СОДЕРЖАНИЕ

Том 47, номер 9, 2021

К 90-летию академика Николая Тимофеевич Кузнецова 527

Амидофенолятные комплексы тантала
П. А. Петров, Е. А. Голубицкая, И. В. Ельцов, Т. С. Сухих, М. Н. Соколов 529

Координационные полимеры скандия(III) и тиофендикарбоновой кислоты
А. А. Лысова, В. А. Дубских, К. Д. Абашеева, А. А. Васильева, Д. Г. Самсоненко, Д. Н. Дыбцев 535

Квантово-химическое исследование спиновых переходов в биметаллических Fe/Co комплексах с *бис*-пирокатехиновым мостиковым лигандом
М. Г. Чегерев, А. Г. Стариков, А. А. Старикова 543

Металл-органические координационные полимеры магния на основе 2,5-дигидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона
О. Ю. Трофимова, И. В. Ершова, А. В. Малеева, И. А. Якушев, П. В. Дороватовский, Р. Р. Айсин, А. В. Пискунов 552

Бромидные комплексы Sb(III) с 4,4'-диметил-1,1'-бутандиилбиспиридиний-катионом: неожиданное образование полиморфов с комплексными анионами различной ядерности
А. Н. Усольцев, М. Д. Петров, И. В. Корольков, М. Н. Соколов, В. А. Блатов, С. А. Адонин 562

Синтез и строение комплексов висмута $[(2\text{-MeO})(5\text{-Cl})C_6H_3]_3Bi$, $[(2\text{-MeO})(5\text{-Cl})C_6H_3]_3Bi[OC(O)CF_2Br]_2$ и $[(2\text{-MeO})(5\text{-Br})C_6H_3]_3Bi[OC(O)C_6HF_4\text{-}2,3,4,5]_2$
В. В. Шарутин, О. К. Шарутина, А. Н. Ефремов 568

Влияние трифторметильных групп на кристаллическую упаковку биядерного комплекса меди(II) на основе N_2O_3-пентадентатного гидрокси-*бис*(CF_3-енаминокетона)
Ю. О. Эдилова, Ю. С. Кудякова, П. А. Слепухин, Я. В. Бургарт, В. И. Салоутин, Д. Н. Бажин 574

Синтез, кристаллическое строение и термические свойства металлсодержащих ионных жидкостей со спирокатионами: $(Spiro)_2MCl_4$, (Spiro = 2,8-диоксо-5-азонияспиро[4.5]декан или 2-оксо-5-азонияспиро[4.4]нонан, M = Mn, Ni, Co)
М. А. Захаров, Э. А. Вятчанина, А. С. Иванов, М. А. Быков, Е. В. Карпова, К. А. Пасешниченко, Л. А. Асланов 581

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2021, том 47, № 9, с. 527–528

К 90-ЛЕТИЮ АКАДЕМИКА НИКОЛАЯ ТИМОФЕЕВИЧ КУЗНЕЦОВА

DOI: 10.31857/S0132344X21090097

Академик Николай Тимофеевич Кузнецов – один из ведущих химиков-неоргаников, организатор и руководитель большой научной школы в области неорганической (особенно координационной) химии, физикохимии и технологии неорганических материалов, автор 5 монографий, ряда учебников, учебных пособий, справочников, более 40 патентов и более 1000 научных публикаций в отечественных и зарубежных журналах.

Н.Т. Кузнецов родился 25 сентября 1931 г. на хуторе Хорошевский Тацинского района Ростовской области. Поступив в 1949 г. на химический факультет Ростовского-на-Дону государственного университета, в 1954 г. он окончил химфак Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Многолетняя научная и научно-организационная деятельность Н.Т. Кузнецова в основном связана с Институтом общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР и РАН, где он прошел весь путь от аспиранта до директора института.

Широко известны его фундаментальные экспериментальные и теоретические исследования кластерных бороводородных структур, в которых впервые в неорганической химии установлено и экспериментально доказано наличие пространственной (трехмерной) ароматичности; открыт и изучен принципиально новый класс кластеров бора – сверхэлектронодефицитных бороводородных полиэдрических структур $B_nH_{n+1}^-$ (n = 6–12).

Н.Т. Кузнецову принадлежит большая роль в развитии координационной химии бороводородных кластерных структур $B_nH_n^{2-}$ (n = 6–12), установлено, что электронодефицитные кластерные анионы $B_nH_n^{2-}$ могут выступать в роли лигандов в комплексах переходных и непереходных элементов.

Николай Тимофеевич внес большой вклад в химию, физикохимию и технологию гидридных фаз переходных металлов, сплавов и интерметаллических соединений, разработана модель количественного расчета термодинамических параметров многокомпонентных систем, позволяющая прогнозировать направленный синтез гидридных фаз с комплексом требуемых свойств; получено большое количество новых гидридов, в том числе с рекордным объемным содержанием водорода и гидридных фаз для обратимых аккумуляторов водорода.

Под его руководством выполнен большой цикл фундаментальных и прикладных исследований по созданию перспективных лазерных материалов на основе фосфатных стеклообразных сред, керамических ВТСП-материалов и материалов для химических газовых сенсоров.

В последние годы Н.Т. Кузнецовым и его сотрудниками активно и успешно развиваются фундаментальные и прикладные исследования в области химии и технологии высокотемпературных оксидных и бескислородных керамических материалов, в том числе керамоматричных композитов в высокодисперсном и нанокристаллическом состоянии, обладающих рекордными термостабильностью и химической устойчивостью в жестких условиях эксплуатации авиакосмической техники.

Характерной особенностью научной деятельности академика Н.Т. Кузнецова является тесная связь фундаментальных исследований с решением важных практических задач, касается ли это химии бороводородных структур (разработка препаратов для бор-нейтрозахватной терапии рака), химии лазерных материалов (разработка твердотельных лазеров) или высокотемпературной керамики (создание перспективных керамоматричных композитов). Все эти направления развиваются в тесном сотрудничестве с прикладными организациями.

Много сил и времени Николай Тимофеевич посвящает подготовке кадров для отечественной науки и образования. Под его руководством защищено 10 докторских и свыше 35 кандидатских диссертаций.

В течение длительного времени (1987–2005) Н.Т. Кузнецов возглавлял Экспертный совет ВАК СССР и ВАК России по неорганической химии и много сделал для укрепления авторитета этой организации. В 1981–1986 гг. он возглавлял кафедру общей и физической химии Московского института химического машиностроения, в 1988–2001 гг. заведовал кафедрой неорганической химии Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова. Академиком Н.Т. Кузнецовым в ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН организован и успешно работает под его научным руководством Научно-образовательный центр по неорганической химии, включающий филиалы ряда московских вузов.

Н.Т. Кузнецов – заслуженный профессор МГУ им. М.В. Ломоносова, почетный профессор Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева и Московского государственного университета тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации. В 1999 г. ему присвоено звание “Почетный доктор Ростовского государственного университета”.

Николай Тимофеевич вел и продолжает вести активную научно-организационную работу. В 1975–1989 гг. он был ученым секретарем и заместителем академика-секретаря Отделения физикохимии и технологии неорганических материалов АН СССР, председателем Секции наук о материалах Отделения химии и наук о материалах РАН. С 1988 по 2005 г. он являлся главным редактором журнала “Координационная химия”. В настоящее время Н.Т. Кузнецов – председатель Научного совета РАН по неорганической химии, главный редактор “Журнала неорганической химии”, член президиума Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, член редколлегий многих научных журналов.

Научная, научно-организационная и педагогическая деятельность академика Н.Т. Кузнецова отмечена высокими государственными и ведомственными наградами: Государственной премией РФ по науке и технике (1996); премией Правительства Российской Федерации в области науки и техники (2003); премией Президента Российской Федерации в области образования (2003); Премией им. Л.А. Чугаева (2006); Золотой медалью им. Н.С. Курнакова (2010), орденами Почета (1998) и Дружбы (2005) и др. Н.Т. Кузнецову присвоено звание Почетного доктора Университета Генуи (Италия).

Редколлегия и редакция журнала “Координационная химия” желают Николаю Тимофеевичу крепкого здоровья и творческих успехов.

Редколлегия

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2021, том 47, № 9, с. 529–534

УДК 546.883:539.26

К 90-летию академика Н.Т. Кузнецова

АМИДОФЕНОЛЯТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТАНТАЛА

© 2021 г. П. А. Петров[1, *], Е. А. Голубицкая[1], И. В. Ельцов[2], Т. С. Сухих[1], М. Н. Соколов[1]

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

[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

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

Поступила в редакцию 09.03.2021 г.
После доработки 16.04.2021 г.
Принята к публикации 19.04.2021 г.

При взаимодействии $Ta(NMe_2)_5$ с 2,4-ди-*трет*-бутил-6-((2,6-диизопропилфенил)амино)фенолом (H_2AP^{Dipp}) получены смешанно-лигандные амидофенолятные комплексы $[Ta(AP^{Dipp})(NMe_2)_3]$ (I) и $[Ta(AP^{Dipp})_2(NMe_2)]$ (II), охарактеризованные с помощью рентгеноструктурного анализа (CIF files CCDC № 2060699 (I), 2060700 (II · $0.5C_5H_{12}$)) и ЯМР-спектроскопии.

Ключевые слова: тантал, амиды, амидофеноляты, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21090073

Бидентантные N-замещенные *о*-иминобензохиноны являются структурными аналогами *о*-бензохинонов и дииминов [1]. Все три класса лигандов относятся к редокс-активным, поскольку могут претерпевать серию обратимых окислительно-восстановительных переходов (схема 1; IQ^R = иминохинон, $(ISQ^R)^{-\bullet}$ = иминосемихинолят, $(AP^R)^{2-}$ = амидофенолят). При этом окислительно-восстановительные потенциалы *о*-иминохинонов смещены в более отрицательный диапазон по сравнению с потенциалами *о*-хинонов. С другой стороны, стерическое влияние иминобензохинонов менее выражено по сравнению с диимина-

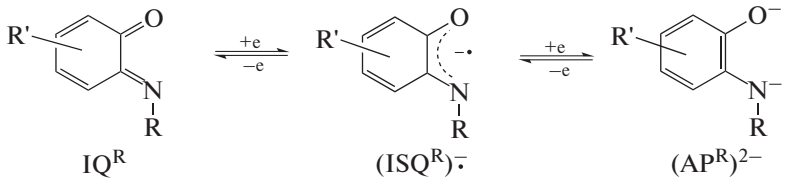


Схема 1.

ми. Таким образом, использование производных иминохинонов в качестве лигандов дает возможность стерической и электронной настройки координационного узла, например для получения комплексов с нужными магнитными свойствами [2–11]. Кроме того, для комплексов с производными иминобензохинонов возможно протекание реакций окислительного присоединения и восстановительного элиминирования, которые не изменяют степень окисления центрального атома, а затрагивают π-систему лиганда. Эти реакции могут протекать как стехиометрически [12–16], так и в каталитическом варианте [17].

На сегодняшний день существуют два основных метода синтеза катехолатных и семихинолятных комплексов. Первый из них – взаимодействие хинона с металлом или его низковалентным комплексом (чаще всего карбонилом). В этом случае хинон окисляет достаточно активный металл или его соединение, восстанавливаясь, в зависимости от условий реакции, до катехолата или семихинолята. Второй метод состоит в замещении лиганда при взаимодействии галогенидов металла и катехолата или семихинолята (чаще всего Na, K или Tl). В случае ниобия и тантала слабой стороной этого подхода является то, что их галогениды чрезвычайно реакционноспособны и могут, в частности, расщеплять связи C–O эфирных растворителей [18, 19]. Именно отсутствие

удобных металлсодержащих предшественников представляется причиной чрезвычайно малого числа известных катехолатов ниобия и тантала. Единственный на сегодняшний день катехолатный комплекс тантала – $[Ta(Cat)_2(HCat)(Py)]$ – был получен при взаимодействии $Ta(OEt)_5$ и пирокатехина при соотношении 1 : 3 в пиридине [20]. Комплекс ниобия был получен аналогично. С другой стороны, известно, что амиды (в частности, диалкиламиды) ранних переходных металлов являются удобными предшественниками других соединений.

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия диметиламида тантала(V) $Ta(NMe_2)_5$ с 2,4-ди-*трет*-бутил-6-((2,6-диизопропилфенил) амино)фенолом (**H_2AP^{Dipp}**), содержащим при атоме азота объемный диизопропилфенильный заместитель.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтезы проводили в инертной атмосфере с использованием стандартной аппаратуры Шленка. Растворители подвергались обезвоживанию и дегазации кипячением и перегонкой в атмосфере аргона с использованием соответствующих осушителей. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance III 500 с рабочей частотой 500.03 МГц для ядер ^1H, 125.73 МГц для ядер ^{13}C и 50.67 МГц для ядер ^{15}N; в качестве стандартов использовали сигналы растворителя ($\delta(^1H) = 7.16$ м.д., $\delta(^{13}C) = 128.06$ м.д.) [21]. Спектры на ядре ^{15}N получали проекцией двумерной $^1H,^{15}N$-HMBC-корреляции, калибровку сигналов проводили относительно внешнего стандарта формамида ($\delta(^{15}N) = 112.5$ м.д.). Определение строения и отнесение сигналов в спектрах ЯМР на ядрах ^1H, ^{13}C и ^{15}N проводили на основании гетероядерных $^1H,^{13}C$-HMBC, $^1H,^{15}N$-HMBC и $^1H,^{13}C$-HSQC двумерных корреляций. Элементный анализ выполняли в Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН.

Синтез $[Ta(AP^{Dipp})(NMe_2)_3]$ (I). 150 мг (0.37 ммоль) $Ta(NMe_2)_5$ и 145 мг (0.38 ммоль) H_2AP^{Dipp} помещали в сосуд Шленка, вакуумировали и сконденсировали в него при пониженном давлении и охлаждении жидким азотом 30 мл толуола. После отогревания до комнатной температуры полученный оранжевый раствор нагревали на масляной бане ($T = 55°C$) при перемешивании в течение 2 сут. Растворитель упаривали в вакууме, остаток экстрагировали 30 мл пентана, экстракт декантировали в двухколенную ампулу. Медленное упаривание привело к образованию оранжевых кристаллов. Выход 77 мг (30%).

ЯМР ^1H (500 МГц; C_6D_6; δ, м.д.): 1.15 (д., J = = 7.0 Гц, 6H, $CH(C\underline{H}_3)_2$), 1.29 (д., J = 7.0 Гц, 6H, $CH(C\underline{H}_3)_2$), 1.32 (с., 9H, *t*-Bu-4), 1.74 (s., 9H, *t*-Bu-6), 2.21, 2.69 (ш.с., 12H, $N(CH_3)_2$), 3.25 (ш. м., 14H, $N(CH_3)_2$ и $C\underline{H}(CH_3)_2$), 6.12 (д., J = 2.1 Гц, 1H, CH-3), 7.10 (д., J = 2.1 Гц, 1H, CH-5), 7.17 (т., J = 7.7 Гц, 1H, CH-4 (Dipp)), 7.28 (д., J = 7.7 Гц, 2H, CH-3 (Dipp)).

ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (126 МГц; C_6D_6; δ, м.д.): 24.1 ($CH(\underline{C}H_3)_2$), 26.5 ($CH(\underline{C}H_3)_2$), 28.8 ($\underline{C}H(CH_3)_2$), 30.5 ($C(\underline{C}H_3)_3$(*t*-Bu-6)), 32.3 ($C(\underline{C}H_3)_3$(*t*-Bu-4)), 34.7 ($\underline{C}(CH_3)_3$(*t*-Bu-4)), 35.1 ($\underline{C}(CH_3)_3$(*t*-Bu-6)), 39.0 ($N(CH_3)_2$), 44.6 ($N(CH_3)_2$), 46.7 ($N(CH_3)_2$), 110.3 (C-3), 113.4 (C-5), 123.6 (C-3,5 (Dipp)), 126.0 (C-4 (Dipp)), 134.4 (C-6), 139.6 (C-4), 144.7 (C-2,6 (Dipp)), 150.1 (C–O), 150.9 (C–N).

ЯМР ^{15}N (51 МГц; C_6D_6; δ, м.д.): 211.5 (NDipp).

ИК-спектр (KBr; ν, $см^{-1}$): 2961 с, 2867 ср, 1653 ср, 1636 ср, 1558 ср, 1541 ср, 1472 ср, 1457 с, 1437 ср, 1419 ср, 1361 сл, 1326 ср, 1240 ср, 1102 ср, 1026 ср, 990 ср, 796 ср, 743 сл, 538 сл.

Найдено, %:	C 55.10;	H 7.85;	N 8.25.
Для $C_{32}H_{55}N_4OTa$			
вычислено, %:	C 55.48;	H 8.00;	N 8.09.

Синтез $[Ta(AP^{Dipp})_2(NMe_2)] \cdot 0.5C_5H_{12}$ (II · $\cdot 0.5C_5H_{12}$). 100 мг (0.249 ммоль) $Ta(NMe_2)_5$ и 192 мг (0.503 ммоль) H_2AP^{Dipp} помещали в сосуд Шленка, вакуумировали и сконденсировали в него при пониженном давлении и охлаждении жидким азотом 30 мл толуола. После отогревания до комнатной температуры полученную оранжево-красную смесь нагревали на масляной бане ($T = 55°C$) при перемешивании в течение 2 сут. Растворитель упаривали в вакууме, остаток экстрагировали 30 мл пентана, затем декантировали в двухколенную ампулу. Медленное упаривание привело к образованию темно-красного масла, в котором после аккуратного нагревания на воздушной бане в течение 3 сут образовались сростки красно-коричневых кристаллов. Выход 150 мг (61%).

ЯМР ^1H (500 МГц, C_6D_6 δ, м.д.): 1.10 (д., J = 6.9 Гц, 6H, $CH(C\underline{H}_3)_2$-2), 1.13 (с., 9H, *t*-Bu-4), 1.20 (с., 9H, *t*-Bu-6), 1.22 (д., J = 6.7 Гц, 6H, $CH(C\underline{H}_3)_2$-2), 1.30 (д., J = 6.9 Гц, 6H, $CH(C\underline{H}_3)_2$-6), 1.40 (д., J = 7.0 Гц, 6H, $CH(C\underline{H}_3)_2$-6), 3.39 (с., 6H, $N(CH_3)_2$), 3.49 (септ., J = 6.8 Гц, 2H, $C\underline{H}(CH_3)_2$-2), 3.51 (септ., J = = 6.9 Гц, 2H, $C\underline{H}(CH_3)_2$-6), 6.14 (д., J = 2.1 Гц, 2H, CH-3), 6.92 (д., J = 2.1 Гц, 1H, CH-5), 7.20 (д.д., 2H, ^3J = 7.6 Гц, ^4J = 2.0 Гц, CH-3 (Dipp)), 7.22 (т., 2H, J = 7.6 Гц, CH-4 (Dipp)), 7.32 (д.д., 2H, ^3J = = 7.1 Гц, ^4J = 2.0 Гц, CH-5 (Dipp)).

ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (126 МГц, C_6D_6 δ, м.д.): 24.7 ($CH(\underline{C}H_3)_2$-6), 25.3 ($(CH(\underline{C}H_3)_2)$-2), 25.5 ($(CH(\underline{C}H_3)_2)$-2), 25.5 ($(CH(\underline{C}H_3)_2)$-6), 28.5

(($\underline{C}H(CH_3)_2$)-6), 28.6 (($\underline{C}H(CH_3)_2$)-2), 30.1 ($C(\underline{C}H_3)_3$(*t*-Bu-6)), 31.8 ($C(\underline{C}H_3)_3$(*t*-Bu-4)), 34.6 ($\underline{C}(CH_3)_3$(*t*-Bu-6)), 34.8 ($\underline{C}(CH_3)_3$(*t*-Bu-4)), 44.3 ($N(CH_3)_2$)), 110.3 (C-3), 114.6 (C-5), 123.7 (C-5 (Dipp)), 125.3 (C-3 (Dipp)), 125.7 (C-4 (Dipp)), 135.6 (C-6), 143.5 (C-1 (Dipp)), 144.3 (C-4), 145.3 (C-6 (Dipp)), 145.7 (C-2 (Dipp)), 146.9 (C–O), 151.6 (C–N).

ЯМР ^{15}N (51 МГц, C_6D_6 δ, м.д.): 189.7 (NMe_2), 206.8 (NDipp).

ИК-спектр (KBr, ν, см$^{-1}$): 3057 сл, 2963 с, 2867 с, 2790 сл, 1576 ср, 1465 с, 1442 с, 1410 с, 1360 ср, 1321 ср, 1286 ср, 1251 ср, 1229 ср, 1201 с, 1109 сл, 1056 сл, 977 ср, 926 ср, 907 ср, 857 ср, 824 с, 801 ср, 748 сл, 647 ср, 586 ср, 554 ср.

Найдено, %:	C 65.50;	H 8.15;	N 4.05.
Для $C_{54}H_{80}N_3O_2Ta$			
вычислено, %:	C 65.90;	H 8.19;	N 4.27.

РСА. Все измерения проведены по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 APEX (двухкоординатный CCD детектор, λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор). Интенсивности отражений измерены методом φ-сканирования узких (0.5°) фреймов. Поглощение учтено эмпирически (SADABS) [22]. Структуры расшифрованы с использованием программ SHELXS [23] и SHELXT [24] и уточнены с использованием программы SHELXL [25] в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием программной оболочки Olex2 [26]. Атомы водорода локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические характеристики комплекса и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1.

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2060699 (I) и 2060700 (II · $0.5C_5H_{12}$); http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция $Ta(NMe_2)_5$ и аминофенола H_2AP^{Dipp} (1 : 1) в толуоле с перекристаллизацией продукта из пентана привела к выделению амидофенолятного комплекса [$Ta(AP^{Dipp})(NMe_2)_3$] (I, схема 2). Он имеет искаженное тригонально-бипирамидальное строение (рис. 1), при этом атомы азота N(11), N(21) и N(31) образуют экваториальную плоскость тригональной бипирамиды (**ТБП**), соответствующие углы NTaN равны 121.51(6)°, 117.27(7)° и 120.13(6)°. Атомы O(21) и N(41) находятся в аксиальных положениях, а длина связи Ta(1)–N(41) (1.9959(16) Å) несколько превышает соответствующие значения для диметиламидных лигандов в экваториальной плоскости комплекса. Количественный анализ структуры с помощью программы Shape [27, 28] однозначно указывает на ТБП в качестве координационного полиэдра (S_Q(ТБП) = 0.613).

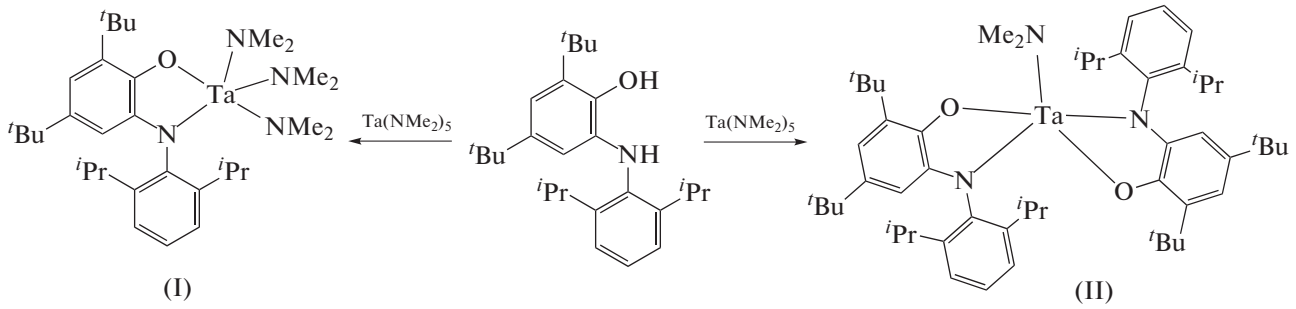


Схема 2.

При взаимодействии $Ta(NMe_2)_5$ и аминофенола H_2AP^{Dipp} в соотношении 1 : 2 в толуоле с последующей перекристаллизацией из пентана был выделен *бис*(амидофенолятный) комплекс [$Ta(AP^{Dipp})_2(NMe_2)$] · $0.5C_5H_{12}$ (**II · $0.5C_5H_{12}$**). Комплекс II, скорее, имеет искаженное квадратно-пирамидальное (**КП**) строение (КЧ Ta 5), хотя анализ структуры при помощи программы Shape дает сравнимые значения для обоих (ТБП и КП) координационных полиэдров (S_Q(ТБП) = 1.745, S_Q(КП) = 2.115). Амидофенолятные лиганды находятся в базальной плоскости КП в трансоидном положении друг относительно друга (рис. 2). Длины связей C–O и C–N, равные 1.368(10) и 1.417(11) Å характерны для амидофенолятов. Длина связи Ta(1)–N(3) (1.923(7) Å) и сумма трех валентных углов при атоме N(3) (360.0°) подтверждают координацию лиганда в амидной форме. В качестве альтернативы, координационный полиэдр комплекса II можно рассматривать как искаженную тригональную бипирамиду с тремя атомами N в экваториальной плоскости и аксиаль-

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур I и II · $0.5C_5H_{12}$

Параметр	Значение	
	I	II · $0.5C_5H_{12}$
Брутто-формула	$C_{32}H_{55}N_4OTa$	$C_{56.5}H_{86}N_3O_2Ta$
M	692.75	1020.23
Сингония, пр. гр.	Триклинная, $P\bar{1}$	Моноклинная, $P2_1/n$
a, Å	10.1202(5)	11.3038(6)
b, Å	12.1128(7)	23.2747(13)
c, Å	14.6967(8)	20.7177(11)
α, град	93.090(2)	90
β, град	98.061(2)	91.566(2)
γ, град	110.526(2)	90
V, Å^3	1660.18(16)	5448.6(5)
Z	2	4
μ, мм$^{-1}$	3.339	2.058
Размер кристалла, мм	0.27 × 0.22 × 0.18	0.23 × 0.21 × 0.05
F(000)	712.0	2140.0
Область сбора данных 2θ, град	3.612–54.262	2.632–48.812
Диапазон индексов h, k, l	$-12 \le h \le 11$, $-15 \le k \le 15$, $-18 \le l \le 18$	$-13 \le h \le 13$, $-27 \le k \le 27$, $-24 \le l \le 19$
Число измеренных, независимых и наблюдаемых ($I > 2\sigma(I)$) отражений	19766, 7305, 7027	57326, 8960, 7060
R_{int}	0.0215	0.0727
Число уточняемых параметров	359	591
GOOF	1.064	1.172
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0153, 0.0366	0.0624, 0.1270
R_1, wR_2 (все отражения)	0.0165, 0.0370	0.0828, 0.1336
Число ограничений	0	0
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$, e Å^{-3}	−0.48/0.41	−3.63/1.93

ными атомами O. Углы NTaN лежат в пределах 113.4(3)°–129.8(3)°, угол O(1)Ta(1)O(2) равен 161.1(2)°, что указывает на сильное отклонение от идеальной геометрии ТБП.

