.295(2)	3.046(3)	148.5
O(26)–H(26)...O(15)	0.840(2)	2.241(2)	2.888	134.0
O(29)–H(29)...O(20)	0.840(2)	2.265(3)	2.687(4)	169.4
O(30)–H(30)...O(31)	0.840(2)	2.265(3)	2.653	175.7
N(1)–H(1A)...O(2)	0.958(2)	2.141(2)	2.883	133.4
N(1)–H(1B)...O(9)	0.969(2)	1.953(2)	2.823(3)	148.2(17)
N(1)–H(1C)...O(25)	0.959(2)	2.416(2)	2.802(3)	174.0(18)
N(1)–H(1D)...O(3)	0.959(2)	2.443(2)	3.028(3)	147.4(16)
N(1)–H(1D)...O(16)	0.959(2)	1.955(2)	2.816(3)	125.5(15)

гандов, происходящих при формировании каркаса комплексного аниона. При этом замена лигандов, формирующих комплексный анион, приводит к изменению размера самого комплексного аниона.

Вне зависимости от природы карбоновой кислоты, участвующей в образовании комплексного аниона, катионы щелочного металла и аммония связывают комплексные анионы в цепи. Увеличение размерности структуры за счет образования большого числа водородных связей достига-

ется введением уксусной кислоты в состав соединения.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгеноструктурный анализ выполнен с использованием оборудования, приобретенного за счет средств программы развития Московского университета, а также ЦКП ИОНХ РАН в рамках государствен-

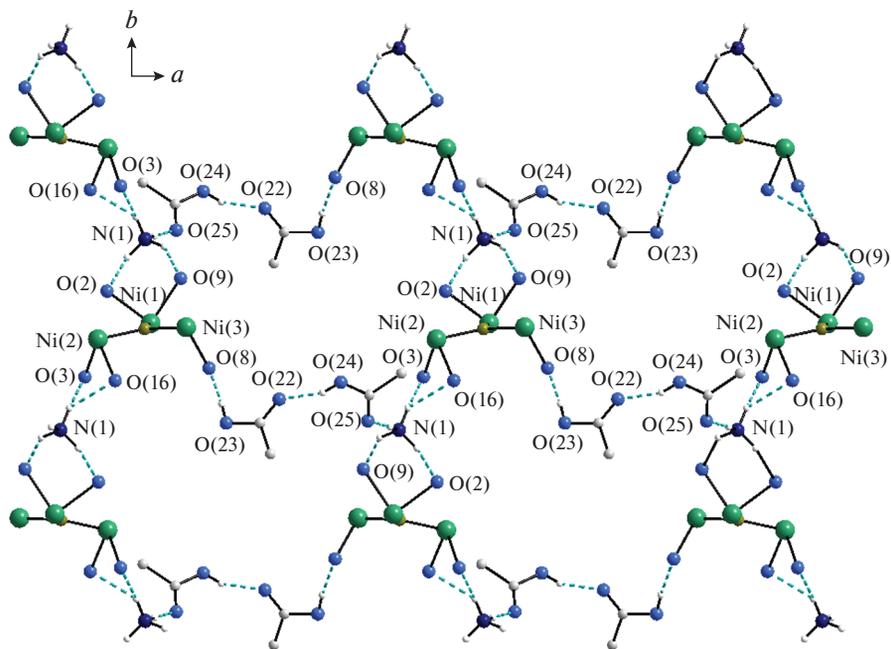


Рис. 3. Строение слоя в III.

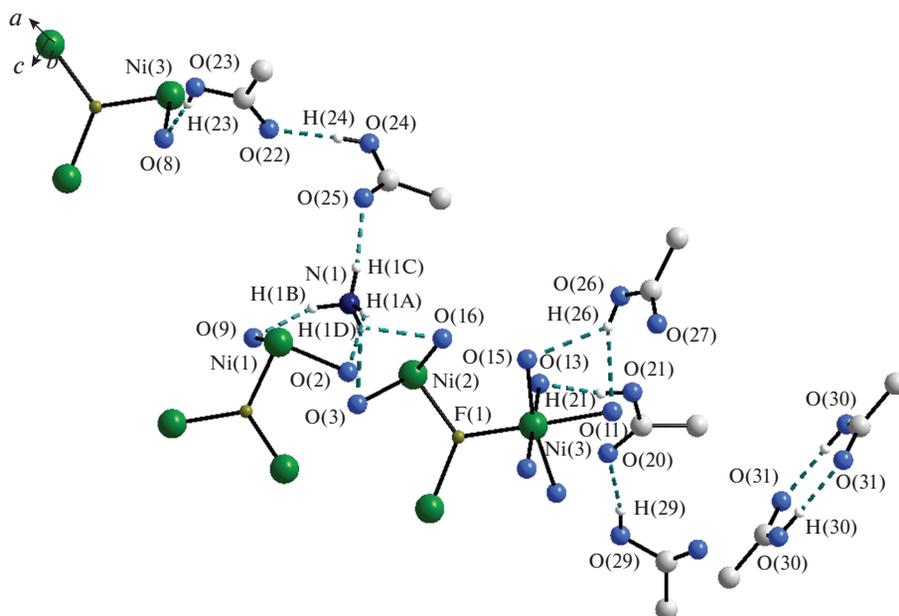


Рис. 4. Система водородных связей в III.

ного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морозов И.В., Карпова Е.В., Глазунова Т.Ю. и др. // Коорд. химия. 2016. Т. 42. № 10. С. 609 (Morozov I.V., Karpova E.V., Glazunova T.Y. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. P. 647). <https://doi.org/10.1134/S107032841610002X>
2. Глазунова Т.Ю., Терещенко Д.С., Бузоверов М.Е. и др. // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 5. С. 307

- (Glazunova T.Y., Tereshchenko D.S., Buzoverov M.E. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. P. 347).
<https://doi.org/10.1134/S1070328421040023>
3. Терещенко Д.С., Морозов И.В., Болталин А.И. и др. // Журн. неорганической химии. 2004. Т. 49. № 6. С. 919 (Tereshchenko D.S., Morozov I.V., Boltalin A.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2004. V. 49. № 6. P. 836).
4. Zai-Lai Xie, Mei-Ling Feng, Bin Tan, Xiao-Ying Huang // Cryst. Eng. Commun. 2012. V. 14. P. 4894.
<https://doi.org/10.1039/C2CE25169H>
5. Reynolds III J.E., Walsh K.M., Li B. et al. // Chem. Commun. 2018. V. 54. P. 9937.
<https://doi.org/10.1039/C8CC05402A>
6. Aulakh D., Islamoglu T., Bagundes V.F. et al. // Chem. Mater. 2018. V. 30. P. 8332.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03885>
7. Noack J., Fritz C., Flügel C. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 5706.
<https://doi.org/10.1039/C3DT32652G>
8. Walsh J.P.S., Meadows S.B., Ghirri A. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 12019.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01898>
9. Sheldrick G.M. SADABS. Program for Scaling and Correction of Area Detector Data. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
10. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
11. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
12. 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>
13. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. A. 1976. V. 32. P. 751.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

УДК 546.7

КОМПЛЕКСЫ ЦИМАНТРЕНАТОВ ЦИНКА, НИКЕЛЯ(II) И КОБАЛЬТА(II) С ПИРАЗОЛОМ И 3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛОМ: СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ

© 2022 г. М. А. Уварова¹, *, С. Е. Нефедов¹¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*e-mail: yak_marin@mail.ru

Поступила в редакцию 10.03.2022 г.

После доработки 18.03.2022 г.

Принята к публикации 21.03.2022 г.

Показано, что взаимодействие цимантренатов $M[(OOC_5H_4)Mn(CO)_3]_2(MeOH)_4$ ($M = Zn, Co(II), Ni(II)$) с пиразолом (HPz) приводит к замене лабильных молекул метилового спирта на гетероциклический лиганд, образуя моноядерные комплексы $Zn[(OOC_5H_4)Mn(CO)_3]_2(HPz)_2$ (I), $Ni[(OOC_5H_4)Mn(CO)_3]_2(HPz)_4$ (II) и $Co[(OOC_5H_4)Mn(CO)_3]_2(HPz)_4$ (III). Аналогичная реакция цимантрена кобальта с более основным и стерически объемным 3,5-диметилпиразолом (HDmpz) приводит к образованию комплекса $Co[(OOC_5H_4)Mn(CO)_3]_2(HDmpz)_2$ (IV). Соединения I–IV охарактеризованы методами РСА (CCDC № 2157671 (I), 2157672 (II), 2157669 (III), 2157670 (IV)), ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Ключевые слова: цимантренаты, рентгеноструктурный анализ, кобальт, никель, цинк, пиразол, гетерометаллические комплексы

DOI: 10.31857/S0132344X22090092

Поиск синтетических подходов к получению гетерометаллических соединений продолжает оставаться актуальной задачей современной координационной химии [1–3]. Комбинирование фрагментов с различной природой металлоцентров позволяет создавать материалы, обладающие уникальными физико-химическими свойствами [4–10]. Существует несколько подходов к сборке гетерометаллических комплексов, одним из которых является получение карбоксилатов переходных металлов, содержащих атом гетерометалла в карбоксилат-анионе (циментрен, хромоцен, ферроцен) [11–20]. Также немалую роль в сборке гетерометаллических соединений играет дополнительный лиганд, например пиразол.

Пиразол при взаимодействии с карбоксилатами переходных металлов может координироваться монодентатно или депротонироваться и формировать пиразолат-мостиковые комплексы вплоть до координационных полимеров [21–28]. Особенности реакции, состав и строение образующихся продуктов зависят от природы переходного металла, заместителя R в карбоксилат-анионе и заместителей в молекуле пиразола [29–33]. В частности, реакции цимантренатов марганца(II) с пиразолом и 3,5-диметилпиразолом не приводят к его депротонированию [19–30], а карбоксилаты кобальта(II)

и цинка (пивалаты, ацетаты, бензоаты) дают пиразолат-мостиковые комплексы [34–36].

Ранее были получены комплексы цимантрена кобальта, цинка, никеля и марганца с четырьмя координированными молекулами метанола $M[(OOC_5H_4)Mn(CO)_3]_2(MeOH)_4$ ($M = Zn, Co(II), Ni(II), Mn(II)$) [37–40]. В настоящей работе сообщается о синтезе и строении продуктов реакций цимантрена цинка, никеля и кобальта с пиразолом и 3,5-диметилпиразолом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали растворители: метанол, ацетонитрил, хлороформ, гептан (Химмед), пиразол и 3,5-диметилпиразол фирмы ACROS. Исходные комплексы $M[(OOC_5H_4)Mn(CO)_3]_2(MeOH)_4$ ($M = Zn, Co(II), Ni(II)$) синтезировали по методикам [37–40], цимантрен-карбоновую кислоту синтезировали согласно методике, приведенной в [41].

Синтез $Zn[(OOC_5H_4)Mn(CO)_3]_2(HPz)_2$ (I). К раствору 0.1 г (0.15 ммоль) $Zn[(OOC_5H_4)Mn(CO)_3]_2(MeOH)_4$ в 10 мл хлороформа добавляли 0.04 г (0.6 ммоль) пиразола и кипятили 1 ч. К полученному раствору добавляли 2 мл гексана и оставляли в холодильнике (5°C) на сутки. Образовавшие

еся белые кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией и сушили в токе аргона. Выход 0.1 г (80%).

Найдено, %: C 41.25; H 2.48; N 8.12.

Для $C_{24}H_{16}Mn_2N_4O_{10}Zn$

вычислено, %: C 41.43; H 2.32; N 8.05.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2961 сл, 2854 сл, 2021 с, 1928 с., 1580 ср, 1482 ср, 1390 с, 1362 с, 1259 с, 1189 ср, 1067 с, 1013 с, 954 сл, 864 сл, 793 с, 746 с, 703 сл, 665 ср, 629 с, 538 ср, 464 ср, 430 сл, 421 сл, 411 ср.

Синтез $Ni[(OOC_5H_4)Mn(CO)_3]_2(HPz)_4$ (II). К раствору 0.1 г (0.15 ммоль) $Ni[(OOC_5H_4)Mn(CO)_3]_2(MeOH)_4$ в 10 мл хлороформа добавляли 0.04 г (0.6 ммоль) пиразола и кипятили 1 ч. К полученному раствору добавляли 5 мл гептана и оставляли в холодильнике ($5^\circ C$) на сутки. Образовавшиеся кристаллы салатового цвета отделяли от маточного раствора декантацией и сушили в токе аргона. Выход 76% (0.095 г).

Найдено, %: C 43.35; H 2.98; N 13.18.

Для $C_{30}H_{24}N_8O_{10}Mn_2Ni$

вычислено, %: C 43.66; H 2.93; N 13.58.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3134 сл, 2893 сл, 2013 с, 1924 с, 1570 ср, 1536 ср, 1474 с, 1390 с, 1355 с, 1264 ср, 1211 сл, 1167 сл, 1136 ср, 1047 с, 1059 с, 1028 ср, 934 ср, 854 сл, 840 ср, 815 ср, 755 с, 663 ср, 630 с, 604 с, 540 с, 488 ср, 459 ср, 441 сл.

Синтез $Co[(OOC_5H_4)Mn(CO)_3]_2(HPz)_4$ (III). К раствору 0.1 г (0.15 ммоль) $Co[(OOC_5H_4)Mn(CO)_3]_2(MeOH)_4$ в 10 мл хлороформа добавляли 0.04 г (0.6 ммоль) пиразола и кипятили 1 ч. К полученному раствору добавляли 5 мл гептана и оставляли при комнатной температуре на сутки. Образовавшиеся фиолетовые кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией и сушили в токе аргона. Выход 89% (0.11 г).

Найдено, %: C 43.98; H 2.95; N 13.77.

Для $C_{30}H_{24}N_8O_{10}Mn_2Co$

вычислено, %: C 43.66; H 2.93; N 13.58.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3210 сл, 2965 сл, 2022 с, 1930 с, 1588 сл, 1563 ср, 1483 ср, 1416 сл, 1393 ср, 1355 с, 1298 сл, 1258 с, 1159 ср, 1124 с, 1054 ср, 1024 с, 988 сл, 910 сл, 836 сл, 826 ср, 797 с, 717 сл, 665 ср, 625 с, 565 ср, 531 с, 475 ср, 428 сл.

Синтез $Co[(OOC_5H_4)Mn(CO)_3]_2(HDmpz)_2$ (IV). К раствору 0.1 г (0.15 ммоль) $Co[(OOC_5H_4)Mn(CO)_3]_2(MeOH)_4$ в 10 мл хлороформа добавляли 0.028 г (0.3 ммоль) 3,5-диметилпиразола и кипятили 1 ч. К полученному раствору добавляли

5 мл гептана и оставляли при комнатной температуре на сутки. Образовавшиеся кристаллы синего цвета отделяли от маточного раствора декантацией и сушили в токе аргона. Выход 85% (0.095 г).

Найдено, %: C 44.58; H 3.42; N 7.62.

Для $C_{28}H_{24}N_4O_{10}Mn_2Co$

вычислено, %: C 45.12; H 3.25; N 7.51.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3181 сл, 2863 сл, 2017 с, 1932 с, 1919 с, 1553 с, 1536 ср, 1472 ср, 1393 с, 1356 с, 1393 с, 1292 ср, 1193 сл, 1027 с, 1027 с, 930 ср, 815 ср, 792 с, 662 ср, 630 с, 537 с, 509 сл, 449 ср, 418 сл.

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

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

РСА I–IV выполнен по стандартной методике на автоматическом дифрактометре Bruker SMART Apex II, оборудованном CCD-детектором (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Уточнение структур проводили с использованием комплекса программ SHELXTL PLUS (PC версия) [42–46]. Кристаллографические данные и детали уточнения структур I–IV приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2, 3.

Дополнительная кристаллографическая информация для структур I–IV представлена в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2157671 (I), 2157672 (II), 2157669 (III), 2157670 (IV); <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция моноядерного комплекса $Zn[(OOC_5H_4)Mn(CO)_3]_2(MeOH)_4$ с избытком пиразола (HPz) при кипячении в хлороформе приводит к образованию моноядерного комплекса $Zn[(OOC_5H_4)Mn(CO)_3]_2(HPz)_2$ (I) (выход 80%).

По данным РСА, в I в результате удаления четырех лабильных молекул метанола, атом цинка оказывается в тетраэдрическом окружении двух атомов кислорода, принадлежащих цимантренат-анионам ($Zn-O$ 1.938(6)–1.971(6) \AA) и двух атомов азота, принадлежащих координированным молекулам пиразола ($Zn-N$ 1.984(7)–2.009(8) \AA) (рис. 1). В кристаллической ячейке молекулы комплекса I оказываются связанными в линейный полимер за счет межмолекулярных водород-

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

Параметр	Значение			
	I	II	III	IV
Брутто-формула	$C_{24}H_{16}N_4O_{10}ZnMn_2$	$C_{30}H_{24}N_8O_{10}Mn_2Ni$	$C_{30}H_{24}N_8O_{10}Mn_2Co$	$C_{28}H_{24}N_4O_{10}Mn_2Co$
<i>M</i>	695.68	825.16	825.38	745.32
Температура, К	150(2)			
Цвет	Бесцветный	Салатовый	Розовый	Розовый
Сингония	Триклинная			
Пр. группа	$P\bar{1}$			
<i>a</i> , Å	10.212(3)	8.0100(8)	14.394(4)	11.2348(5)
<i>b</i> , Å	12.222(3)	14.2896	15.846(5)	11.4078(5)
<i>c</i> , Å	22.747(6)	15.8650(16)	17.549(8)	13.0979(5)
α , град	98.947(4)	108.285(2)	99.890(6)	97.4780(10)
β , град	99.111(4)	93.491(2)	107.245(6)	103.9410(10)
γ , град	90.153(4)	95.334(2)	111.063(4)	102.8800(10)
<i>V</i> , Å ³	2768.06(120)	1708.9(3)	3389(2)	1557.97(11)
<i>Z</i>	4	2	4	2
ρ (выч.), мг/м ³	1.66918	1.604	1.618	1.589
μ , мм ⁻¹	1.819	1.340	1.286	1.385
<i>F</i> (000)	1392	836	1668	754
Размеры кристалла, мм	0.22 × 0.2 × 0.18	0.2 × 0.18 × 0.16	0.24 × 0.22 × 0.2	0.24 × 0.22 × 0.2
Область сканирования θ , град	3.38–53.994	2.716–59.994	2.558–59.998	5.418–59.998
Интервалы индексов отражений	$-14 \leq h \leq 14$, $-17 \leq k \leq 17$, $-32 \leq l \leq 32$	$-11 \leq h \leq 11$, $-19 \leq k \leq 18$, $0 \leq l \leq 22$	$-20 \leq h \leq 20$, $-22 \leq k \leq 22$, $-24 \leq l \leq 24$	$-15 \leq h \leq 15$, $-15 \leq k \leq 16$, $-18 \leq l \leq 18$
Число измеренных отражений	26012	20372	30905	18422
Число независимых отражений (<i>R</i> _{int})	12008 (0.0610)	9903 (0.0765)	18536 (0.0700)	8999 (0.0171)
GOOF	1.043	0.789	0.759	1.027
<i>R</i> (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	$R_1 = 0.0834$, $wR_2 = 0.2173$	$R_1 = 0.0434$, $wR_2 = 0.0710$	$R_1 = 0.0501$, $wR_2 = 0.0692$	$R_1 = 0.0293$, $wR_2 = 0.0783$
<i>R</i> (по всем рефлексам)	$R_1 = 0.1164$, $wR_2 = 0.2475$	$R_1 = 0.0777$, $wR_2 = 0.0783$	$R_1 = 0.1410$, $wR_2 = 0.0822$	$R_1 = 0.0356$, $wR_2 = 0.0820$
Электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	2.77/–1.41	0.69/–0.64	0.61/–0.82	0.50/–0.34

ных связей атомов кислорода цимантренат-анионов с атомами водорода фрагментов NH координированного гетероцикла (N...O 2.735–2.957 Å).