При взаимодействии $Ta(NMe_2)_5$ с H_2AP^{Dipp} в мольном соотношении 1 : 3 также образуется комплекс II. Его образование вместо анионного *трис*(амидофенолята) $[Ta(AP^{Dipp})_3]^-$ или нейтрального $[Ta(AP^{Dipp})_2(HAP^{Dipp})]$ можно объяснить наличием объемного диизопропилфенильного заместителя при атоме азота. Известные гомолептические комплексы $[M^{III}(ISQ^R)_3]$ (M = Cr, Fe, Co) содержат при атоме N иминосемихинолята относительно небольшие фенильные и 3,5-дифторфенильные заместители [1]. Также известен комплекс ванадия $[V^V(AP^{Ph})_2(HAP^{Ph})]$, содержащий монопротонированный N-фенил-3,5-ди-*трет*-бутиламидофенолят [1]. Можно сделать вывод, что стерические трудности, обусловленные наличием трех объемных диизопропилфенильных групп, слишком велики даже для такого относительно крупного центрального иона как Ta^{5+}.

Комплексы I и II также были охарактеризованы методом ЯМР на ядрах ^1H, ^{13}C и ^{15}N. Результаты анализа свидетельствуют о достаточно жесткой конформационной структуре соединений в растворе. При этом структура соединения II является более жесткой: в соединении I наблюдается лишь неэквивалентность метильных групп изопропильного фрагмента, в то время как в спектрах соединения II все группы атомов проявляются в

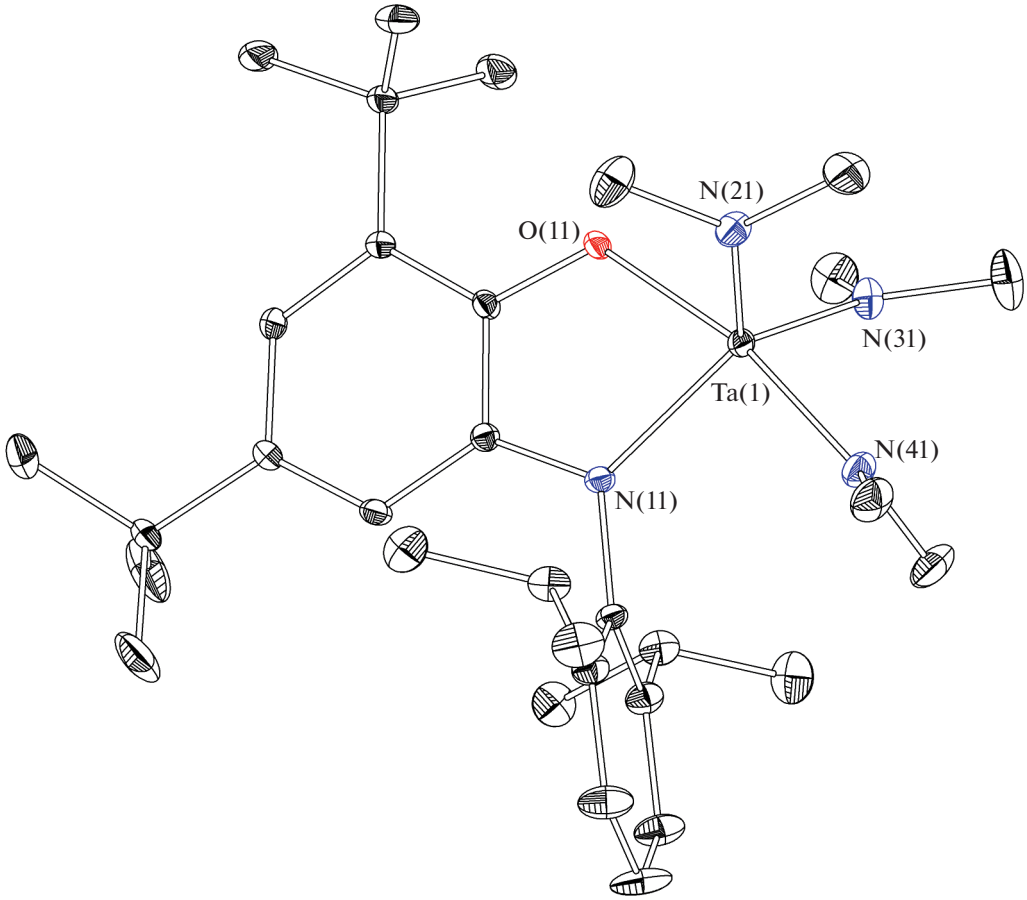


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса I. Некоторые длины связей и углы: Ta(1)–O(11) 2.0129(12), Ta(1)–N(11) 2.0632(15), Ta(1)–N(21) 1.9634(15), Ta(1)–N(31) 1.9653(16), Ta(1)–N(41) 1.9958(16) Å и O(11)Ta(1)N(11) 75.00(5)°.

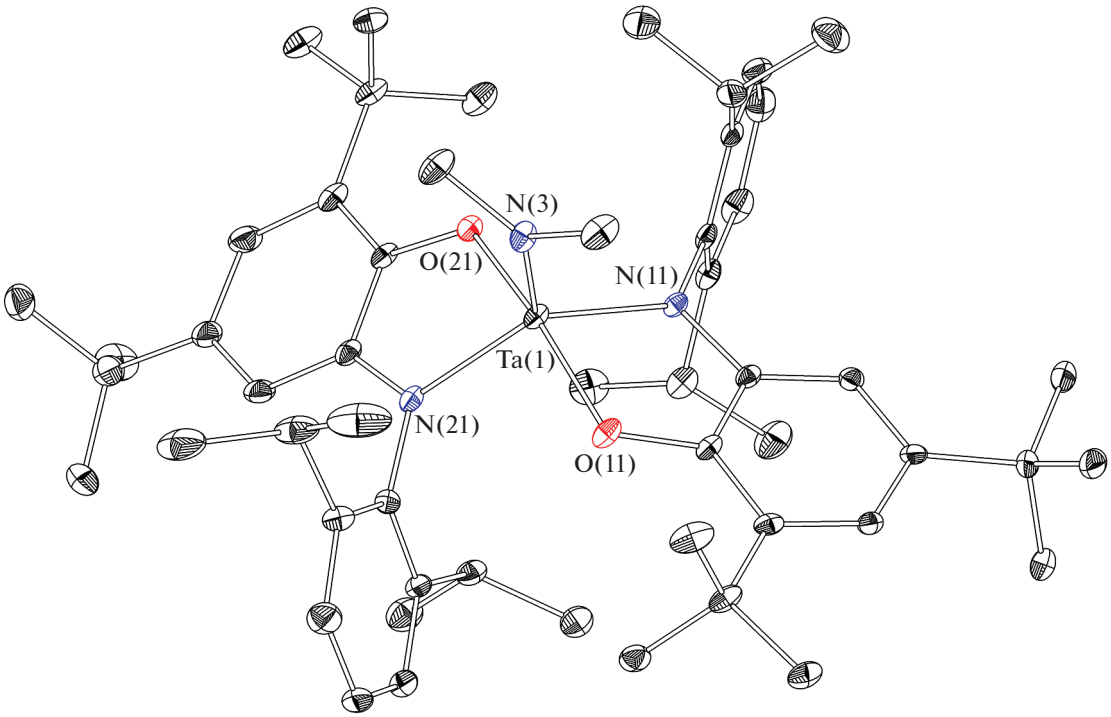


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса II. Некоторые длины связей и углы: Ta(1)–O(11) 1.941(5), Ta(1)–O(21) 1.927(5), Ta(1)–N(11) 2.029(7), Ta(1)–N(21) 2.038(7), Ta(1)–N(3) 1.923(7) Å и O(11)Ta(1)N(11) 78.5(3)°, O(21)Ta(1)N(21) 76.8(3)°.

виде отдельных хорошо разрешенных сигналов. Химические сдвиги ариламидного атома азота практически совпадают для I и II (δ_N = 211.5 и 206.8 м.д. соответственно). Сигнал диметиламидного лиганда для II (δ_N = 189.8 м.д.) несколько смещен в слабое поле по сравнению с $Ta(NMe_2)_5$ (164.6 м.д.). В спектре ^{15}N ЯМР комплекса I сигналы диметиламидных лигандов зафиксировать не удалось, что может быть связано с недостаточно быстрым (в шкале времени ЯМР) конформационным обменом между неэквивалентными позициями в стереохимически нежесткой структуре с КЧ 5. Подтверждением этого является значительное уширение сигналов групп NMe_2^- в спектре ЯМР ^1H комплекса I ($\omega_{1/2}$ ~ 7–25 Гц) по сравнению с комплексом II ($\omega_{1/2}$ ~ 2 Гц). Следует отметить сдвиг в сильное поле сигнала углерода при связи C–N (C-2) по сравнению с углеродом при связи C–O (C-1). Также в значительно более слабом поле располагается сигнал атома H-3. Причина этого, по всей видимости, кроется во взаимно-перпендикулярном расположении колец: атом углерода C-2 располагается практически в плоскости кольца диизопропилфенильного фрагмента и испытывает дезэкранирующее действие ароматического кольца, тогда как атом водорода H-5, наоборот, находится над плоскостью кольца и попадает в область экранирования (ср. [29]).

Таким образом, в данной работе показано, что продуктами реакции $Ta(NMe_2)_5$ с аминофенолом H_2AP^{Dipp} являются, в зависимости от соотношения реагентов, $[Ta(AP^{Dipp})(NMe_2)_3]$ и $[Ta(AP^{Dipp})_2(NMe_2)]$, представляющие собой первые амидофенолятные комплексы тантала. *Трис*-амидофенолятный комплекс получить не удается, по-видимому, по стерическим причинам. Примечательно, что в обоих комплексах реализуется КЧ 5, что предполагает известную координационную ненасыщенность и льюисовскую кислотность амидофенолятных комплексов. Комплекс II обладает сильно искаженной структурой с промежуточной между КП и ТБП геометрией координационного полиэдра тантала.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Poddel'sky A.I., Cherkasov V.K., Abakumov G.A.* // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. P. 291.
2. *Ершова И.В., Пискунов А.В., Черкасов В.К.* // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 11. С. 1157 (*Ershova I.V., Piskunov A.V., Cherkasov V.K.* // Russ. Chem. Rev. 2020. V.89. P. 1157). https://doi.org/10.1070/RCR4957
3. *Ершова И.В., Пискунов А.В.* // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 3. С. 132 (*Ershova I.V., Piskunov A.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 154). https://doi.org/10.1134/S1070328420030021
4. *Piskunov A.V., Pashanova K.I., Bogomyakov A.S. et al.* // Polyhedron. 2020. V. 186. 114610.
5. *Piskunov A.V., Meshcheryakova I.N., Piskunova M.S. et al.* // J. Mol. Struct. 2019. V. 1195. P. 417.
6. *Ershova I.V., Bogomyakov A.S., Fukin G.K., Piskunov A.V.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. P. 938.
7. *Чегерев М.Г., Пискунов А.В.* // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 2. С. 109 (*Chegerev M.G., Piskunov A.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 258). https://doi.org/10.1134/S1070328418040036
8. *Piskunov A.V., Maleeva A.V., Fukin G.K. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 455. P. 13.
9. *Piskunov A.V., Ershova I.V., Bogomyakov A.S. et al.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 6090.
10. *Piskunov A.V., Maleeva A.V., Bogomyakov A.S. et al.* // Polyhedron. 2015. V. 102. P. 715.
11. *Piskunov A.V., Meshcheryakova I.N., Maleeva A.V. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2014. P. 3252–3258.
12. *Piskunov A.V., Meshcheryakova I.N., Fukin G.K. et al.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 10533.
13. *Пискунов А.В., Пискунова М.С., Чегерев М.Г.* // Изв. АН. Сер. хим. 2014. Т. 63. № 4. С. 912 (*Piskunov A.V., Piskunova M.S., Chegerev M.G.* // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. P. 912).
14. *Piskunov A.V., Ershova I.V., Fukin G.K., Shavyrin A.S.* // Inorg. Chem. Commun. 2013. V. 38. P. 1270.
15. *Piskunov A.V., Chegerev M.G., Fukin G.K.* // J. Organomet. Chem. 2016. V. 803. P. 51.
16. *Matson E.M., Opperwall S.R., Fanwick P.E., Bart S.C.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 7295.
17. *Blackmore K.J., Lal N., Ziller J.W., Heyduk A.F.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 2728.
18. *Bini R., Chiappe C., Marchetti F. et al.* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 339.
19. *Marchetti, F., Pampaloni, G., Zacchini S.* // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 365.
20. *Boyle T.J., Tribby L.J., Alam T.M. et al.* // Polyhedron. 2005. V. 24. P. 1143.
21. *Fulmer G.R., Miller A.J.M., Sherden N.H. et al.* // Organometallics. 2010. V. 29. P. 2176.
22. APEX2 (version 1.08), SAINT (version 7.03), SADABS (version 2.11), SHELXTL (version 6.12). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
23. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
24. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
25. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
26. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
27. SHAPE (version 2.1). Barcelona (Spain): Universitat de Barcelona, 2013.
28. *Alvarez S., Alemany P., Casanova D. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 1693.
29. *Shuvalov V.Y., Eltsov I.V., Tumanov N.A. et al.* // Eur. J. Org. Chem. 2017. V. 36. P. 5410.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2021, том 47, № 9, с. 535–542

УДК 546.633,54.057

К 90-летию академика Н.Т. Кузнецова

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ СКАНДИЯ(III) И ТИОФЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2021 г. А. А. Лысова[1, *], В. А. Дубских[1], К. Д. Абашеева[1, 2], А. А. Васильева[1, 2], Д. Г. Самсоненко[1, **], Д. Н. Дыбцев[1, *]**

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

[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

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

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

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

Поступила в редакцию 23.03.2021 г.
После доработки 16.04.2021 г.
Принята к публикации 19.04.2021 г.

Синтезированы три новых металл-органических координационных полимера на основе катионов скандия(III) и 2,5-тиофендикарбоновой кислоты (H_2Tdc): [Sc(Tdc)(OH)] · 1.2DMF (I), [Sc(Tdc)(OH)] · · 2/3DMF (II), $(Me_2NH_2)[Sc_3(Tdc)_4(OH)_2]$ · DMF (III) (DMF = N,N-диметилформамид). Структура соединений установлена методом монокристального рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2067819 (I), 2067820 (II), 2067821 (III)), методами элементного, термогравиметрического и рентгенофазового анализов и ИК-спектроскопии доказана химическая и фазовая чистота соединения I.

Ключевые слова: металл-органические координационные полимеры, скандий(III), 2,5-тиофендикарбоновая кислота

DOI: 10.31857/S0132344X21090061

Металл-органические координационные полимеры (**МОКП**) представляют собой уже относительно известный класс неорганических соединений, состоящих из ионов или кластеров металлов, связанных друг с другом мостиковыми лигандами с образованием одно- (1D), двух- (2D) или трехмерных (3D) периодичных структур [1–3]. Такие соединения могут сохранять свою пористость после удаления гостевых молекул растворителя и быть использованы в качестве сорбентов для самого широкого круга приложений [4–6]. Значительная часть прикладных задач, таких как гетерогенный катализ [7], очистка антропогенных отходов от вредных веществ, тяжелых и радиоактивных металлов [8], селективное извлечение ионов металлов из природных источников [9] и т.д. требует относительно высокой гидролитической стабильности пористого материала. На сегодняшний момент известно несколько сотен тысяч различных МОКП, но высокая гидролитическая стабильность показана лишь для ограниченного круга систем, среди которых можно выделить каркасы на основе карбоксилатных мостиковых лигандов и высокозарядных катионов оксофильных металлов: Sc(III), Cr(III), Al(III), Ti(IV) и Zr(IV) [10–14]. Очевидно, что в условиях ограниченного выбора металлов основным способом варьирования функциональных свойств пористого МОКП должны стать органические мостиковые лиганды. Недавно было показано, что включение в структуру МОКП гетероциклических фрагментов на основе тиофена существенно повышает их сорбционные и люминесцентные характеристики [15–18]. Однако следует отметить, что число известных МОКП на основе высокозарядных ионов, имеющих в своем составе гетероциклические тиофеновые фрагменты, невелико; например, для скандия(III) известно только два таких МОКП с 2,5-тиофендикарбоксилатными анионом [19, 20]. В этой связи разработка синтетических подходов для кристаллизации новых МОКП на основе вышеперечисленных катионов металлов и карбоксилатных лигандов с гетероциклическими фрагментами представляет несомненный научный интерес и перспективную практическую значимость.

В настоящей работе описано получение и кристаллическая структура трех новых МОКП на ос-

нове катионов скандия(III) и 2,5-тиофендикарбоновой кислоты (**H_2Tdc**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали исходные вещества трифторметансульфонат скандия(III) (ДАлХИМ), 2,5-тиофендикарбоновая кислота (Sigma-Aldrich), гидроксид натрия (Вектон), муравьиная кислота (Реактив), N,N-диметилформамид (Вектон), ацетон (Вектон), ацетонитрил (Криохром) квалификации не ниже "х. ч." без дополнительной очистки. ИК-спектры регистрировали в диапазоне 4000–400 см$^{-1}$ в таблетках с KBr на Фурье-спектрометре VERTEX 80. Элементный анализ выполняли в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН на CHNS-анализаторе "Vario MICRO cube". Данные РФА получены на порошковом дифрактометре Shimadzu XRD 7000S (излучение CuK_α). Термогравиметрический анализ (**ТГА**) проводили в атмосфере Ar на термоанализаторе NETZSCH TG 209 F1 при линейном нагревании образцов со скоростью 10°C/мин.

Синтез [Sc(Tdc)(OH)] · 1.2DMF (I). 0.25 мл 0.1 М раствора трифторметансульфоната скандия(III) в N,N-диметилформамиде (DMF), 0.25 мл 0.1 М раствора 2,5-тиофендикарбоновой кислоты в DMF, 0.25 мл 10^{-4} М раствора NaOH в воде и 0.25 мл ацетона запаивали в стеклянной ампуле и выдерживали при 60°C в течение 5 сут. Состав и строение прозрачных ромбических кристаллов I установили методом РСА. Кристаллы отфильтровывали, промывали DMF (3 × 1 мл) и сушили на воздухе. Выход 6.1 мг (69%).

Найдено, %:	C 35.9;	H 3.9;	N 5.7.
Для $C_{10.5}H_{13.5}N_{1.5}O_7SSc$			
вычислено, %:	C 36.0;	H 4.2;	N 6.0.

ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 3384 ш.ср ν_s(O–H), 3080 сл ν(C–H), 2940 сл ν(C–H), 2854 сл ν(C–H), 1666 с ν_{as}(C=O), 1561 с γ(C=C), 1529 с γ(C=C), 1380 с ν_s(C=O), 1244 сл ν(C–N), 1089 ср ν(C–N), 1035 сл ν(C–N), 772 с δ_{oop}(C–H), 678 ср δ_{oop}(C–H), 504 сл δ_{oop}(C–H) (oop = внеплоскостные колебания).

Синтез [Sc(Tdc)(OH)] · 2/3DMF (II). 0.25 мл 0.1 М раствора трифторметансульфоната скандия(III) в DMF, 0.25 мл 0.1 М раствора 2,5-тиофендикарбоновой кислоты в DMF, 0.25 мл 10^{-2} М раствора NaOH в воде и 0.25 мл ацетонитрила запаивали в стеклянной ампуле и выдерживали при 130°C в течение 2 сут. Состав и строение прозрачных ромбических кристаллов II установили методом РСА.

Синтез $(Me_2NH_2)[Sc_3(Tdc)_4(OH)_2]$ · DMF (III). 0.25 мл 0.1 М раствора трифторметансульфоната скандия(III) в DMF, 0.25 мл 0.1 М раствора 2,5-тиофендикарбоновой кислоты в DMF, 0.25 мл воды, 0.25 мл ацетонитрила и 9.5 мкл муравьиной кислоты запаивали в стеклянной ампуле и выдерживали при 120°C в течение 2 сут. Состав и строение прозрачных ромбических кристаллов III установлены методом РСА.

РСА. Дифракционные данные для монокристаллов соединений I–III получены на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащенном двухкоординатным детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор, λ(MoK_α) = 0.71073 Å, ω-сканирование с шагом 0.5°) при 130 K. Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проведены с использованием пакета программ CrysAlisPro [21]. Кристаллические структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT [22] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием программы SHELXL [23]. Позиции атомов водорода органических лигандов рассчитаны геометрически и уточнены по модели "наездника". Гостевой состав соединения I определен согласно процедуре PLATON/SQUEEZE [24] (1502 e$^-$ в 7330 Å^3) и данных элементного анализа (C, H, N). Кристаллографические данные и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1.

Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 2067819 (I), 2067820 (II), 2067821 (III); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk), а также могут быть получены у авторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезы всех соединений проводили в близких условиях (эквимолярное соотношение Sc : H_2Tdc, одинаковый объем и состав растворителя с точностью до природы слабокоординирующейся добавки: ацетон (синтез соединения I) или ацетонитрил (синтез соединений II и III)). Ключевым отличием является температура синтеза и наличие модуляторов кислотности. При низких температурах (40–70°C) кристаллизуется соединение [Sc(Tdc)(OH)] · 1.2DMF (I). При более высокой температуре (130°C) образуется соединение [Sc(Tdc)(OH)] · 2/3DMF (II), имеющее такую же стехиометрию координационного каркаса, что и I, но другую кристаллическую структуру. В ходе оптимизации условий синтеза I было обнаружено, что добавление в реакционную смесь небольших количеств NaOH (от 0.1 до 10% в сравнении с количеством Sc(III) или H_2Tdc) повышает выход и кристалличность продукта, однако чистое соединение I в виде ромбических кристаллов можно получить и без таких добавок. При использовании более высоких концентраций NaOH наблюдалось

Таблица 1. Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента для I–III

Параметр	Значение		
	I	II	III
Формула	$C_{9.6}H_{11.4}N_{1.2}O_{6.2}SSc$	$C_8H_{7.67}N_{0.67}O_{5.67}SSc$	$C_{29}H_{25}N_2O_{19}S_4Sc_3$
M	319.82	280.83	968.63
Сингония	Ромбическая	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	*Pbam*	*I*2/*m*	$P2_1/c$
a, Å	21.9009(7)	11.6287(5)	10.8919(4)
b, Å	25.7997(9)	14.8227(6)	18.9016(4)
c, Å	22.4066(8)	19.7730(11)	19.2160(5)
α, град	90	90	90
β, град	90	106.885(5)	99.915(3)
γ, град	90	90	90
V, Å^3	12660.6(8)	3261.3(3)	3897.0(2)
Z	32	12	4
ρ(выч.), г/см^3	0.974	1.716	1.651
μ, мм$^{-1}$	0.588	0.878	0.802
F(000)	3712	1712	1968
Размер кристалла, мм	0.28 × 0.20 × 0.18	0.18 × 0.12 × 0.04	0.18 × 0.11 × 0.05
Область сканирования по θ, град	3.29–28.38	3.31–28.84	3.29–28.94
Диапазон индексов *hkl*	$-28 \le h \le 26$, $-18 \le k \le 34$, $-29 \le l \le 21$	$-14 \le h \le 12$, $-19 \le k \le 15$, $-18 \le l \le 25$	$-11 \le h \le 13$, $-25 \le k \le 23$, $-25 \le l \le 18$
Число измеренных/независимых отражений	36039/14159	8268/3726	19490/8521
R_{int}	0.0240	0.0760	0.0277
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	11426	3157	6544
GOOF	1.037	1.059	1.049
R-факторы ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0353$, $wR_2 = 0.0955$	$R_1 = 0.0594$, $wR_2 = 0.1517$	$R_1 = 0.0452$, $wR_2 = 0.1117$
R-факторы (по всем отражениям)	$R_1 = 0.0461$, $wR_2 = 0.0995$	$R_1 = 0.0681$, $wR_2 = 0.1616$	$R_1 = 0.0658$, $wR_2 = 0.1234$
Остаточная электронная плотность (min/max), *e*/Å^3	−0.475/0.384	−1.099/0.803	−0.877/1.028

образование аморфного осадка и новой фазы с игловидными кристаллами, состав и строение которых не удалось установить. Добавление в систему муравьиной кислоты (20-кратный избыток по отношению к Sc(III) и H_2Tdc) приводит к образованию соединения $(Me_2NH_2)[Sc_3(Tdc)_4(OH)_2] \cdot DMF$ (III) при 120°C. Очевидно, что кислая среда и высокая температура приводит к частичному гидролизу N,N-диметилформамида и образующиеся катионы $Me_2NH_2^+$ встраиваются в структуру соединения III при его кристаллизации. Состав и строение всех соединений установлены с помощью монокристального РСА. Для соединения I эти данные дополнительно подтверждены химическим, термогравиметрическим, рентгенофазовым анализами и ИК-спектроскопией. Низкий выход и невозможность масштабирования синтезов соединений II и III не позволили провести их дополнительную характеризацию.