Реакции метанолсодержащих цимантренатов никеля и кобальта $M[(OOC-C_5H_4)-Mn(CO)_3]_2(MeOH)_4$ (*M* = Co(II), Ni(II)) с PzH при кипячении в хлороформе приводят к изоструктурным моноядерным комплексам $Ni[(OOC-C_5H_4)Mn(CO)_3]_2(HPz)_4$ (II) (выход 76%) и

$Co[(OOC-C_5H_4)Mn(CO)_3]_2(HPz)_4$ (III) (выход 89%), в которых все четыре лабильные молекулы метилового спирта заменяются на четыре молекулы пиразола. В соединении II, по данным РСА, центральный атом металла сохраняет характерное для Ni(II) октаэдрическое окружение четырех атомов азота пиразола (Ni–N 2.091(3)–2.119(2) Å) и двух атомов кислорода карбоксилат-анионов (Ni–O 2.091(2) Å) (рис. 2).

Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы в комплексах I, II

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
I			
Zn(1)–O(3)	1.940	Zn(1)–N(3)	1.972
Zn(1)–O(1)	1.970	Zn(1)–N(1)	2.017
II			
Ni(1)–O(1)	2.0910	Ni(1)–O(1A)	2.0910
Ni(1)–N(3)	2.0915	Ni(1)–N(3A)	2.0915
Ni(1)–N(1)	2.1191	Ni(1)–N(1A)	2.1191
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
I			
Zn(1)O(3)O(1)	98.263	Zn(1)O(1)N(3)	113.067
Zn(1)O(3)N(3)	111.798	Zn(1)O(1)N(1)	101.639
Zn(1)O(3)N(1)	113.862	Zn(1)N(3)N(1)	116.308
II			
Ni(1)O(1)O(1A)	180.000	Ni(1)N(3A)N(3)	180.000
Ni(1)O(1)N(3)	94.244	Ni(1)N(3)N(1)	91.142
Ni(1)O(1)N(3A)	85.756	Ni(1)N(3A)N(1)	88.858
Ni(1)O(1)N(1)	95.851	Ni(1)N(1A)N(1)	180.000
Ni(1)O(1A)N(1)	84.149	Ni(1)N(3)N(1A)	91.142

В центросимметричном комплексе $\text{Co}[(\text{OOC}-\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3]_2(\text{HPz})_4$ (III), по данным РСА (рис. 3), атом кобальта также имеет октаэдрическое окружение четырех атомов азота, принадлежащих координированным молекулам пиразола ($\text{Co}-\text{N}$ 2.102(4)–2.134(5) Å) и двух атомов кислорода цимантенат-анионов ($\text{Co}-\text{O}$ 2.161(3) Å). В кристаллах комплексов II и III наблюдаются внутримолекулярные водородные связи между атомами кислорода карбоксилат-аниона и атомами водорода координированных молекул пиразола ($\text{NH}\dots\text{O}$ 2.751–2.833 Å).

При взаимодействии метанольного цимантрена кобальта(II) с 3,5-диметилпиразолом в тех

же условиях образуется мооядерный комплекс $\text{Co}[(\text{OOC}\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3]_2(\text{HDmpz})_2$ (IV) (рис. 4). Введение в положения 3 и 5 гетероцикла донорных метильных заместителей приводит к увеличению основности пиридинового атома азота по сравнению с пиразолом и, соответственно, к уменьшению кислотности атомов водорода пиррольных фрагментов. Это существенно сказывается на упаковке молекул в кристалле, в котором наблю-

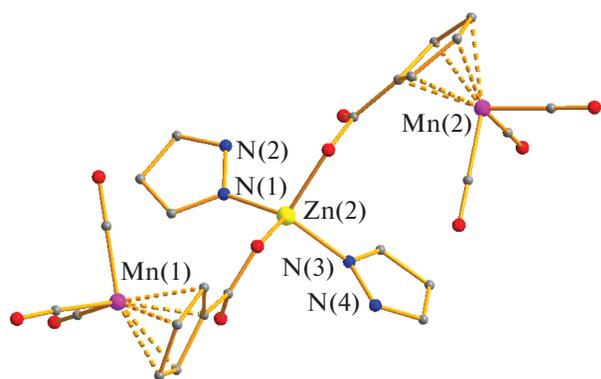


Рис. 1. Независимая часть комплекса I.

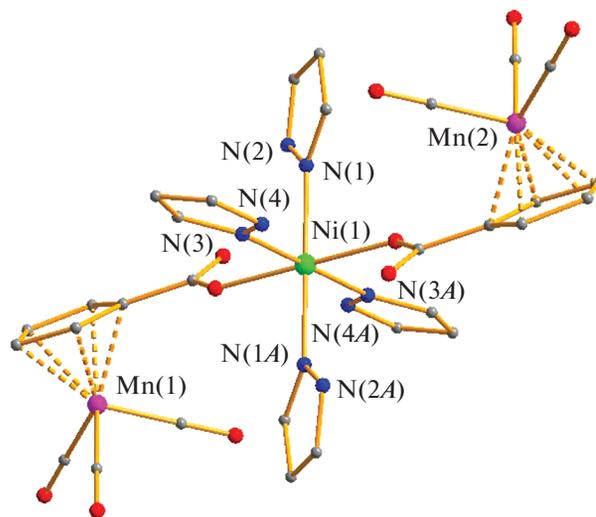


Рис. 2. Строение комплекса II.

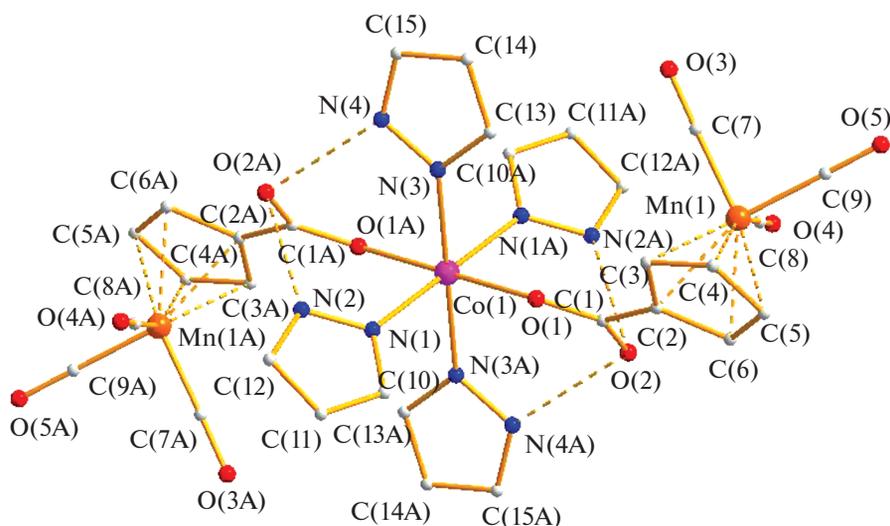
Таблица 3. Основные длины связей и валентные углы в комплексах III, IV

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
III			
Co(1)–N(1)	2.1029	Co(1)–N(3A)	2.1342
Co(1)–N(1A)	2.1029	Co(1)–O(1)	2.1601
Co(1)–N(3)	2.1342	Co(1)–O(1A)	2.1601
IV			
Co(1)–O(1)	1.9324	Co(1)–N(3)	2.0053
Co(1)–O(3)	1.9420	Co(1)–N(1)	2.0176
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
III			
Co(1)N(1)N(1A)	180.000	Co(1)N(1A)O(1)	88.870
Co(1)N(1)N(3)	93.357	Co(1)N(1A)O(1A)	91.130
Co(1)N(1A)N(3)	86.643	Co(1)N(3)N(3A)	180.000
Co(1)N(1)O(1)	91.130	Co(1)N(3)O(1)	94.844
Co(1)N(1)O(1A)	88.870	Co(1)N(3)O(1A)	85.156
Co(1)N(1)N(3A)	86.643	Co(1)N(3A)O(1)	85.156
Co(1)N(1)N(3A)	93.357	Co(1)O(1)O(1A)	180.000
IV			
Co(1)O(1)O(3)	110.147	Co(1)O(3)N(1)	102.681
Co(1)O(1)N(3)	107.927	Co(1)N(3)N(1)	108.727
Co(1)N(1)O(1)	112.142	Co(1)O(1)O(3)	110.147
Co(1)O(3)N(3)	115.233		

даются внутримолекулярные водородные связи NH...O, а кристалл формируется за счет необычных π - π -контактов.

В отличие от III, в комплексе IV атом кобальта(II) оказывается в тетраэдрическом окружении

двух атомов кислорода цимантренат-анионов и двух атомов азота координированных гетероциклов. Тетраэдрическое окружение центрального атома искажено несимметричным образом: длина связи Co–O составляют 1.932 и 1.942 Å, тогда как длины связей M–N различаются больше –

**Рис. 3.** Строение комплекса III.

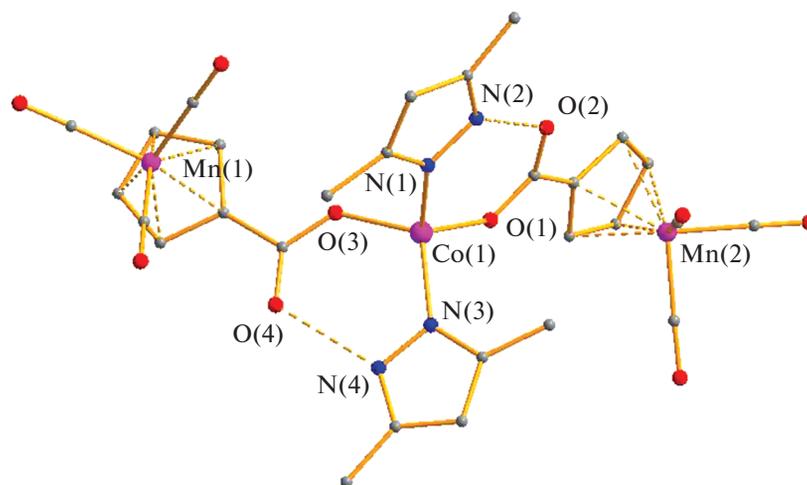


Рис. 4. Независимая часть комплекса IV.

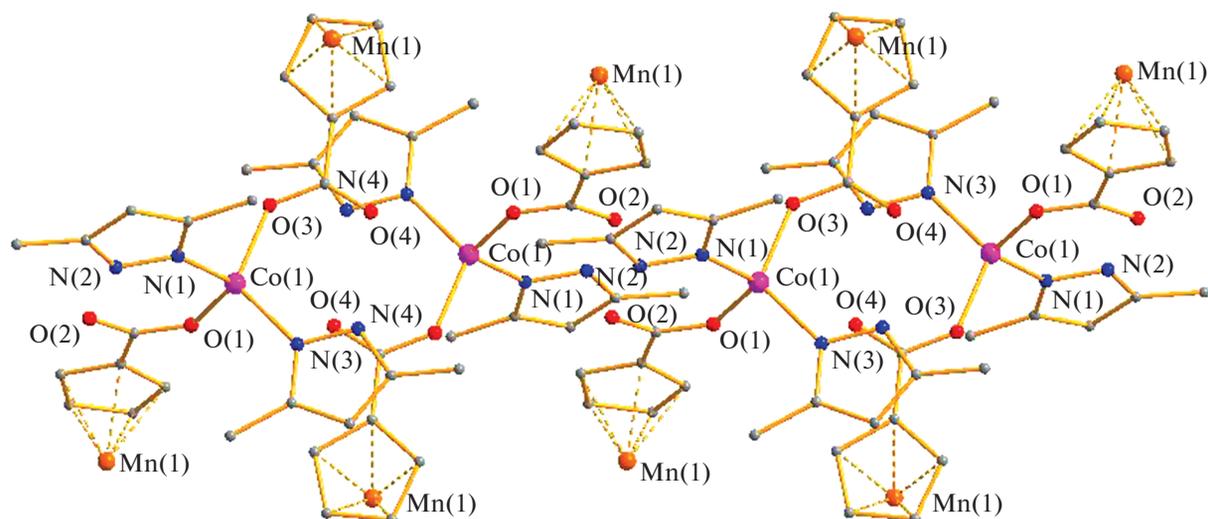


Рис. 5. Фрагмент упаковки комплекса IV в кристалле.

2.018 и 2.005 Å. Среди прочных невалентных взаимодействий необходимо выделить наличие стандартных внутримолекулярных водородных связей N–H...O и прочного межмолекулярного стекинг-взаимодействия молекулы пиразола и цикlopentадииенильного кольца аниона цимантренкарбоновой кислоты (C(6)...C(25) ~3.17 Å). Такие стекинг-взаимодействия (два на две молекулы) приводят к образованию centrosymmetric димеров молекул комплекса в кристалле, причем геометрия последних такова, что атом O(4) одной из молекул комплекса находится над связью другой M–N(1) (соответствующий угол O(4)CoN(1) составляет ~176°, M...O(4) 3.595(1) Å (рис. 5).

Таким образом, обнаружено, что молекулы пиразола и 3,5-диметилпиразола не депротонируются цимантренами никеля, цинка и кобальта, а координируются монодентатно, формируя моноядерные комплексы, дополнительно стабилизированные водородными связями.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА комплексов, ИК-спектральные исследования и элементный анализ выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания

ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cotton F.A., Wilkincon G., Murillo C.A., Bochmann M. *Advanced Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons Inc., 1999. P. 493.
2. Mehrotra R.C., Bohra R. *Metal Carboxylates*. London: Acad. Press, 1983. P. 396.
3. Cotton F.A., Lin C., Murillo C.A. // *Acc. Chem. Res.* 2001. V. 34. № 10. P. 759.
4. Molenveld P., Engbersen J.F.J., Reinhoudt D.N. // *Chem. Soc. Rev.* 2000. V. 29. P. 75.
5. Meurig J., Thomas B., Johnson F.G. et al. // *Acc. Chem. Res.* 2003. V. 36. P. 20.
6. Bondarenko M.A., Novikov A.S., Sokolov M.N., Adonin S.A. // *Inorg. Chim. Acta.* 2021. V. 524. P. 120436.
7. Yashkova K.A., Mel'nikov S.N., Nikolaevskii S.A. et al. // *J. Struct. Chem.* 2021. V. 62. P. 1378.
8. Adonin S., Petrov M., Abramov P. et al. // *Polyhedron.* 2019. V. 159. P. 171.
9. Adonin S.A., Petrov M.D., Novikov A.S. et al. // *J. Cluster Sci.* 2019. V. 30. P. 857.
10. Lutsenko I., Kiskin M., Nikolaevskii S. et al. // *Chem. Select.* 2019. V. 38. P. 14261.
11. Li H., Marks T. J. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2006. V. 103. P. 15295.
12. Murugesapandian B., Roesky P.W. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2011. V. 637. P. 1818.
13. Шаповалов С.С., Пасынский А.А., Скабицкий И.В. и др. // *Коорд. химия.* 2014. Т. 40. № 2. С. 75. (Shapovalov S.S., Pasynskii A.A., Skabitskii I.V. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2014. V. 40. P. 77). <https://doi.org/10.1134/S1070328414020092>
14. Pasynskii A.A., Shapovalov S.S., Gordienko A.V. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2012. V. 384. P. 18.
15. Valyaev D.A., César V., Lugan N. et al. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 11953.
16. Guo Dong, Li Yu-ting, Duan Chun-ying et al. // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. P. 2519.
17. Koroteev P.S., Kiskin M.A., Dobrokhotova Zh.V. et al. // *Polyhedron.* 2011. V. 30. P. 2523.
18. Koroteev P.S., Dobrokhotova Zh.V., Kiskin M.A. et al. // *Polyhedron.* 2012. V. 43. P. 36.
19. Koroteev P.S., Dobrokhotova Z.V., Il'ukhin A.B. et al. // *Polyhedron.* 2015. V. 85. P. 941.
20. Koroteev P.S., Pyukhin A.B., Gavrikov A.V. // *Molecules.* 2022. V. 27. P. 1082.
21. Chandrasekhar V., Nagarajan L. // *Dalton Trans.* 2009. V. 34. P. 6712.
22. Перова Е.В., Яковлева М.А., Баранова Е.О. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2010. Т. 55. С. 768. (Perova E.V., Yakovleva M.A., Baranova E.O. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. P. 714). <https://doi.org/10.1134/S0036023610050104>
23. Амельченкова Э.В., Денисова Т.О., Нефедов С.Е. // *Журн. неорган. химии.* 2006. Т. 51. № 8. С. 1303. (Amel'chenkova E.V., Denisova T.O., Nefedov S.E. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2006. V. 51. P. 1218). <https://doi.org/10.1134/S0036023606080110>
24. Yoshida J., Kondo S., Yuge H. // *Dalton Trans.* 2013. V. 7. P. 42.
25. Cingolani A., Galli S., Masciocchi N. et al. // *Dalton Trans.* 2006. V. 20. P. 2479.
26. Уварова М.А., Нефедов С.Е. // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 11. С. 1538. (Uvarova M.A., Nefedov S.E. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 1660). <https://doi.org/10.1134/S0036023621110218>
27. Appavoo D., Otondi B., Guzei I.A. et al. // *Polyhedron.* 2014. V. 69. P. 55.
28. Carlotto S., Casarin M., Lanza A. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2015. V. 15. P. 5910.
29. Уварова М.А., Агешина А.А., Голубничая М.А., Нефедов С.Е. // *Журн. неорган. химия.* 2015. Т. 60. № 8. С. 1032. (Uvarova M.A., Ageshina A.A., Golubnichaya M.A., Nefedov S.E. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. P. 934). <https://doi.org/10.1134/S0036023615080215>
30. Уварова М.А., Нефедов С.Е. // *Журн. неорган. химии.* 2015. Т. 60. № 11. С. 1473. (Uvarova M.A., Nefedov S.E. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. P. 1348). <https://doi.org/10.1134/S0036023615110212>
31. Kaikai Hu, Shouwen Jin, Zuoran Xie et al. // *Polyhedron.* 2018. V. 139. P. 17.
32. Ananyev I.V., Nefedov S.E., Lyssenko K.A. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013. P. 2736.
33. Deka K., Laskar M., Baruah J.B. // *Polyhedron.* 2006. V. 25. P. 2525.
34. Cingolani A., Galli S., Masciocchi N. et al. // *Dalton Trans.* 2006. V. 20. P. 2479.
35. Ананьев И.В., Яковлева М.А., Перова Е.В., Нефедов С.Е. // *Журн. неорган. химии.* 2010. Т. 55. С. 1127 (Anan'ev I.V., Yakovleva M.A., Perova E.V., Nefedov S.E. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. 55. P. 1057). <https://doi.org/10.1134/S0036023610070119>
36. Уварова М.А., Агешина А.А., Гринева А.А. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2015. Т. 60. № 5. С. 633 (Uvarova M.A., Ageshina A.A., Grineva A.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. P. 566). <https://doi.org/10.1134/S0036023615050186>
37. Уварова М.А., Агешина А.А., Нефедов С.Е. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2015. Т. 60. № 10. С. 1326 (Uvarova M.A., Ageshina A.A., Nefedov S.E. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. P. 1210). <https://doi.org/10.1134/S0036023615100198>
38. Агешина А.А., Уварова М.А., Нефедов С.Е. // *Журн. неорган. химии.* 2015. Т. 60. № 9. С. 1192 (Ageshina A.A., Uvarova M.A., Nefedov S.E. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. T. 60. № 9. С. 1085). <https://doi.org/10.1134/S0036023615090028>

39. Агешина А.А., Уварова М.А., Нефедов С.Е. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 10. Р. 1334 (Ageshina A.A., Uvarova M.A., Nefedov S.E. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 1218).
<https://doi.org/10.1134/S0036023615100022>
40. Уварова М.А., Нефедов С.Е. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 9. Р. 1181 (Uvarova M.A., Nefedov S.E. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 1074).
<https://doi.org/10.1134/S003602361509020X>
41. Nesmeyanov A.N., Anisimov K.N., Kolobova, N.E. Markarov Y.V. // Russ. Chem. Bull. 1968. V. 17. P. 672.
42. SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
43. SAINT. Area-Detector Integration Software. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2012.
44. Sheldrick G.M. SADABS. Program for Scaling and Correction of Area Detector Data. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
45. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
46. Halcrow M.A., Streib W.E., Foltling K., Christou G. // Acta Crystallogr. C. 1995. V. 51. P. 1263.
<https://doi.org/10.1107/S0108270194013764>

УДК 542.06,546.93,544.47

ПЕРЕНОС СПИНОВОГО ПОРЯДКА С МОЛЕКУЛЫ ПАРАВОДОРОДА НА ПРОТИВОИОН В КОМПЛЕКСЕ ИРИДИЯ В УСЛОВИЯХ SABRE

© 2022 г. В. В. Гараева^{1, 2}, К. А. Спиридонов^{1, 3}, И. А. Никовский¹, А. С. Перегудов¹, А. С. Кирютин^{4, 5}, А. В. Юрковская^{4, 5}, А. А. Полежаев^{1, 6}, В. В. Новиков^{1, 2, *}

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

²Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия

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

⁴Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия

⁵Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

⁶Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
(национальный исследовательский университет), Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 14.12.2021 г.

После доработки 16.01.2022 г.

Принята к публикации 17.01.2022 г.

На примере новых комплексов иридия, полученных при обратимом связывании с субстратом (пиридином) и параводородом, впервые показана возможность создания спиновой поляризации ядер ¹⁹F в противоионах, не образующих ковалентной связи с металлоцентром. Это позволило обнаружить интегральную поляризацию ядер ¹⁹F в слабо координирующихся тетрафторборат- и гексафторфосфат-анионах. На основе зависимости интенсивности сигналов в спектрах ЯМР для двух полученных комплексов иридия от магнитного поля определены оптимальные параметры напряженности магнитного поля для максимального усиления сигнала ¹⁹F в двух фторсодержащих анионах.

Ключевые слова: спектроскопия ЯМР, параводород, гиперполяризация, комплексы иридия, карбонные лиганды, усиление сигнала, индуцированная параводородом гиперполяризация ядер

DOI: 10.31857/S0132344X22080035

Спектроскопия ЯМР, являясь одним из основных методов определения строения вещества, нашла широкое применение в различных областях химии [1], биологии [2] и медицины [3]. В последнем случае, разумеется, необходимо упомянуть возможность неинвазивной медицинской диагностики внутренних органов при помощи магнитно-резонансной томографии (МРТ) [4–6]. Основное ограничение спектроскопии ЯМР для указанных применений связано с ее низкой чувствительностью, вызванной исключительно малой разницей заселенностей ядерных спиновых состояний при комнатной температуре [7, 8]. Как результат, существующие подходы к увеличению чувствительности основаны на существенном увеличении указанной разницы заселенностей, т.е. достижении гиперполяризации.

Одно из прорывных направлений в решении данной задачи связано с переносом спинового порядка с молекулы параводорода на изучаемую молекулу для создания неравновесной поляризации исследуемых ядер, так называемой индуди-

рованной параводородом гиперполяризации ядер (ИППЯ). В отличие от большинства других подходов, направленных на создание ядерной гиперполяризации (таких как оптическая накачка благородных газов [9–11] и динамическая поляризация ядер [12, 13]), ИППЯ не требует дорогостоящего оборудования и подходит для получения широкого класса поляризованных молекул, в том числе контрастных агентов для МРТ.

Параводород является одним из двух спиновых изомеров молекулярного водорода, который можно легко получить охлаждением газообразного водорода до температур жидкого азота или гелия в присутствии подходящего парамагнитного катализатора. Хотя сам по себе параводород не дает сигналов в спектре ЯМР [14], нарушение магнитной эквивалентности атомов в молекуле параводорода при их парном присоединении к субстрату приводит к продуктам реакции, в которых неравновесное распределение заселенностей ядерных уровней, присущее паре спинов протонов параводорода, наблюдается как аномальное

(иногда на несколько порядков) увеличение интенсивности сигналов в спектре ЯМР [14].

Для достижения подобного результата, кроме классических эффектов ИППЯ, связанных с каталитическим гидрированием непредельных субстратов в присутствии гомогенных [15] или гетерогенных [16] катализаторов, относительно недавно [17] был предложен подход SABRE (Signal Amplification by Reversible Exchange, усиление сигнала за счет обратимого обмена). В его основе лежит обратимое присоединение молекулярного водорода, содержащего определенный процент параводорода, и субстрата к металлоцентру гомогенного иридийсодержащего катализатора. В результате магнитных взаимодействий между спинами в полученном комплексе происходит перенос поляризации с гидридных протонов на другие спины ядер лиганда [18, 19] без его химической трансформации (без реакции гидрирования).

подавляющее большинство катализаторов SABRE являются заряженными комплексами ири-

дия, в состав которых входит слабо координирующий протон. Однако в научной литературе нам не удалось обнаружить сведений о возможности переноса поляризации на ядра, входящие в состав такого противоиона. Для того чтобы заполнить этот пробел, в рамках настоящей работы мы синтезировали два комплекса иридия с родственными карбеновыми лигандами (схема 1) и внешнесферными тетрафторборат- или гексафторфосфат-анионами — $[\text{Ir}(\text{COD})\{\text{acetone}\}(\text{IPr})]\text{BF}_4$ (тетрафторборат [1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-2-имидазол-2-илиден]-[(η^4)-1,5-циклооктадиен](2-пропанон)иридия) (I) и $[\text{Ir}(\text{COD})\{\text{acetone}\}(\text{IMes})]\text{PF}_6$ (гексафторфосфат [1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазол-2-илиден]-[(η^4)-1,5-циклооктадиен](2-пропанон)иридия) (II). Входящие в состав последних магнитно-активные ядра ^{11}B , ^{19}F и ^{31}P позволили нам изучить перенос спинового порядка с молекулы параводорода в условиях SABRE.

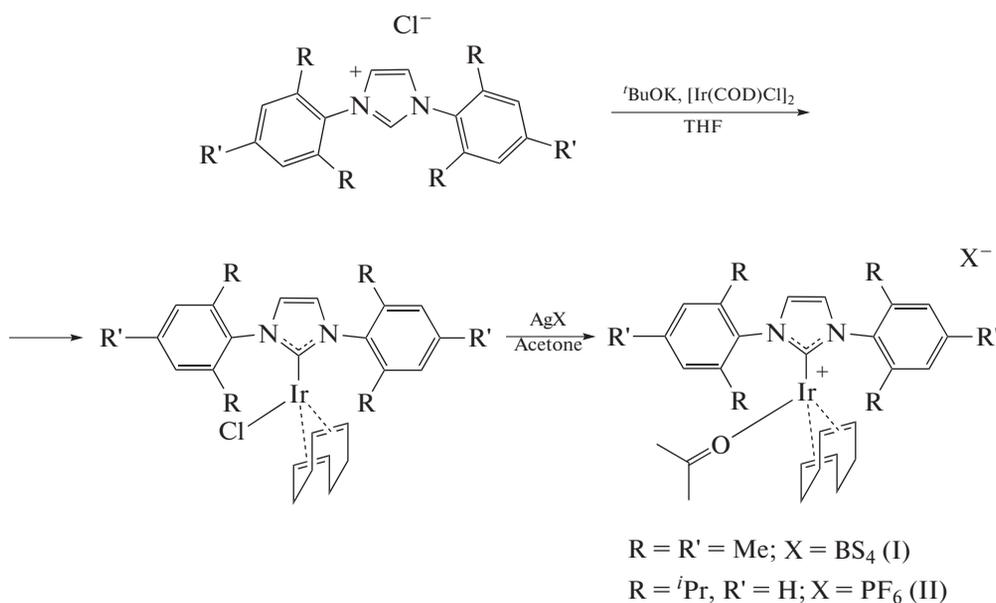


Схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом и выделением комплексов, выполняли в атмосфере азота в перчаточном боксе. Соединения 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)имидазолий хлорид ($\text{IPr} \cdot \text{HCl}$) и 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолий хлорид ($\text{IMes} \cdot \text{HCl}$) использовали без дополнительной очистки (Sigma-Aldrich), $(\text{IrCODCl})_2$ получали по ранее описанной методике [20]. Синтез ранее описанных соединений $[\text{IrCl}(\text{COD})(\text{IPr})]$ и $[\text{IrCl}(\text{COD})(\text{IMes})]$ [21, 22] проводили по моди-

фицированной методике генерации карбена *in situ*. Элементный анализ на углерод, азот и водород проводили на микроанализаторе Carlo Erba, модель 1106.

Синтез комплекса $[\text{IrCl}(\text{COD})(\text{IPr})]$. В перчаточном боксе смешивали $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ (537 мг, 0.80 ммоль) и $\textit{t}\text{BuOK}$ (180 мг, 1.60 ммоль), к смеси добавляли сухой ТГФ (10 мл) и полученный темно-красный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 10 мин. При добавлении к раствору $\text{IPr} \cdot \text{HCl}$ (680 мг, 1.60 ммоль) его

цвет менялся с темно-красного на темно-желтый. Реакционную смесь перемешивали в течение 16 ч. Затем ТГФ удаляли в вакууме, остаток очищали методом колоночной хроматографии, элюируя продукт смесью EtOAc и петролейного эфира в соотношении 1 : 1. Выход 799 мг (69%).

Найдено, %: C 58.03; H 6.68; N 4.89.
Для C₃₅H₄₈N₂ClIr
Вычислено, %: C 57.82; H 6.80; N 4.79.

ЯМР ¹H (CDCl₃; 400 МГц; δ, м.д.): 0.85 (м., 2H, CH₂), 1.11 (д., 12H, CH₃), 1.54–1.11 (м., 16H, CH₂, CH₃), 1.64 (м., 2H, CH₂), 2.74 (м., 2H, CH), 2.85 (м., 2H, CH), 3.40 (м. 2H, CH), 4.14 (м., 2H, CH), 7.03 (с., 2H, IPr), 7.36 (м., 4H, IPr), 7.44 (т., 2H, IPr).

Синтез комплекса [IrCl(COD)(IMes)]. В перчаточном боксе смешивали [Ir(Cl)(COD)]₂ (537 мг, 0.80 ммоль) и ^tBuOK (180 мг, 1.60 ммоль), добавляли сухой ТГФ (10 мл) и полученный темно-красный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 5 мин. При добавлении к раствору IMes · HCl (545 мг, 1.60 ммоль) его цвет менялся с темно-красного на темно-желтый. Реакционную смесь перемешивали в течение 16 ч. Затем ТГФ удаляли в вакууме, остаток очищали методом колоночной хроматографии, элюируя продукт смесью дихлорметана и ацетона в соотношении 8 : 1. Выход 875 мг (73%).

ЯМР ¹H (CDCl₃; 400 МГц; δ, м.д.): 1.24 (м., 4H, CH₂), 1.64 (м., 4H, CH₂), 2.10 (с., 6H, CH₃), 2.29 (с., 12H, CH₃), 2.90 (м., 2H, CH), 4.09 (м., 2H, CH), 6.97 (с., 2H, CH), 7.00 (с., 2H, CH), 7.03 (с., 2H, CH).

Найдено, %: C 54.40; H 5.67; N 4.38.
Для C₂₉H₃₆N₂ClIr
Вычислено, %: C 54.32; H 5.80; N 5.66.

Синтез комплекса [Ir(COD){acetone}(IPr)]BF₄ (I). К раствору [IrCl(COD)(IPr)] (586 мг, 0.81 ммоль) в ацетоне (10 мл) добавляли 1 экв. AgBF₄ (157 мг, 0.81 ммоль) и перемешивали в темноте при комнатной температуре в течение 30 мин. Полученную суспензию отфильтровывали и упаривали до 0.5 мл, к остатку добавляли диэтиловый эфир. Затем осадок отфильтровывали и высушивали в вакууме. Выход 506 мг (75%).

ЯМР ¹H (CD₂Cl₂; 400 МГц; δ, м.д.): 1.14 (д., 24H, CH₃) 1.42 (д., 24H, CH₃), 2.11 (с., 6H, CH₃), 2.67 (м., 4H, CH), 3.04 (м., 4H, CH), 4.11 (м., 4H,

CH), 7.16 (с., 2H, CH), 7.39 (д., 4H, IPr), 7.58 (т., 2H, IPr).

Найдено, %: C 54.73; H 6.53; N 3.36.
Для C₃₈H₅₄N₂OF₆Ir
вычислено, %: C 54.65; H 6.49; N 3.25.

Синтез комплекса [Ir(COD){acetone}(IMes)]PF₆ (II). К раствору [IrCl(COD)(IMes)] (589 мг, 0.92 ммоль) в ацетоне (10 мл) добавляли 1 экв. AgPF₆ (233 мг, 0.92 ммоль) и перемешивали в темноте при комнатной температуре в течение 30 мин. Полученную суспензию отфильтровывали, упаривали до 0.5 мл, к остатку добавляли диэтиловый эфир. Осадок отфильтровывали и высушивали в вакууме. Выход 531 мг (77%).

ЯМР ¹H (CDCl₃; 600 МГц; δ, м.д.): 1.56 (м., 4H, CH₂), 1.72 (м., 4H, CH₂), 2.18 (с., 12H, CH₃) 2.41 (с., 6H, CH₃), 2.46 (с., 6H, CH₃), 3.46 (м., 2H, CH), 4.01 (м., 2H, CH), 7.08 (м., 2H, CH), 7.12 (с., 4H, CH). ЯМР ¹³C{¹H} (CDCl₃; 600 МГц; δ, м.д.): 18.32 (CH₃), 21.13 (CH₃), 29.03 (CH₂), 32.79 (COCH₃), 33.22 (CH₂), 66.00 (CH), 82.61 (CH), 124.31 (CH), 129.34 (CH), 134.89 (C), 134.97 (C), 139.92 (C), 173.67 (COCH₃).

Найдено, %: C 47.58; H 5.24; N 3.47.
Для C₃₂H₄₂N₂OF₆PIr
вычислено, %: C 47.91; H 5.33; N 3.36.

Спектры ЯМР в условиях SABRE регистрировали на спектрометре Bruker Ascend 400 МГц (Ларморова частота по протонам 400.13 МГц) в метаноле-d₄. В ходе эксперимента параводород пропускали под давлением 4 бар в течение 10 с через образец внутри стандартной цилиндрической ампулы ЯМР (5 мм) с помощью изготовленной в МТЦ СО РАН автоматизированной газовой системы. После барботирования образца в заданном магнитном поле его быстро переносили в датчик спектрометра и регистрировали спектры ЯМР. Варьирование напряженности магнитного поля осуществляли путем механического позиционирования ампулы с образцом в поле рассеяния криомагнита спектрометра вдоль его теплого отверстия с помощью шагового двигателя. Детальное описание установки с быстрым переключением магнитного поля приведено в [23, 24].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C полученных комплексов иридия [Ir(COD){acetone}(IPr)]BF₄ (I) и [Ir(COD){acetone}(IMes)]PF₆ (II) (схема 1) полностью соответствовали ожидаемым. Для изучения переноса поляризации с молекулы параводорода в услови-

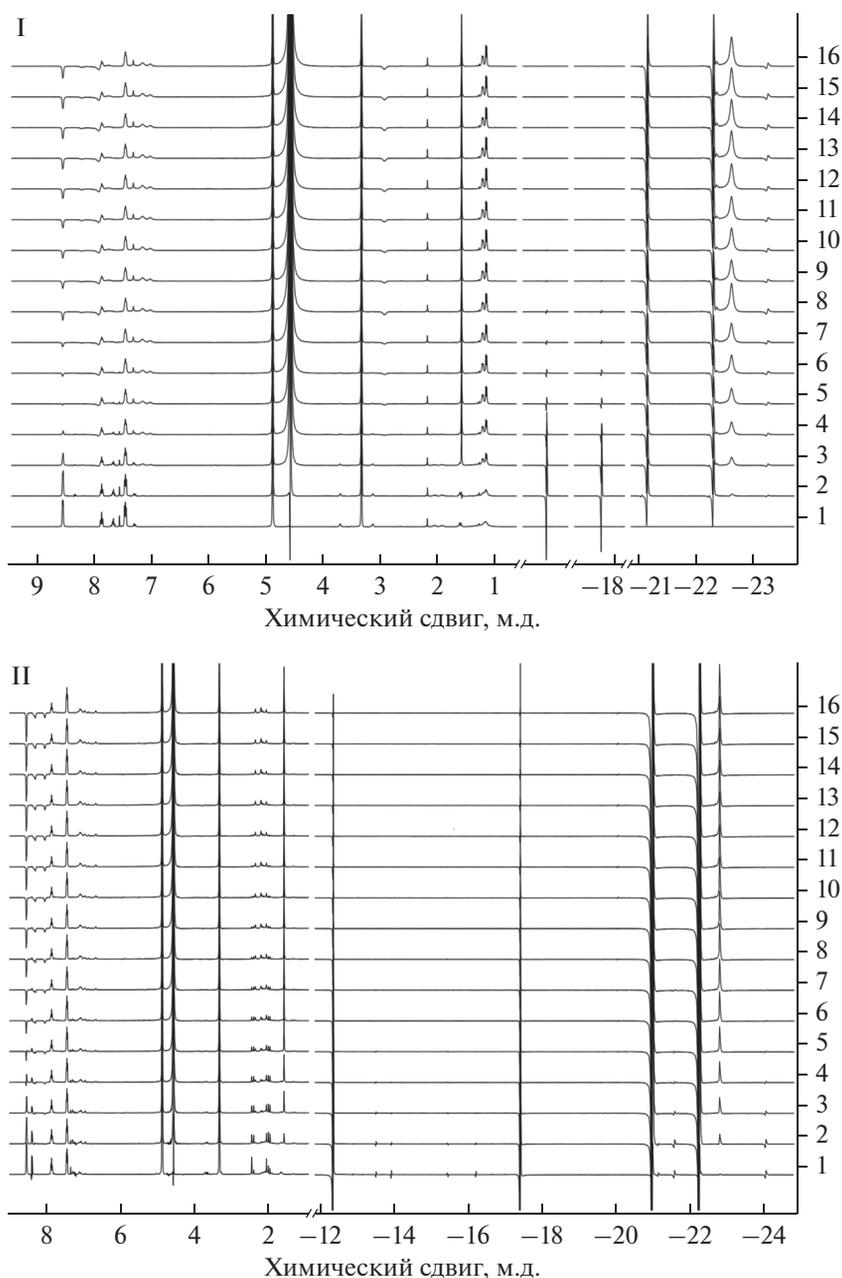


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H комплексов I (1.2 ммоль) и II (1.2 ммоль) в дейтерированном метаноле в присутствии пиридина (12.4 ммоль) при пропускании параводорода ($\sim 95\%$ пара- H_2). Каждый последующий спектр регистрировали после 10 с барботирования параводорода через раствор.