Согласно данным РСА, в структуре I присутствуют пять кристаллографически независимых катионов скандия(III), каждый из которых находится в октаэдрическом координационном окружении из шести атомов кислорода двух гидроксильных групп OH^- и четырех карбоксилатных групп лигандов Tdc^{2-}, занимающих мостиковое положение между двумя соседними катионами скандия(III) (рис. 1а). Мостиковые гидроксильные

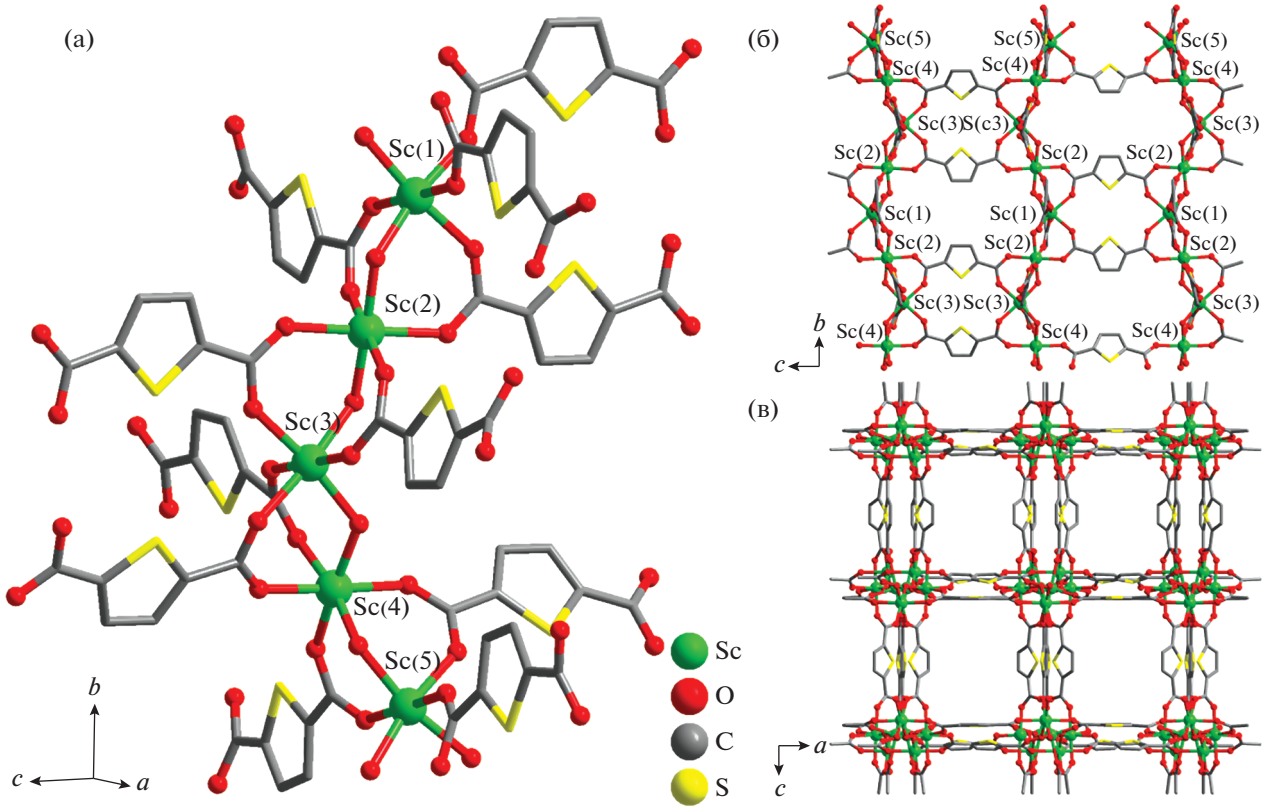


Рис. 1. Координационное окружение катионов скандия(III) (а) и фрагмент кристаллической структуры соединения I: проекция на плоскости *bc* (б) и *ac* (в).

OH^- и карбоксилатные группы связывают катионы скандия(III) в цепочки, расположенные вдоль кристаллографической оси *b* ромбической группы *Pbam* (последовательность –Sc(1)–Sc(2)–Sc(3)–Sc(4)–Sc(5)–Sc(4)–Sc(3)–Sc(2)–Sc(1)–). Длины связей Sc–O находятся в диапазоне: Sc(1)–O 2.0321(13)–2.1471(13), Sc(2)–O 2.0462(13)–2.1322(13), Sc(3)–O 2.0277(13)–2.1228(13)Å, Sc(4)–O 2.0413–2.1404(13), Sc(5)–O 2.0354(13)–2.1222(13) Å. Мостиковые лиганды Tdc^{2-} соединяют такие цепочечные мотивы вдоль кристаллографических осей *a* и *c* с образованием трехмерного металл-органического каркаса (рис. 1б, 1в). В направлении оси *b* в пористой структуре присутствуют каналы размером 5 × 6 Å, занятые гостевыми молекулами DMF (рис. 1в). Объем свободного пространства после удаления гостевых молекул растворителя составляет 56.7% (по данным программы PLATON [24]).

Ромбические кристаллы соединения II имеют в своей структуре два кристаллографически независимых катиона скандия(III), каждый из которых находится в октаэдрическом координационном окружении из шести атомов кислорода двух гидроксильных групп OH^- и четырех карбоксилатных групп лигандов Tdc^{2-}, занимающих мостиковое положение между двумя соседними катионами скандия(III) (рис. 2а). Две мостиковые гидроксильные OH^- и четыре карбоксилатные группы Tdc^{2-}связывают два катиона Sc(2) и один катион Sc(1) в сложные двойные цепочки, идущие вдоль кристаллографической оси *a* (рис. 2б). В каждой такой цепочке можно выделить линейную последовательность катионов –Sc(2)–Sc(1)–Sc(2)–Sc(2)–Sc(1)–Sc(2)–, связанных мостиковыми карбоксилатными группами и лигандами μ_2-OH^-. Катионы Sc(1) и Sc(2) связываются через один лиганд OH^- и две группы $RCOO^-$, а катионы Sc(2) и Sc(2) связываются через две группы $RCOO^-$. Такие последовательности соединяются дополнительными боковыми мостиками μ_2-OH^-, связывающими соседние катионы Sc(2) вдоль направления *b* с образованием двойных цепочек, упомянутых выше. Длины связей Sc–O находятся в диапазоне Sc(1)–O 2.068(2)–2.117(2), Sc(2)–O 2.0700(19)–2.166(2) Å. При формировании кристаллической упаковки двойные цепочки связываются через мостиковые лиганды Tdc^{2-} в шести направлениях, перпендикулярных оси *a*, с образованием тригональных каналов размером 4 × 3 Å, занятых разупорядоченными молекулами DMF. Объем свободного пространства каналов по данным программы PLATON [24] составляет 31.8%.

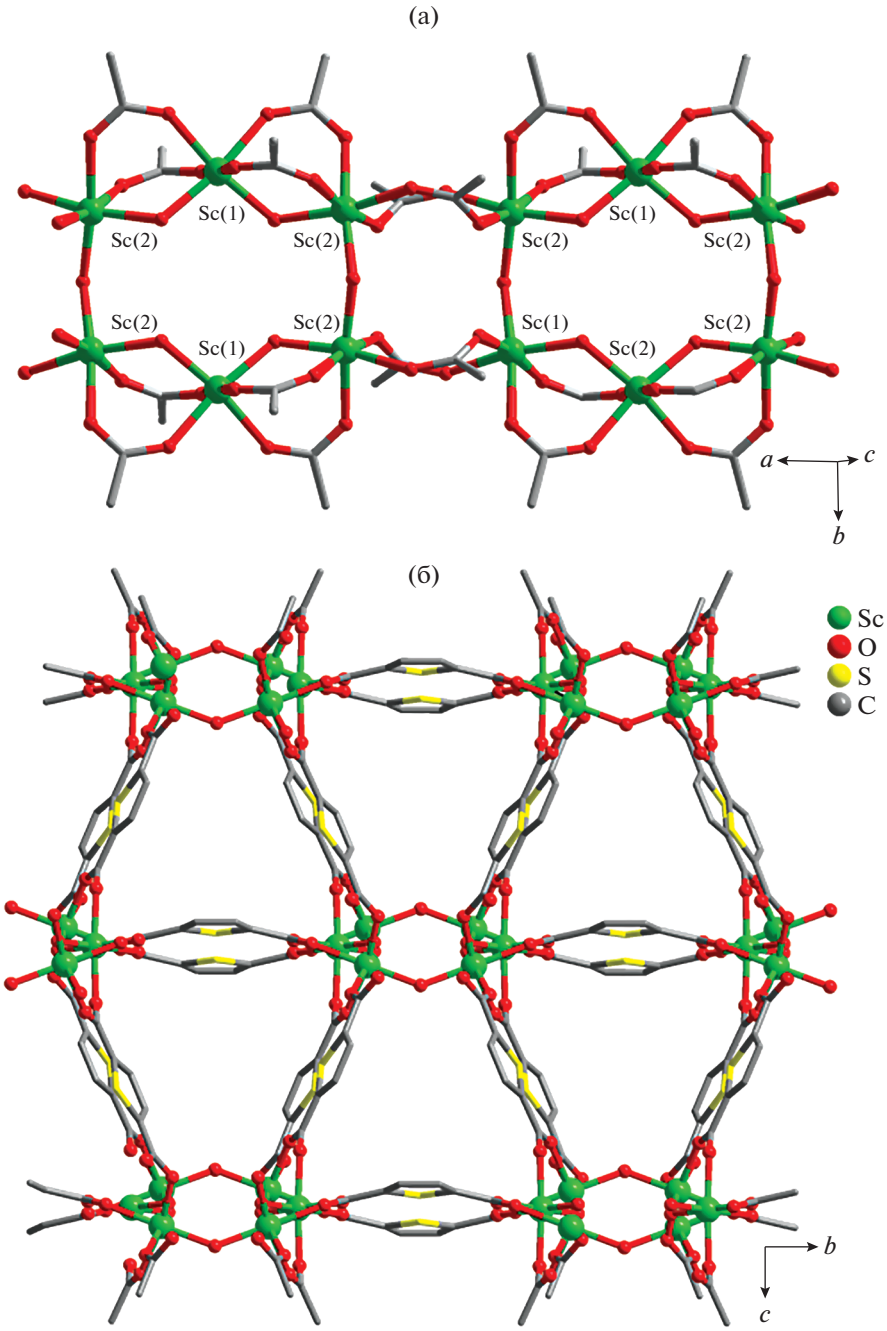


Рис. 2. Фрагмент двойной цепочки из катионов скандия(III) (а) и фрагмент кристаллической структуры соединения II: проекция на плоскость *bc* (б). Гостевые молекулы растворителя не показаны.

Соединения I и II обладают идентичной формулой координационного каркаса и являются полиморфными модификациями. При сопоставлении условий их кристаллизации и строения можно отметить закономерность, нередко наблюдающуюся для других МОКП: более низкая температура синтеза приводит к более рыхлым структурам в сравнении с более высокими температурами, которые, как правило, приводят к формированию более компактных фаз с меньшей пористостью [25–27]. Действительно, низкотемпературная фаза I имеет кристаллографическую плотность каркаса $\rho = 0.97$ г/см^3 и объем пор 56.7%, в то время как высокотемпературная фаза II имеет плотность $\rho = 1.42$ г/см^3 и объем пор 31.8%.

Подкисление реакционного раствора избытком муравьиной кислоты при высокой температуре (120°C) способствует гидролизу DMF с образованием катиона диметиламмония $Me_2NH_2^+$, высту-

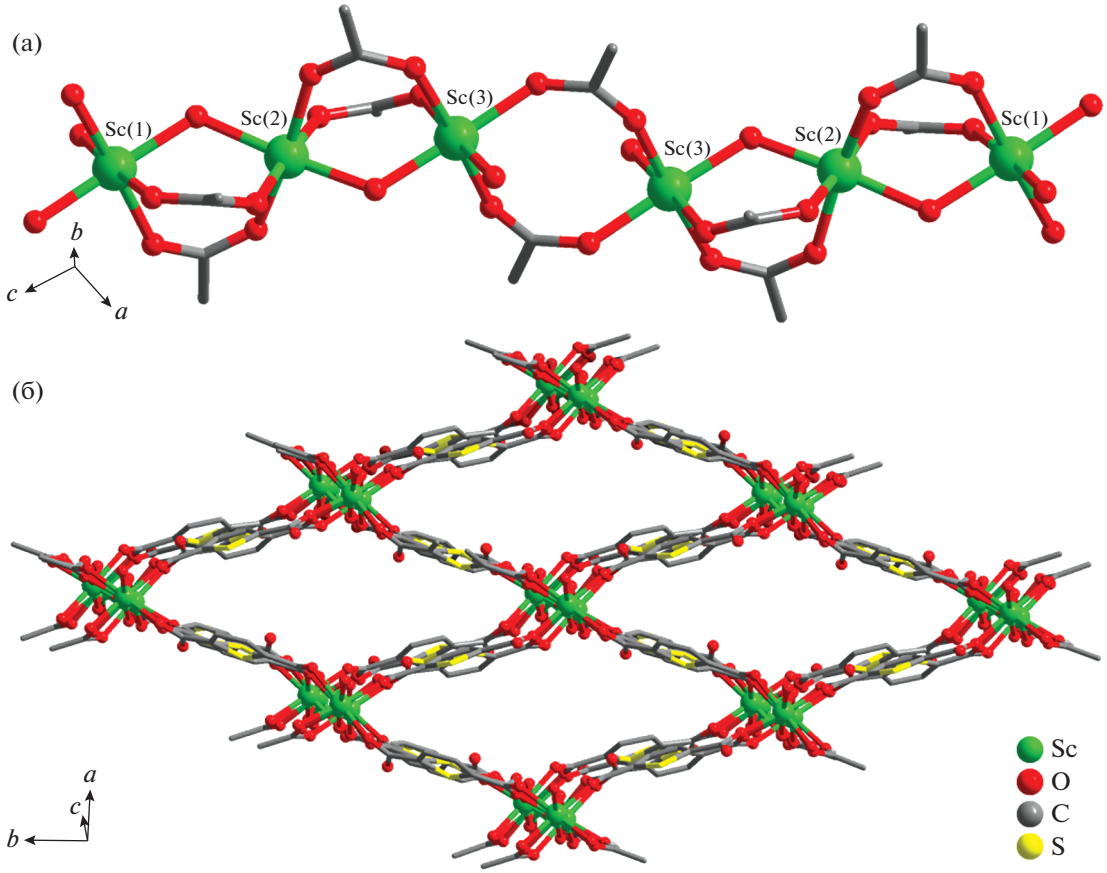


Рис. 3. Фрагмент цепочки из катионов скандия(III) (а) и фрагмент кристаллической структуры соединения III (б). Гостевые молекулы растворителя и катионы диметиламмония не показаны.

пающего противоионом для анионного каркаса III. По данным РСА, в структуре III присутствуют три кристаллографически независимых катиона скандия(III). Катионы Sc(1) и Sc(3) находятся в октаэдрическом координационном окружении из шести атомов кислорода одной мостиковой гидроксильной группы OH^- и пяти карбоксилатных групп лигандов Tdc^{2-}, две из которых занимают мостиковое положение между катионами Sc(1) и Sc(2) или Sc(3) и Sc(2) (рис. 3а). Катион Sc(2) находится в октаэдрическом координационном окружении из шести атомов кислорода двух мостиковых гидроксильных групп OH^- и четырех мостиковых карбоксилатных групп лигандов Tdc^{2-}, связывающих катионы Sc(1) и Sc(2), а также Sc(3) и Sc(2). Катионы Sc(1), Sc(2) и Sc(3) образуют трехядерный вторичный строительный блок $\{Sc_3(RCOO)_8(OH)_2\}$. С помощью карбоксилатных мостиковых групп лигандов Tdc^{2-} такие блоки соединяются друг с другом по принципу “голова к голове”, образуя карбоксилатные цепочки (рис. 3а). Такие цепочки связываются между собой мостиковыми лигандами Tdc^{2-} с образованием металл-органического каркаса, в котором наблюдаются ромбовидные каналы (рис. 3б) размером 8 × 3 Å, занятые гостевыми молекулами DMF и катионами диметиламмония. Объем свободного пространства после удаления гостевых молекул растворителя и катионов диметиламмония, по данным программы PLATON [24], составляет 25.5%. Длины связей Sc–O находятся в диапазонах Sc(1)–O 2.069(2)–2.137(2) Å, Sc(2)–O 2.0401(19)–2.1040(19) Å, Sc(3)–O 2.0596(18)–2.158(2) Å.

Методику синтеза соединения I удалось оптимизировать для получения представительных количеств продукта, достаточных для его характеризации методами рентгенофазового, элементного анализов, ТГА и ИК-спектроскопии. Как видно из рис. 4, экспериментальная дифрактограмма хорошо согласуется с рассчитанной из данных монокристального РСА, что доказывает фазовую чистоту образца. Согласно кривой ТГА, соединение I теряет 30% массы до температуры 310°C (рис. 5), что соответствует потере 1.4 гостевой молекулы DMF. Данный результат хорошо согласуется с данными РСА и химического анализа. При температуре выше 310°C наблюдается необратимое разложение металл-органического каркаса.

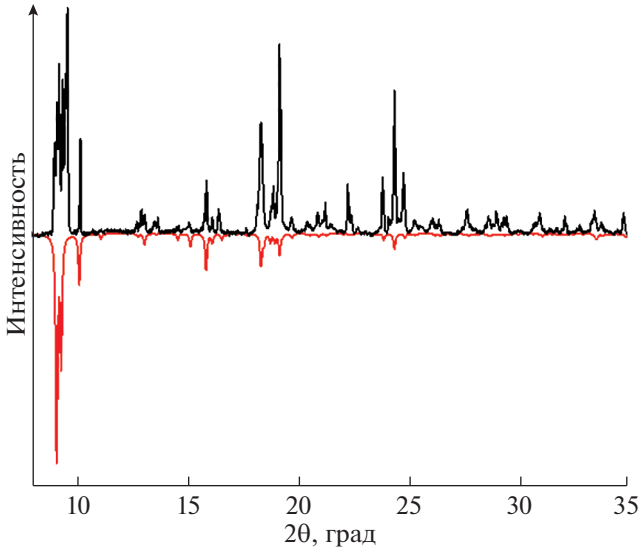


Рис. 4. Сравнение экспериментальной (черный) и рассчитанной (красный) порошковых дифрактограмм для соединения I.

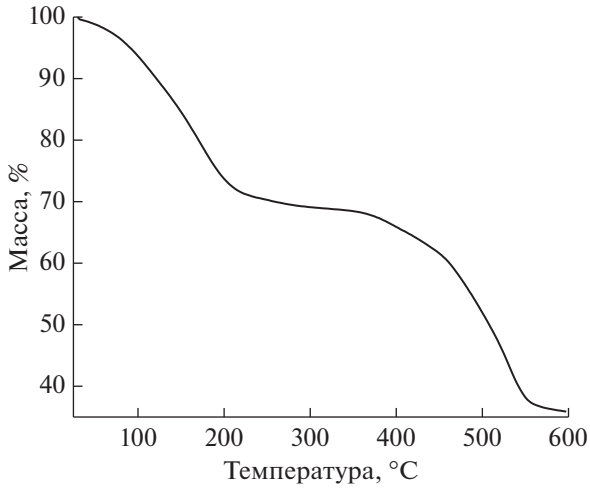


Рис. 5. Кривая ТГА для соединения I.

ИК-спектр соединения I содержит сильную полосу при 772 см$^{-1}$, относящуюся к деформационным внеплоскостным колебаниям связи C–H в тиофеновом фрагменте лиганда Tdc^{2-}. Группа полос в интервале от 1035 до 1244 см$^{-1}$ принадлежит валентным колебаниям связи C–N в гостевой молекуле DMF. Характерные интенсивные полосы валентных симметричных и асимметричных колебаний связи C=O находятся при 1380 и 1666 см$^{-1}$ соответственно. Интенсивные полосы в интервале от 1529 до 1561 см$^{-1}$ относятся к скелетным колебаниям связи C=C в гетероцикле лиганда Tdc^{2-}. Ряд полос различной интенсивности от 2854 до 3080 см$^{-1}$ принадлежит валентным колебаниям связи C–H, а широкая полоса при 3384 см$^{-1}$ соответствует валентным колебаниям связи O–H в координированной гидроксильной группе и в гостевой молекуле воды.

Следует отметить, что на сегодняшний день известно только два металл-органических координационных полимера на основе катионов скандия(III) и тиофеновых лигандов [19, 20], в качестве которых выступал 2,5-тиофендикарбоксилат. В 2011 году Ибарра с соавторами получил трехмерный металл-органический координационный полимер $[Sc(Tdc)(OH)] \cdot 2.6H_2O$, названный NOTT-401 [19], который по своему химическому составу похож на соединения I и II, однако отличен от них по строению: NOTT-401 кристаллизуется в тетрагональной группе симметрии $I4_1/amd$ и состоит из биядерных вторичных строительных блоков $\{Sc_2(\mu_2\text{-}OH)(RCOO)_4\}$. В 2020 году Ванг с соавторами синтезировали трехмерный металл-органический полимер $[Sc_2(Tdc)_2(OH)_2] \cdot 4H_2O$, который по строению похож на МОКП II, однако в данном случае OH-группы в октаэдрах $\{Sc(OH)_2O_4\}$ располагаются в *транс*-положении, в то время как в II OH- группы занимают *цис*-положение, в результате чего упаковка металл-органического каркаса оказывается отличной от таковой в [20].

Таким образом, результаты данной работы существенно расширяют весьма ограниченный класс металл-органических координационных полимеров на основе Sc(III) и гетероциклических тиофеновых лигандов, которые могут быть использованы как стабильные адсорбенты и катализаторы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 20-43-540010.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maurin G., Serre C., Cooper A., Férey G.* // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 3104.
2. *Morris R.E., Brammer L.* // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 5444.
3. *Kirchon A., Feng L., Drake H.F. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 8611.
4. *Wu D., Zhang P.-F., Yang G.-P. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 434. P. 213709.
5. *Mukherjee S., Sensharma D., Qazvini O.T. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 437. P. 213852.
6. *Zhang G., Hua B., Dey A. et al.* //Acc. Chem. Res. 2021. V. 54. V. 155.

7. *Gao C., Lyu F., Yin Y.* // Chem. Rev. 2021. V. 121. P. 834.
8. *Hasanpour M., Hatami M.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2020. V. 284. P. 102247.
9. *Ghomi G.A., Asasian-Kolur N., Sharifian S. et al.* // J. Environ. Chem. Eng. 2020. V. 8. P. 103996.
10. *Барсукова М.О., Сапченко С.А., Дыбцев Д.Н. и др.* // Успехи химии. 2018. Т. 87. С. 1139.
11. *Serre C., Millange F., Thouvenot C. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 13519.
12. *Loiseau T., Serre C., Huguenard C. et al.* // Chem. Eur. J. 2004. V. 10. P. 1373.
13. *Assi H., Mouchaham G., Steunou N. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 3431.
14. *Cavka J.H., Jakobsen S., Olsbye U. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 13850.
15. *Bolotov V.A., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G. et al.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 5074.
16. *Lysova A.A., Samsonenko D.G., Dorovatovskii P.V. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 17260.
17. *Hua C., D'Alessandro D.M.* // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. P. 6262.
18. *Zhao J., Shi X., Li G. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2012. V. 383. P. 185.
19. *Ibarra I.A., Yang S., Lin X. et al.* // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 8304.
20. *Wang P., Zhang L., Zhu Z. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2020. P. 119304.
21. CrysAlisPro Software *System*. Version 1.171.38.46. Rigaku Oxford Diffraction. Wrocław (Poland): Rigaku Corporation, 2015.
22. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
23. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
24. *Spek A.L.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 9.
25. *Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G. et al.* // CrystEngComm. 2020. V. 22. P. 6295.
26. *Lysova A., Samsonenko D., Dybtsev D. et al.* // Crystals. 2018. V. 8. P. 7.
27. *Hou S.-S., Huang X., Guo J.-G. et al.* // CrystEngComm. 2015. V. 17. P. 947.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2021, том 47, № 9, с. 543–551

УДК 541.49:541.67:546.72:546.73

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПИНОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Fe/Co КОМПЛЕКСАХ с *бис*-ПИРОКАТЕХИНОВЫМ МОСТИКОВЫМ ЛИГАНДОМ

© 2021 г. М. Г. Чегерев[1], *, А. Г. Стариков[1], А. А. Старикова[1]

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

**e-mail: mchegerev@sfedu.ru*

Поступила в редакцию 16.02.2021 г.
После доработки 25.02.2021 г.
Принята к публикации 01.03.2021 г.

С применением метода теории функционала плотности (DFT UTPSSh/6-311++G(d,p)) проведено компьютерное моделирование пространственного и электронного строения, энергетических характеристик и магнитных свойств биметаллических комплексов железа и кобальта с 9,10-диметил-9,10-этано-9,10-дигидро-2,3,6,7-тетрагидроксиантраценом и терминальными *трис*(2-пиридилметил)аминовыми основаниями. Показано, что выбранный тетрадентатный редокс-лиганд является перспективным прекурсором для получения магнитно-активных соединений. Расчеты позволили установить зависимость между относительными энергиями электронных изомеров комплексов и строением вспомогательных N-донорных фрагментов. Выявлены координационные соединения, склонные к проявлению спиновых переходов, сопровождающихся изменением магнитных свойств.

Ключевые слова: железо, кобальт, *трис*(2-пиридилметил)амин, редокс-активный лиганд, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0132344X21090012

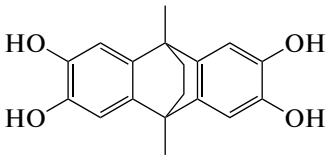
Координационные соединения металлов с редокс-активными лигандами привлекают повышенное внимание со стороны химиков и материаловедов благодаря их потенциальному применению в качестве основы устройств молекулярной электроники и спинтроники [1–10]. При условии рационального выбора структурных компонентов такие молекулы могут проявлять обратимые взаимопревращения между электронными изомерами (электромерами [11]) с различными магнитными свойствами. Особый интерес представляют полистабильные соединения, которые могут переключаться между тремя и более электромерными формами [12–19], что открывает возможности их использования в системах хранения данных высокой плотности или для выполнения сложных логических операций.

К широко изученным механизмам переключения спиновых состояний комплексов относят спин-кроссовер (**СКО**) [20, 21], обусловленный перегруппировкой электронов внутри валентной оболочки координированного иона металла, и редокс-изомерию, или валентную таутомерию (**ВТ**) [22–24] – внутримолекулярный электронный перенос между металлоцентром и редокс-активным лигандом. СКО наиболее часто встречается в комплексах железа в координационном окружении N_6 или N_4O_2 [25, 26] и сопровождается переходами иона металла между низкоспиновым (low-spin – **LS**) и высокоспиновым (high-spin – **HS**) состояниями. В свою очередь, в ВТ системах, классическими примерами которых являются *о*-бензохиноновые комплексы кобальта [8, 22, 27, 28], происходит превращение низкоспинового электромера, содержащего $_{LS}Co^{III}$ и дианионную катехолатную (**Cat**) форму редокс-лиганда, в высокоспиновый $_{HS}Co^{II}SQ$ изомер (SQ = анион-радикальная семихиноновая форма *о*-бензохинона). Биядерные металлокомплексы демонстрируют частичные, одно- или двухступенчатые СКО/ВТ перегруппировки [14].