ях SABRE соответствующие спектры ЯМР регистрировали при барботировании параводорода через растворы указанных комплексов в метаноле- d_4 в присутствии пиридина. При этом в дополнение к интенсивному сигналу газообразного ортоводорода (химический сдвиг $\delta = 4.57$ м.д.) наблюдали появление интенсивных сигналов гидридных интермедиатов в отрицательной области спектра (рис. 1). В сильном магнитном поле антифазная природа большинства из указанных сиг-

налов характерна для гидридных интермедиатов, полученных в условиях SABRE [25, 26]. Стоит также отметить наблюдаемое изменение фазы сигналов протонов пиридина, что свидетельствует об успешном переносе поляризации с молекулы параводорода на данный лиганд (рис. 1).

В действительности каталитический цикл, протекающий в условиях SABRE, более сложен и включает образование большого числа гидридных интермедиатов с разной степенью сольватации

[27], чем приведено на упрощенной схеме 2. Однако в большинстве случаев перенос поляризации на ядра самого катализатора и лиганда происходит по цепочке химических связей за счет скалярного спин-спинового взаимодействия. Тем не менее

тетрафторборат- или гексафторфосфат-анион, не связанный непосредственно с металлоцентром, в органическом растворителе может образовывать с ним тесную ионную пару, в результате чего возможен перенос поляризации на их ядра.

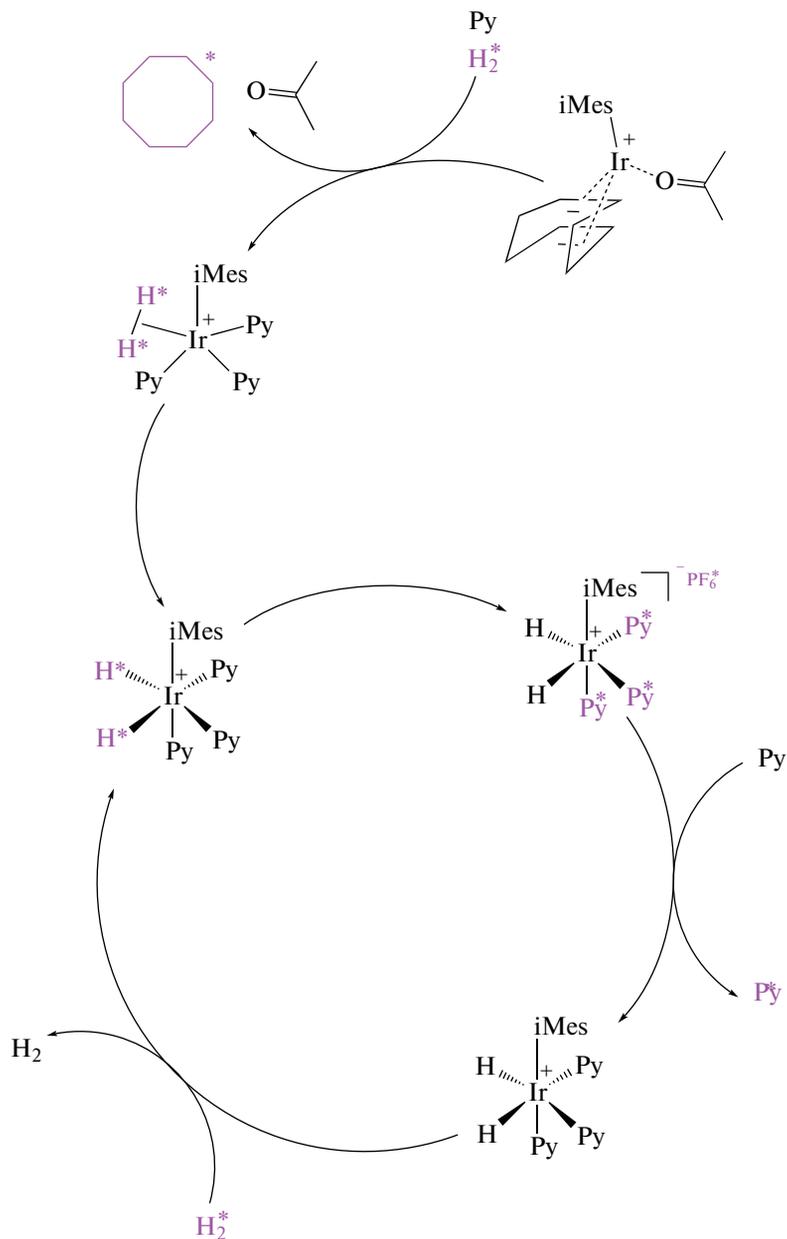


Схема 2.

Для установления возможности такого переноса поляризации с параводорода на противоионы мы изучили зависимость коэффициентов усиления сигналов ядер ^{19}F в указанных фторсодержащих противоионах при проведении реакции в магнитном поле, изменяющемся в диапазоне от 2 мТл до 9 Тл (рис. 2). Так, в зависимости от выбранной ве-

личины магнитного поля наблюдались значительные изменения интенсивности сигнала в спектрах ЯМР ^{19}F , что свидетельствовало о переносе поляризации на противоион, непосредственно не связанный с металлоцентром комплекса (рис. 2в, 2г). В то время как увеличение интенсивности сигнала при увеличении магнитного поля выше 0.2 Тл

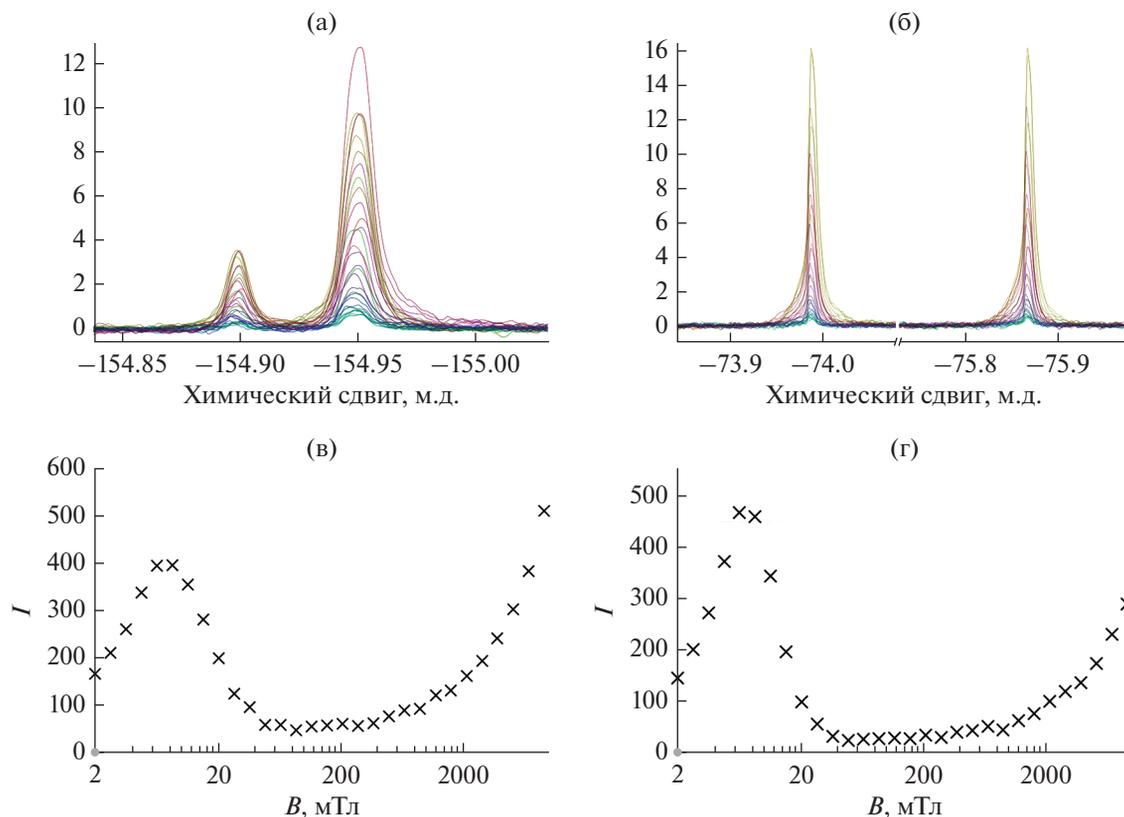


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{19}F комплексов I и II при переносе поляризации на тетрафторборат-анион (а) и гексафторфосфат-анион (б) при проведении реакции SABRE в магнитном поле от 2 мТл до 9 Тл и зависимости сигналов ЯМР ^{19}F тетрафторборат-аниона (в) и гексафторфосфат-аниона (г) от напряженности магнитного поля.

вызвано ростом термической разницы заселенностей спиновых уровней, расщепленных магнитным полем, в графиках полевой зависимости наблюдался максимум поляризации ядра ^{19}F в обоих комплексах в слабом магнитном поле 6.4 мТл. Поскольку вероятность даже кратковременного образования прямой связи Ir–F очень мала, перенос поляризации на ядро ^{19}F , вероятнее всего, достигается за счет диполь-дипольного механизма.

Показательно, что нам не удалось зарегистрировать перенос поляризации на ядра ^{31}P и ^{11}B противоионов, что может быть связано как с большей их удаленностью от металлоцентра, так и с более короткими (особенно в случае ядра бора) временами магнитной релаксации.

В заключение отметим, что перенос спиновой поляризации с молекулы параводорода на органические молекулы с использованием катализаторов на основе иридия в условиях SABRE является надежным способом повышения чувствительности спектроскопии ЯМР, в том числе — для создания гиперполяризованных зондов для функциональной магнитно-резонансной томографии. Хотя большинство проводимых исследований посвящено изучению переноса поляризации на ядра обмени-

вающегося лиганда (например, пиридина), присутствие несвязанного противоиона, такого как тетрафторборат- и гексафторфосфат-анионы, в составе молекулярного комплекса также может привести к переносу поляризации на его ядра.

В результате проведенного исследования для двух комплексов иридия $[\text{Ir}(\text{COD})\{\text{acetone}\}(\text{IPr})\text{BF}_4$ и $[\text{Ir}(\text{COD})\{\text{acetone}\}(\text{IMes})\text{PF}_6$ нам впервые удалось продемонстрировать перенос спиновой порядка с молекул параводорода на ядра ^{19}F слабо координирующихся противоионов в условиях SABRE и определить оптимальную величину магнитного поля, обеспечивающую максимальное увеличение интенсивности в спектрах ЯМР. Механизм обнаруженного эффекта в настоящий момент не полностью ясен, но, вероятно, он имеет диполь-дипольную природу. Логичным дальнейшим шагом является получение катализатора SABRE, в котором противоион, с одной стороны, может координироваться к иону металла для увеличения степени поляризации, а с другой, является биологически-совместимым, как, например, пируват-анион. Такие исследования в данный момент проводятся в наших научных группах.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (междисциплинарные проекты № 20-63-47107 и 20-62-47038).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Atkinson K.D., Cowley M.J., Duckett S.B. et al.* // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. P. 663.
2. *Terreno E., Castelli D.D., Viale A., Aime S.* // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. P. 3019.
3. *Bhattacharya P., Ross B.D., Bünger R.* // *Exp. Biol. Med.* 2009. V. 234. P. 1395.
4. *Golman K., in't Zandt R., Thaning M.* // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2006. V. 103. P. 11270.
5. *Ardenkjaer-Larsen J., Boebinger G., Comment A., et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. P. 9162.
6. *Larive C.K., Larsen S.C.* // *Anal. Chem.* 2017. V. 89. P. 1391.
7. *Natterer J., Bargon J.* // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 1997. V. 31. P. 293.
8. *Hövenner J., Pravdivtsev A.N., Kidd B. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. V. 57. P. 11140.
9. *Becker J., Bermuth J., Ebert M. et al.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 1998. V. 402. P. 327.
10. *Frossati G.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 1998. V. 402. P. 479.
11. *Bouchiat M.A., Carver T.R., Varnum C.M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1960. V. 5. P. 373.
12. *Ardenkjaer-Larsen J.H., Fridlund B., Gram A. et al.* // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2003. V. 100. P. 10158.
13. *Kaptein R., Oosterhoff L.J.* // *Chem. Phys. Lett.* 1969. V. 4. P. 214.
14. *Bowers C.R., Weitekamp D.P.* // *Phys. Rev. Lett.* 1986. V. 57. P. 2645.
15. *Bowers C.R., Weitekamp D.P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1987. V. 109. P. 5541.
16. *Kovtunov K.V., Beck I.E., Bukhtiyarov V.I., Koptuyug I.V.* // *Angew. Chem.* 2008. V. 120. P. 1514.
17. *Adams R.W., Aguilar J.A., Atkinson K.D. et al.* // *Science.* 2009. V. 323. P. 1708.
18. *Rayner P.J., Duckett S.B.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. V. 57. P. 6742.
19. *Spiridonov K.A., Kozinenko V.P., Nikovsky I.A. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. P. 475.
20. *Shen M.-H., Ren X.-T., Pan Y.-P., Xu H.-D.* // *Org. Chem. Front.* 2018. V. 5. P. 46.
21. *Kownacki I., Kubicki M., Szubert K., Marciniak B.* // *J. Organomet. Chem.* 2008. V. 693. P. 321.
22. *Kelly III R.A., Clavier H., Giudice S. et al.* // *Organometallics.* 2008. V. 27. P. 202.
23. *Hadjiali S., Bergmann M., Kiryutin A. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2019. V. 151. P. 244201.
24. *Knecht S., Kiryutin A.S., Yurkovskaya A.V., Ivanov K.L.* // *J. Magn. Reson.* 2018. V. 287. P. 10.
25. *Knecht S., Hadjiali S., Barskiy D.A. et al.* // *J. Phys. Chem.* 2019. V. 123. P. 16288.
26. *Limbach H.-H., Ulrich S., Gründemann S. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. P. 7929.
27. *Fekete M., Bayfield O., Duckett S.B. et al.* // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 13453.

УДК 548.31

МЕТАКРИЛАТОУРАНИЛАТЫ КОБАЛЬТА И КАЛЬЦИЯ – СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

© 2022 г. В. Н. Серезжкин¹, *, Н. А. Шимин¹, М. С. Григорьев², Л. Б. Серезжкина¹, **¹Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: serezhkin@samsu.ru

**e-mail: lserezh@samsu.ru

Поступила в редакцию 04.02.2022 г.

После доработки 15.03.2022 г.

Принята к публикации 16.03.2022 г.

Проведены синтез, рентгеноструктурное (CCDC № 2124087 (I), 2124088 (II)) и ИК-спектроскопическое исследование кристаллов двух новых комплексов уранила: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{UO}_2(\text{Mac})_3]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (I) и $\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{UO}_2(\text{Mac})_3]_2\}$ (II) (Mac = метакрилат-ион $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$). Урансодержащими структурными единицами кристаллов I и II являются одноядерные комплексы $[\text{UO}_2(\text{Mac})_3]^-$ с кристаллохимической формулой AB_3^{01} ($\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{B}^{01} = \text{Mac}$). В кристаллах I комплексы $[\text{UO}_2(\text{Mac})_3]^-$ сосуществуют с октаэдрическими аквакомплексами $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и внешнесферными молекулами воды. В кристаллах II каждый ион кальция связывает две молекулы воды и два аниона $[\text{UO}_2(\text{Mac})_3]^-$, образуя трехядерные электронейтральные комплексы $\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{UO}_2)_2(\text{Mac})_6\}$ с кристаллохимической формулой $\text{A}'\text{M}_2^1\text{A}_2\text{B}_2^{01}\text{B}_4^{11}$ ($\text{A}' = \text{Ca}^{2+}$, $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, B^{01} и $\text{B}^{11} = \text{Mac}$, $\text{M}^1 = \text{H}_2\text{O}$). С помощью метода молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле охарактеризованы межмолекулярные контакты, которые связывают в II урансодержащие комплексы в 3D-каркас.

Ключевые слова: комплексы уранила, метакрилат-ионы, кристаллическая структура, полиэдры Вороного–Дирихле

DOI: 10.31857/S0132344X22090043

К настоящему времени охарактеризовано около 20 метакрилатсодержащих соединений уранила, сведения о составе и строении которых были получены лишь в последние годы. Кроме дигидрата метакрилата уранила $\text{UO}_2(\text{Mac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1], где Mac – анион метакриловой кислоты $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$, изучено несколько аддуктов $\text{UO}_2(\text{Mac})_2 \cdot n\text{L} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где L – карбамид или его производные [1, 2]. Установлена также структура кристаллов метакрилатоуранилатов некоторых одно- (Li, Na, Rb, Cs, Tl [3]) и двухвалентных (Mg, Zn, Sr, Ba, Pb [4–6]) металлов. В охарактеризованных соединениях отношение $r_m = \text{Mac} : \text{U}$ равно 2, 3 или 4. Имеющиеся данные показывают, что наиболее часто встречается $r_m = 3$, при котором образуются гексагонально-бипирамидальные комплексы $[\text{UO}_2(\text{Mac})_3]^-$ с кристаллохимической формулой (КХФ) AB_3^{01} ($\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{B}^{01} = \text{Mac}$). Параметры КХФ и входящие в них типы координации лигандов записаны в соответствии с [7]. В таких комплексах атомы U(VI) проявляют координацион-

ное число (КЧ) 8, а каждый метакрилат-ион выступает в роли бидентатно-хелатного лиганда B^{01} . При $r_m = 2$ метакрилат-ионы также обычно координированы по типу B^{01} . Однако состав и строение возникающих комплексов зависит от природы электронейтральных солигандов L, присутствующих в кристаллизующейся системе. В простейшем случае (солиганд – вода [1]) образуются centrosymmetric нейтральные комплексы $[\text{UO}_2(\text{Mac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ с КЧ(U) 8 и КХФ $\text{AB}_2^{01}\text{M}_2^1$. Если же при образовании аддуктов в роли L выступают молекулы амидов, то строение возникающих комплексов зависит от отношения $r_L = \text{L} : \text{U}$ в составе кристаллов. Так, при $r_L = 1.5$, которому отвечает состав $(\text{UO}_2)_2(\text{Mac})_4(\text{L})_3$, происходит диспропорционирование веществ на уже рассмотренный анионный комплекс $[\text{UO}_2(\text{Mac})_3]^-$ с КЧ(U) 8 и катионный комплекс $[\text{UO}_2(\text{Mac})(\text{L})_3]^+$ с КХФ $\text{AB}^{01}\text{M}_3^1$ и КЧ(U) 7. Если же $r_L = 1.0$, то аддукт состоит из димеров $[\text{UO}_2(\text{Mac})_2(\text{L})_2]$ с КЧ(U) 7 и КХФ

$AB^2V^{01}M^1$ ($A = UO_2^{2+}$, B^2 и $V^{01} = Mac$, $M^1 =$ тетраметилкарбамид [1]). Как видно из КХФ, в указанном аддукте анионы Mac проявляют разный тип координации, а именно бидентатно-мостиковый B^2 и бидентатно-циклический V^{01} . Другим известным примером соединений, содержащих ионы Mac с разной кристаллоструктурной ролью, является структура $Pb[UO_2(Mac)_4]$, для которой $r_m = 4$ и КХФ имеет вид $AB^{01}M_3^1$ [6].

Цель настоящей работы – изучение строения и некоторых свойств новых метакрилатных комплексов уранила: триметакрилатоуранилата гексааквакобальта(II)октагидрата $[Co(H_2O)_6][UO_2(Mac)_3]_2 \cdot 8H_2O$ (I) и триметакрилатоуранилата диаквакальция $\{Ca(H_2O)_2[UO_2(Mac)_3]_2\}$ (II), в которых роль двухвалентных катионов играют Ca и Co.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение метакрилатоуранилатов затруднено предрасположенностью метакриловой кислоты к быстрой и необратимой полимеризации, которая проявляется в помутнении водного раствора и сопровождается образованием гелеобразного продукта, поэтому синтез проводили в сосудах, окрашенных в черный цвет. Оксид урана(VI) получали термическим ($350^\circ C$) разложением гексагидрата нитрата уранила.

Синтез кристаллов I. В водном растворе метакриловой кислоты (8.40 ммоль, 0.723 г) растворяли $CoCO_3$ (1.575 ммоль, 0.1875 г) при нагревании на водяной бане до полного прекращения выделения углекислого газа. К раствору добавляли UO_3 (0.525 ммоль, 0.150 г). Исходное мольное соотношение реагентов $CoCO_3 : UO_3 : HMac$ составляло 3 : 1 : 16. Изотермическое испарение при комнатной температуре полученного раствора в течение 4–5 сут приводило к образованию бордовых призматических кристаллов. Выход 75%. По результатам химического анализа: найдено, %: U 34.3. Для $Co(UO_2(CH_2C(CH_3)COO)_3)_2 \cdot 14H_2O$ вычислено, %: U 34.97.

Синтез кристаллов II. К водно-спиртовому раствору метакриловой кислоты (8.40 ммоль, 0.723 г) добавляли навеску $CaCO_3$ (1.05 ммоль, 0.105 г) и нагревали до полного прекращения выделения углекислого газа, после чего добавляли UO_3 (0.525 ммоль, 0.150 г). Полученный раствор подвергали изотермическому испарению при комнатной температуре. Мольное соотношение исходных реагентов $CaCO_3 : UO_3 : HMac$ составляло 2 : 1 : 16. Через примерно 5 сут формировались желтые кристаллы. Выход около 60%. По результатам химического анализа: найдено, %: U 41.9. Для $Ca(UO_2)_2(CH_2C(CH_3)COO)_6 \cdot 2H_2O$ вычислено, %: U 42.27.

РСА проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II. Параметры элементарной ячейки уточнены по всему массиву данных [8]. В экспериментально определенные значения интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программы SADABS [9]. Структуры расшифрованы прямым методом SHELXS97 [10] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов SHELXL-2014 [11] по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов кроме атомов O разупорядоченных молекул воды в I. Атомы H метакрилат-анионов размещены в геометрически вычисленных позициях с $U_{изо} = 1.2U_{экр}(C)$ для групп CH_2 и $U_{изо} = 1.5U_{экр}(C)$ для групп CH_3 , при этом в структуре II уточнена ориентация групп CH_3 . В структуре I положения групп CH_2 и CH_3 разупорядочены. Атомы H молекул воды в структуре I не локализованы. Координаты атомов H молекулы воды в структуре II найдены с помощью процедуры CALC_OH [12] в программном комплексе WinGX [13]. После одного цикла уточнения этих атомов с $U_{изо} = 1.5U_{экр}(O)$ их координаты зафиксированы. Структура I уточнена как псевдомероэдрический двойник с вкладом второго домена 0.4190(13). Параметр Флэка x [14] (табл. 1) показывает правильность определения абсолютной структуры для II.

Параметры рентгеноструктурного эксперимента и окончательные значения факторов недоверности для кристаллов I и II приведены в табл. 1, характеристики основных длин связей и валентных углов полиэдров UO_8 и параметры водородных связей – в табл. 2, 3. Координационные числа атомов в структурах рассчитаны с помощью метода пересекающихся сфер [15, 16].

Координаты атомов и величины температурных параметров депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2124087 (I) и 2124088 (II); <http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>).

ИК-спектры записывали на ИК Фурье-спектрометре ФТ-801 при комнатной температуре в области $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Образцы готовили прессованием таблеток с KBr. Отнесение полос поглощения проводили с использованием литературных данных [17–19].

ИК-спектр I (ν , см^{-1}): 3418 ш $\nu(H_2O)$; 2991 сл, 2967 сл, 2928 сл $\nu(CH_3)$; 1644 ср. $\delta(H_2O)$, $\nu(C=C)$; 1503 о.с $\nu_{ас}(COO)$; 1461 о.с, 1440 о.с $\nu_s(COO)$; 1376 ср $\delta(CH_3)$; 1238 ср $\delta(CH)$; 1009 сл $\omega(CH_2)$; 931 о.с $\nu_{ас}(UO_2)$; 867 с, 832 ср $\nu(C-C)$; 620 с $\delta(OCO)$.

ИК-спектр II (ν , см^{-1}): 3447 ш $\nu(H_2O)$; 2928 сл $\nu(CH_3)$; 1636 ср $\delta(H_2O)$, $\nu(C=C)$; 1507 сл $\nu_{ас}(COO)$; 1458 ср, 1438 ср $\nu_s(COO)$; 1374 сл $\delta(CH_3)$; 1238 сл

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

Параметр	Значение	
	I	II
Сингония	Моноклинная	Ромбическая
Пр. группа, Z	$P2_1/n, 2$	$P2_12_12, 2$
$a, \text{Å}$	6.8455(2)	8.9635(3)
$b, \text{Å}$	24.0652(8)	23.8200(7)
$c, \text{Å}$	14.0593(6)	8.0466(2)
β , град	90.078(2)	90
$V, \text{Å}^3$	2316.10(14)	1718.03(9)
ρ , г/см ³	1.953	2.178
μ , мм ⁻¹	7.417	9.636
T , К	100(2)	100(2)
Размеры кристалла, мм	0.40 × 0.10 × 0.08	0.36 × 0.18 × 0.12
θ_{max} , град	29.999	34.996
Область h, k, l	$-9 \leq h \leq 9,$ $-33 \leq k \leq 33,$ $-19 \leq l \leq 19$	$-13 \leq h \leq 14,$ $-38 \leq k \leq 38,$ $-12 \leq l \leq 12$
Число отражений измеренных/независимых (N_1), (R_{int})	32498/6654 (0.0393)	46252/7533 (0.0392)
Число отражений с $I > 1.96\sigma(I)$ (N_2)	5660	7153
Число уточняемых параметров	256	213
R_1 по N_2	0.0297	0.0170
wR_2 по N_1	0.0641	0.0344
S	1.082	1.002
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	-2.386/2.046	-1.392/1.013

$\delta(\text{CH})$; 930 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2)$; 866 cm^{-1} сл, 831 cm^{-1} сл $\nu(\text{C}-\text{C})$; 620 cm^{-1} $\delta(\text{OCO})$.

Результаты ИК-спектроскопии для I и II согласуются с указанными далее данными РСА. В обоих спектрах наиболее интенсивные полосы поглощения отвечают колебаниям иона уранила и карбоксилатных групп.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В структурах I и II содержится по одному кристаллографическому сорту атомов урана, которые занимают позиции с точечной симметрией C_1 . Координационным полиэдром (КП) атомов U(VI) в обеих структурах является гексагональная бипирамида UO_8 , в аксиальных позициях которой находятся атомы кислорода практически линейной (угол OUO 179.26°–179.93°) и равноплечной уранильной группы, а в экваториальной плоскости находятся шесть атомов кислорода трех бидентатно-циклических метакрилат-ионов

(рис. 1). Урансодержащим комплексам $[\text{UO}_2(\text{Mac})_3]^-$ в I и II отвечает одинаковая КХФ AB_3^{01} ($\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{B}^{01} = \text{Mac}$). Объем полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) атомов урана составляет 9.45 и 9.43 Å^3 для I и II соответственно, что в пределах погрешности совпадает со средним значением 9.3(2) Å^3 , установленным для КП UO_n при $n = 5-9$ [20].

Изученные структуры I и II отличаются кристаллоструктурной ролью двухвалентных катионов (Со в I и Са в II), которые компенсируют заряд урансодержащих ацидокомплексов. Так, I оказался изоструктурным с метакрилатоуранилатами магния и цинка, описанными в [3]. Атомы Со занимают центросимметричные позиции, молекулы воды вокруг них разупорядочены, образуя две ориентации незначительно искаженного октаэдрического комплекса $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Поэтому координационную формулу для I можно записать как $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{UO}_2(\text{Mac})_3]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Расстояния

Таблица 2. Основные геометрические параметры полиэдра урана(VI) и параметры водородных связей (ВС) в структуре I

Связь	<i>d</i> , Å	Ω, % *	Угол	ω, град			
Гексагональная бипирамида UO ₈							
U–O(1)	1.762(4)	21.95	O(1)UO(2)	179.94(17)			
U–O(2)	1.770(4)	21.92	O(3)UO(4)	52.19(11)			
U–O(3)	2.483(3)	9.26	O(4)UO(5)	68.37(10)			
U–O(4)	2.465(3)	9.54	O(5)UO(6)	52.09(10)			
U–O(5)	2.486(3)	9.27	O(6)UO(7)	67.68(10)			
U–O(6)	2.470(3)	9.46	O(7)UO(8)	51.85(11)			
U–O(7)	2.487(3)	9.22	O(8)UO(3)	67.81(11)			
U–O(8)	2.476(3)	9.39					
Параметры ВС**							
D–H...A	Расстояния, Å			Угол D–H...A, град	Ω(D–H), %	Ω(H...A), %	Ранг грани
	D–H	H...A	D...A				
C(4)H(3)...O(12)	0.980	2.781	3.752	171.16	26.64	14.36	0
C(4)H(4)...O(6)	0.981	2.652	3.520	147.61	26.55	11.10	0
C(4)H(5)...O(6)	0.979	2.619	3.499	149.75	26.64	11.54	0
C(7)H(6)...O(14)	0.978	2.822	3.794	172.69	26.71	11.04	0
C(7)H(7)...O(4)	0.981	2.622	3.517	151.80	26.55	11.05	0
C(7)H(8)...O(4)	0.981	2.647	3.496	145.02	26.56	11.40	0
C(7)H(8)...O(2)	0.981	2.759	3.570	140.42	26.56	10.91	0
C(11)H(11)...O(14)	0.979	2.834	3.806	172.01	26.64	13.57	0
C(11)H(12)...O(8)	0.978	2.684	3.541	146.48	26.63	11.56	0
C(11)H(13)...O(8)	0.982	2.609	3.495	150.25	26.51	11.48	0
C(12)H(15)...O(13)	0.951	2.843	3.738	157.29	33.02	13.73	0

* Здесь и далее телесный угол Ω (выражается в процентах от 4π стерadians), под которым общая грань ПВД соседних атомов видна из ядра любого из них.

** Здесь и далее представлены ВС с H...A < 3 Å и углом D–H...A > 130 град.

Со–О лежат в диапазоне 2.066–2.122 Å. Выявленные катионные [Co(H₂O)₆]²⁺ и анионные комплексы [UO₂(Mac)₃][–] в I связаны между собой и расположенными между ними внешнесферными молекулами воды системой водородных связей и совокупностью электростатических взаимодействий. Из-за недостаточно высокого качества кристаллов I в их структуре не удалось определить позиции атомов водорода молекул воды и выявить все возможные Н-связи, поэтому в табл. 2 указаны только некоторые из них.

В отличие от I, при исследовании кристаллов II были установлены координаты всех атомов, включая атомы Н. Выяснилось, что атомы Са, которые находятся на осях C₂, подобно атомам Со в I проявляют КЧ 6 и образуют искаженные октаэдры СаО₆ (расстояния Са–О лежат в диапазоне

2.324–2.349 Å). Однако в этих октаэдрах только два атома кислорода (оба О(9)), которые находятся на одном из ребер октаэдра, входят в состав молекул воды. Остальные же атомы (две пары О(6) и О(7)) являются атомами кислорода четырех разных метакрилат-ионов, которые содержатся в составе двух соседних комплексов [UO₂(Mac)₃][–]. Поэтому супрамолекулярной структурной единицей кристаллов II можно считать трехъядерные электронейтральные комплексы {Ca(H₂O)₂[UO₂(Mac)₃]₂} с КХФ A'M₂A₂B₂⁰¹B₄¹¹, (A' = Ca²⁺, A = UO₂²⁺, B⁰¹ и B¹¹ = Mac, M¹ = H₂O), которые образованы одним катионным и двумя анионными комплексами (Ca(H₂O)₂²⁺ и UO₂(Mac)₃[–] соответственно; рис. 2). Угол UCaU в таких тримерах, которые водород-

Таблица 3. Основные геометрические параметры полиэдра урана(VI) и параметры ВС в структуре II

Связь	d , Å	Ω , %	Угол	ω , град			
Гексагональная бипирамида UO_8							
U–O(1)	1.767(2)	21.80	O(1)UO(2)	179.26(10)			
U–O(2)	1.778(2)	21.82	O(3)UO(4)	53.24(7)			
U–O(3)	2.450(2)	9.54	O(4)UO(5)	70.4 (7)			
U–O(4)	2.427(2)	9.96	O(5)UO(6)	52.26(6)			
U–O(5)	2.443(2)	9.97	O(6)UO(7)	64.12(6)			
U–O(6)	2.535(2)	8.56	O(7)UO(8)	51.96(7)			
U–O(7)	2.511(2)	8.86	O(8)UO(3)	68.19(7)			
U–O(8)	2.467(2)	9.49					
Параметры ВС							
D–H...A	Расстояния, Å			Угол D–H...A, град	$\Omega(D-H)$, %	$\Omega(H...A)$, %	Ранг грани
	D–H	H...A	D...A				
O(9)–H(2)...O(3)	0.961	1.866	2.826	176.56	33.70	22.59	0
C(4)–H(6)...O(5)	0.950	2.731	3.585	150.02	32.67	11.18	0
C(7)–H(10)...O(4)	0.980	2.531	3.405	148.45	26.76	12.97	0
C(12)–H(17)...O(8)	0.980	2.571	3.345	135.88	26.80	14.12	0

ными связями объединены в цепи, распространяющиеся вдоль [001], составляет $\approx 86^\circ$.

Отсутствие статистического размещения каких-либо атомов в II позволяет охарактеризовать невалентные взаимодействия в этой структуре с помощью метода молекулярных ПВД (МПВД). Этот метод дает возможность оценить реализующиеся межмолекулярные контакты на основе характеристик МПВД, рассчитанных как сумма параметров ПВД-атомов, входящих в одну молекулу [21–23]. С позиций метода МПВД любым межмолекулярным контактам отвечают грани нулевого ранга. Как известно [21–23], ранг грани (РГ), определяющийся в процессе расчета КЧ атомов по методу пересекающихся сфер, указывает на минимальное число химических связей, которые связывают атомы с общей гранью ПВД. В кристаллах II содержатся атомы пяти химических элементов, поэтому теоретически возможно 15 типов межмолекулярных контактов. Однако реально в структуре II содержится лишь семь типов межмолекулярных контактов с РГ = 0 (табл. 4). Связывание комплексов $\{Ca(H_2O)_2[UO_2(Mac)_3]_2\}$ в 3D-каркас происходит в основном за счет дисперсионных взаимодействий Н/Н и водородных связей Н/О, которым отвечают, соответственно, парциальные вклады $\Delta_{AZ} \approx 48$ и 42.3% (табл. 4). Отметим, что табл. 3 детализирует некоторые

данные табл. 4. Например, самый короткий межмолекулярный контакт Н/О в структуре II с расстоянием Н–О 1.866 Å, который указан в строке Н/О в табл. 4, реально отвечает взаимодействию O(9)–H(2)...O(3) (4-я строка снизу в табл. 3).

Согласно табл. 4 в кристаллах II присутствуют межмолекулярные взаимодействия С/С, для которых расстояние С–С изменяется от 3.39 до 4.29 Å. Дополнительный анализ показал, что расстояния

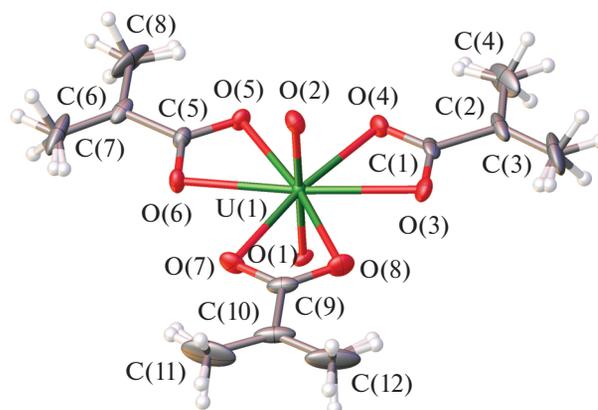


Рис. 1. Строение комплекса $[UO_2(Mac)_3]^-$ в структуре кристаллов I. Эллипсоиды температурных смещений показаны с вероятностью 50%.

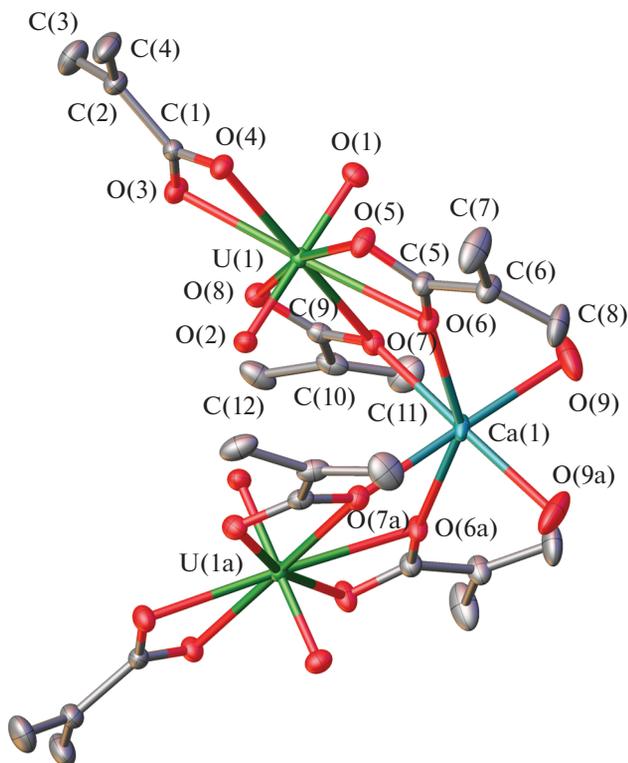
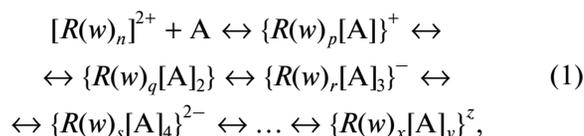


Рис. 2. Строение трехъядерного комплекса $\{Ca(H_2O)_2[UO_2(Mac)_3]_2\}$ в структуре II. Эллипсоиды температурных смещений показаны с вероятностью 50%. Преобразование симметрии: (а) $1-x, 1-y, z$. Для упрощения рисунка атомы водорода не показаны.