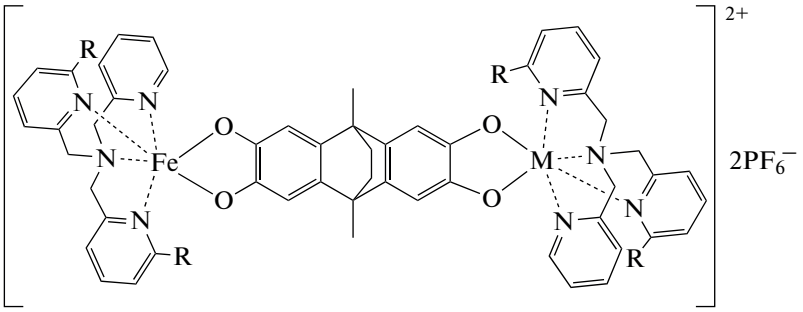
Распространенным типом координационных соединений с редокс-лигандами являются солеподобные катионные комплексы металлов, содержащие *о*-бензохиноновое производное и вспомогательные тетрадентатные азотсодержащие основания [29–37]. Согласно теоретическим [29, 38–42] и экспериментальным [30–37] данным, построенные таким образом моно- и биядерные системы способны проявлять спиновые переходы в результате реализации ВТ и/или СКО. Установлено, что возможность протекания перегруппировок, приво-

дящих к изменению магнитных свойств, и их характер определяются природой металлоцентра (Fe/Co), строением редокс-активного лиганда и типом азотсодержащего основания.

9,10-Диметил-9,10-этано-9,10-дигидро-2,3,6,7-тетрагидроксиантрацен (**L**) – синтетически доступный, но относительно мало изученный *бис*-пирокатехиновый лиганд. Известны октауранатные клеточные комплексы [43], а также соединения марганца(III) [44] и платины(II) [45] на основе лиганда L. Ранее [46, 47] при теоретическом изучении биядерных аддуктов дикетонатов кобальта с ди-*о*-хиноном L была показана возможность реализации двухступенчатой ВТ, сопровождающейся переключением спиновых состояний. В настоящей работе с целью расширения круга магнитноактивных соединений выполнено компьютерное моделирование биметаллических (Fe–Fe и Fe–Co) комплексов с тетрагидроксиантраценом L, в которых в качестве вспомогательных терминальных фрагментов выступили *трис*(2-пиридилметил)аминовые (**Tpa**) основания (Me_nTpa, n = 0, 2). Гексафторфосфатные анионы выбраны ввиду их широкого использования при получении подобных солеобразных *о*-бензохиноновых комплексов с тетрадентатными N-донорными лигандами. Изучено электронное строение, рассчитаны геометрические, энергетические и магнитные характеристики представленных на схеме 1 соединений **I–IV** (M = Fe, Co; R = H, CH_3), исследована возможность реализации в них спиновых переходов. Для выяснения роли внешнесферных противоионов рассмотрены также металлсодержащие дикатионные фрагменты целевых комплексов **I'–IV'** (M = Fe, Co; R = H, CH_3) общей формулы $[FeM(Me_nTpa)_2(L)]^{2+}$ (M = Fe, Co; n = 0, 2).



L



I (M = Fe; R = H); II (M = Fe; R = CH_3);
III (M = Co; R = H); IV (M = Co; R = CH_3)

Схема 1.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Расчеты проводили с помощью программы Gaussian 16 [48] методом теории функционала плотности (**DFT**) с использованием функционала UTPSSh [49, 50] и расширенного базиса 6-311++G(d,p), сочетание которых корректно воспроизводит энергетические и магнитные характеристики комплексов, проявляющих механизмы магнитной бистабильности [14, 30, 38, 51–56]. Согласно полученным в данном приближении результатам расчетов экспериментально изученных соединений кобальта и железа, спиновые переходы реализуются при ΔE_{HS-LS} < 10 ккал/моль. Положение и ориентация гексафторфосфатных противоионов в комплексах I–IV взяты из данных РСА структурно сходных соединений [14]. Локализацию стационарных точек на поверхности потенциальной энергии (**ППЭ**) осуществляли путем полной оптимизации геометрии молекулярных структур с проверкой стабильности DFT волновой функции и расчетом силовых констант. Вычисление параметров обменного взаимодействия (***J***, $см^{-1}$) осуществляли в рамках формализма “нарушенной симметрии” (broken

symmetry, **BS**) [57] с использованием метода обобщенной проекции спина, предложенного Yamaguchi [58]. Графические изображения молекулярных структур получали при помощи программы ChemCraft [59].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам расчетов, основному состоянию дикатионного фрагмента I' (M = Fe, R = H) отвечает минимум на триплетной ППЭ, характеризующийся наличием спиновой плотности (q_s^{Fe}, $q_s^{M} = 0.45$) на ионах железа(III) (табл. 1). Включение в расчетную схему гексафторфосфатных противоионов (соединение I (M = Fe, R = H)) приводит к увеличению q_s^{Fe} и q_s^{M} до 0.56, что указывает на присутствие по одному неспаренному электрону на металлоцентрах и позволяет приписать обсуждаемому изомеру электронную структуру $_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{LS}Fe^{III}$. Следует отметить, что значительная часть спиновой плотности делокализована на прилегающих к комплексообразователю атомах кислорода (по 0.14 на каждом атоме), что в совокупности с найденными длинами связей в *о*-бензохиноновом кольце (рис. 1), имеющими промежуточные значения между расстояниями, характерными для SQ и Cat [60], свидетельствует о существовании близколежащей по энергии структуры $_{LS}Fe^{II}$–SQ–SQ–$_{LS}Fe^{II}$. Данные экспериментальных исследований (РСА, Мёссбауэровская спектроскопия) моноядерных комплексов железа(III) подобного строения подтверждают примешивание электронной конфигурации $_{LS}Fe^{II}$–SQ к более предпочтительному состоянию $_{LS}Fe^{III}$–Cat [61, 62], что согласуется с полученными результатами расчетов комплекса I (M = Fe, R = H) и его дикатионного фрагмента I'. Изучение обменных взаимодействий в электромере $_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{LS}Fe^{III}$ показывает сильное антиферромагнитное связывание спинов неспаренных электронов ($J = -187$ см$^{-1}$).

Следующие по энергии изомеры комплекса I (M = Fe, R = H) и его дикатионного фрагмента I' представлены минимумами $_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{HS}Fe^{III}$ на септетной ППЭ (табл. 1, рис. 1). Отсутствие спиновой плотности на атомах углерода и незначительная альтернация связей в редокс-лиганде L указывают на его Cat-форму. Вычисленное значение спиновой плотности на металле в высокоспиновом состоянии несколько меньше ожидаемого для пяти электронов (q_s^{Fe}, $q_s^{M} \approx 4$). Подобная ситуация зачастую наблюдается в соединениях трехвалентного железа с *о*-бензохиноновыми лигандами [62–65]. В изомере $_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{HS}Fe^{III}$ ожидается антиферромагнитный обмен умеренной силы ($J = -36$ см$^{-1}$). Предсказанная разность энергий между электромерами $_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{LS}Fe^{III}$ и $_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{HS}Fe^{III}$ как без (10.8 ккал/моль), так и с учетом двух анионов (11.2 ккал/моль) позволяет ожидать реализацию термически инициированного СКО на одном из металлоцентров.

Высокоспиновый изомер $_{HS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{HS}Fe^{III}$ отстоит от основного состояния $_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{LS}Fe^{III}$ более чем на 20 ккал/моль, что свидетельствует о низкой вероятности его заселения в термических условиях. Сравнение данных, полученных при расчете дикатионного фрагмента I' и электронейтрального комплекса I, показывает, что учет противоиона не оказывает существенного влияния на разность энергий между электромерами, участвующими в СКО перегруппировке ($_{LS}Fe^{+3} \rightleftarrows {}_{HS}Fe^{+3}$).

Ранее было показано [14, 29, 34, 38, 42], что введение метильных заместителей в шестое положение пиридинового кольца Tpa создает стерические препятствия для формирования низкоспинового изомера, характеризующегося более короткими координационными связями M–N, и приводит к сужению энергетической щели между электромерами, включающими ионы металлов в различных спиновых состояниях. С целью нахождения соединения на основе L, потенциально способного претерпевать двухступенчатые СКО-перегруппировки, изучены электронейтральные комплексы II (M = Fe, R = CH_3) и их дикатионные фрагменты II' (M = Fe, R = CH_3), в которых Me_2Tpa выступает в качестве вспомогательных терминальных лигандов.

Как следует из полученных результатов расчетов, функционализация тетрадентатного основания не приводит к изменению электронной конфигурации найденных изомеров: значения спиновой плотности на металлоцентрах (табл. 1) и вычисленные длины связей в редокс-фрагменте (рис. 1) указывают на трехвалентное состояние железа и катехолатную форму лиганда L во всех структурах. В то же время введение алкильных групп ожидаемо [14, 29, 34, 38, 42] сопровождается понижением устойчивости электромеров $_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{LS}Fe^{III}$ и $_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{HS}Fe^{III}$, включающих низкоспиновые ионы металла. Как следствие, высокоспиновая форма $_{HS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{HS}Fe^{III}$ отстоит от основного состояния $_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{LS}Fe^{III}$ менее чем на 8 ккал/моль (табл. 1), что делает возможным реализацию двухступенчатого СКО превращения в соединении II (M = Fe, R = CH_3).

Согласно расчету обменных взаимодействий, в низкоспиновом электромере $_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{LS}Fe^{III}$ ожидается сильное антиферромагнитное связывание металлоцентров ($J = -166$ см$^{-1}$), спо-

Таблица 1. Спин (S), полная энергия (E), относительная энергия (ΔE), значение оператора квадрата спина (S^2) и спиновая плотность на металлоцентрах (q_s^{Fe}, q_s^{M}) в электромерах комплексов I, II и их дикатионных фрагментах I', II', рассчитанные методом DFT UTPSSh/6-311++G(d,p)

Электромер	S	E, ат. ед.	ΔE, ккал/моль	S^2	q_s^{Fe}	q_s^{M}
Дикатионный фрагмент I' (M = Fe, R = H)						
${}_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–${}_{LS}Fe^{III}$	1	–5354.937570	0.0	2.038	0.45	0.45
BS	0	–5354.938477		0.972		
${}_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–${}_{HS}Fe^{III}$	3	–5354.920405	10.8	12.048	0.43	4.05
BS	0	–5354.921238		6.993		
${}_{HS}Fe^{III}$–Cat–Cat–${}_{HS}Fe^{III}$	5	–5354.903194	21.6	30.059	4.04	4.04
BS	0	–5354.903804		5.015		
I (M = Fe, R = H)						
${}_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–${}_{LS}Fe^{III}$	1	–7236.924456	0.0	2.052	0.56	0.56
${}_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–${}_{HS}Fe^{III}$	3	–7236.906528	11.2	12.050	0.55	4.08
${}_{HS}Fe^{III}$–Cat–Cat–${}_{HS}Fe^{III}$	5	–7236.888550	22.5	30.048	4.08	4.08
Дикатионный фрагмент II' (M = Fe, R = CH_3)						
${}_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–${}_{LS}Fe^{III}$	1	–5512.244973	0.0	2.052	0.53	0.53
BS	0	–5512.245776		0.992		
${}_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–${}_{HS}Fe^{III}$	3	–5512.239644	3.3	12.053	0.52	4.05
BS	0	–5512.240453		6.998		
${}_{HS}Fe^{III}$–Cat–Cat–${}_{HS}Fe^{III}$	5	–5512.234596	6.5	30.056	4.04	4.04
BS	0	–5512.235297		5.007		
II (M = Fe, R = CH_3)						
${}_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–${}_{LS}Fe^{III}$	1	–7394.229462	0.0	2.075	0.65	0.65
${}_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–${}_{HS}Fe^{III}$	3	–7394.222740	4.2	12.064	0.66	4.08
${}_{HS}Fe^{III}$–Cat–Cat–${}_{HS}Fe^{III}$	5	–7394.217166	7.7	30.048	4.09	4.09

собное приводить к диамагнетизму; изомер в промежуточном спиновом состоянии ${}_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–${}_{HS}Fe^{III}$ проявляет умеренный антиферромагнитный обмен (J = –35 см$^{-1}$), а спины неспаренных электронов в высокоспиновой структуре ${}_{HS}Fe^{III}$–Cat–Cat–${}_{HS}Fe^{III}$ практически не взаимодействуют (J = –6 см$^{-1}$). Таким образом, в ходе протекания предсказанных спиновых переходов в комплексе II (M = Fe, R = CH_3) общий спин системы (S) будет изменяться от S = 0 до S = 5, что позволяет рассматривать это соединение в качестве основы молекулярных переключателей.

Квантово-химическое исследование гетерометаллических соединений III, IV и их дикатионных фрагментов III', IV' показывает, что низкоспиновые (S = 1/2) электромеры содержат дикатехолатную форму L и трехзарядные ионы металлов (табл. 2); единственный электрон в изомерах ${}_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–${}_{LS}Co^{III}$ сосредоточен на железном центре ($q_s^{Fe} \approx 0.5$), при этом значительная часть спиновой плотности делокализована по соседним донорным атомам. На секстетной ППЭ найдено два типа структур: изомер ${}_{LS}Fe^{III}$–Cat–SQ–${}_{HS}Co^{II}$, содержащий три парамагнитных центра (${}_{LS}Fe^{III}$, SQ, ${}_{HS}Co^{II}$), и электромер ${}_{HS}Fe^{III}$–Cat–Cat–${}_{LS}Co^{III}$, в котором пять неспаренных электронов находятся на ионе железа(III) в высокоспиновом состоянии. Структура с наивысшим спином (S = 9/2) представлена электронной конфигурацией ${}_{HS}Fe^{III}$–Cat–SQ–${}_{HS}Co^{II}$.

Вычисленная разность энергий между наиболее устойчивыми изомерами комплекса III и его дикатионного фрагмента III' не превышает 10 ккал/моль и позволяет ожидать реализацию ВТ перегруппировки в кобальтовой части молекулы ${}_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–${}_{LS}Co^{III}$ ⇄ ${}_{LS}Fe^{III}$–Cat–SQ–${}_{HS}Co^{II}$ (рис. 2). Обсуждаемые значения ΔE без (5.3 ккал/моль) и с учетом гексафторфосфатных анионов (9.9 ккал/моль) различаются почти вдвое, что согласуется с выявленным ранее [29, 30, 42, 54] завышением энергии стабилизации высокоспиновых электромеров при DFT изучении катионных комплексов кобальта с редокс-лигандами и подтверждает важность включения внеш-

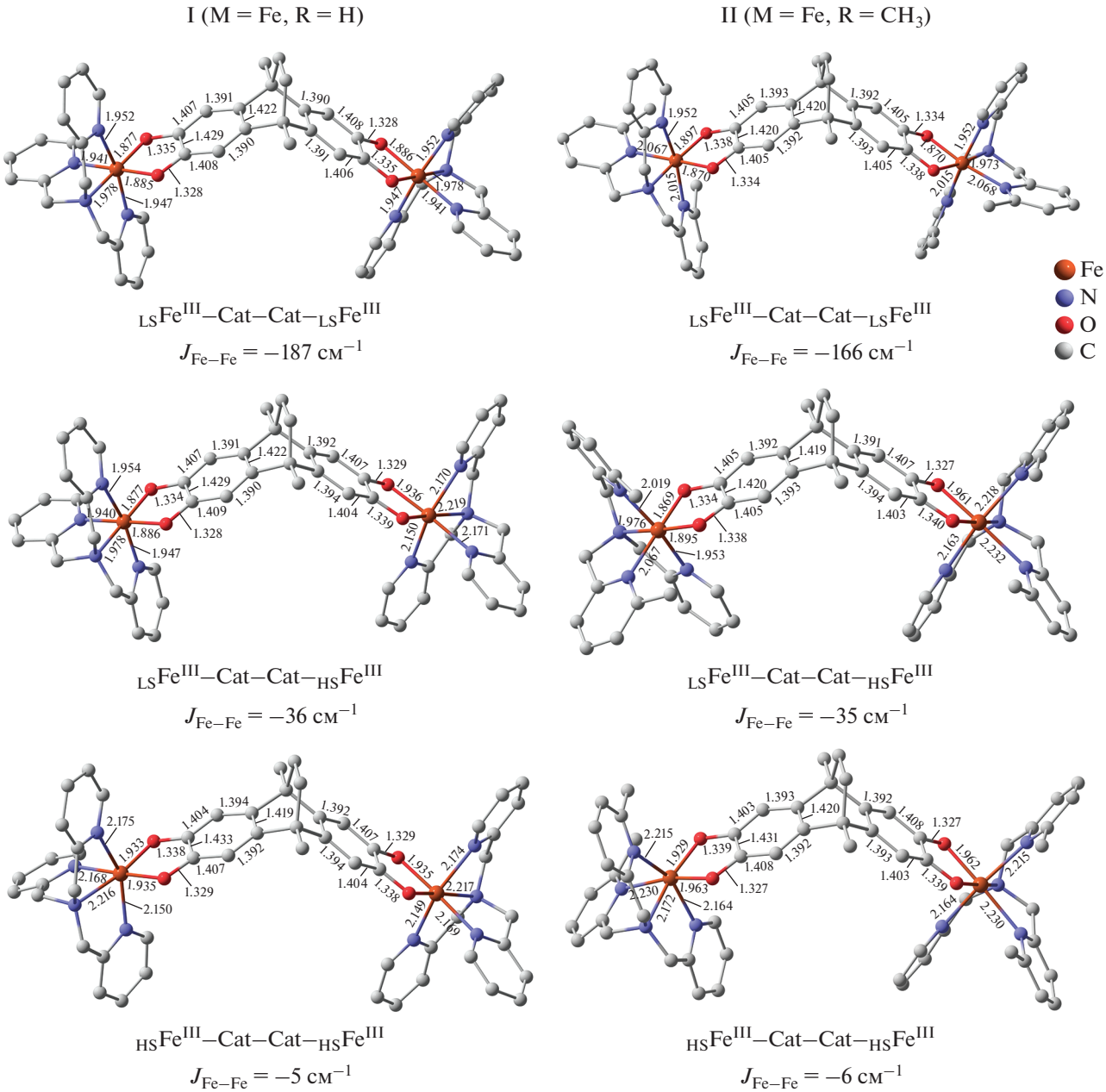


Рис. 1. Расчетные данные (пространственное строение, длины связей и параметры обмена) электромеров комплексов I и II, полученные методом DFT UTPSSh/6-311++G(d,p). Здесь и на рис. 2 атомы водорода и внешнесферные противоионы не показаны, длины связей даны в ангстремах.

несферных противоионов в расчетную схему. Данный факт, вероятнее всего, обусловлен перераспределением зарядов в редокс-фрагменте при ВТ превращении Co^{+3}–Cat^{2-} ⇄ Co^{+2}–$SQ^{\bullet-}$, что находит отражение в различной силе кулоновского взаимодействия валентных таутомеров с внешнесферным противоионом. Еще более наглядным является сравнение полученных с помощью расчетов энергетических характеристик соединения IV и его структурного фрагмента IV' (табл. 2): в случае дикатионной системы IV' наиболее устойчивым оказывается изомер $_{LS}Fe^{III}$–Cat–SQ–$_{HS}Co^{II}$, в то время как учет PF_6^- (комплекс IV) приводит к инверсии относительных энергий и стабилизации электромера $_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{LS}Co^{III}$.

Предсказанная разность энергий между изомерами комплекса III (M = Co, R = H), различающимися спиновым состоянием иона железа(III) (табл. 2, рис. 2), указывает на возможность протекания незавершенного в термических условиях СКО процесса $_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{LS}Co^{III}$ ⇄ $_{HS}Fe^{III}$–

Таблица 2. Спин (S), полная энергия (E), относительная энергия (ΔE), значение оператора квадрата спина (S^2) и спиновая плотность на металлоцентрах (q_s^{Fe}, q_s^{M}) в электромерах III, IV и их дикатионных фрагментах III', IV', рассчитанные методом DFT UTPSSh/6-311++G(d,p)

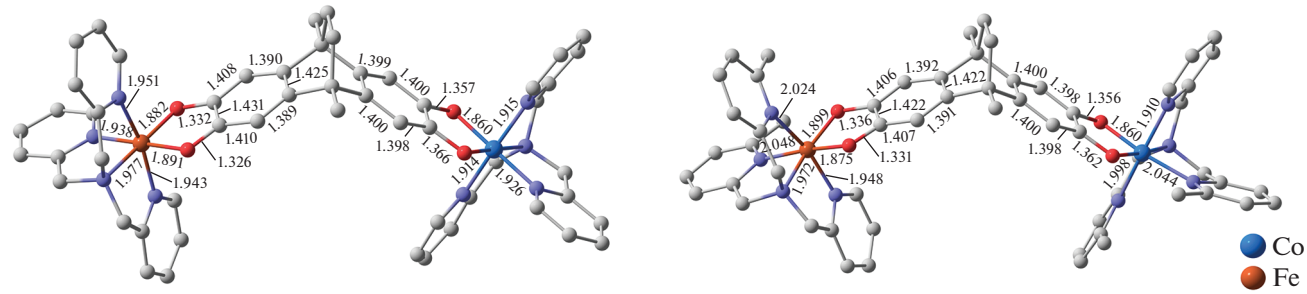
Электромер	S	E, ат. ед.	ΔE, ккал/моль	S^2	q_s^{Fe}	q_s^{M}
Дикатионный фрагмент III' (M = Co, R = H)						
$_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{LS}Co^{III}$	1/2	–5473.971117	0.0	0.765	0.37	0.00
$_{LS}Fe^{III}$–Cat–SQ–$_{HS}Co^{II}$	5/2	–5473.962600	5.3	8.785	0.48	2.80
βαα*	3/2	–5473.963854		4.702		
αβα	3/2	–5473.961945		4.667		
ααβ	1/2	–5473.960567		2.761		
$_{HS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{LS}Co^{III}$	5/2	–5473.953431	11.1	8.785	4.02	0.00
$_{HS}Fe^{III}$–Cat–SQ–$_{HS}Co^{II}$	9/2	–5473.945618	16.0	24.792	4.06	2.80
βαα	1/2	–5473.946583		4.701		
αβα	7/2	–5473.944834		16.693		
ααβ	3/2	–5473.943411		6.766		
III (M = Co, R = H)						
$_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{LS}Co^{III}$	1/2	–7355.961933	0.0	0.772	0.49	0.00
$_{LS}Fe^{III}$–Cat–SQ–$_{HS}Co^{II}$	5/2	–7355.946107	9.9	8.794	0.60	2.82
$_{HS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{LS}Co^{III}$	5/2	–7355.943379	11.6	8.780	4.07	0.00
$_{HS}Fe^{III}$–Cat–SQ–$_{HS}Co^{II}$	9/2	–7355.928050	21.3	24.788	4.10	2.81
Дикатионный фрагмент IV' (M = Co, R = CH_3)						
$_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{LS}Co^{III}$	1/2	–5631.275676	0.0	0.770	0.46	0.00
$_{LS}Fe^{III}$–Cat–SQ–$_{HS}Co^{II}$	5/2	–5631.279327	–2.3	8.792	0.58	2.81
βαα	3/2	–5631.280491		4.714		
αβα	3/2	–5631.278009		4.695		
ααβ	1/2	–5631.276798		2.786		
$_{HS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{LS}Co^{III}$	5/2	–5631.270361	3.3	8.781	4.03	0.00
$_{HS}Fe^{III}$–Cat–SQ–$_{HS}Co^{II}$	9/2	–5631.274188	0.9	24.790	4.06	2.81
βαα	1/2	–5631.275290		4.720		
αβα	7/2	–5631.272824		16.702		
ααβ	3/2	–5631.271634		6.785		
IV (M = Co, R = CH_3)						
$_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{LS}Co^{III}$	1/2	–7513.263112	0.0	0.779	0.59	0.00
$_{LS}Fe^{III}$–Cat–SQ–$_{HS}Co^{II}$	5/2	–7513.260727	1.5	8.806	0.61	2.81
$_{HS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{LS}Co^{III}$	5/2	–7513.258541	2.9	8.777	4.06	0.00
$_{HS}Fe^{III}$–Cat–SQ–$_{HS}Co^{II}$	9/2	–7513.255784	4.6	24.787	4.10	2.82

* α соответствует ориентации спинов вверх, β – вниз; порядок парамагнитных центров: 1 – Fe^{III}, 2 – SQ, 3 – Co^{II}.

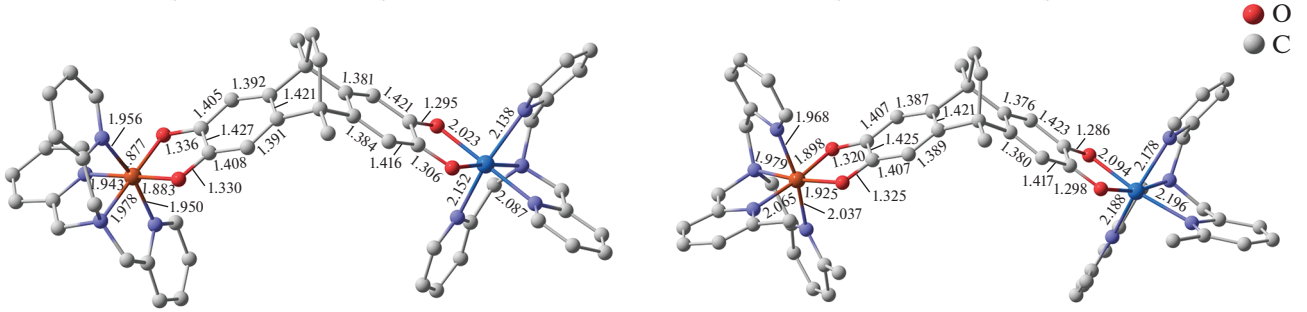
Cat–Cat–$_{LS}Co^{III}$. Значительная дестабилизация высокоспиновой формы $_{HS}Fe^{III}$–Cat–SQ–$_{HS}Co^{II}$ не позволяет ожидать ее участия в спиновых переходах. Таким образом, гетерометаллический комплекс III способен демонстрировать два превращения, приводящих к переключению магнитных свойств: ВТ на кобальтовом центре и СКО на ионе железа(III). Ввиду ожидаемых сильных антиферромагнитных обменных взаимодействий между $_{LS}Fe^{III}$ и SQ (J = –265 см$^{-1}$) в изомере $_{LS}Fe^{III}$–Cat–SQ–$_{HS}Co^{II}$, первая перегруппировка будет сопровождаться изменением спина от 1/2 до 3/2; СКО повлечет за собой переходы между дублетным (S = 1/2) и секстетным (S = 5/2) состояниями.