между центрами ближайших связей C=C в структуре составляют от 3.84 до 3.95 Å и удовлетворяют одному из топохимических критериев Шмидта [24], необходимых для протекания твердофазной реакции [2+2]-циклоприсоединения. Однако вто-

рое обязательное условие для фотоциклодимеризации, а именно параллельное расположение двойных связей в кристаллической решетке [24], не выполняется. По-видимому, по этой причине полученные кристаллы метакрилатоуранилата II устойчивы при длительном хранении, в том числе при солнечном освещении.

В заключение отметим, что данные о структуре II являются еще одним подтверждением мнения [25] о существовании динамического равновесия между одно- и трехъядерными комплексами в водно-солевых системах, содержащих карбоксилат-ионы и катионы уранила. В концентрированных водных растворах в присутствии гидратированных катионов R^{2+} и комплексных анионов $[UO_2(L)_3]^-$ существует совокупность взаимосвязанных взаимодействий между гетероядерными комплексами разного состава и строения. Основные стадии указанного равновесия, на наш взгляд, схематически можно описать уравнением (1):



где $w - H_2O$; $A - [UO_2(L)_3]^-$; $\{R(w)_x[A]_y\}^z -$ комплекс с зарядом z , который образовался на некоторой из стадий (1, 2, 3, 4, ..., y); $n, p, q, r, s, y -$ стехиометрические индексы. Судя по имеющимся данным, состав и структура кристаллов, возникающих при изотермическом испарении указанных растворов, зависит от природы как катионов R^{2+} , так и карбоксилат-ионов L^- . В частности, для ионов R^{2+} при $L =$ ацетат равновесие (1) обычно смещено влево, поэтому чаще всего кристаллизуются ацетатоуранилаты, в структурах которых существуют только одноядерные комплексы $[R(H_2O)_n]^{2+}$ и $[UO_2(L)_3]^-$ (в соотношении 1 : 2). Примером могут служить ацетатоуранилаты с $R^{2+} =$

Таблица 4. Характеристики межмолекулярных взаимодействий в структуре II с позиций метода МПВД*

Контакт A/Z	k_{AZ}	$d, \text{Å}$	$S_{AZ}, \text{Å}^2$	$\Delta_{AZ}, \%$
H/U	4	3.303	0.02	<0.01
O/O	8	2.873–4.273	0.69	0.09
C/O	36	3.280–4.349	3.57	0.49
H/O	168	1.866–4.843	310.22	42.32
C/C	40	3.390–4.286	19.82	2.70
H/C	100	2.925–4.138	46.72	6.37
H/H	204	2.425–5.375	351.96	48.02
Сумма	560	1.866–5.375	733.00	100

* k_{AZ} – общее число граней с $PG = 0$ у МПВД состава $Ca[UO_2(Mac)_3]_2 \cdot 2H_2O$; d – диапазон соответствующих межатомных расстояний A/Z; S_{AZ} – общая площадь граней указанного типа у ПВД атомов, содержащихся в одной формульной единице вещества; Δ_{AZ} – парциальный вклад (в процентах) соответствующих невалентных контактов A/Z в величину интегрального параметра $^0S = \sum S_{AZ}$ МПВД (указан в нижней строке).

= Be ($n = 4$) [26], а также Mg, Co, Zn, Ni ($n = 6$) [27, 28] или Ba ($n = 0$) [29]. В то же время в кристаллах ацетатуранилата стронция обнаружены трехъядерные комплексы $\{\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{UO}_2(\text{L})_3]_2\}$ в смеси (1 : 1) с одноядерными $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{UO}_2(\text{L})_3]^-$ [25]. В присутствии ионов цезия в похожей системе выявлены и пятиядерные ацетатуранилат-ионы состава $\{\text{Sr}[\text{UO}_2(\text{L})_3]_4\}^{2-}$ [25] (аналог комплекса $\{R(w)_s[A]_4\}^{2-}$ в (1) при $s = 0$). Сходная ситуация наблюдается и в системе, содержащей n -бутиратоуранилаты стронция и уранила, в которой тоже образуются кристаллы $\{\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{UO}_2(\text{L})_3]_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержащие трехъядерные комплексы [25].

Охарактеризованный в данной работе $\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{UO}_2(\text{Mac})_3]_2\}$ (II) является первым примером трехъядерного комплекса при $L = \text{Mac}$. Отметим, что из водно-солевых систем, содержащих ионы Sr^{2+} (или Ba^{2+}), UO_2^{2+} и Mac, согласно [5], кристаллизуются стехиометрически идентичные $R[\text{UO}_2(\text{Mac})_3]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (моноклинные при $R = \text{Sr}$ и триклинные при $R = \text{Ba}$). Эти метакрилатоуранилаты содержат по четыре кристаллографически разных комплекса $[\text{UO}_2(\text{Mac})_3]^-$, причем только один из них (включает атомы U(4)) входит в состав двухъядерных комплексов $[R(\text{H}_2\text{O})_6]^-[\text{UO}_2(\text{Mac})_3]^+$ (аналог комплекса $\{R(w)_p[A]\}^+$ в (1) при $p = 6$). Учитывая имеющиеся результаты, можно предположить, что одним из факторов, способствующих смещению равновесия (1) вправо, является рост гидрофобности карбоксилат-ионов L при увеличении числа атомов углерода в их составе.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Рентгенодифракционные эксперименты проведены в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН при частичном финансировании Министерством науки и высшего образования РФ (тема № 122011300061-3). Один из соавторов, Н.А. Шимин, благодарит Российский научный фонд за финансовую поддержку (проект № 20-73-10250).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Серезкина Л.Б., Григорьев М.С., Шимин Н.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 6. С. 746 (Serezhkina L.B., Grigor'ev M.S., Shimin N.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 6. P. 672). <https://doi.org/10.1134/S0036023615060121>
2. Клепов В.В., Серезкина Л.Б., Григорьев М.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 8. С. 982 (Klepov V.V., Serezhkina L.B., Grigor'ev M.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 8. P. 1019). <https://doi.org/10.1134/S0036023618080119>
3. Klepov V.V., Serezhkina L.B., Grigoriev M.S. et al. // Polyhedron. 2017. V. 133. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.04.041>
4. Klepov V.V., Serezhkina L.B., Pushkin D.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. № 1. P. 118. <https://doi.org/10.1002/ejic.201501035>
5. Серезкина Л.Б., Григорьев М.С., Клепов В.В. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 2. С. 252 (Serezhkina L.B., Grigoriev M.S., Klepov V.V. et al. // Crystallography Reports. 2019. V. 64. № 2. P. 270). <https://doi.org/10.1134/S1063774519020251>
6. Серезкина Л.Б., Григорьев М.С., Шимин Н.А., Серезкин В.Н. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 3. С. 272 (Serezhkina L.B., Grigor'ev M.S., Shimin N.A., Serezhkin V.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 3. P. 342). <https://doi.org/10.1134/S0036023619030173>
7. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. // Acta Crystallogr. B. 2009. V. 65. № 1. P. 45. <https://doi.org/10.1107/S0108768108038846>
8. SAINT-Plus (version 7.68). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2007.
9. SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2014.
10. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
11. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
12. Nardelli M. // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 563.
13. Farrugia L.J. // J. Appl. Cryst. 2012. V. 45. P. 849.
14. Parsons S., Flack H.D., Wagner T. // Acta Crystallogr. 2013. B. V. 69. P. 249.
15. Серезкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслев Ю.А. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
16. Serezhkin V.N. Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds / Eds. Krivovichev S., Burns P., Tanaev I. Amsterdam: Elsevier. 2007. P. 31.
17. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 411 с.
18. Zhu Y., Lu W., Chen F. // Acta Crystallogr. E. 2004. V. 60. P. m1459.
19. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов. М.: Физматлит, 2009. 400 с.
20. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // Appl. Solid State Chem. 2018. № 2. P. 2.
21. Серезкин В.Н., Серезкина Л.Б. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 39 (Serezhkin V.N., Serezhkina L.B. // Crystallography Reports. 2012. V. 57. № 1. P. 33). <https://doi.org/10.1134/S1063774511030291>
22. Серезкин В.Н., Пушкин Д.В., Серезкина Л.Б. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 597 (Serezhkin V.N., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // Crystallography Reports. 2010. V. 55. № 4. P. 554). <https://doi.org/10.1134/S1063774510040048>
23. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V. // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. P. 1997. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01645>

24. *Schmidt G.M.J.* // Pure Appl. Chem. 1971. V. 27. P. 647.
<https://doi.org/10.1351/pac197127040647>
25. *Savchenkov A.V., Klepov V.V., Vologzhanina A.V. et al.* // CrystEngComm. 2015. V. 17. P. 740.
<https://doi.org/10.1039/c4ce02103g>
26. *Клепов В.В., Вологжанина А.В., Сerezкина Л.Б., Сerezжин В.Н.* // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 6. С. 500 (*Klepov V.V., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N.* // Radiochemistry. 2013. V. 55. № 1. P. 36).
<https://doi.org/10.1134/S1066362213010074>
27. *Klepov V.V., Peresykina E.V., Serezhkina L.B. et al.* // Polyhedron. 2013. V. 61. P. 137.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.05.048>
28. *Zalkin A., Ruben H., Templeton D.H.* // Acta Crystallogr. B. 1982. V. 38. P. 610.
29. *Сerezкина Л.Б., Вологжанина А.В., Клепов В.В., Сerezжин В.Н.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 2. С. 290 (*Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V., Klepov V.V., Serezhkin V.N.* // Crystallography Reports. 2011. V. 56. № 2. P. 265).

УДК 546.98;546.183;547.53.024;548.312.5

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ [Ph₃PEt][PdBr₃(DMSO)], [Ph₃PCH₂OMe][PdBr₃(DMSO)], [Ph₃PC₅H₉- cyclo][PdBr₃(DMSO)], [Ph₃PCH₂CH=CHCH₂PPh₃][PdBr₃(DMSO)]₂

© 2022 г. В. В. Шарутин¹, *, О. К. Шарутина¹, В. С. Сенчурин¹

¹Национальный исследовательский Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
*e-mail: sharutin50@mail.ru

Поступила в редакцию 16.12.2021 г.

После доработки 01.02.2022 г.

Принята к публикации 02.02.2022 г.

Из бромида органилтрифенилфосфония и бромида палладия(II) в присутствии бромоводородной кислоты получены ионные комплексы палладия(II) с моноядерными анионами [Ph₃PEt][PdBr₃(DMSO)] (I), [Ph₃PCH₂OMe][PdBr₃(DMSO)] (II), [Ph₃PC₅H₉-cyclo][PdBr₃(DMSO)] (III) и [Ph₃PCH₂CH=CHCH₂PPh₃]- [PdBr₃(DMSO)]₂ (IV), строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2115506 (I), 2115228 (II), 888748 (III), 2115007 (IV)). В состав комплексов входят катионы органилтрифенилфосфония и анионы [PdBr₃(DMSO)].

Ключевые слова: бромопалладат(II)-анионы, органилтрифенилфосфониевые катионы, диметилсульфоксид, рентгеноструктурные исследования

DOI: 10.31857/S0132344X22090055

Координационная химия комплексов палладия интересна из-за их эффективного применения в катализе [1–10], широкого использования в реакциях органического и элементорганического синтеза [11–15]. В настоящее время интенсивно изучаются структурные особенности координационных соединений палладия. Многочисленные структурно охарактеризованные ионные галогенсодержащие комплексы палладия в основном представлены моноядерными [PdHal₄]²⁻ и в меньшей степени биядерными анионами [Pd₂Hal₆]²⁻ [16]. Влияние растворителей на дизайн Pd-содержащих анионов, а также взаимных превращений анионов друг в друга в различных растворителях рассматривалось в [17]. Ранее сообщалось о синтезе комплексов палладия(II) с S-координированной молекулой диметилсульфоксида в моноядерных анионах [PdHal₃(DMSO)]⁻ [18–28], однако бромсодержащие производные среди них немногочисленны.

В настоящей работе продолжено изучение синтеза и особенностей строения неизвестных ранее ионных комплексов палладия [Ph₃PR]⁺-[PdBr₃(DMSO)]⁻.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали 48%-ную бромоводородную кислоту (Sigma-Aldrich), бромид палла-

дия(II) (ABCР), бромиды этилтрифенилфосфония, метоксиметилтрифенилфосфония и циклопентилтрифенилфосфония, а также дибромид бутен-2-бис-трифенилфосфония (Alfa Aesar). Растворитель диметилсульфоксид марки “х. ч.” использовали без дополнительной очистки.

Синтез [Ph₃PEt][PdBr₃(DMSO)] (I). В 2 мл 48%-ной бромистоводородной кислоты растворяли 0.15 г бромида палладия(II) (0.56 ммоль) и при перемешивании прибавляли раствор 0.42 г (1.12 ммоль) бромида трифенилэтилфосфония в 20 мл горячей воды. Наблюдало образование осадка коричневого цвета, который отфильтровывали, сушили и растворяли в 5 мл диметилсульфоксида. После испарения растворителя на воздухе в течение 3 нед. получили коричневые кристаллы I. Выход 0.31 г (78%). T_{разл.} = 114°C.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3053, 3022, 2988, 2941, 2909, 1585, 1479, 1437, 1186, 1117, 1022, 995, 976, 914, 733, 721, 690, 529, 503, 488, 424.

Найдено, %:	C 36.68;	H 3.71.
Для C ₂₂ H ₂₆ OSPBr ₃ Pd		
вычислено, %:	C 36.93;	H 3.66.

Синтез [Ph₃PCH₂OMe][PdBr₃(DMSO)] (II) выполняли методом, аналогичным для комплекса I исходя из бромида метоксиметилтрифенилфосфония 0.43 г (1.12 ммоль) и бромида палладия (II)

0.15 г (0.56 ммоль). II: кристаллы коричневого цвета, $T_{\text{разл}} = 118^\circ\text{C}$. Выход 0.30 г (72%). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3061, 3021, 2992, 2909, 2828, 1585, 1483, 1439, 1314, 1188, 1113, 1022, 997, 972, 947, 934, 918, 893, 793, 745, 721, 691, 532, 501, 426.

Найдено, %: C 36.03; H 3.66.
Для $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{SPBr}_3\text{Pd}$
вычислено, %: C 36.12; H 3.58.

Синтез $[\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_9\text{-cyclo}][\text{PdBr}_3(\text{DMSO})]$ (III) выполняли методом, аналогичным для комплекса I исходя из бромиды циклопентилтрифенилфосфония 0.46 г (1.12 ммоль) и бромиды палладия (II) 0.15 г (0.56 ммоль). III: кристаллы коричневого цвета, $T_{\text{разл}} = 166^\circ\text{C}$. Выход 0.37 г (86%). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3052, 3040, 3027, 3010, 2993, 2962, 2924, 2914, 2872, 1586, 1487, 1440, 1343, 1317, 1294, 1111, 1024, 996, 908, 759, 750, 725, 693, 530, 515, 457, 433.

Найдено, %: C 40.12; H 4.07.
Для $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{OSPBr}_3\text{Pd}$
вычислено, %: C 39.73; H 3.97.

Синтез $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3][\text{PdBr}_3(\text{DMSO})]_2$ (IV) выполняли методом, аналогичным для комплекса I исходя из дибромиды бутен-2-бис-трифенилфосфония 0.41 г (0.56 ммоль) и бромиды палладия (II) 0.15 г (0.56 ммоль). IV: кристаллы коричневого цвета, $T_{\text{разл}} = 202^\circ\text{C}$. Выход 0.26 г (65%). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3051, 3013, 2974, 2935, 2907, 2851, 1634, 1607, 1585, 1481, 1435, 1311, 1184, 1161, 1113, 995, 974, 812, 746, 721, 689, 540, 507, 461, 447, 428.

Найдено, %: C 36.95; H 3.71.
Для $\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{S}_2\text{P}_2\text{Br}_6\text{Pd}_2$
вычислено, %: C 37.031; H 3.39.

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках KBr. Элементный анализ проводили на анализаторе Euro EA3028-NT.

РСА проведен на автоматическом четырехкрупном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, первичная обработка данных, уточнение параметров элементарной ячейки, учет поглощения, определение и уточнение структур проведены по программам [29–31]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском

банке структурных данных (CCDC № 2115506 (I), 2115228 (II), 888748 (III), 2115007 (IV); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Соединение I: коричневые кристаллы триклинные, пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 9.571(6)$, $b = 11.169(6)$, $c = 12.978(10)$ Å, $\alpha = 77.51(3)^\circ$, $\beta = 77.26(4)^\circ$, $\gamma = 70.21(2)^\circ$, $V = 1257.9(14)$ Å³, $Z = 2$, $\rho(\text{выч.}) = 1.889$ г/см³; $\mu = 5.661$ мм⁻¹, $F(000) = 696.0$. Измерено всего 29674 отражений, независимых отражений 5588 ($R_{\text{int}} = 0.0590$), параметров уточнения 265: $R_1 = 0.0509$, $wR_2 = 0.1243$.

Соединение II: коричневые кристаллы моноклинные, пр. гр. $P2_1$, $a = 12.596(15)$, $b = 9.141(10)$, $c = 22.96(2)$ Å, $\beta = 91.81(5)^\circ$, $V = 2643(5)$ Å³, $Z = 2$, $\rho(\text{выч.}) = 1.839$ г/см³; $\mu = 5.394$ мм⁻¹, $F(000) = 1424.0$. Измерено всего 36366 отражений, независимых отражений 8088 ($R_{\text{int}} = 0.0480$), параметров уточнения 547: $R_1 = 0.0290$, $wR_2 = 0.0625$.

Соединение III: коричневые кристаллы моноклинные, пр. гр. Cm , $a = 12.5097(2)$, $b = 14.1923(3)$, $c = 17.6335(7)$ Å, $\beta = 116.3960(10)^\circ$, $V = 1418.05(5)$ Å³, $Z = 2$, $\rho(\text{выч.}) = 1.810$ г/см³; $\mu = 5.142$ мм⁻¹, $F(000) = 740.0$. Измерено всего 30522 отражений, независимых отражений 5948 ($R_{\text{int}} = 0.0423$), параметров уточнения 291: $R_1 = 0.0173$, $wR_2 = 0.0191$.

Соединение IV: коричневые кристаллы триклинные, пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 9.755(75)$, $b = 11.241(6)$, $c = 12.276(7)$ Å, $\alpha = 92.48(2)^\circ$, $\beta = 111.02(3)^\circ$, $\gamma = 96.03(3)^\circ$, $V = 1244.8(13)$ Å³, $Z = 2$, $\rho(\text{выч.}) = 1.904$ г/см³; $\mu = 5.720$ мм⁻¹, $F(000) = 692.0$. Измерено всего 30998 отражений, независимых отражений 5560 ($R_{\text{int}} = 0.0345$), параметров уточнения 264: $R_1 = 0.0387$, $wR_2 = 0.0926$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза ионных комплексов палладия(II) водный раствор бромиды алкилтрифенилфосфония приливали к раствору бромиды палладия(II) в бромоводородной кислоте, при этом наблюдали образование осадка коричневого цвета, который после фильтрования и высушивания растворяли в диметилсульфоксиде.