Близость полных энергий четырех электромеров комплекса IV (M = Co, R = CH_3) предполагает

III (M = Co, R = H) IV (M = Co, R = CH_3)

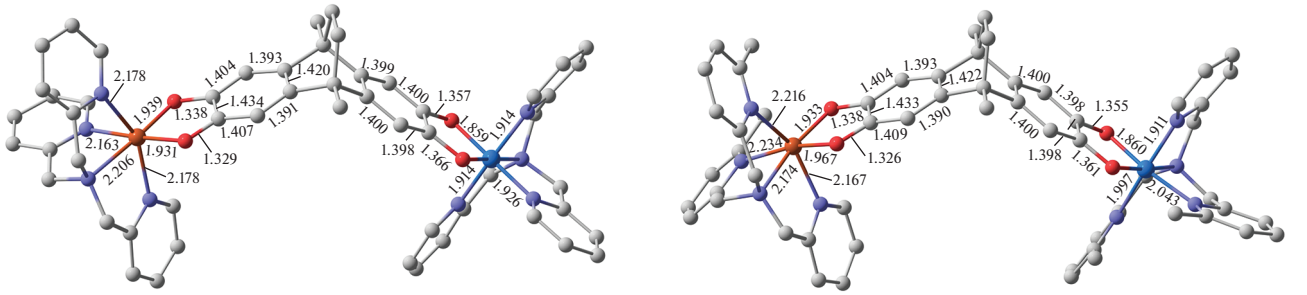


$_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{LS}Co^{III}$ $_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{LS}Co^{III}$

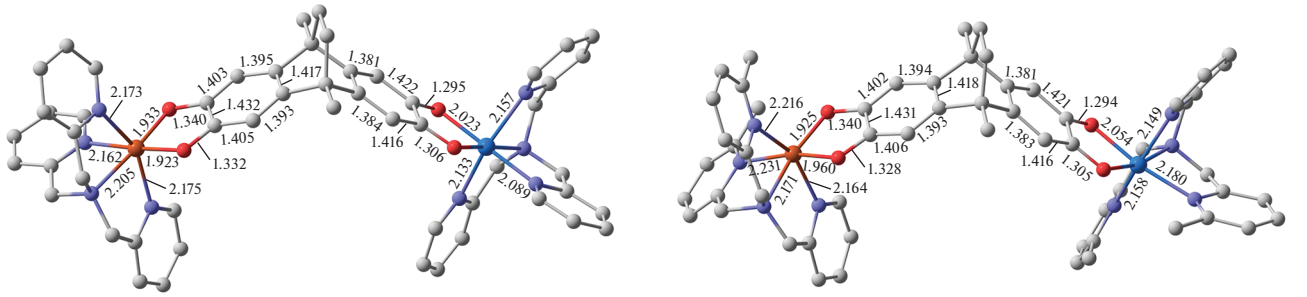


$_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{HS}Co^{II}$ $_{LS}Fe^{III}$–Cat–SQ–$_{HS}Co^{II}$

$J_{Fe–SQ} = –265$ см$^{–1}$ $J_{SQ–Co} = 143$ см$^{–1}$ $J_{Fe–Co} = 5$ см$^{–1}$ $J_{Fe–SQ} = –240$ см$^{–1}$ $J_{SQ–Co} = 183$ см$^{–1}$ $J_{Fe–Co} = 2$ см$^{–1}$



$_{HS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{LS}Co^{III}$ $_{HS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{LS}Co^{III}$



$_{HS}Fe^{III}$–Cat–SQ–$_{HS}Co^{II}$ $_{HS}Fe^{III}$–Cat–SQ–$_{HS}Co^{II}$

$J_{Fe–SQ} = –52$ см$^{–1}$ $J_{SQ–Co} = 144$ см$^{–1}$ $J_{Fe–Co} = 3$ см$^{–1}$ $J_{Fe–SQ} = –50$ см$^{–1}$ $J_{SQ–Co} = 183$ см$^{–1}$ $J_{Fe–Co} = 1$ см$^{–1}$

Рис. 2. Расчетные данные (пространственное строение, длины связей и параметры обмена) электромеров комплексов III и IV, полученные методом DFT UTPSSh/6-311++G(d,p).

возможность задействования каждого из них (табл. 2, рис. 2) в спиновых переходах. При этом превращение низкоспиновой формы в высокоспиновую может быть реализовано тремя равновероятными способами: 1) процесс $_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{LS}Co^{III}$ ⇄ $_{LS}Fe^{III}$–Cat–SQ–$_{HS}Co^{II}$, обусловленный переносом электрона между редокс-лигандом и ионом кобальта(II), и последующая за ним СКО-перегруппировка на центре Fe(III) $_{LS}Fe^{III}$–Cat–SQ–$_{HS}Co^{II}$ ⇄ $_{HS}Fe^{III}$–Cat–SQ–$_{HS}Co^{II}$; 2) последовательные явления СКО ($_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{LS}Co^{III}$ ⇄ ⇄ $_{HS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{LS}Co^{III}$) и ВТ ($_{HS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{LS}Co^{III}$ ⇄ $_{HS}Fe^{III}$–Cat–SQ–$_{HS}Co^{II}$); 3) синхронизированные механизмы магнитной бистабильности СКО + ВТ ($_{LS}Fe^{III}$–Cat–Cat–$_{LS}Co^{III}$ ⇄ $_{HS}Fe^{III}$–Cat–SQ–$_{HS}Co^{II}$). В изомерах $_{LS}Fe^{III}$–Cat–SQ–$_{HS}Co^{II}$ и $_{HS}Fe^{III}$–Cat–SQ–$_{HS}Co^{II}$ два металлоцентра практически не взаимодействуют (J < 3 см$^{-1}$), высокоспиновый ион кобальта(II) ферромагнитно связан с семихиноновым анион-радикалом (J = 183 см$^{-1}$), что согласуется с выполненными ранее теоретическими и экспериментальными исследованиями *о*-бензохиноновых комплексов кобальта(II) с производными Tpa [14, 29, 34, 38, 42], а обмен между центром Fe(III) и SQ носит антиферромагнитный характер. Умеренные взаимодействия в паре $_{HS}Fe^{III}$ и SQ (J = –50 см$^{-1}$) не будут оказывать влияние на общий спин (S = 9/2) структуры $_{HS}Fe^{III}$–Cat–SQ–$_{HS}Co^{II}$, однако сильное антиферромагнитное связывание между $_{LS}Fe^{III}$ и SQ (J = –240 см$^{-1}$) способно привести к стабилизации электромера $_{LS}Fe^{III}$–Cat–SQ–$_{HS}Co^{II}$ в состоянии S = 3/2. Следовательно, ожидаемые взаимопревращения изомеров координационного соединения IV (M = Co, R = CH_3), характеризующихся различными значениями S (табл. 2, рис. 2), будут сопровождаться переключением магнитных свойств в широком диапазоне, что делает рассматриваемый гетерометаллический смешаннолигандный комплекс перспективным кандидатом для дизайна молекулярных переключателей и спиновых кубитов.

Таким образом, посредством квантово-химических расчетов смоделированы и исследованы магнитно-активные биметаллические координационные соединения, в которых 9,10-диметил-9,10-этано-9,10-дигидро-2,3,6,7-тетрагидроксиантрацен выполняет функцию мостикового лиганда. Путем достройки координационной сферы металлов (Fe, Co) *трис*(2-пиридилметил)аминовыми основаниями теоретически сконструированы комплексы, способные проявлять одно- и двухступенчатые спиновые переходы, а также синхронизированные механизмы спин-кроссовера и валентной таутомерии. Установлено, что варьирование структурных параметров во вспомогательных N-донорных лигандах не оказывает влияния на характер и силу обменных взаимодействий между парамагнитными центрами, но позволяет управлять относительными энергиями электромеров. При изучении гетероспиновых комплексов, содержащих ионы кобальта, склонные к участию во внутримолекулярном переносе электрона с редокс-лигандом, подтверждена важность включения в расчетную схему внешнесферных противоионов. В настоящее время осуществляется синтез обсуждаемых в статье соединений – перспективных строительных блоков для создания магнитных материалов.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-00052).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Poddel'sky A.I., Cherkasov V.K., Abakumov G.A.* // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 3–4. P. 291.
2. *Witt A., Heinemann F.W., Sproules S., Khusniyarov M.M.* // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. № 35. P. 11149.
3. *Sato O.* // Nature Chem. 2016. V. 8. № 7. P. 644.
4. *Calzolari A., Chen Y., Lewis G.F. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. № 43. P. 13141.
5. *Sato O., Tao J., Zhang Y.-Z.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2007. V. 46. № 13. P. 2152.
6. *Ершова И.В., Пискунов А.В., В.К. Черкасов* // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 11. С. 1157 (*Ershova I.V., Piskunov A.V., Cherkasov V.K.* // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. № 11. P. 1157).
7. *Бубнов М.П., Пискунов А.В., Золотухин А.А. и др.* // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 4. С. 204 (*Bubnov M.P., Piskunov A.V., Zolotukhin A.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 4. P. 224). https://doi.org/10.1134/S107032842003001X
8. *Золотухин А.А., Бубнов М.П., Черкасов В.К., Абакумов Г.А.* // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 2. С. 123 (*Zolotukhin A.A., Bubnov M.P., Cherkasov V.K., Abakumov G.A.* // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 4. P. 272). https://doi.org/10.1134/S1070328418040085
9. *Чегерев М.Г., Пискунов А.В.* // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 2. С. 109 (*Chegerev M.G., Piskunov A.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 4. P. 258). https://doi.org/10.1134/S1070328418040036
10. *Demir S., Jeon I.-R., Long J.R., Harris T.D.* // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 289–290. P. 149.
11. *Bally T.* // Nature Chem. 2010. V. 2. № 3. P. 165.
12. *Teki Y., Shirokoshi M., Kanegawa S., Sato O.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2011. № 25. P. 3761.
13. *Madadi A., Itazaki M., Gable R.W. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. № 30. P. 4991.
14. *Gransbury G.K., Livesay B.N., Janetzki J.T. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 24. P. 10692.

15. *Alley K.G., Poneti G., Aitken J.B. et al.* // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 7. P. 3944.
16. *Alley K.G., Poneti G., Robinson P.S.D. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 22. P. 8304.
17. *Miller J.S., Min K.S.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. № 2. P. 262.
18. *Coronado E.* // Nat. Rev. Mater. 2020. V. 5. P. 87.
19. *Minkin V.I., Starikova A.A., Starikov A.G.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 30. P. 12103.
20. Spin-Crossover Materials: Properties and Applications / Ed. Halcrow M.A. Chichester: John Wiley&Sons, 2013. 564 p.
21. Spin Crossover in Transition Metal Compounds / Topics in Curr. Chem. V. 233–235 / Eds. Gütlich P., Goodwin H.A. Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag, 2004.
22. *Tezgerevska T., Alley K.G., Boskovic C.* // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 268. P. 23.
23. *Evangelio E., Ruiz-Molina D.*// Eur. J. Inorg. Chem. 2005. № 15. P. 2957.
24. *Buchanan R.M., Pierpont C.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 15. P. 4951.
25. *Halcrow M.A.* // Polyhedron. 2007. V. 26. № 14. P. 3523.
26. *Harding D.J., Harding P., Phonsri W.* // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 313. P. 38.
27. Shultz D.A. // Magnetism: Molecules to Materials II / Eds. Miller J.S., Drillon M. Wiley, New York. 2001. P. 281–306.
28. *Mortel M., Seller M., Heinemann F.W., Khusniyarov M.M.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 48. P. 17532.
29. *Старикова А.А., Чегерев М.Г., Стариков А.Г.* // Координ. химия. 2020. Т. 46. № 3. С. 172 (*Starikova A.A., Chegerev M.G., Starikov A.G.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 3. P. 193). https://doi.org/10.1134/S1070328420030070
30. *Tezgerevska T., Rousset E., Gable R.W. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 31. P. 11674.
31. *Graf M., Wolmershäuser G., Kelm H. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. № 5. P. 950.
32. *Gransbury G.K., Boulon M.-E., Petrie S. et al.* // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 7. P. 4230.
33. *Dei A., Sorace L.* // Appl. Magn. Reson. 2010. V. 38. № 2. P. 139.
34. *Beni A., Dei A., Laschi S. et al.* // Chem.Eur. J. 2008. V. 14. № 6. P. 1804.
35. *Dei A., Gatteschi D., Sangregorio C., Sorace L.* // Acc. Chem. Res. 2004. V. 37. № 11. P. 827.
36. *Carbonera C., Dei A., Létard J.-F. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. № 24. P. 3136.
37. *Schweinfurth D., Rechkemmer Y., Hohloch S. et al.* // Chem. – Eur. J. 2014. V. 20. № 12. P. 3475.
38. *Starikova A.A., Chegerev M.G., Starikov A.G., Minkin V.I.* // Comp. Theor. Chem. 2018. V. 1124. P. 15.
39. *Старикова А.А., Метелица Е.А., Минкин В.И.* // Координ. химия. 2019. Т. 45. № 6. С. 350 (*Starikova A.A., Metelitsa E.A., Minkin V.I.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 6. P. 411). https://doi.org/10.1134/S1070328419060095
40. *Starikov A.G., Chegerev M.G., Starikova A.A.* // Struct. Chem. 2020. V. 31. № 1. P. 37.
41. *Минкин В.И., Старикова А.А., Чегерев М.Г., Стариков А.Г.* // Координ. химия. 2020. Т. 46. № 6. С. 325 (*Minkin V.I., Starikova A.A., Chegerev M.G., Starikov A.G.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46 № 6. P. 371). https://doi.org/10.1134/S1070328420060068
42. *Starikova A.A., Chegerev M.G., Starikov A.G.* // Chem. Phys. Lett. 2021. V. 762. P. 138128.
43. *Thuery P., Masci B.* // Supramol. Chem. 2003. V. 15. № 2. P. 95.
44. *Abrahams B.F., FitzGerald N.J., Robson R.* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 13. P. 5953.
45. *Loughrey J.J., Sproules S., McInnes E.J.L. et al.* // Chem. – Eur. J. 2014. V. 20. № 21. P. 6272.
46. *Старикова А.А., Стариков А.Г., Минкин В.И.* // Координ. химия. 2017. Т. 43. № 4. С. 195 (*Starikova A.A., Starikov A.G., Minkin V.I.* // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 4. P. 197). https://doi.org/10.1134/S1070328417040066
47. *Старикова А.А., Минкин В.И.* // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 11. С. 1049 (*Starikova A.A., Minkin V.I.* // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. № 11. P. 1049).
48. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 16. Revision C. 01. Wallingford: Gaussian, 2016.
49. *Tao J.M., Perdew J.P., Staroverov V.N., Scuseria G.E.* // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. № 14. P. 146401.
50. *Staroverov V.N., Scuseria G.E., Tao J., Perdew J.P.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 23. P. 12129.
51. *Bannwarth A., Schmidt S.O., Peters G. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. № 16. P. 2776.
52. *Cirera J., Via-Nadal M., Ruiz E.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 22. P. 14097.
53. *Cirera J., Ruiz E.* // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. № 30. P. 7954.
54. *Minkin V.I., Starikov A.G., Starikova A.A.* // Pure Appl. Chem. 2018. V. 90. № 5. P. 811.
55. *Piskunov A.V., Pashanova K.I., Ershova I.V. et al.* // J. Mol. Struct. 2018. V. 1165. P. 51.
56. *Стариков А.Г., Старикова А.А., Чегерев М.Г., Минкин В.И.* // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 2. С. 92 (*Starikov A.G., Starikova A.A., Chegerev M.G., Minkin V.I.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 2. P. 105). https://doi.org/10.1134/S1070328419020088
57. *Noodleman L.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 10. P. 5737.
58. *Shoji M., Koizumi K., Kitagawa Y. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 432. № 1–3. P. 343.
59. Chemcraft, version 1.8, 2014: http://www.chemcraft-prog.com.
60. *Pierpont C.G.* // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 216. P. 99.
61. *Tichnell C.R., Shultz D.A., Popescu C.V. et al.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 9. P. 4466.
62. *Simaan A.J., Boillot M.-L., Carrasco R. et al.* // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. № 6. P. 1779.
63. *Starikova A.A., Chegerev M.G., Starikov A.G., Minkin V.I.* // J. Comput. Chem. 2019. V. 40. № 26. P. 2284.
64. *Girerd J.-J., Boillot M.-L., Blain G., Rivière E.* // Inorg. Chim. Acta. 2008. V. 361. № 14–15. P. 4012.
65. *Floquet S., Simaan A.J., Riviere E. et al.* // Dalton Trans. 2005. № 9. P. 1734.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2021, том 47, № 9, с. 552–561

УДК 546.46:547-316

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ МАГНИЯ НА ОСНОВЕ 2,5-ДИГИДРОКСИ-3,6-ДИ-*трет*-БУТИЛ-*пара*-БЕНЗОХИНОНА

© 2021 г. О. Ю. Трофимова[1], И. В. Ершова[1], А. В. Малеева[1], И. А. Якушев[2, 3], П. В. Дороватовский[3], Р. Р. Айсин[4], А. В. Пискунов[1, *]

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

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

[3]*Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия*

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

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

Поступила в редакцию 27.01.2021 г.
После доработки 25.02.2021 г.
Принята к публикации 01.03.2021 г.

Методом сольвотермального синтеза в различных растворителях (N,N-диметилформамид (DMF), N,N-диметилацетамид (DMAA) и N-метил-2-пирролидон (NMP)) получены новые одномерные металл-органические координационные полимеры магния $[Mg(pQ) \cdot 2DMF]_n$ (I), $[Mg(pQ) \cdot 2DMAA]_n$ (II) и $[Mg(pQ) \cdot 2(NMP)]_n$ (III) (pQ = дианион 2,5-дигидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона). Кристаллическая структура соединений I и III установлена методом РСА (CIF files CCDC № 2058147 (I), 2058148 (II)). Изучены спектральные характеристики полученных координационных полимеров, а также их термическая стабильность.

Ключевые слова: анилатный лиганд, металл-органические координационные полимеры, редокс-активный лиганд, термогравиметрический анализ, рентгеноструктурный анализ, сольвотермальный синтез

DOI: 10.31857/S0132344X21090085

Металл-органические координационные полимеры (**МОКП**) представляют собой новый класс микропористых материалов, построенных на основе катионов или кластеров металлов, соединенных между собой мостиковыми лигандами в одномерные цепочки, двухмерные слои или трехмерные каркасы. МОКП обладают широким спектром уникальных свойств, обеспечивающих потенциальное применение в различных сферах. Материалы на основе координационных полимеров могут быть использованы в качестве газовых адсорбентов [1, 2], люминесцентных [3, 4], электрохимических или фотофизических сенсоров [5, 6], оптических [7], электропроводных [8, 9] и магнитных материалов [10–14]. Одним из перспективных направлений синтеза МОКП с уникальными свойствами является получение редокс-активных металл-органических каркасов [8, 9, 15]. Физические, химические свойства, кристаллическая структура и топология МОКП зависят от природы ионов металлов и органических лигандов, участвующих в их построении. В качестве редокс-активных мостиковых лигандов наиболее часто используются анилатные лиганды – производные 2,5-дигидрокси-1,4-бензохинона, содержащие различные заместители в положениях 3 и 6 (H, Cl, Br, I, CN, NO_2 и т.д.) [8, 16–18]. Будучи связанными в комплекс с металлом соединения данного типа могут существовать в четырех различных окислительно-восстановительных состояниях (схема 1). При этом дианион может характеризоваться *о*-хиноидным распределением длин связей и, соответственно, типом связывания с комплексообразователем, в котором отрицательные заряды сосредоточены на соседних атомах кислорода.

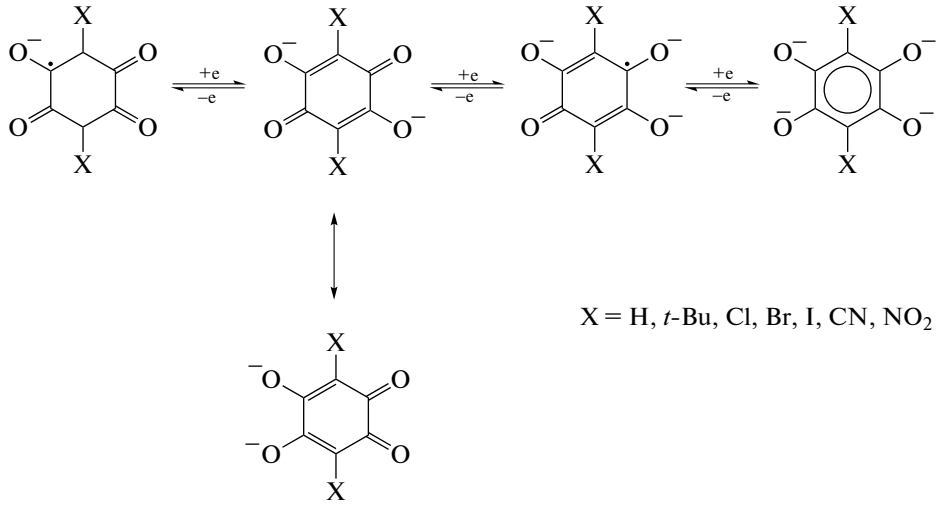


Схема 1.

Среди группы анилатных лигандов координационная химия 2,5-дигидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-хинона (**H_2pQ**) [19] исследована достаточно слабо. До недавних пор было опубликовано лишь несколько статей, в которых сообщается о получении моноядерных производных трифенилсурьмы(V) состава $pQSbPh_3 \cdot CH_3OH$ и $Et_3NH[pQSbPh_3Br]$ [20], а также биядерных комплексов олова, никеля, железа и кобальта [19, 21, 22] на основе этого лиганда. Тем не менее редокс-активная природа данного дигидрокси-*пара*-хинона позволила продемонстрировать перспективные свойства комплексов металлов с его участием. Так, биядерные соединения железа характеризуются спин-спиновым переходом в области комнатных температур [22], а производное кобальта – явлением редокс-индуцированного переноса электрона [21]. До недавних пор не предпринималось попыток синтезировать металл-органические полимеры с этим анилатным лигандом. И лишь в 2020 г. были получены и охарактеризованы первые МОКП, содержащие дианион H_2pQ в качестве мостиковых лигандов, ковалентно связывающих ионы лантанидов в 2D-сетчатые структуры [23]. В настоящем исследовании синтезированы новые линейные координационные полимеры магния на основе H_2pQ – $[Mg(pQ) \cdot 2DMF]_n$ (**I**), $[Mg(pQ) \cdot 2DMAA]_n$ (**II**) и $[Mg(pQ) \cdot 2(NMP)]_n$ (**III**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры регистрировали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ-1201 (суспензии в вазелиновом масле; кюветы KBr). ЭСП регистрировали на спектрометре Carl Zeiss Jena Specord M400 (в вазелиновом масле). Элементный анализ выполняли на приборе Elementar Vario El cube. Исследования методами дифференциальной сканирующей калориметрии (**ДСК**) и термогравиметрического анализа (**ТГА**) соединений проводили на приборе Mettler Toledo TGA/DSC3+ при температуре 30–500°C в атмосфере азота (тигель из поликристаллической окиси алюминия), скорость нагрева 5°C/мин. В работе применяли коммерческие реактивы: N,N'-диметилформамид (**DMF**), N,N-диметилацетамид (**DMAA**), N-метил-2-пирролидон (**NMP**), $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Лиганд H_2pQ синтезировали согласно методике [19].

Синтез комплексов I–III. Смесь $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.04 ммоль) и H_2pQ (0.04 ммоль) растворяли в 5 мл соответствующего растворителя (DMF для I, DMAA для II, NMP для III) и нагревали в запаянной стеклянной ампуле при 130°C в течение суток. Полученные ярко окрашенные кристаллы I–III собирали на фильтре Шотта, промывали чистым растворителем для синтеза и сушили на воздухе.

МОКП I: розовые крупные игольчатые кристаллы. Выход 82%.

Найдено, %:	C 56.96;	H 7.63;	N 6.15.
Для $C_{20}H_{32}N_2O_6Mg$			
вычислено, %:	C 57.09;	H 7.67;	N 6.66.

ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 1688 с, 1668 с, 1608 сл, 1541 с, 1480 с, 1442 с, 1420 ср, 1361 сл, 1259 ср, 1198 ср, 1110 с, 1065 сл, 1049 сл, 970 ср, 927 ср, 902 с, 868 ср, 801 сл, 790 ср, 685 с, 627 ср, 525 с. ЭСП (λ, нм): 320, 340, 515.

МОКП II: розовые мелкие игольчатые кристаллы. Выход 75%.

Найдено, %:	C 58.70;	H 8.13;	N 5.86.
Для $C_{22}H_{36}N_2O_6Mg$			
вычислено, %:	C 58.87;	H 8.08;	N 6.24.

ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 1657 с, 1627 с, 1538 с, 1344 с, 1269 с, 1218 ср, 1192 с, 1048 ср, 1038 ср, 1026 с, 970 ср, 925 сл, 904 с, 851 сл, 803 сл, 791 сл, 748 ср, 657 с, 627 ср, 610 с, 596 ср, 523 с, 505 ср, 478 сл. ЭСП (λ, нм): 320, 345, 510.

МОКП III: бордовые мелкие игольчатые кристаллы. Выход 78%. Согласно данным элементного анализа, соединение II содержит 0.5 молекулы окклюдированного N-метил-2-пирролидона в расчете на одно звено $[Mg(pQ) \cdot 2(NMP)]_n$.

Найдено, %:	C 60.88;	H 7.83;	N 6.58.
Для $C_{26.5}H_{40.5}N_{2.5}O_{6.5}Mg$			
вычислено, %:	C 60.93;	H 7.81;	N 6.70.

ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 1699 с, 1664 с, 1540 с, 1344 с, 1309 ср, 1262 ср, 1222 сл, 1199 ср, 1176 ср, 1117 с, 12071 сл, 1052 ср, 989 ср, 972 ср, 928 ср, 902 с, 853 сл, 792 ср, 755 ср, 657 с, 629 сл, 564 сл, 526 с, 472 ср. ЭСП (λ, нм): 310, 335, 490.

Квантово-химические расчеты выполняли с использованием программного пакета Gaussian09 [24] методом теории функционала плотности (DFT) с применением функционала B3LYP [25] и стандартного базисного набора 6-311+(d,p) для всех атомов.

РСА. Данные рентгеновской дифракции для МОКП I и III получены на рентгеновском пучке станции “Белок” Курчатовского центра синхротронного излучения в Национальном исследовательском центре “Курчатовский институт” (Москва, Российская Федерация) в режиме φ-сканирования с использованием CCD детектора Rayonix SX165 при 100 K (λ = 0.79313 Å и 0.79312 Å для I и III соответственно) [26]. Первичное индексирование, уточнение параметров элементарной ячейки и интегрирование отражений, а также поправку на поглощение интенсивности рефлексов произведены с использованием программного пакета XDS [27]. Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены в анизотропном полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 для всех неводородных атомов. Ввиду разупорядочения *трет*-бутильной группы по двум положениям (соотношение заселенности позиций атомов 0.882 : 0.118), а также координированного N-метил-2-пирролидона в структуре III (соотношение заселенности позиций атомов 0.749 : 0.251) в уточнении модели минорных компонент разупорядоченных групп использованы геометрические ограничения SADI (в обоих случаях), FLAT (только для N-метил-2-пирролидона), и ограничения по тепловым смещениям атомов SIMU, RIGU (только для N-метил-2-пирролидона). В случае структуры I атомы водорода выявлены из карты электронной плотности и уточнены в изотропном приближении, а в случае структуры III атомы водорода помещены в рассчитанные положения и уточнены в модели “наездника” с $U_{изо}(H) = 1.5U_{экв}(C)$ для атомов водорода метильных групп и $1.2U_{экв}(C)$ для остальных атомов водорода. Расчеты выполнены с помощью программного пакета SHELXTL [28] в среде визуализации и обработки структурных данных OLEX2 [29].

Кристаллографические данные для соединений I и III депонированы в Кембриджском банке структурных данных CCDC № 2058147 и № 2058148 соответственно (deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом сольвотермального синтеза в различных растворителях (DMF, DMAA, NMP) осуществлены реакции синтеза трех линейных металл-органических координационных полимеров магния на основе H_2pQ. Реакция протекает в запаяной стеклянной ампуле при нагревании до 130°C в течение суток. В результате получены производные состава $[Mg(pQ) \cdot 2DMF]_n$ (I), $[Mg(pQ) \cdot 2DMAA]_n$ (II) и $[Mg(pQ) \cdot 2(NMP)]_n$ (III) (pQ = дианион 2,5-дигидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона) (схема 2). В ходе синтеза и дальнейшего остывания в реакционной смеси формируются бордово-розовые кристаллические соединения I–III с выходами, близкими к количественным. После промывки на фильтре тем же растворителем, что был использован при синтезе, и дальнейшего высушивания на воздухе синтезированные МОКП являются аналитически чистыми. Согласно элементному анализу и данным ТГА-анализа (см. ниже), комплекс III содержит половину молекулы пирролидона на звено полимерной цепи. Полученные соединения нерастворимы в воде и органических растворителях и устойчивы к кислороду и влаге воздуха.

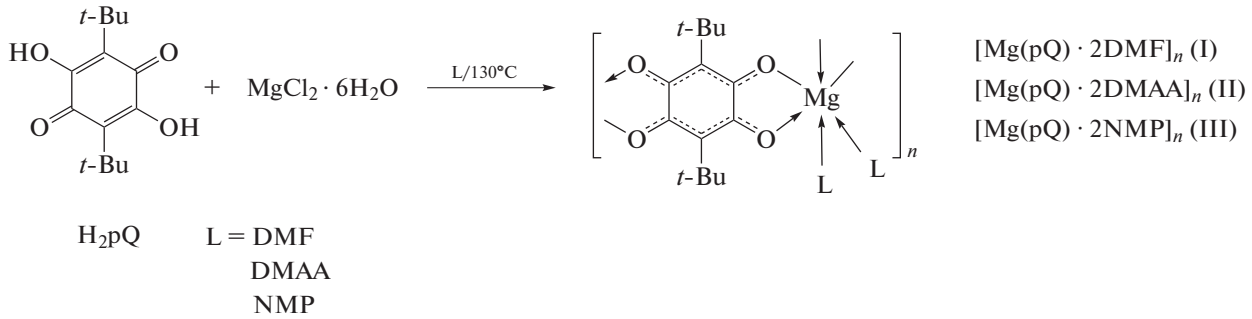


Схема 2.

Строение МОКП I и III определено методом РСА. Состав и химическая чистота всех соединений подтверждены методами ИК-спектроскопии, термогравиметрического и элементного анализов. Молекулярные структуры I и III приведены на рис. 1 и 2. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурных экспериментов МОКП I и III представлены в табл. 1, значения избранных длин связей – в табл. 2.

По данным РСА, МОКП I и III представляют собой одномерные полимеры (рис. 1). Соединение I кристаллизуется в моноклинной группе симметрии $C2/c$, производное III – в моноклинной группе симметрии $P2_1/c$. Топология цепи обоих производных – 2C1. Координационное окружение каждого из катионов магния в соединениях I и III представляет собой искаженный октаэдр, по вершинам которого расположены четыре атома кислорода двух хелатирующих лигандов pQ^{-2} и два атома кислорода координированных молекул растворителя (рис. 2, 3). *Цис*-расположение лигандов в координационной сфере металла приводит к зигзагообразному строению полимерных цепей. Анализ кристаллических структур I и III путем построения поверхности Хиршвельда с применением программного пакета Crystal Explorer 17.5 [30] не выявил значимых межмолекулярных взаимодействий между этими цепями.

Дианион pQ^{2-} в обоих МОКП имеет схожее строение и демонстрирует наличие двух делокализованных π-электронных анионных систем, связанных между собой одинарными связями C(1)–C(3) и C(8)–C(10) (для соединения III), через середины которых проходит элемент симетрии. В соединении I связи C(1)–C(2) и C(2)–C(3), а также C(1)–O(1) и C(3)–O(2) практически равны между собой, что указывает на очень высокую делокализацию заряда по данным фрагментам лиганда. Длины связей C(1)–C(2) и C(2)–C(3) находятся в интервале, характерном для классических ароматических связей углерод–углерод. Межатомные расстояния C(1)–O(1) и C(3)–O(2) имеют промежуточные значения между таковыми для двойных и одинарных связей кислород–углерод, в то же время они существенно короче наблюдаемых в родственных *о*-семихиноновых производных магния [31, 32]. Производное III характеризуется схожим распределением заряда в органическом лиганде, однако усредение связей и, следовательно, делокализация выражена в несколько меньшей степени. Так, связи O(1)–C(1) и O(6)–C(10) немного длиннее соответствующих O(2)–C(3) и O(5)–C(8), а в хиноидном кольце связи C(1)–C(2) и C(8)–C(9) немного короче, чем C(3)–C(2) и C(10)–C(9). Такая делокализация электронной плотности характерна для анилатных лигандов, выполняющих мостиковую функцию в металлокомплексах. Вышеописанное распределение длин связей в дианионном фрагменте pQ^{2-} кардинальным образом отличается от наблюдаемого для моноядерного комплекса трифенилсурьмы(V) [20], для которого обнаружен четковыраженный *о*-хиноидный тип альтернирования длин связей C–C и C–O в редокс-активном лиганде.

Длины связей Mg–O с анилатными лигандами практически выравнены и находятся в интервале 2.04–2.07 Å, что не превышает суммы ковалентных радиусов соответствующих элементов (2.24 Å) [33]. Характерно, что координация нейтральных донорных лигнадов (DMF в I и NMP в III) характеризуется длинами связей магний–кислород, сопоставимыми с Mg–O(pQ). Это свидетельстует об образовании прочных координационных связей, которые, как показал ТГА, разрушаются при достаточно высоких температурах.

Термическая стабильность МОКП I–III была оценена методами ТГА и ДСК (рис. 4). Согласно данным этих методов для МОКП I, в температурном интервале 120–220°C происходит декоординация 1.5 молекул DMF с атома металла, при этом потеря массы составляет 26%. При дальнейшем нагревании до 330°C происходит отщепление оставшегося DMF (0.5 молекулы), а также трансформация лиганда pQ^{2-} с отрывом двух молекул изобутилена за счет деструкции *трет*-бутильных заместителей, суммарная потеря массы 34%. В дальнейшем происходит окончательное разложе-

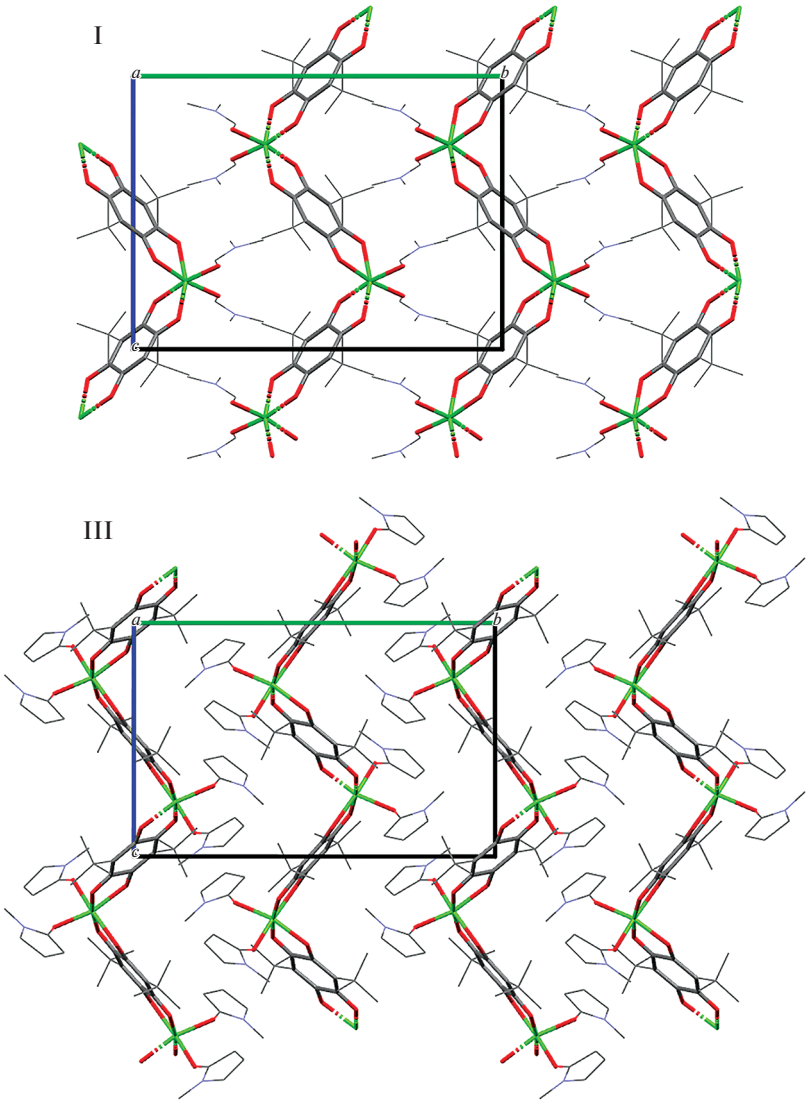


Рис. 1. Вид линейной структуры МОКП I и III вдоль оси *a*.

ние полимера. Для МОКП II наблюдается аналогичное поведение при нагревании, отличие заключается в том, что в температурном интервале 120–190°C происходит декоординация лишь одной молекулы DMAA, потеря массы – 20%. Нагревание до 350°C приводит к отщеплению еще одной молекулы DMAA с атома магния, а также к деструкции органического лиганда, аналогично соединению I. Потеря массы на второй ступени кривой ТГА для II составляет 44%. По данным ТГА, МОКП III содержит окклюдированный растворитель, который удаляется из образца в температурном интервале от 50 до 100°C (потеря массы 10% соответствует 0.5 молекулы NMP). Вторая ступень на кривой ТГА (120–200°C, потеря массы 19%) соответствует удалению одной координированной молекулы растворителя с атома магния. Дальнейшее нагревание приводит к удалению оставшейся координированной молекулы NMP, а также к деструкции органического лиганда аналогично соединениям I и II. Потеря массы на третьей ступени кривой ТГА составляет 38%.

Координационные полимеры I–III не растворимы в воде и органических растворителях. Поэтому ЭСП в УФ-видимом диапазоне исследуемых МОКП магния зарегистрированы для суспензий в минеральном масле и представлены на рис. 5. В спектрах всех соединений наблюдаются интенсивные полосы при 310–320 и 335–345 нм, а также широкие полосы поглощения в более длинноволновой области спектра при $\lambda \approx 500$ нм (515 (I), 510 (II), 490 нм (III)). Такой характер

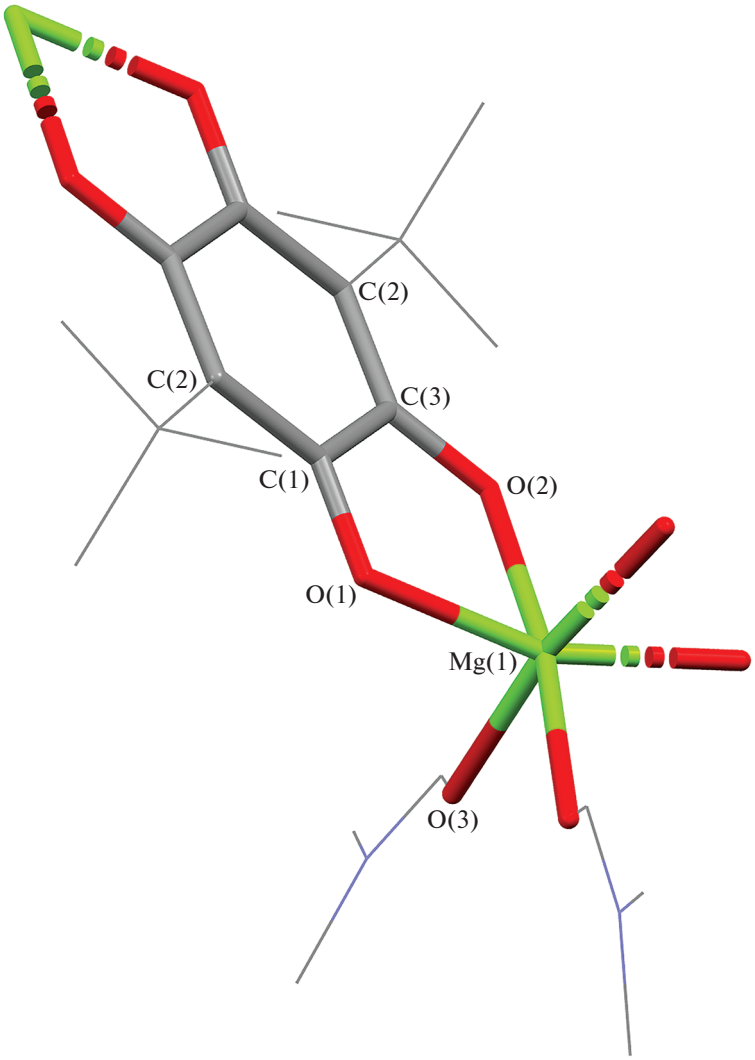


Рис. 2. Строение повторяющегося звена координационного полимера I.

ЭСП наблюдался ранее в лантанидных 2D-МОКП на основе этого анилатного лиганда [23].

Полученные спектральные характеристики находятся в хорошем соответствии с результатами квантово-химических расчетов, которые были выполнены на уровне B3LYP/6-311+(d,p). Для расчетов было выбрано мономерное звено соединения I в экспериментальной геометрии – дважды заряженный катион $[(H_2O)_2L_2(Mg\text{-}pQ)MgL_2(H_2O)_2]^{2+}$, в котором на позициях кислородных атомов мостиковых анилатных лигандов расположены молекулы воды. Граничные молекулярные орбитали в модельном дикатионе (рис. 6) локализованы на редокс-активном лиганде. При этом внутрилигандный перенос электрона ВЗМО–НСМО определяет длинноволновую полосу поглощения (λ = 515 нм) в ЭСП соединения I, а разница в энергиях граничных орбиталей (2.9 эВ) находится в хорошем соответствии с положением этой широкой полосы поглощения, наблюдаемой в экспериментальном спектре. При этом необходимо отметить, что мостиковый тип связывания анилатного лиганда pQ^{2-} с ионами магния в соединениях I–III сопровождается сближением граничных орбиталей на ~0.35 эВ по сравнению с комплексом сурьмы(V), в котором этот редокс-активный лиганд обладает о-хиноидной формой. Учитывая, что граничные орбитали не затрагивают молекулы координированных на магний растворителей, выводы, сделанные для комплекса I, будут справедливы и для соединений II и III.

Таким образом, в ходе проделанной работы впервые синтезированы одномерные металл-органические координационные полимеры магния, построенные на основе редокс-активного ани-

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

Параметр	Значение	
	I	III
T, K	100 K	
Сингония	Моноклинная	
Пр. гр.	$C2/c$	$P2_1/c$
a, Å	10.616(2)	12.8342(13)
b, Å	16.897(3)	17.4410(10)
c, Å	12.483(3)	12.4170(18)
β, град	90.858(16)	114.699(10)
V, Å^3	2238.9(8)	2525.2(5)
Z	4	
ρ(выч.), г/см^3	1.248	1.244
μ, мм$^{-1}$	0.153	0.145
θ_{min}–θ_{max}, град	2.690–30.720	1.949–30.962
Число наблюдаемых отражений	12290	38665
Число независимых отражений	2482	5748
R_{int}	0.0310	0.0778
$S(F^2)$	1.085	1.045
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0440/0.1183	0.0533/0.1399
R_1/wR_2 (по всем параметрам)	0.0539/0.1271	0.0802/0.1569
Коэффициент поглощения	0.022(3)	0.0077(14)
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, e Å^{-3}	0.255/–0.478	0.393/–0.304

Таблица 2. Избранные длины связей (Å) в комплексах I и III

Связь (d, Å)	I	III
Mg(1)–O(1)	2.0426(11)	2.0514(14)
Mg(1)–O(2)	2.0646(12)	2.0694(15)
Mg(1)–O(3)	2.0578(12)	2.058(5)
Mg(1)–O(4)		2.072(3)
Mg(1)–O(5)		2.0458(14)
Mg(1)–O(6)		2.0749(15)
O(1)–C(1)	1.2662(18)	1.270(2)
O(2)–C(3)	1.2635(18)	1.256(2)
O(5)–C(8)		1.267(2)
O(6)–C(10)		1.261(2)
C(1)–C(2)	1.409(2)	1.392(3)
C(1)–C(3)	1.553(2)	1.555(2)
C(2)–C(3)	1.405(2)	1.411(2)
C(8)–C(9)		1.399(3)
C(8)–C(10)		1.552(2)
C(9)–C(10)		1.412(3)

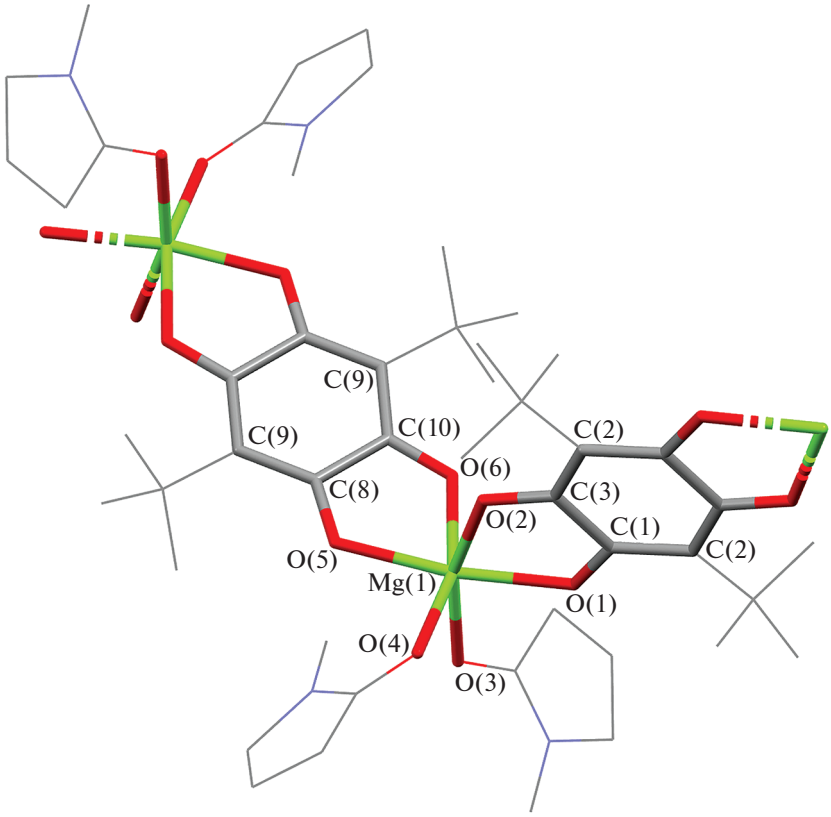


Рис. 3. Строение повторяющегося звена координационного полимера III.

латного лиганда – 2,5-дигидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона. Согласно данным ТГА, полученные соединения обладают высокой термической стабильностью. Данные спектрального исследования и квантово-химических расчетов указывают на то, что интенсивная окраска полученных соединений обусловлена внутрилигандным переносом заряда.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены с использованием оборудования аналитического центра Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН. Регистра-

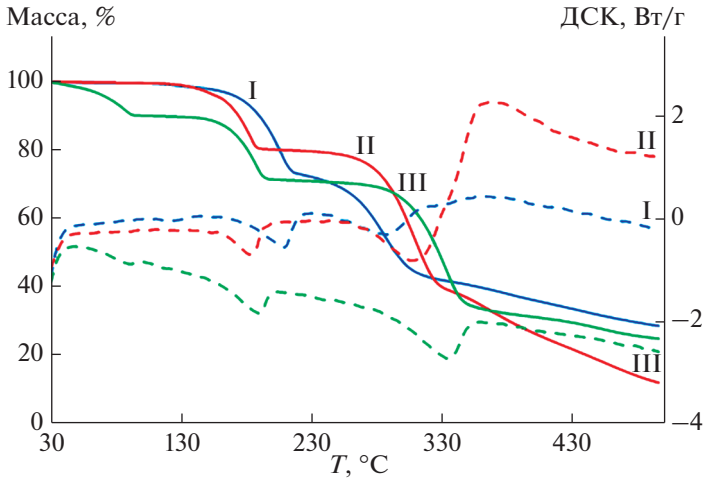


Рис. 4. Кривые ТГА (сплошная линия) и ДСК (пунктирная линия) для I–III.

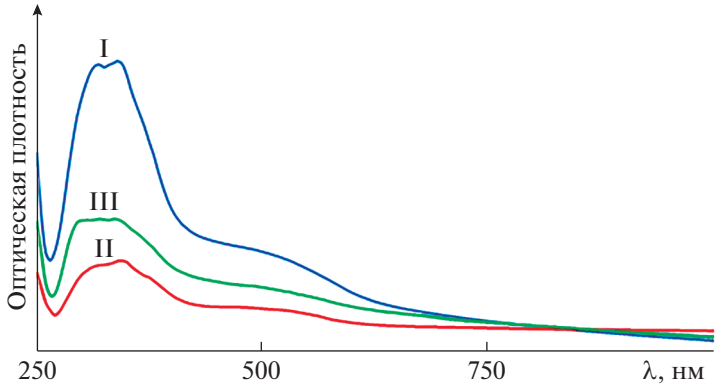


Рис. 5. Электронные спектры поглощения I–III.

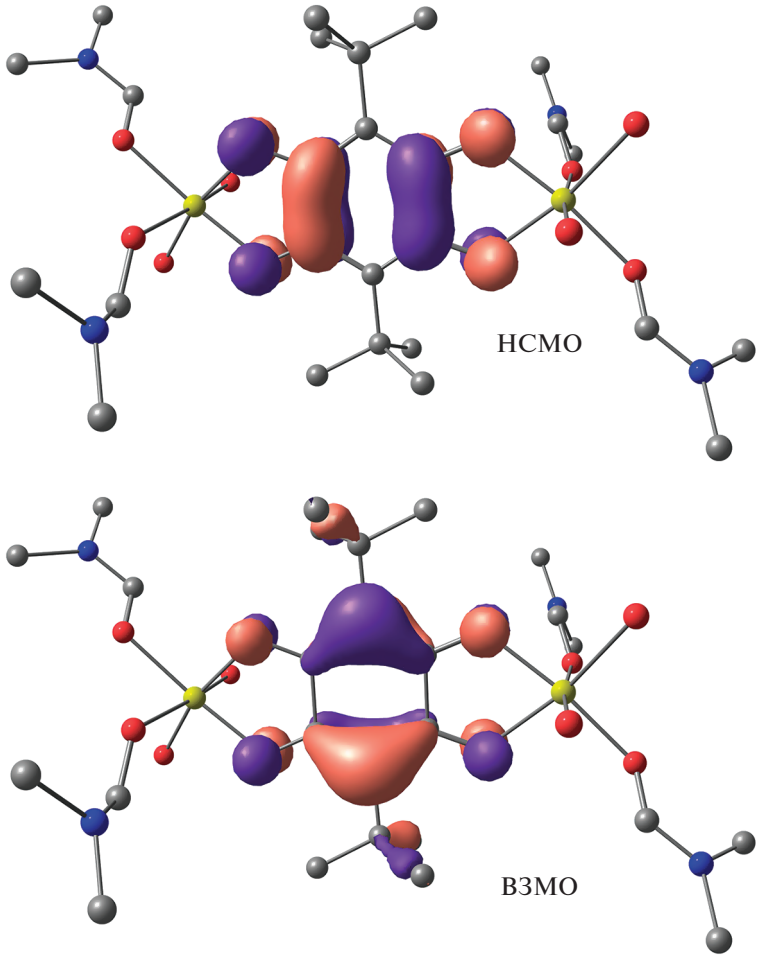


Рис. 6. Вид граничных орбиталей для модельного дикатиона $(H_2O)_2L_2(MgpQ)MgL_2(H_2O)_2]^{2+}$.