После испарения растворителя получали диметилсульфоксидотрибромопалладат алкилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PR}]^+[\text{PdBr}_3(\text{DMSO})]^-$ в виде коричневых кристаллов:

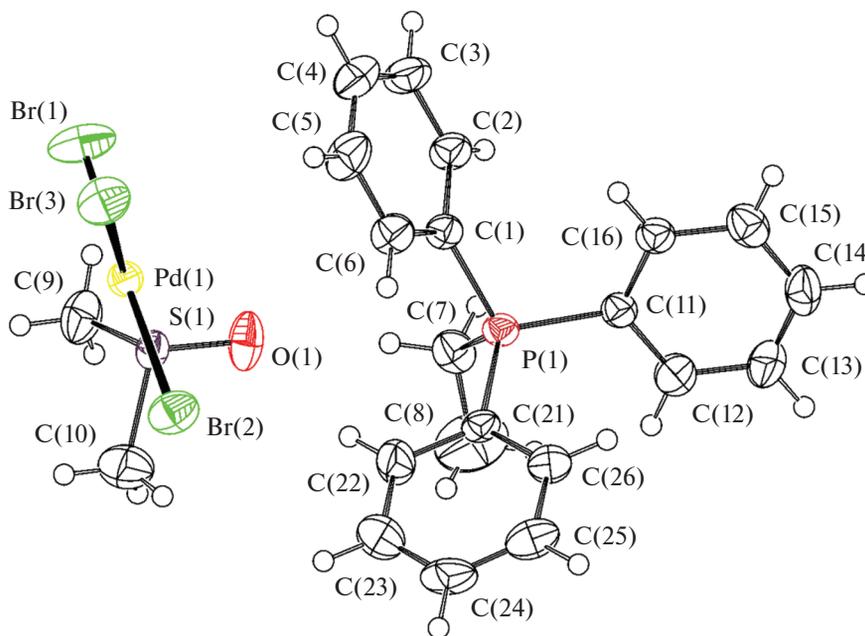
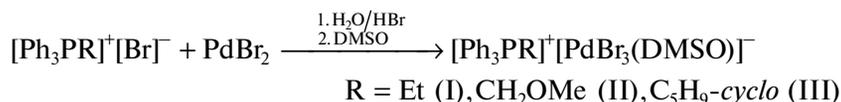
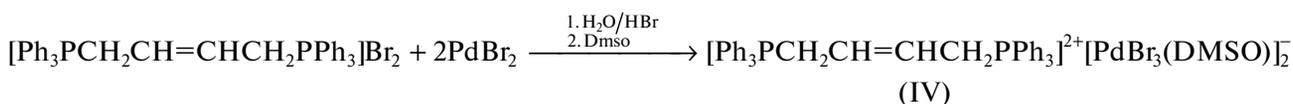


Рис. 1. Общий вид комплекса I. Длина связи: Pd(1)–Br(1) 2.4258(13), Pd(1)–Br(2) 2.4320(13), Pd(1)–Br(3) 2.4429(17), Pd(1)–S(1) 2.2669(18), P(1)–C(1) 1.792(4), P(1)–C(7) 1.811(5) Å и валентный угол: Br(1)Pd(1)Br(2) 178.13(3)°, S(1)Pd(1)Br(3) 177.30(3)°, C(1)P(1)C(7) 106.2(2)°, C(7)P(1)C(11) 113.5(2)°.



Использование в реакции соли фосфония с более сложным катионом приводило к син-

тезу комплекса также с моноядерным анионом:



Соединения I–IV – коричневые кристаллические вещества, устойчивые к действию влаги и кислорода воздуха, хорошо растворимые в ацетонитриле, хлороформе, тетрагидрофуране и нерастворимые в алифатических углеводородах.

В ИК-спектрах соединений I–IV наблюдаются интенсивные полосы поглощения в областях 1440–1435 и 997–995 см⁻¹, которые характеризуют валентные колебания связи P–C_{Ph} [32]. Наблюдаемое смещение полос поглощения связи S=O (1117–1111 см⁻¹) в коротковолновую область по сравнению с несвязанным диметилсульфоксидом (1055 см⁻¹) характерно для подобных комплексов с S-координированным ДМСО [33].

По данным РСА, кристаллы комплексов I–IV состоят из катионов органилтрифенилфосфония и моноядерных анионов (рис. 1–4), причем в

кристалле II присутствуют по два типа кристаллографически независимых катионов и анионов.

Атомы фосфора в катионах имеют мало искаженную тетраэдрическую координацию с валентными углами CPC 106.2(2)°–113.5(2)°, 105.4(2)°–111.5(2)° (II), 108.0(2)°–111.4(2)° (III), 107.51(16)°–111.77(17)° (IV), которые мало отличаются от теоретического значения, и близкими длинами связей P–C (1.792(4)–1.811(5), 1.788(5)–1.832(5), 1.783(5)–1.804(4), 1.787(4)–1.806(3) Å соответственно). Связи P–C_{Alk} длиннее, чем связи P–C_{Ph}. В плоско-квадратных анионах [PdBr₃(DMSO)]⁻ длины связей Pd–Br изменяются в интервалах 2.4258(13)–2.4429(17), 2.437(3)–2.444(2) и 2.431(2)–2.447(2), 2.428(3)–2.436(3), 2.4099(12)–2.4343(14) Å соответственно, а расстояния S–Pd (2.2669(18), 2.265(3) и 2.270(3), 2.2691(19), 2.2571(16) Å) меньше суммы

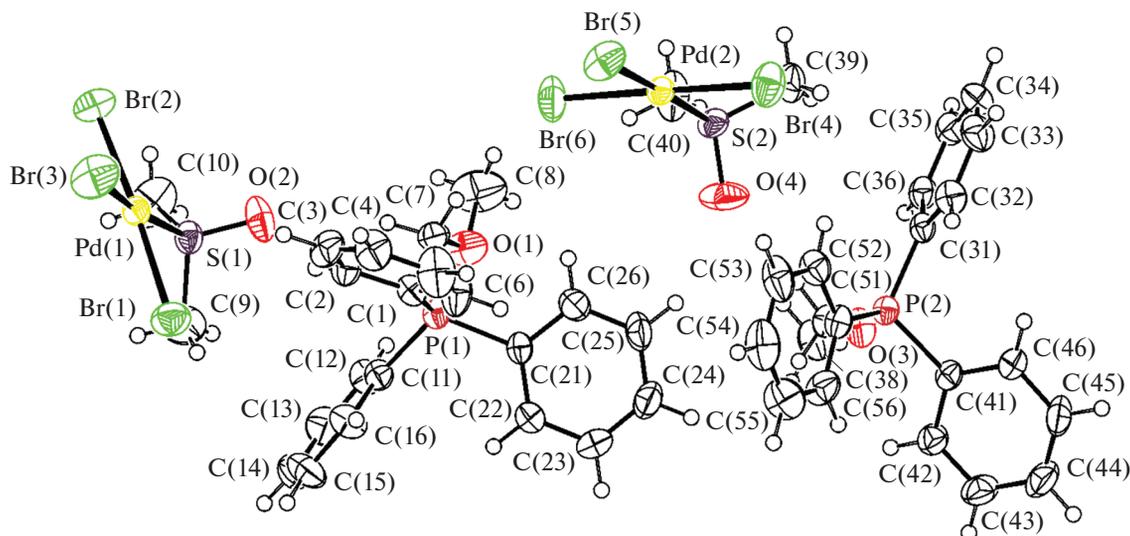


Рис. 2. Общий вид комплекса II. Длина связи: Pd(1)–Br(1) 2.441(2), Pd(1)–Br(2) 2.444(2), Pd(1)–Br(3) 2.437(3), Pd(1)–S(1) 2.265(3), Pd(2)–Br(4) 2.431(2), Pd(2)–Br(5) 2.447(3), Pd(2)–Br(6) 2.427(2), Pd(2)–S(2) 2.270(3), P(1)–C(11) 1.788(5), P(1)–C(7) 1.832(5), P(2)–C(31) 1.795(5), P(2)–C(37) 1.813(5) Å и валентный угол: Br(1)Pd(1)Br(2) 176.43(3)°, S(1)Pd(1)Br(3) 172.12(4)°, C(1)P(1)C(7) 105.7(2)°, C(7)P(1)C(11) 110.6(3)°, Br(4)Pd(2)Br(6) 178.01(3)°, S(2)Pd(2)Br(5) 177.51(4)°, C(37)P(2)C(51) 105.4(2)°, C(31)P(2)C(51) 111.5(2)°.

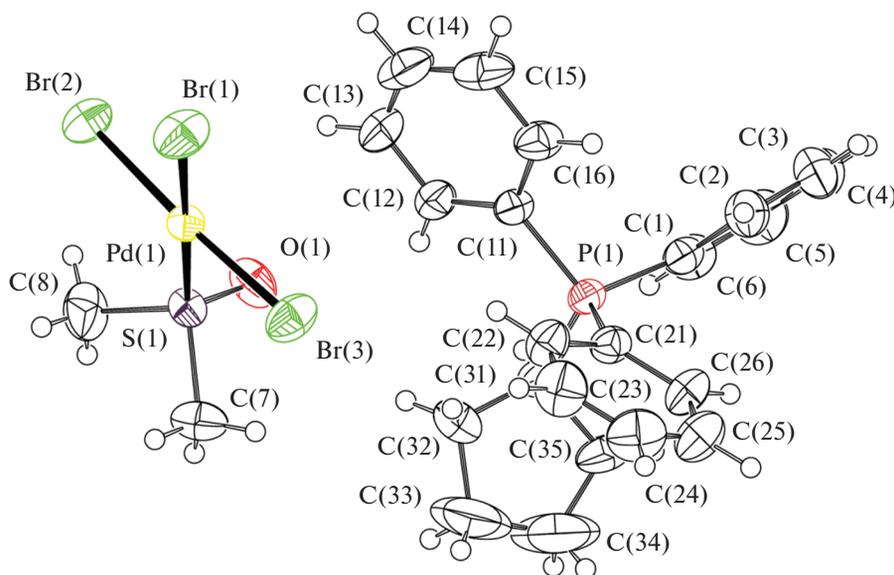


Рис. 3. Общий вид комплекса III. Длина связи: Pd(1)–Br(1) 2.4298(19), Pd(1)–Br(2) 2.436(3), Pd(1)–Br(3) 2.428(3), Pd(1)–S(1) 2.2691(19), P(1)–C(1) 1.783(5), P(1)–C(31) 1.804(4) Å и валентный угол: Br(2)Pd(1)Br(3) 176.30(2)°, S(1)Pd(1)Br(3) 178.85(3)°, C(11)P(1)C(21) 108.0(2)°, C(11)P(1)C(31) 111.4(2)°.

ковалентных радиусов атомов палладия и серы (2.44 Å [34]). *цис*-Углы BrPdBr (89.19(4)° и 90.24(4)°, 89.23(3)°–91.33°, 89.32(6)° и 89.65(6)°, 89.80(4)° и 89.80(4)°) практически не отличаются от теоретического значения (90°); значения *транс*-углов BrPdBr и SPdBr сравнимы между собой и составляют 178.13(3)° и 177.30(3)° для I, 176.43(3)°, 172.12(4)° и 178.01(3)°, 177.51(4)° для II,

176.30(2)° и 178.85(3)° для III, 175.42(3)° и 177.42(3)° для IV. В анионах комплексов I–IV отклонение атома палладия от плоскости Br₃S незначительно (0.026–0.057 Å), причем минимальная и максимальная величины проявляются в структурах III и IV соответственно.

Структурная организация в кристаллах комплексов I–IV сформирована межмолекулярными кон-

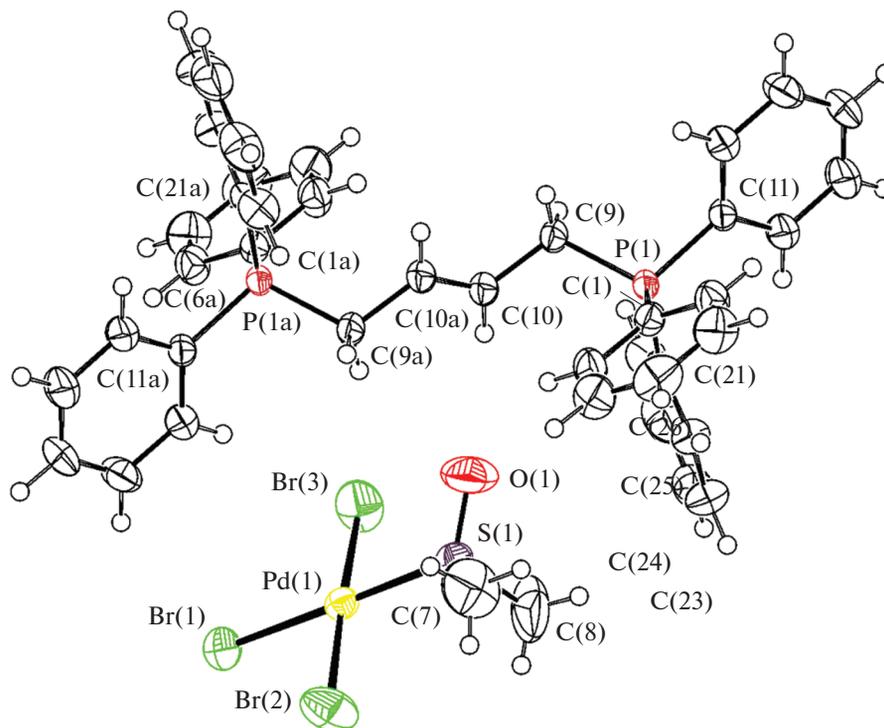


Рис. 4. Общий вид комплекса IV. Pd(1)–Br(1) 2.4343(14), Pd(1)–Br(2) 2.4240(13), Pd(1)–Br(3) 2.4099(12), Pd(1)–S(1) 2.2571(16), P(1)–C(21) 1.787(4), P(1)–C(9) 1.806(3) Å и валентный угол: Br(2)Pd(1)Br(3) 175.42(3)°, S(1)Pd(1)Br(1) 177.42(3)°, C(9)P(1)C(11) 107.51(16)°, C(1)P(1)C(9) 111.77(17)°.

тактами S=O⋯H–C 2.35–2.71 Å и Pd–Br⋯H–C 2.72–3.04 Å, что близко к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов кислорода и водорода (2.62 Å), а также брома и водорода (2.93 Å) [35].

В заключение отметим, что из бромидов органилтрифенилфосфония и бромиды палладия(II) в присутствии бромоводородной кислоты получены ионные комплексы палладия с моноядерными анионами, в которых при растворении в диметилсульфоксиде легко происходит лигандный обмен с образованием комплексов [Ph₃P⁺Et][PdBr₃(DMSO)] (I), [Ph₃PCH₂OMe][PdBr₃(DMSO)] (II), [Ph₃PC₃H₉-cyclo][PdBr₃(DMSO)] (III) и [Ph₃PCH₂CH=CHCH₂PPh₃][PdBr₃(DMSO)]₂ (IV). В анионах наблюдается эффект *транс*-влияния диметилсульфоксидного заместителя, приводящий к удлинению *транс*-связей Pd–Br по сравнению со средними значениями *цис*-связей на 0.014–0.018 Å.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эльшенбройх К. Металлоорганическая химия. М.: Лаборатория знаний, 2021. 749 с.
2. Gardiner M.G., Ho C.C., McGuinness D.S., Liu Y.L. // *Austr. J. Chem.* 2020. V. 73. P. 1158. <https://doi.org/10.1071/CH20194>
3. Gacal E., Denizalti S., Kinal A. et al. // *Tetrahedron.* 2018. V. 74. № 47. P. 6829. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2018.10.003>
4. Mansour W., Fettouhi M., El Ali B. // *ACS Omega.* 2020. V. 5. № 50. P. 32515. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04706>
5. Mansour W., Suleiman R., Fettouhi M., El Ali B. // *ACS Omega.* 2020. V. 5. № 50. P. 23687. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02413>
6. Trofimov B.A., Vasilevsky S.F., Gusarova N.K. et al. // *Mendeleev Commun.* 2008. V. 18. № 6. P. 318. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2008.11.010>
7. Bykov M.V., Abramov Z.D., Orlov T.S. et al. // *J. Struct. Chem.* 2021. V. 62. № 8. P. 1218. <https://doi.org/10.1134/S0022476621080072>
8. Artem'ev A.V., Malysheva S.F., Gusarova N.K. et al. // *Tetrahedron.* 2016. V. 72. № 4. P. 443. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2015.11.009>
9. Artem'ev A.V., Kuimov V.A., Matveeva E.A. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* 2017. V. 86. P. 94. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.09.008>
10. Adamson A., Budiman Y.P., Mkhallid I. // *J. Struct. Chem.* 2020. V. 61. P. 466. <https://doi.org/10.1134/S0022476620030130>
11. Wolfe M.M.W., Shanahan J.P., Kampf J.W., Szymczak N.K. // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. № 43. P. 18698. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c09505>
12. Mori M., Sunatsuki Y., Suzuki T. // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. № 24. P. 18225. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02706>

13. *Behnia A., Fard M.A., Blacquiere J.M., Puddephatt R.J.* // *Organometallics*. 2020. V. 39. № 22. P. 4037. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00615>
14. *Materne K., Braun-Cula B., Herwig C. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2017. V. 23. P. 11797. <https://doi.org/10.1002/chem.201703489>
15. *Lin T.-P., Ke I.-Sh., Gabbai F.P.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2012. V. 51. P. 4985. <https://doi.org/10.1002/anie.201200854>
16. Cambridge Crystallographic Data Center. 2020. deposit@ccdc.cam.ac.uk. <http://www.ccdc.cam.ac.uk>
17. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. и др.* // *Журн. общ. химии*. 2017. Т. 87. № 1. С. 128 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. et al.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. V. 87. № 1. P. 122). <https://doi.org/10.1134/S1070328417010194>
18. *Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К.* // *Журн. неорган. химии*. 2013. Т. 58. № 5. С. 616 (*Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. № 5. P. 543). <https://doi.org/10.1134/S0036023613050203>
19. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Ильченко И.А.* // *Коорд. химия*. 2015. Т. 41. № 7. С. 430 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Il'chenko I.A.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2015. V. 41. № 7. P. 462). <https://doi.org/10.1134/S1070328415070088>
20. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Il'chenko I.A.* // *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2015. V. 7. № 2. P. 11.
21. *Ярыгина Д.М., Баталов А.Е., Сенчурин В.С.* // *Вестник ЮУрГУ. Сер. "Химия"*. 2018. Т. 10. № 3. С. 51. <https://doi.org/10.14529/chem180306>
22. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Андреев П.В.* // *Журн. неорган. химии*. 2018. Т. 63. № 6. С. 712 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Andreev P.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 6. P. 747). <https://doi.org/10.1134/S0036023618060220>
23. *Денисов М.С., Дмитриев М.В., Ерошенко Д.В. и др.* // *Журн. неорган. химии*. 2019. Т. 64. № 1. С. 38 (*Denisov M.S., Dmitriev M.V., Eroshenko D.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 1. P. 56). <https://doi.org/10.1134/S0036023619010054>
24. *Gupta A., Deka R., Butcher R.J., Singh H.B.* // *Acta Crystallogr. E*. 2020. V. 76. P. 1520. <https://doi.org/10.1107/S2056989020011482>
25. *Hazell A., McKenzie C.J., Nielsen L.P.* // *Dalton Trans.* 1998. № 11. P. 1751. <https://doi.org/10.1039/a800602d>
26. *Geary W.J., Mason N.J., Nixon L.A., Nowell I.W.* // *Chem. Commun.* 1980. № 22. P. 1064. <https://doi.org/10.1039/c39800001064>
27. *Schroeter F., Soellner J., Strassner T.* // *Chem. Eur. J.* 2019. V. 25. P. 2527. <https://doi.org/10.1002/chem.201804431>
28. *Lang C., Pahnke K., Kiefer C. et al.* // *Polym. Chem.* 2013. V. 4. № 21. P. 5456. <https://doi.org/10.1039/C3PY00648D>
29. SMART and SAINT-Plus. Version 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
30. SHELXTL/PC. Version 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Madison: (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
31. *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>
32. *Преч Э., Бюльманн Ф., Аффельтер К.* *Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных* М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 438 с.
33. *Кукушкин Ю.Н.* *Химия координационных соединений: Учебное пособие для студентов хим. и хим.-технол. спец. вузов.* М.: Высш. школа, 1985. С. 162.
34. *Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al.* // *Dalton Trans.* 2008. V. 21. P. 2832. <https://doi.org/10.1039/B801115J>
35. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // *J. Phys. Chem. A*. 2009. V. 113. № 19. P. 5806. <https://doi.org/10.1021/jp8111556>

ПАМЯТИ ПРОФЕССОРА А.Д. ГАРНОВСКОГО (1932–2010)

DOI: 10.31857/S0132344X22090018



30 августа этого года исполнилось бы 90 лет со дня рождения Александра Дмитриевича Гарновского — известного советского и российского химика, профессора Ростовского государственного университета (РГУ). До сих пор, а минуло почти 12 лет со дня его смерти, мы с глубоким уважением вспоминаем о нем не только как о крупнейшем ученом в области координационной и гетероциклической химии, но и как о замечательном руководителе, товарище и друге, вместе с которым нам посчастливилось разделить многочисленные радостные события, а также преодолеть сложные моменты в совместной работе и жизни. Несмотря на широкую известность как в российских, так и в зарубежных научных кругах, нам бы хотелось напомнить о главных этапах его жизненного пути, рассказать о научных и педагогических успехах.