ция ЭСП выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Научно-технического центра спектроскопии комбинационного рассеяния ИНЭОС РАН. Данные рентгеновской дифракции получали на рентгеновском пучке станции “Белок” Курчатовского центра синхротронного излучения в Национальном исследовательском центре “Курчатовский институт”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-04041-мк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kingsbury C.J., Abrahams B.F., Auckett J.E. et al.* // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. P. 5222.
2. *Abrahams B.F., Dharma A.D., Dyett B. et al.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 1339.
3. *Sahadevan S.A., Monni N., Oggianu M. et al.* // ACS Appl. Nano Mater. 2020. V. 3. P. 94.
4. *Artizzu F., Atzori M., Liu J. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. P. 11207.
5. *Wang Y., Liu X., Li X. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 8030.
6. *Chang C.-H., Li A.-C., Popovs I. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 23770.
7. *Bondaruk K., Hua C.* // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19. P. 3338.
8. *Calbo J., Golomb M.J., Walsh A.* // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 16571.
9. *Wang M., Dong R., Feng X.* // Chem. Soc. Rev. 2021. https://doi.org/10.1039/d0cs01160f
10. *Martínez-Hernández C., Gómez-Claramunt P., Benmansour S. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 13212.
11. *Liu L., DeGayner J. A., Sun L. et al.* // Chem. Sci. 2019. V. 10. P. 4652.
12. *Chen J., Sekine Y., Komatsumaru Y. S. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 12043.
13. *Mercuri M.L., Congiu F., Concas G. et al.* // Magnetochemistry. 2017. V. 3. P. 1.
14. *Benmansour S., Gómez-García C.J.* // Polymers. 2016. V. 8. P. 89.
15. *Huang Z., Yu H., Wang L. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 430. P. 213737.
16. *Kitagawa S., Kawata S.* // Coord. Chem. Rev. 2002. V. 224. P. 11.
17. *D'Alessandro D.M.* // Chem. Commun. 2016. V. 52. P. 8957.
18. *Benmansour S., Gómez-García C.J.* // Magnetochemistry. 2020. V. 6. P. 71.
19. *Хамалетдинова Н.М., Мещерякова И.Н., Пискунов А.В. и др.* // Журн. структур. химии. 2015. Т. 56. № 2. С. 249 (*Khamaletdinova N.M., Meshcheryakova I.N., Piskunov A.V. et al.* // J. Struct. Chem. 2015. V. 56. № 2. P. 233).
20. *Охлопкова Л.С., Поддельский А.И., Смолянинов И.В. и др.* // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 6. С. 340 (*Okhlopkova l.S., Poddel'sky A.I., Fukin G.K. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 6. P. 386). https://doi.org/10.31857/S0132344X20050059
21. *Min K.S., DiPasquale A.G., Rheingold A.L. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 6229.
22. *Min K.S., DiPasquale A., Rheingold A.L. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2007. V. 46. P. 1048.
23. *Kharitonov A.D., Trofimova O.Y., Meshcheryakova I.N. et al.* // CrystEngComm. 2020. V. 22. P. 4675.
24. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Wallingford (CT, USA): Gaussian, Inc., 2013.
25. *Becke A.D.* // J. Chern. Phys. 1993. V. 93. P. 1372.
26. *Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A.* // Cryst. Res. Technol. 2020. V. 55. P. 1900184.
27. *Kabsch W.* // Acta Crystallogr. D. 2010. V. 66. P. 125.
28. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
29. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
30. *Turner M.J., McKinnon J.J., Wolff S.K. et al.* CrystalExplorer17. The University of Western Australia, 2017.
31. *Пискунов А.В., Малеева А.В., Богомяков А.С. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 9. С. 1618 (*Piskunov A.V., Maleeva A.V., Bogomyakov A.S. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. P. 1618).
32. *Пискунов А.В., Ладо А.В., Абакумов Г.А. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2007. № 1. С. 92 (*Piskunov A.V., Lado A.V., Abakumov G.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2007. V. 56. № 1. P. 97).
33. *Бацанов С.С.* // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. С. 3015 (*Batsanov S.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1991. V. 36. P. 1694).

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2021, том 47, № 9, с. 562–567

УДК 546.86

БРОМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Sb(III) С 4,4'-ДИМЕТИЛ-1,1'-БУТАНДИИЛБИСПИРИДИНИЙ-КАТИОНОМ: НЕОЖИДАННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИМОРФОВ С КОМПЛЕКСНЫМИ АНИОНАМИ РАЗЛИЧНОЙ ЯДЕРНОСТИ

© 2021 г.
А. Н. Усольцев[1], М. Д. Петров[2], И. В. Корольков[1], М. Н. Соколов[1], В. А. Блатов[3], С. А. Адонин[1, *]

[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
[3]*Самарский государственный технический университет, Самара, Россия*
**e-mail: adonin@niic.nsc.ru*

Поступила в редакцию 16.02.2021 г.
После доработки 03.03.2021 г.
Принята к публикации 07.03.2021 г.

При взаимодействии растворов Sb_2O_3 и дибромида 4,4'-диметил-1,1'-бутандиилбиспиридиния ((4-MePyC$_4$)Br$_2$) в концентрированной HBr, в зависимости от условий реакции, образуются полиморфы – биядерный (4-MePyC$_2$)[Sb$_2$Br$_8$] (I) либо тетраядерный (4-MePyC$_4$)$_2$[Sb$_4$Br$_{16}$] (II) комплексы, строение которых изучено методом РСА (CIF files CCDC № 2061368 (I), 2061369 (II)).

Ключевые слова: сурьма, бромидные комплексы, полиядерные комплексы, рентгеноструктурный анализ, полиморфизм

DOI: 10.31857/S0132344X21080090

Одним из множества направлений в координационной химии сурьмы, развиваемых в последние годы [1–9], является изучение галогенидных комплексов Sb(III) [10–12]. Это обусловлено ростом интереса к химии галогенометаллатов элементов главных групп в целом [13–16], который, в свою очередь, в значительной степени связан с развитием так называемых перовскитных солнечных батарей [17–20].

Как неоднократно отмечалось ранее [21, 22], галогенометаллаты элементов 14 и 15 групп отличаются богатством структурных типов комплексных анионов (описаны дискретные анионы различной ядерности, одно-, двух- и трехмерные координационные полимеры) [23]. С другой стороны, нерешенной до сих пор проблемой является невозможность даже приблизительного предсказания состава и строения галогенометаллат-анионов в зависимости от условий их синтеза [22]. Учитывая, что теоретические модели, которые позволили бы решить данную проблему, до сих пор не были предложены [22], по всей видимости, единственным рациональным подходом является дальнейшее накопление новых экспериментальных (в особенности, рентгеноструктурных) данных о строении галогенометаллатов в надежде на последующий переход их количества в качество.

Недавно мы обнаружили [24], что для бромоантимонатов(III) может быть характерен полиморфизм, ведущий к существенным отличиям оптических свойств (поглощения в видимой области). В ходе дальнейшей работы мы обнаружили еще одну пару полиморфов: в зависимости от соотношения реагентов (см. ниже), взаимодействие растворов Sb_2O_3 в HBr с бромидной солью 4,4'-диметил-1,1'-бутандиилбиспиридиния ((4-MePyC$_4$)Br$_2$) ведет к образованию (4-MePyC$_4$)[Sb$_2$Br$_8$] (**I**) либо (4-MePyC$_4$)$_2$[Sb$_4$Br$_{16}$] (**II**). В настоящей работе обсуждается их строение.

Строение катиона (4-MePy)C$_4^{2+}$ представлено на схеме 1.

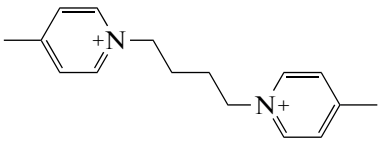


Схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты использовали из коммерческих источников. (4-MePyC$_4$)Br$_2$ получали реакцией 4-метилпиридина и 1,4-дибромбутана

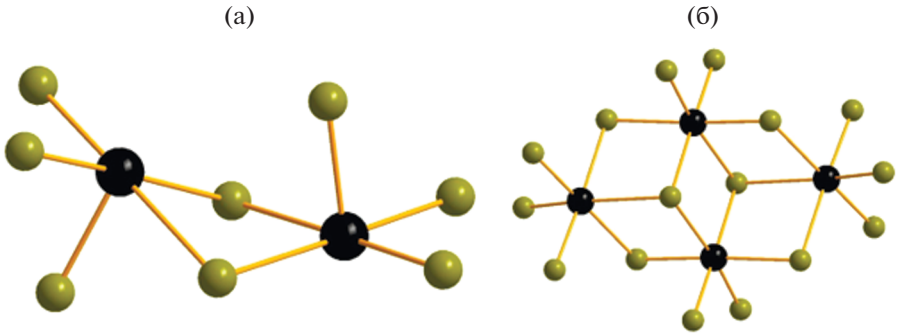


Рис. 1. Строение бромоантимонат(III)-анионов в I (а) и II (б).

(2.05 : 1) в ацетонитриле (кипячение, 12 ч) с выходом, близким к количественному. Во всех случаях использовали концентрированную HBr. Синтез проводили на воздухе.

Синтез I. 50 мг (0.17 ммоль) Sb_2O_3 растворяли в 2 мл HBr и добавляли раствор 68 мг (0.17 ммоль) $(4\text{-MePyC}_4)Br_2$ в 1 мл HBr. После чего раствор выдерживали при 5°C в течение 12 ч; образовались бесцветные кристаллы I пригодные для РСА. Выход 79%.

Найдено, %:	C 17.4;	H 2.0;	N 2.6.
Для $C_{32}H_{44}N_4Br_{16}Sb_4$			
вычислено, %:	C 17.2;	H 2.0;	N 2.5.

Синтез II выполняли по методике, аналогичной для комплекса I, используя 100 мг (0.34 ммоль) Sb_2O_3 в 3 мл HBr. Выход 81%.

Найдено, %:	C 17.5;	H 2.1;	N 2.6.
Для $C_{32}H_{44}N_4Br_{16}Sb_4$			
вычислено, %:	C 17.2;	H 2.0;	N 2.5.

РСА монокристаллов I и II получен при 130 K на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur с двухкоординатным детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{Mo}K_\alpha) = 0.71073$ Å, ω-сканирование). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проведен с использованием пакета программ CrysAlisPro. Кристаллические структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием программы SHELXL [25]. Позиции атомов водорода органических лигандов рассчитаны геометрически и уточнены по модели “наездника”. Кристаллографические данные и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1.

Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2061368 (I), 2061369 (II); https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/).

Топологический анализ молекулярных упаковок проводили с помощью комплекса программ ToposPro [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анионная часть I состоит из биядерных анионов $[Sb_2Br_8]^{2-}$, которые могут быть представлены как результат конденсации двух тетрагонально-пирамидальных фрагментов $\{SbBr_5\}$ по одному из ребер основания (рис. 1а). Данный структурный тип редок (ранее описаны лишь четыре соединения, содержащие такие анионы [27–30]) среди хлороанимонатов(III) встречается значительно чаще [31, 32]. Самая короткая связь Sb–Br соответствует бромидным лигандам, лежащим в вершинах пирамид $\{SbBr_5\}$ (2.524 Å); прочие $Sb–Br_{конц}$ несколько удлинены (2.609–2.630 Å). Связи $Sb–\mu_2\text{-}Br$ отличаются наибольшей длиной (2.940–3.044 Å). Анализ расстояний Sb···Br и их сравнение с суммой соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов (3.89 Å [33]) не позволяет предположить наличие каких-либо нековалентных взаимодействий данного типа. В структуре I присутствуют катион-анионные контакты H···Br (наиболее короткие 2.829 Å), типичные для солей галогенометаллатов с органическими катионами.

Соединение II имеет идентичный брутто-состав, однако в его структуре присутствуют тетраядерные бромоантимонат(III)-анионы $[Sb_4Br_{16}]^{4-}$. Атомы Sb лежат в одной плоскости, образуя ромб (рис. 1б). В координационной сфере Sb присутствует три либо два концевых бромидных лиганда ($Sb–Br_{конц}$ 2.568–2.627 и 2.582–2.596 Å соответственно); связи $Sb–\mu_2\text{-}Br$ (2.693–3.095 Å) и в особенности $Sb–\mu_3\text{-}Br$ (3.123–3.241 Å) характеризуются большими длинами (этот эффект является общим для галогенометаллат-анионов [21]). Дан-

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

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	$C_{16}H_{22}N_2Br_8Sb_2$	$C_{32}H_{44}N_4Br_{16}Sb_4$
M	1125.13	2250.27
Сингония, пр. гр.	Моноклинная, $P2/c$	Моноклинная, $P2_1/n$
a, Å	26.3128(13)	11.4661(3)
b, Å	6.4010(2)	19.7236(4)
c, Å	17.9886(8)	12.5217(3)
β, град	109.026(5)	92.726(2)
V, Å^3	2864.3(2)	2828.61(12)
Z	4	2
ρ(выч.), г/см^3	2.609	2.642
μ, мм$^{-1}$	13.05	13.22
F(000)	2056	2056
Область сканирования по θ, град	3.4–28.9	3.3–28.9
Диапазон индексов hkl	$-25 \le h \le 35$ $-8 \le k \le 8$ $-22 \le l \le 24$	$-14 \le h \le 15$ $-20 \le k \le 26$ $-12 \le l \le 16$
N_{hkl} измеренных/независимых	15045/6312	14028/6140
R_{int}	0.031	0.027
N_{hkl} с $I > 2\sigma(I)$	5059	5354
R ($F^2 > 2\sigma(F^2)$), $wR(F^2)$, S	0.033 0.060, 1.03	0.031 0.067, 1.05
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å^3	−1.06/1.06	−1.51/0.87

ный структурный тип – самый распространенный среди дискретных тетраядерных галогеновисмутатов(III) [21]; соответствующих комплексов Sb(III) описано значительно меньше [34–37].

Изначально кристаллы I и II были выделены из идентичных образцов, отличавшихся лишь временем выдерживания кристаллов в маточном растворе (10 и 7 сут соответственно). К нашему удивлению, при воспроизведении синтеза с соотношением реагентов, соответствующим составу I либо II (соль органического катиона : Sb_2O_3 = 1 : 1), и выделением твердой фазы в течение 1 сут, согласно данным РФА, образуется чистая фаза I; следы фазы II не обнаруживаются даже при продолжительном (>14 сут) выдерживании образца в маточном растворе при комнатной температуре. Это свидетельствует о том, что первичные результаты можно считать артефактом. Вместе с тем изменение соотношения реагентов (двукратное увеличение загрузки Sb_2O_3, т.е. синтез в условиях недостатка по соли органического катиона) ведет к образованию чистой фазы II (в обоих случаях в экспериментальной части приведены оптимизированные методики). Причины данного явления остаются неясными.

Упаковки в кристаллах I и II показаны на рис. 2 и 3 соответственно. В структуре I органические катионы образуют примитивную кубическую упаковку (**pcu**), в пустотах которой находятся биядерные анионы; топология полной упаковки – объемно-центрированная кубическая (**ОЦК**, тип CsCl, **bcu-x**, рис. 4). В структуре II мотив ОЦК сильно искажен, хотя его элементы можно проследить – тетраядерные анионы связаны друг с другом также по мотиву **pcu**, а катионы образуют дополнительный короткий контакт, т.е. каждая молекула имеет окружение 1 + 6 – без этого контакта также образуется мотив **pcu**. Теоретически фазовый переход между I и II в твердом теле не является невозможным.

Полученные данные подтверждают сделанные нами ранее наблюдения: полиморфизм, связанный с отличиями в строении анионной части, по-видимому, более характерен для галогенидных комплексов Sb(III), чем Bi(III). Хотя это явление и не очень распространено, можно ожидать его проявления в иных соединениях данного класса.

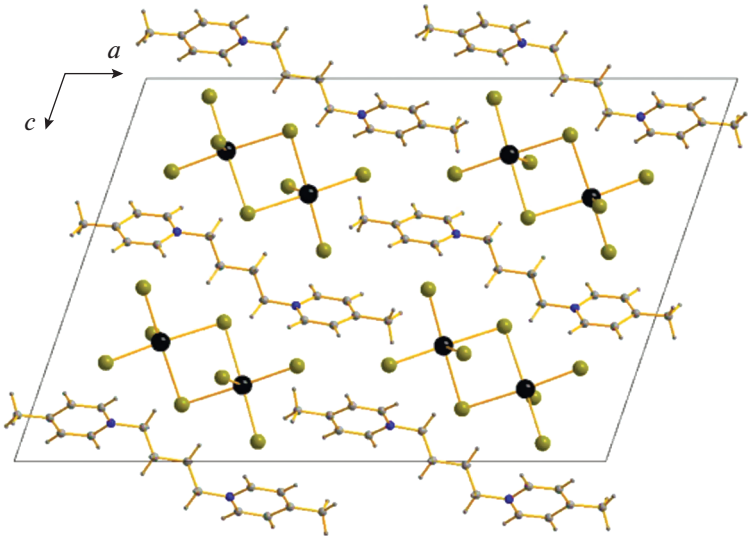


Рис. 2. Упаковка в кристалле I.

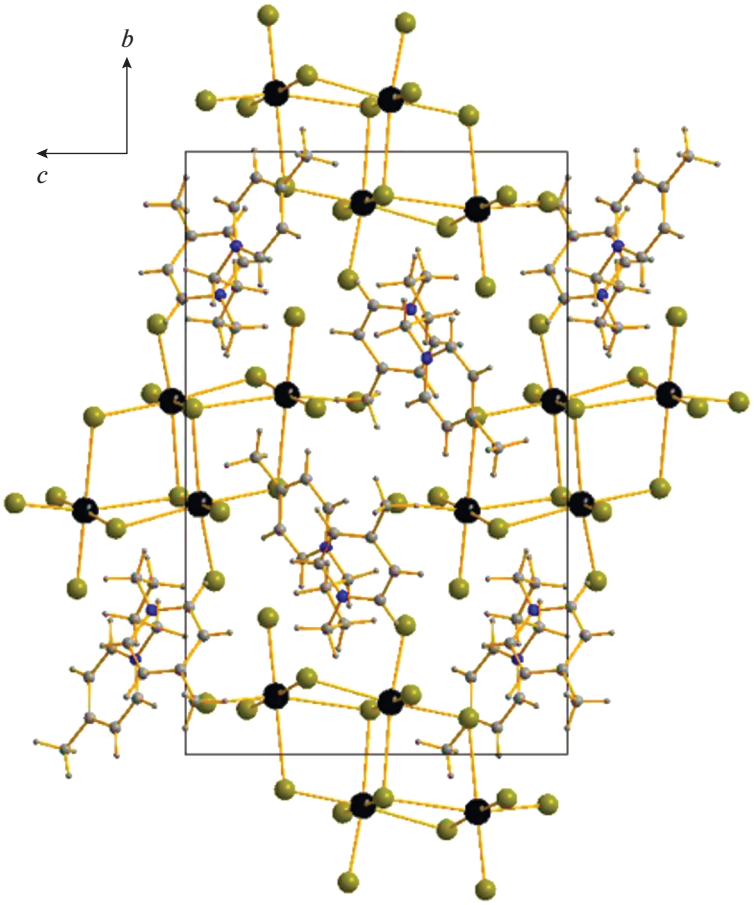


Рис. 3. Упаковка в кристалле II.

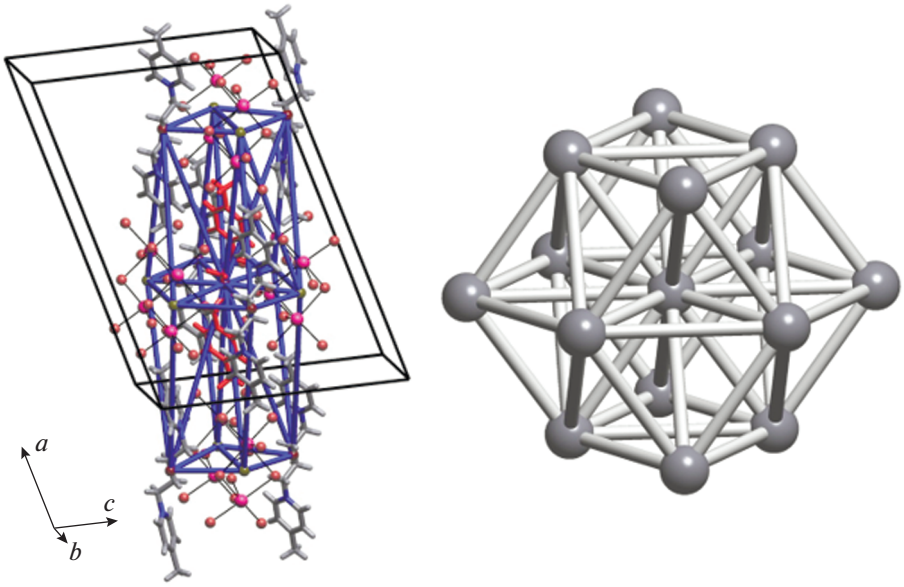


Рис. 4. ОЦК-упаковка молекул в структуре I: ближайшее окружение 4,4'-диметил-1,1'-бутандиилбиспиридиния катионами и анионами (синим цветом выделены их центры тяжести) (а), окружение атома в ОЦК-упаковке (б).

Кроме того, нельзя исключать, что подобный полиморфизм может быть связан с обратимыми фазовыми переходами [38] и существенно влиять на некоторые физические свойства (например, пьезо- и сегнетоэлектрические), что может представлять интерес с точки зрения материаловедения.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-73-10040).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фукин Г.К., Самсонов М.А., Баранов Е.В и др.* // Коорд. химия. 2017. Т. 43. С. 858 (*Fukin G.K., Samsonov M.A., Baranov E.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. P. 858). https://doi.org/10.1134/S1070328417120028
2. *Бухвалова С.Ю., Жигатшина Е.Р., Астафьев Т.В. и др.* // Коорд. химия. 2017. Т. 46. С. 817 (*Bukhvalova S.Y., Zhiganshina E.R., Astaf'eva T.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 817). https://doi.org/10.1134/S1070328420120027
3. *Охлопкова Л.С., Смолянинов И.В., Поддельский А.И.* // Коорд. химия. 2020. Т. 46. С 762 (*Okhlopkova L.S., Smolyaninov I.V., Poddel'skii A.I.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 762). https://doi.org/10.1134/S1070328420110068
4. *Охлопкова Л.С., Смолянинов И.В., Баранов Е.В. и др.* // Коорд. химия. 2020. Т. 46. С. 466 (*Okhlopkova L.S., Smolyaninov I.V., Baranov E.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 466). https://doi.org/10.1134/S1070328420060081
5. *Охлопкова Л.С., Поддельский А.И., Смолянинов И.В. и др.* // Коорд. химия. 2020. Т. 46. С. 386 (*Okhlopkova L.S., Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 386). https://doi.org/10.1134/S107032842005005X
6. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н.* // Журн. структур. химии. 2020. Т. 61. С. 1414 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N.* // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. P. 1414). https://doi.org/10.1134/S0022476620050091
7. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. С. 992 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 992). https://doi.org/10.1134/S0036023620070190
8. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. С. 502 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 502). https://doi.org/10.1134/S0036023620040178
9. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. С. 4551 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 4551). https://doi.org/10.1134/S0036023620010155
10. *Shen J.-J., Kang X.-L., Ren Q.-Z. et al.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 4470.
11. *Płowaś I., Szklarz P., Jakubas R. et al.* // Mater. Res. Bull. 2011. V. 46. P. 1177.
12. *Piecha A., Jakubas R., Kinzhybalo V. et al.* // J. Mol. Struct. 2008. V. 887. P. 194.
13. *Buikin P.A., Ilyukhin A.B., Simonenko N.P. et al.* // Polyhedron. 2018. V. 154. P. 430.

14. *Буйкин П.А., Руденко А.Ю., Баранчиков А.Е. и др.* // Коорд. химия. 2018. Т. 44. С. 169 (*Buikin P.A., Rudenko A.Y., Baranchikov A.E. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 373). https://doi.org/10.1134/S1070328418060015
15. *Gągor A., Węcławik M., Bondzior B. et al.* // CrystEngComm. 2015. V. 17. P. 3286.
16. *Chański M., Białońska A., Jakubas R. et al.* // Polyhedron. 2014. V. 71. P. 69.
17. *Fateev S.A., Petrov A. A., Khrustalev V.N. et al.* // Chem. Mater. 2018. V. 30. P. 5237.
18. *Belich N.A., Tychinina A.S., Kuznetsov V.V. et al.* // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. P. 487.
19. *Marchenko E.I., Fateev S.A., Petrov A.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 26036.
20. *Frolova L.A., Anokhin D.V., Piryazev A.A. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2017. V. 8. P. 67.
21. *Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P.* // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 312. P. 1.
22. *Mercier N., Louvain N., Bi W.* // CrystEngComm. 2009. V. 11. P. 720.
23. *Wu L.-M., Wu X.-T., Chen L.* // Coord. Chem. Rev. 2009 V. 253. P. 2787.
24. *Usoltsev A.N., Sukhikh T.S., Novikov A.S. et al.* // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 2797.
25. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
26. *Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.* // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 3576.
27. *Wojciechowska M., Szklarz P., Białońska A. et al.* // CrystEngComm. 2016. V. 18. P. 6184.
28. *Leblanc N., Allain M., Mercier N. et al.* // Cryst. Growth Des. 2011. V. 11. P. 5200.
29. *Pohl S., Saak W., Lotz R. et al.* // *Z.* Naturforsch. B. 1990. V. 45. P. 135.
30. *Mohammed A.T., Müller U.* // *Z. Anorg. Allg. Chem*. 1985. V. 523. P. 45.
31. *Leblanc N., Allain M., Mercier N. et al.* // Cryst. Growth Des. 2011. V. 11. P. 2064.
32. *Jaschinski B., Blachnik R., Reuter H.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1999. V. 625. P. 667.
33. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 5806.
34. *Wojtaś M., Bil A., Gagor A. et al.* // CrystEngComm. 2016. V. 18. P. 2413.
35. *Kozawa K., Uchida T.* // Acta Crystallogr. C. 1990. V. 46. P. 1006.
36. *Chatterjee S., Krause J. A., Connick W. B. et al.* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 2808.
37. *Antolini L., Benedetti A., Fabretti A.C. et al.* // Dalton Trans. 1988. P. 2501.
38. *Фукин Г.К., Баранов Е.В., Черкасов А.В. и др.* // Коорд. химия. 2019. Т. 45. С. 585 (*Fukin G.K., Baranov E.V., Cherkasov A.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 585). https://doi.org/10.1134/S1070328419080025

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2021, том 47, № 9, с. 568–573

УДК 546.87+547.53.024+548.312.5

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ВИСМУТА $[(2\text{-MeO})(5\text{-Cl})C_6H_3]_3Bi$, $[(2\text{-MeO})(5\text{-Cl})C_6H_3]_3Bi[OC(O)CF_2Br]_2$ И $[(2\text{-MeO})(5\text{-Br})C_6H_3]_3Bi[OC(O)C_6HF_4\text{-}2,3,4,5]_2$

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

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

**e-mail: efremov_an94@mail.ru*

Поступила в редакцию 22.01.2021 г.
После доработки 02.02.2021 г.
Принята к публикации 08.02.2021 г.

В кристалле $[(2\text{-MeO})(5\text{-Cl})C_6H_3]_3Bi$ (I), полученном из треххлористого висмута и 2-метокси-5-хлорфениллития в эфире, атомы висмута имеют тригональное окружение лигандов. С учетом координации атомов кислорода MeO-групп на атом металла (внутримолекулярные расстояния Bi···OMe 3.014(6), 3.088(6) и 3.168(6) Å) координационное число центрального атома составляет 6 (3 + 3). Действие гидропероксида третичного бутила на смесь I и бромдифторуксусной кислоты или $[(2\text{-MeO})(5\text{-Br})C_6H_3]_3Bi$ и 2,3,4,5-тетрафторбензойной кислоты в эфире приводит к синтезу тригонально-бипирамидальных дикарбоксилатов триарилвисмута $[(2\text{-MeO})(5\text{-Cl})C_6H_3]_3Bi[OC(O)CF_2Br]_2$ (II), $[(2\text{-MeO})(5\text{-Br})C_6H_3]_3Bi[OC(O)C_6HF_4\text{-}2,3,4,5]_2$ (III), соответственно, с карбоксильными лигандами в апикальных позициях. В кристаллах II и III имеет место дополнительная координация атома металла с атомами кислорода O=C- и MeO-групп (3.05(16), 3.30(16) и 3.153(5)–3.117(5) Å для II и 3.004(7), 3.230(7) и 3.159(7)–3.199(7) Å для III). Структуры комплексов I–III изучены методом РСА (CIF files CCDC № 2044006 (I), 2044005 (II), 2048153 (III)).