Александр Дмитриевич Гарновский родился 30 августа 1932 г. в Ростове-на-Дону. В 1956 г. он с отличием окончил химический факультет РГУ, в 1961 г. — аспирантуру при кафедре органической химии, в 1962 г. защитил кандидатскую диссертацию, в 1972 г. — докторскую. В 1961–1979 гг. он работал ассистентом, доцентом и профессором кафедры физической и коллоидной химии химического фа-

культета РГУ, в 1979–1983 гг. заведовал кафедрой химии Ростовского института сельскохозяйственного машиностроения. С 1983 по 2010 г. бессменно руководил отделом химии координационных соединений НИИ физической и органической химии РГУ, возглавляемого академиком РАН В.И. Минкиным.

Разнообразны научные устремления Александра Дмитриевича. Интерес к химии гетероциклов и их комплексообразующей активности [1] отнюдь не случаен, он отражает его повышенное внимание к поиску и изучению лигандов. Утверждение примата лигандов в координационной химии остается парадигмой научной идеологии А.Д. Гарновского, о чем свидетельствует разработка и систематизация представлений о типах органических лигандных систем и металлокомплексов на их основе. Кроме этого, им разработаны оригинальные методики получения ряда азометиновых и азольных соединений, стерео- и региоселективного синтеза их комплексов с различными металлами. Постоянное внимание Александра Дмитриевича к глобальным процессам современной координационной химии обусловило его увлечение заманчивыми перспективами прямого получения металлокомплексов при непосредственном взаимодействии нульвалентных металлов с лигандами в режиме электрохимического синтеза. Сформулированы и обоснованы закономерности конкурентной координации амбидентных хелатирующих лигандов. Развита представления о стандартных и нестандартных типах координации хелатирующих лигандов и о стабилизации при комплексообразовании неустойчивых таутомерных форм. Под его руководством выполнен цикл исследований люминесцентных, магнитных и трибологических свойств координационных соединений [2–19].

А.Д. Гарновский (индекс цитирования за 1975–2022 гг. — 4348, индекс Хирша — 28), лауреат Государственной премии СССР (1989 г.) и Чугаевской премии РАН (2003 г.), заслуженный деятель науки РФ (1997 г.), почетный работник высшего специального образования РФ (2002 г.) подготовил многих ученых — три доктора и 32 кандидата химических наук. Он читал лекции по координационной и физической химии для студентов и аспирантов химического факультета РГУ. Неоднократно выступал с лекциями по координаци-

онной химии в университетах СССР и России (Москва, Ленинград, Киев, Тбилиси, Баку, Ташкент, Кишинев), а также за рубежом: в Германии (Берлин, Дортмунд), Испании (Сантьяго-де-Компостела), Словакии (Братислава), Польше (Варшава, Лодзь), Мексике (Монтеррей), Северной Корее (Пхеньян) и Турции (Эдирне).

Александр Дмитриевич – соавтор учебника [20] и редактор переводного издания “Супрамолекулярной химии” [21], являлся научным консультантом специальных выпусков “Российского химического журнала” и автором публикаций в “Химической энциклопедии”, посвященных проблемам координационной химии. Он – автор более 450 публикаций, включая 11 монографий и 60 обзорных статей. В течение шести лет он был членом редколлегии международного журнала *Journal of Coordination Chemistry*.

В возглавляемом им отделе А.Д. Гарновский создал команду единомышленников, одержимых передовыми идеями современной координационной химии. После его ухода из жизни руководство отделом принял на себя его соратник, известный ученый, специалист в области синтеза комплексов и исследования магнитных, люминесцентных и трибологических свойств координационных соединений Анатолий Сергеевич Бурлов. Под его руководством издана монография по электрооптическим свойствам координационных соединений [22], опубликовано 140 статей в ведущих отечественных и зарубежных изданиях, получено 14 патентов и защищено 5 кандидатских диссертаций. Планы и идеи А.Д. Гарновского продолжают воплощать в жизнь его ученики: А.И. Ураев, И.С. Васильченко, Д.А. Гарновский, Е.В. Коршунова.

Хотелось бы надеяться, что ученые, знавшие Александра Дмитриевича, помнят его не только как беззаветно преданного науке ученого, но и как прекрасного семьянина, веселого, всегда оптимистично настроенного, доброжелательного человека, компанейского, прекрасно разбирающегося в джазовой и оперной музыке, в спорте, профессионально игравшего в преферанс, отличного друга...

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Minkin V.I., Garnovskii A.D., Elguero J. et al.* // *Adv. Heterocycl. Chem.* 2000. V. 76. P. 157.
2. *Garnovskii A.D., Nivorozhkin A.L., Minkin V.I.* // *Coord. Chem. Rev.* 1986. V. 126. P. 1.

3. *Гарновский А.Д.* // *Коорд. химия.* 1988. Т. 14. С. 579.
4. *Гарновский А.Д., Васильченко И.С., Гарновский Д.А.* *Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы.* Ростов н/Д.: ЛаПО, 2000. 355 с.
5. *Garnovskii A.D., Kharisov B.I.* *Direct Synthesis of Coordination and Organometallic Compounds.* Amsterdam: Elsevier, 1999. 244 p.
6. *Скопенко В.В., Гарновский А.Д., Козозей В.Н. и др.* *Прямой синтез координационных соединений /* Под ред. Скопенко В.В. Киев: Вентури, 1997. 176 с.
7. *Garnovskii A.D., Kharisov B.I.* *Synthetic Coordination and Organometallic Chemistry.* N.Y.; Basel: Marcel Dekker, Inc., 2003. 513 p.
8. *Гарновский А.Д., Васильченко И.С.* // *Успехи химии.* 2002. Т. 71. С. 1064.
9. *Гарновский А.Д., Васильченко И.С.* // *Успехи химии.* 2005. Т. 74. С. 211.
10. *Гарновский А.Д., Кузнецова Л.И., Осипов О.А.* // *Успехи химии.* 1973. Т. 42. С. 177.
11. *Garnovskii A.D., Garnovskii D.A., Sadimenko A.S. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1989. V. 160. P. 177.
12. *Гарновский Д.А., Садименко А.П., Гарновский А.Д.* // *Коорд. химия.* 1994. Т. 20. С. 94.
13. *Гарновский А.Д., Осипов О.А., Булгаревич С.Б.* // *Успехи химии.* 1972. Т. 41. С. 648.
14. *Гарновский А.Д.* // *Коорд. химия.* 1980. Т. 6. С. 1779.
15. *Гарновский А.Д., Садименко А.П., Осипов О.А., Цивадзе Г.В.* *Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии.* Ростов н/Д.: Изд-во РГУ, 1986. 272 с.
16. *Garnovskii A.D., Sadimenko A.P., Sadimenko N.V., Garnovskii D.A.* // *Coord. Chem. Rev.* 1986. V. 173. P. 31.
17. *Garnovskii A.D., Ikorskii V.N., Uraev A.L et al.* // *J. Coord. Chem.* 2007. V. 60. № 14. P. 1493.
18. *Чигаренко Г.Г., Пономаренко А.Г., Бурлов А.С., Гарновский А.Д.* Пат. РФ № 2277578 // Б.И. 2006. № 16.
19. *Метелица А.В., Бурлов А.С., Безуглый С.О. и др.* // *Коорд. химия.* 2006. Т. 32. № 12. С. 894.
20. *Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д.* *Координационная химия.* М.: Академкнига, 2007. 487 с.
21. *Стюд Дж.В., Этвуд Дж.Л.* *Супрамолекулярная химия /* Под ред. Цивадзе А.Ю., Арсланова В.В., Гарновского А.Д. М.: Академкнига, 2007. Т. 1. 480 с.
22. *Бурлов А.С., Власенко В.Г., Гарновский Д.А. и др.* *Электролюминесцентные органические светодиоды на основе координационных соединений металлов.* Ростов н/Д.: Изд-во ЮФУ, 2015. 232 с.

А.С. Бурлов, А.И. Ураев, Д.А. Гарновский

ПАМЯТИ ВЛАДИМИРА ВИКТОРОВИЧА ЛУКОВА (1957–2022)

DOI: 10.31857/S0132344X22090080



28 января 2022 г. ушел из жизни доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Южного федерального университета (ЮФУ) Владимир Викторович Луков.

В.В. Луков родился 5 июля 1957 г. в Ростове-на-Дону. В 1979 г. окончил с отличием химфак Ростовского государственного университета (РГУ). Профессиональный путь Владимира Викторовича был связан с химическим факультетом РГУ, где он прошел все ступени преподавательской карьеры – от ассистента до профессора. В 1983 г. он защитил кандидатскую диссертацию, в 2000 г. – докторскую. В 2002 г. Владимиру Викторовичу было присвоено ученое звание профессора.

В.В. Луков вел обширную педагогическую и научную деятельность, результатом которой стали изданные учебники [1–5] и более 200 статей в высокорейтинговых российских и зарубежных журналах. Его учебник “Физическая химия” стал победителем в конкурсе вузовской учебной литературы Южного федерального округа “Учебник XXI века”. За многолетний добросовестный труд, заслуги в научно-педагогической деятельности и большой вклад в подготовку высококвалифицированных специалистов Владимир Викторович отмечен многими наградами Министерства общего и профессионального образования Ростов-

ской области и губернатором Ростовской области. Он был единственным в РГУ (ныне ЮФУ) пятикратным соросовским доцентом, а в 1992 и 2000 гг. Владимир Викторович стал победителем конкурса на лучшую научно-исследовательскую работу РГУ.

Координационная химия была научной отраслью, к которой Владимир Викторович проявлял интерес на протяжении всей своей жизни. Он внес существенный вклад в развитие концепции магнитно-структурных корреляций для би- и полиядерных комплексов переходных металлов с гидразонами и азометинами моно- и дикарбонильных соединений. Ключевую роль в этих исследованиях играло выявление взаимосвязи параметров обменного взаимодействия между парамагнитными центрами с особенностями электронного и геометрического строения координационных соединений, в особенности мостикового фрагмента. Один из возможных путей решения этой задачи В.В. Луков видел в изучении физико-химических свойств систематических рядов близких по составу и строению биядерных металлохелатов, в которых путем направленного синтеза осуществлялось последовательное варьирование отдельных электронных и структурных факторов при условии постоянства остальных. Применяя данный подход к анализу магнетохимического поведения обменно-связанных комплексов меди(II), Владимир Викторович разработал концепцию геометрического моделирования для димерных систем с симметричным обменным фрагментом типа Cu_2O_2 , согласно которой ацил- и гетарилгидразоны замещенных производных салицилового альдегида или β -дикетонов при взаимодействии с ацетатом меди(II) образуют биядерные металлохелаты, димеризация которых связывается либо с объединением мономерных фрагментов, либо со включением феноксидного или α -оксиазинового атома кислорода. При этом комплексы первого типа проявляют ярко выраженные антиферромагнитные свойства, в то время как для комплексов второго типа антиферромагнитный обмен существенно ослаблен либо носит уже ферромагнитный характер. Концепция геометрического моделирования однозначно подтверждена экспериментальными данными, а пред-

ложенный В.В. Луковым подход стал использоваться в качестве магнетохимического критерия для идентификации структур изомерных биядерных комплексов [6–8].

Многие публикации Владимира Викторовича посвящены экспериментально-теоретическому исследованию особенностей магнитного обмена в систематических рядах би- и тетраядерных комплексов двухвалентной меди с несимметричным обменным фрагментом типа $\text{Cu}(\mu\text{-X})(\mu\text{-X}')\text{Cu}$ на основе макроциклических лигандных систем – продуктов конденсации моно- и дикарбонильных соединений с 1,3-диаминопропанол-2-карбо(тиокарбо)гидразидом и 1,3-диаминогуанидином, а также гомо- и гетеробиядерных металлохелатов с бис-гидразонами 2,6-диформил-4-R-фенолов [9–16]. Исследования, проведенные В.В. Луковым, способствовали не только выявлению факторов, оказывающих влияние на величину обменного взаимодействия между парамагнитными центрами, но и позволили осуществлять направленный синтез новых координационных соединений с прогнозируемым магнетохимическим поведением. К таким факторам прежде всего относятся: варьируемое зарядовое распределение на мостиковых атомах несимметричного обменного фрагмента, электронная природа атомов, формирующих его, а также геометрия мостикового фрагмента и особенности структурной упаковки биядерных металлохелатов в монокристалле при их препаративном выделении. Работы, которые В.В. Луков вел в указанном направлении, представляются актуальными не только в теоретическом плане, но и в практическом аспекте, поскольку открывают перспективы для получения мономолекулярных магнитных материалов с заданными свойствами.

В последние годы научный интерес В.В. Лукова был сосредоточен в области изучения моно- и биядерных комплексов с азометинами и гидразонами, содержащими спиропирановый фрагмент, привносящий в список возможных свойств соединений фотохимическую и люминесцентную активность. В.В. Луковым и его научной группой проводилось изучение основных факторов, влияющих на фотохромные и магнитные свойства комплексов, а также вопрос о возможности корреляции этих свойств [17]. Планировалось получить обобщающие закономерности в рамках концепции “структура – оптические и магнитные свойства обменно-связанных металлохелатов”.

Владимир Викторович активно вовлекал в науку молодежь – руководил научной работой студентов, аспирантов, тех, кто продолжит воплощать его многочисленные научные идеи. Под его руководством защищено более десяти кандидатских дис-

сертаций. Многие годы он являлся активным членом Ученого совета химического факультета ЮФУ, диссертационного совета, председателем учебно-методического совета факультета, членом оргкомитетов российских и международных конференций.

С коллегами по работе, помимо профессии или необходимости решать общие научные и учебные задачи, Владимира Викторовича связывала дружба. Его всегда отличали не только особая методичность, тщательность, внимание к деталям (качества, конечно, необходимые ученому), но и душевная щедрость, веселый, легкий нрав, тонкое чувство юмора, любовь к жизни и абсолютно взаимная привязанность к тем, кому посчастливилось работать с ним рядом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коган В.А., Луков В.В. Физическая химия. Ростов-н/Д: Изд-во РГУ, 2006. 256 с.
2. Луков В.В., Щербаков И.Н. Физические методы исследования в химии. Ростов-н/Д: Изд-во ЮФУ, 2016. 216 с.
3. Lukov V.V., Shcherbakov I.N. Fundamentals of Magnetism, Rostov-on-Don; Taganrog: Publ. House of SFedU, 2017. 180 p.
4. Луков В.В., Морозов А.Н. Физическая химия. Ростов-н/Д: Изд-во ЮФУ, 2018. 238 с.
5. Морозов А.Н., Луков В.В. Интерпретация данных физических методов при исследовании молекул. Ростов-н/Д: Изд-во ЮФУ, 2022. 146 с.
6. Коган В.А., Луков В.В. // Коорд. химия. 1993. Т. 19. № 6. С. 476.
7. Kogan V.A., Lukov V.V., Levchenkov S.I. et al. // Mendeleev. Commun. 1998. V. 4. P. 45.
8. Коган В.А., Луков В.В., Щербаков И.Н. // Коорд. химия. 2010. Т. 36. № 6. С. 403 (Kogan V.A., Lukov V.V., Shcherbakov I.N. // Russ. J. Coord. Chem. 2010. V. 36. P. 401).
<https://doi.org/10.1134/S1070328410060011>
9. Коган В.А., Луков В.В. // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 3. С. 189.
10. Коган В.А., Луков В.В. // Коорд. химия. 2004. Т. 30. № 3. С. 219 (Kogan V.A., Lukov V.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2004. V. 30. P. 205).
<https://doi.org/10.1023/B:RUCO.0000022119.12007.9c>
11. Popov L.D., Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2012. V. 17. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2011.11.020>
12. Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I., Tupolova Yu.P. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. V. 2013. № 28. P. 5033.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201300670>
13. Луков В.В., Щербаков И.Н., Левченков С.И. и др. // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 1. С. 3 (Lukov V.V., Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. P. 1).
<https://doi.org/10.1134/S1070328417010055>

14. *Pankov I.V., Shcherbakov I.N., Tkachev V.V. et al.* // Polyhedron. 2017. V. 135. P. 237.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.07.014>
15. *Луков В.В., Щербаков И.Н., Левченков С.И. и др.* // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 3. С. 131 (*Lukov V.V., Shcherbakov I.N., Levchenkov, S.I. et al.* // Russ J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 163).
<https://doi.org/10.1134/S1070328419030060>
16. *Lukov V.V., Tsaturyan A.A., Tupolova Yu.P. et al.* // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. № 1. P. 43.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.01.013>
17. *Буланов А.О., Лукьянов Б.С., Коган В.А., Луков В.В.* // Коорд. химия. 2003. Т. 29. № 9. С. 709.

*Ю.П. Туполова, А.Н. Морозов,
И.Н. Щербаков, С.И. Левченков*