Ключевые слова: бис(бромдифторацетат) *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)висмута, *бис*(2,3,4,5-тетрафторбензоат) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)висмута, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21070057

До недавнего времени наиболее изученными арильными соединениями висмута были фенильные и в меньшей степени *n*-толильные производные. Наличие вакантных *d*-орбиталей у атомов висмута позволяет образовывать дополнительные координационные связи с лигандами, содержащими пространственно доступные атомы с неподеленными электронными парами, что приводит к увеличению координационного числа (**КЧ**) металла и часто влияет на реакционную способность соединений. Так, известны арильные производные висмута, имеющие в фенильных заместителях такие потенциальные координирующие центры, как атомы азота [1–10], кислорода [10–13], фосфора [14, 15], бора [16] и серы [10, 17, 18]. Известно, что дикарбоксилаты триарилвисмута способны оказывать антилейшманиозное действие [19–22], обладают высокой фотохимической ативностью [23], поэтому синтез и исследование свойств дикарбоксилатов триарилвисмута с потенциальными координирующими центрами в арильных лигандах является актуальной задачей.

В настоящей работе впервые получен комплекс $[(2\text{-MeO})(5\text{-Cl})C_6H_3]_3Bi$ (**I**), изучена его реакция с бромдифторуксусной кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида, приводящая к образованию $[(2\text{-MeO})(5\text{-Cl})C_6H_3]_3Bi[OC(O)CF_2Br]_2$ (**II**). Аналогично получен комплекс $[(2\text{-MeO})(5\text{-Br})C_6H_3]_3Bi[OC(O)C_6HF_4\text{-}2,3,4,5]_2$ (**III**), который после перекристаллизации из бензола охарактеризован в виде сольвата с бензолом (**III · 1/2PhH**). Установлены особенности строения полученных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали *пара*-хлоранизол, бромдифторуксусную и 2,3,4,5-тетрафторбензойную кислоты (Alfa Aesar). *Трис*(2-метокси-5-бромфенил)висмут получали по методике для комплекса I. Перед проведением синтеза растворители бензол и октан квалификации “х. ч.” просушивали над хлоридом кальция, диэтиловый эфир – над натрием.

Синтез *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)висмута (I). К смеси 5.05 г (16.0 ммоль) трихлорида висмута и 100 мл эфира прибавляли раствор 5-хлор-2-метоксифениллития в 150 мл эфира, полученного металлированием 7.00 г *пара*-хлоранизола фениллитием, перемешивали и выдерживали 18 ч при 20°C. К реакционной смеси прибавляли 2 мл воды, эфирный раствор фильтровали и концентрировали. Выход бесцветных кристаллов I 7.08 г (70%). $T_{пл}$ = 189°C.

ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 2955, 2934, 2901, 1564, 1455, 1431, 1377, 1288, 1280, 1259, 1231, 1177, 1138, 1097, 1041, 883, 804, 797, 665, 638, 538, 434.

Найдено, %:	C 39.60;	H 2.91.
Для $C_{21}H_{18}O_3Cl_3Bi$		
вычислено, %:	C 39.75;	H 2.84.

Синтез *бис*(бромдифторацетата) *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)висмута (II). К смеси 0.10 г (0.16 ммоль) комплекса I и 0.055 г (0.32 ммоль) бромдифторуксусной кислоты в 20 мл эфира прибавляли 0.02 г 70%-ного водного раствора *трет*-бутилгидропероксида. После испарения растворителя (12 ч) образовались бесцветные кристаллы II, которые выделяли из реакционной смеси, промывали 1 мл диэтилового эфира и высушивали на воздухе. Выход II составил 77%. $T_{пл}$ = 105°C.

ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 3088, 3005, 2945, 2843, 1714, 1689, 1583, 1558, 1473, 1440, 1386, 1352, 1280, 1267, 1249, 1166, 1149, 1139, 1105, 1033, 1004, 933, 871, 815, 705, 669, 640, 601, 542, 530, 426.

Найдено, %:	C 30.29;	H 1.89.
Для $C_{25}H_{18}O_7F_4Cl_3Br_2Bi$		
вычислено, %:	C 30.58;	H 1.83.

Синтез *бис*(2,3,4,5-тетрафторбензоата) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)висмута (III) выполняли аналогично для комплекса II, но вместо комплекса I использовали $[(2\text{-MeO})(5\text{-Br})C_6H_3]_3Bi$, полученный по методике [13]. Выход III 88%. После перекристаллизации III из бензола получили бесцветные кристаллы III · 1/2PhH, пригодные для РСА. $T_{пл}$ = 134°C.

ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 3068, 3039, 3005, 2991, 2953, 2931, 2900, 2833, 1722, 1624, 1558, 1525, 1456, 1433, 1373, 1309, 1282, 1259, 1232, 1176, 1143, 1136, 1085, 1037, 1014, 914, 896, 883, 796, 765, 713, 694, 655, 613, 532, 516, 433.

Найдено, %:	C 38.12;	H 2.06.
Для $C_{38}H_{23}O_7F_8Br_3Bi$		
вычислено, %:	C 38.25;	H 1.93.

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

РСА проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (MoK_α-излучение, λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор) при 293 K. Сбор, редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки, учет поглощения, определение и уточнение структур проведены по известным программам [24–26]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения атомов водорода определены геометрически по модели “наездника”. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2044006 (I), № 2044005 (II), № 2048153 (III); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Трис(2-метокси-5-хлорфенил)висмут (I) синтезировали из 2-метокси-5-хлорфениллития и треххлористого висмута в эфире:

$$3[(2\text{-MeO})(5\text{-Cl})C_6H_3]Li + BiCl_3 \rightarrow \rightarrow [(2\text{-MeO})(5\text{-Cl})C_6H_3]_3Bi + 3LiCl. \quad (I)$$

Бис(бромдифторацетат) *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)висмута получили с выходом 77% из триарилвисмута и бромдифторуксусной кислоты в присутствии гидропероксида третичного бутила в растворе эфира:

$$I + 2HOC(O)R + t\text{-BuOOH} \rightarrow \rightarrow [(2\text{-MeO})(5\text{-Cl})C_6H_3]_3Bi[OC(O)R]_2 + + t\text{-BuOH} + H_2O, \quad (II)$$

$$R = CF_2Br.$$

По аналогичной схеме из *трис*(2-метокси-5-бромфенил)висмута [13] синтезировали *бис*(2,3,4,5-тетрафторбензоат) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)висмута (III).

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

Параметр	I	II	III
M	633.68	981.54	1192.27
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная
T, K	293.15	293.15	293.15
Пр. гр.	$P\overline{1}$	$P\overline{1}$	$P\overline{1}$
a, Å	8.715(9)	10.067(6)	12.353(6)
b, Å	9.055(9)	11.968(7)	13.785(9)
c, Å	14.820(12)	15.463(14)	13.807(7)
α, град	95.20(4)	103.11(2)	103.44(3)
β, град	103.39(4)	102.07(2)	97.18(2)
γ, град	92.05(6)	109.886(17)	114.41(3)
V, Å^3	1131.1(18)	1621(2)	2016(2)
Z	2	2	2
ρ(выч/), г/см^3	1.861	2.011	1.964
μ, мм$^{-1}$	8.166	8.214	7.428
F(000)	604.0	928.0	1134.0
Размер кристалла, мм	0.35 × 0.31 × 0.13	0.27 × 0.15 × 0.13	0.32 × 0.14 × 0.11
2θ, град	5.68–55.82	6.06–54.56	6.116–56.026
Интервалы индексов отражений	$-11 \le h \le 11$, $-11 \le k \le 11$, $-19 \le l \le 19$	$-12 \le h \le 12$, $-15 \le k \le 15$, $-19 \le l \le 19$	$-16 \le h \le 16$, $-17 \le k \le 18$, $-18 \le l \le 18$
Всего отражений	38014	37025	61975
Независимых отражений (R_{int})	5390 (0.0479)	7188 (0.0410)	9593 (0.0689)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	4946	6383	7800
Число уточняемых параметров	256	382	557
GOOF	1.043	1.047	1.035
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0278$, $wR_2 = 0.0699$	$R_1 = 0.0311$, $wR_2 = 0.0773$	$R_1 = 0.0453$, $wR_2 = 0.1120$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0316$, $wR_2 = 0.0715$	$R_1 = 0.0380$, $wR_2 = 0.0804$	$R_1 = 0.0637$, $wR_2 = 0.1215$
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å^3	1.48/–1.85	0.98/–1.92	1.82/–1.47

$$[(2\text{-MeO})(5\text{-Br})C_6H_3]_3Bi + 2HOC(O)C_6HF_4\text{-}2,3,4,5 + t\text{-BuOOH} \rightarrow$$
$$\rightarrow [(2\text{-MeO})(5\text{-Br})C_6H_3]_3Bi[OC(O)C_6HF_4\text{-}2,3,4,5]_2 + t\text{-BuOH} + H_2O. \quad \text{(III)}$$

В ИК-спектрах соединений I–III наблюдаются интенсивные полосы при 1230–1281 (O–C), 1458–1474 (Ar), 2934–2945 (H–C_{Alk}), 2843–3088 см$^{-1}$ (H–C). Присутствие интенсивных полос поглощения при 1690 (II) и 1558 см$^{-1}$ (III) указывает на присутствие в комплексах II и III карбонильных групп.

По данным РСА, молекула соединения I имеет конфигурацию тригональной пирамиды (рис. 1).

Длины связей Bi–C (2.253(5), 2.259(4) и 2.262(4) Å) по своему значению приближаются к сумме ковалентных радиусов указанных атомов (2.36 Å [27]). Атомы кислорода MeO-групп координированы на атом висмута (внутримолекулярные расстояния Bi···OMe в I составляют 3.014(6), 3.088(6), 3.168(6) Å). Углы CBiC и внутримолекулярные расстояния Bi···O равны 91.40(16)°, 92.60(15)°, 93.19(15)° и 3.014(6), 3.088(6), 3.168(6) Å соответственно, что сравнимо с аналогичными углами и расстояниями в *трис*(2-метокси-5-бром-

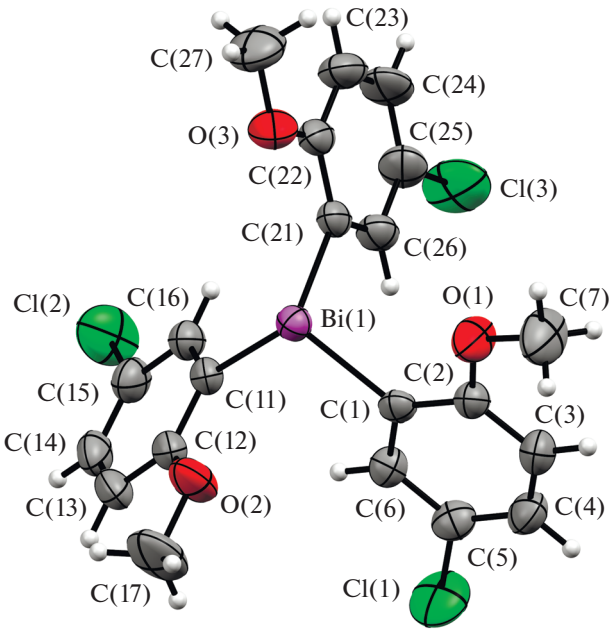


Рис. 1. Общий вид молекулы I.

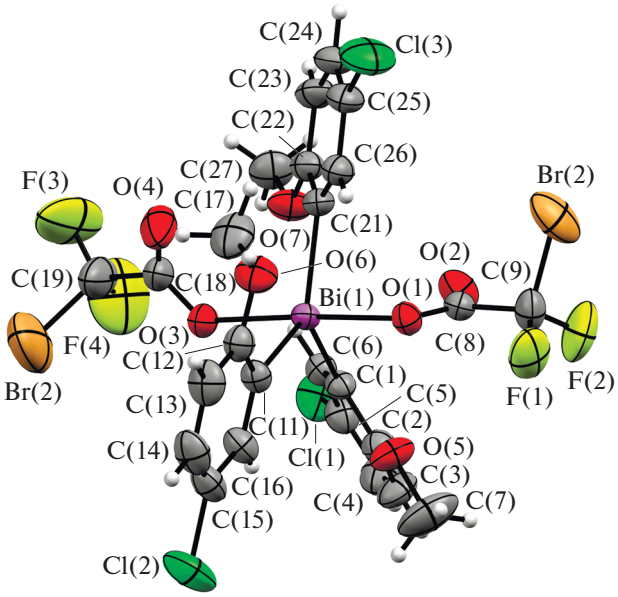


Рис. 2. Общий вид молекулы II.

фенил)висмуте (90.6(4)°–93.9(5)° и 3.007(15)–3.136(19) Å) [13]). Наличие внутримолекулярных контактов в I обусловливает уменьшение валентных углов CBiC по сравнению с трифенилвисмутом (92.25°–94.37° [28]), в котором такие контакты отсутствуют.

В II и III атом висмута имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях (рис. 2, 3). Атомы фтора соединения III, расположенные в *орто*-положении бензольного кольца карбоксилатного лиганда, разупорядочены по двум положениям. Уточненные соотношения вкладов положений в разупорядоченный фрагмент составляют 0.56/0.44. Сольватная молекула бензола в III разупорядочена по 4 положениям с заселенностью атомов углерода 0.25.

Суммы валентных углов в экваториальной плоскости составляют 360° для II и 359.8° для III, углы OBiC несколько отклоняются от теоретического значения (81.4(2)°–98.08(16)°). Аксиальные углы OBiO (175.53(12)° и 175.41(17)°) отличаются от идеального значения 180°. Длины связей Bi–C имеют близкие значения: 2.195(5)–2.204(4) Å в II и 2.199(6)–2.201(7) Å в III, а расстояния Bi–O (2.264(4), 2.315(3) Å в II и 2.252(5), 2.295(5) Å в III) соизмеримы с ковалентными длинами связей Bi–O (2.32 Å [27]). В дикарбоксилатах триарилвисмута II и III реализуется возможность внутримолекулярного взаимодействия атома Bi с потенциальными координирующими центрами лигандов, в качестве которых выступают атомы кислорода метоксигрупп. Так, расстояния Bi···OMe в II и III составляют 3.153(5)–3.117(5) и 3.122(7)–3.199(7) Å, что сравнимо с аналогичными величинами в I. В дикарбоксилатах триарилвисмута наблюдаются также внутримолекулярные взаимодействия атомов металла с карбонильными атомами кислорода, в которых расстояния Bi···O=C равны 3.05(16), 3.30(16) Å (II) и 3.004(7), 3.230(7) Å (III), что значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Bi и O 3.9 Å [27]. Отметим, что в *бис*(бромдифторацетате), *бис*(трихлорацетате) и *бис*(трифторацетате) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)висмута аналогичные контакты составляют 3.109–3.566, 3.146, 3.163 и 3.067, 3.146 Å [13, 28], поэтому можно говорить об увеличении КЧ центрального атома до 10 (5 + 5).

Известно, что карбоксилатные лиганды в молекулах структурно охарактеризованных дикарбоксилатов триарилвисмута, как правило, расположены таким образом, что внутримолекулярные контакты Bi···O(=C) формируются внутри одного экваториального угла, значение которого может возрастать до 152.9° при понижении значений двух других экваториальных углов [29, 30]. Однако в соединениях II и III карбонильные атомы кислорода находятся напротив разных экваториальных углов (111.55(18)°, 124.34(18)°, 124.11(18)° и 114.3(2)°, 121.9(2)°, 123.6(3)°).

Таким образом, наличие в соединении I при атоме висмута 2-метокси-5-хлорфенильных лигандов, имеющих в своем составе атомы кислорода с неподеленными электронными парами, обусловливает дополнительные невалентные внутримолекулярные взаимодействия с участием атома висмута, которые проявляются и в дикарбоксилатах II и III. Введение электроноакцепторных

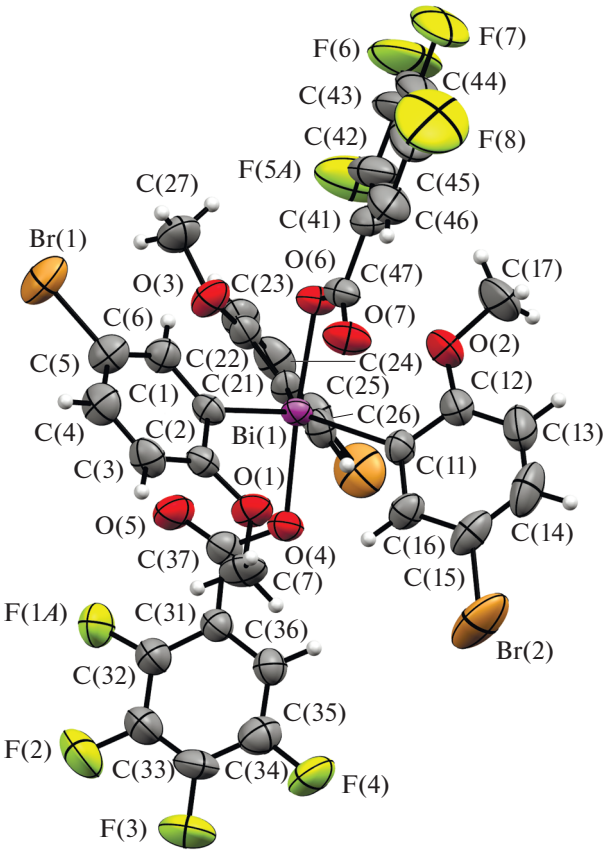


Рис. 3. Общий вид молекулы III (разупорядоченные атомы фтора и сольватная молекула бензола не приведены).

групп в карбоксилатные лиганды не оказывает заметного влияния на длины связей Bi–C и величину аксиального угла в молекуле дикарбоксилата триарилвисмута. Основным отличием в строении молекул II и III по сравнению с другими дикарбоксилатами триарилвисмута является уменьшение внутримолекулярного взаимодействия Bi···O=C вследствие присутствия электроноакцепторных заместителей ($CBrF_2$ и C_6HF_4) в радикалах R карбоксилатных лигандов и увеличение КЧ центрального атома до десяти (5 + 5).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Усольцев А.Н., Адонин С.А., Новиков А.С. и др.* // Журн. коорд. химии. 2020. Т. 46. № 1. С. 26 (*Usoltsev A.N., Adonin S.A., Novikov A.S. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 1. P. 23). https://doi.org/10.1134/S107032842001008X
2. *Kindra D.R., Peterson J.K., Ziller J.W. et al.* // Organometallics. 2015. V. 34. P. 395. https://doi.org/10.1021/om5010786
3. *Casely I.J., Ziller J.W., Mincher B.J. et al.* // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 1513. https://doi.org/10.1021/ic102119y
4. *Urbanova I., Jambor R., Ruzicka A. et al.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 505. https://doi.org/10.1039/c3dt51733k
5. *Solyntjes S., Neumann B., Stammler H.-G. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. P. 3999. https://doi.org/10.1002/ejic.201600539
6. *Soran A., Breunig H.J., Lippolis V. et al.* // J. Organomet. Chem. 2010. V. 695. P. 850. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2010.01.004
7. *Schulz A., Villinger A.* // Organometallics. 2011. V. 30. P. 284. https://doi.org/10.1021/om1009796
8. *Breunig H.J., Nema M.G., Silvestru C. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2010. Bd. 636. S. 2378. https://doi.org/10.1002/zaac.201000233
9. *Alcantara E., Sharma P., Perez D. et al.* // Synth. React. Inorg. Met.-Org., Nano-Met. Chem. 2012. V. 42. P. 1139. https://doi.org/10.1080/15533174.2012.680162
10. *Benjamin S.L., Karagiannidis L., Levason W. et al.* // Organometallics. 2011. V. 30. P. 895. https://doi.org/10.1021/om1010148
11. *Lichtenberg C., Pan F., Spaniol T.P. et al.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2012. V. 51. P. 13011. https://doi.org/10.1002/anie.201206782
12. *Obata T., Matsumura M., Kawahata M. et al.* // J. Organomet. Chem. 2016. V. 807. P. 17. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.02.008
13. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ермакова В.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 8. С. 1049 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Ermakova V.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 8. P. 1043). https://doi.org/10.1134/S0036023617080174
14. *Chalmers B.A., Meigh C.B.E., Nejman P.S. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 7117. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01079
15. *Tschersich C., Hoof S., Frank N. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 1837. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02740
16. *Wade C.R., Saber M.R., Gabbai F.P.* // Heteroat. Chem. 2011. V. 22. P. 500. https://doi.org/10.1002/hc.20713
17. *Новикова Е.В., Иванов А.В., Егорова И.В. и др.* // Журн. коорд. химии. 2019. Т. 45. № 10. С. 599 (*Novikova E.V., Ivanov A.V., Egorova I.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 10. P. 695). https://doi.org/10.1134/S1070328419100038
18. *Chen J., Murafuji T., Tsunashima R.* // Organometallics. 2011. V. 30. P. 4532. https://doi.org/10.1021/om200228x
19. *Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L. et al.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 971. https://doi.org/10.1039/c7dt04171c
20. *Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L. et al.* // J. Inorg. Biochem. 2018. V. 189. P. 151. https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2018.08.015

21. *Ong Y.C., Blair V.L., Kedzierski L. et al.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 12904. https://doi.org/10.1039/c4dt00957f

22. *Ong Y.C., Blair V.L., Kedzierski L. et al.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 18215. https://doi.org/10.1039/c5dt03335g

23. *Zhang X.-Y., Wu R.-X., Bi C.-F. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 483. P. 129. https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.07.027

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

25. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.

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

27. *Бацанов С.С.* // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 12. С. 3015 (*Batsanov S.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1991. V. 36. P. 1694).

28. *Ермакова В.А., Шарутина О.К.* // Вестник ЮУрГУ. Сер. Химия. 2018. Т. 10. № 2. С. 41. https://doi.org/10.14529/chem180205

29. *Hassan A., Wang S.* // Dalton Trans. 1997. № 12. P. 2009. https://doi.org/10.1039/A700477J

30. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 2. С. 159 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 2. P. 190). https://doi.org/10.1134/S0036023619020189

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2021, том 47, № 9, с. 574–580

УДК 547.31+547.39+546.562

К 90-летию академика Н.Т. Кузнецова

ВЛИЯНИЕ ТРИФТОРМЕТИЛЬНЫХ ГРУПП НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ УПАКОВКУ БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ N_2O_3-ПЕНТАДЕНТАТНОГО ГИДРОКСИ-*бис*(CF_3-ЕНАМИНОКЕТОНА)

© 2021 г. Ю. О. Эдилова[1, 2], Ю. С. Кудякова[1], П. А. Слепухин[1, 2], Я. В. Бургарт[1], В. И. Салоутин[1], Д. Н. Бажин[1, *]

[1]*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

[2]*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*

**e-mail: dnbazhin@gmail.com*

Поступила в редакцию 19.03.2021 г.
После доработки 21.04.2021 г.
Принята к публикации 24.04.2021 г.

Взаимодействие 1,1,1-трифтор-4-метокси-3-пентен-2-она (L^1) с 1,3-диаминопропан-2-олом приводит к получению N,N'-(2-гидроксипропан-1,3-диил)-*бис*(трифторацетилацетимина) (H_3L^2) с выходом 82%. Синтезированный N_2O_3-лиганд в реакции с ацетатом меди(II) в отсутствие дополнительных оснований дает биядерный комплекс состава $[Cu_2L^2(OAc)]$ (I), структура которого установлена методом (CIF file CCDC № 2071133).

Ключевые слова: енаминокетоны, основания Шиффа, биядерные комплексы меди(II), рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21090024

На протяжении нескольких десятилетий биядерные комплексы меди(II) остаются одними из привлекательных объектов исследований. Комплексы Cu(II) с мостиковыми μ-фенокси, μ-алкокси или μ-гидрокси группами, формирующими биядерный металлоостов, являются модельными системами для изучения спин-спиновых обменных взаимодействий между двумя неспаренными электронами [1–5]. С другой стороны, проявляемое цитотоксичное действие комплексов Cu(II) по отношению к раковым клеткам человека является основой для направленного дизайна лигандов, способных к селективному связыванию и дальнейшему расщеплению вредоносных ДНК, что снижает развитие опухолей [6]. Не менее важными являются исследования Cu_2-комплексов в различных каталитических реакциях, что является с экономической и экологической точек зрения обоснованной альтернативой используемым катализаторам на основе металлов платиновой группы [7–9].

В качестве лигандов для построения биядерного остова с атомами меди(II) зачастую используют основания Шиффа [1, 10–16]. Енаминокетоны, содержащие дополнительные донорные атомы расширяют ряд полидентатных соединений, которые в зависимости от условий получения приводят к моно- и полиядерным комплексам меди(II) [17–23].

Введение фторсодержащих заместителей в структуру лигандов играет важную роль в самоорганизации молекул, в том числе при кристаллизации металлокомплексов [24–26]. Наравне с хорошо известными межмолекулярными взаимодействиями (водородные связи, π–π-стэкинг, C–H...π) все больше внимания уделяется слабым контактам (таким как C–F...H, F...F или C–F...π), определяющим структуру и свойства кристаллов [26].

В настоящей работе на основе нового фторсодержащего функционализированного енаминокетона (**H_3L^2**) осуществлен синтез биядерного комплекса меди(II) $[Cu_2L^2(OAc)]$ (**I**) в мягких условиях и исследованы особенности его кристаллической структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом лиганда H_3L^2 и комплекса I, выполняли на воздухе с использованием коммерчески доступных реактивов: $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ (“ч. д. а.”, Вектон), 1,3-диамино-

пропан-2-ол (99%, Alfa Aesar), диэтиловый эфир ("ч.д.а", Вектон), ацетонитрил ("ч. д. а.", Вектон), метанол ("х. ч.", Вектон). Трифторметилсодержащий алкоксиенон (**L^1**) синтезирован по известной методике [27] из 2-метоксипропена, трифторуксусного ангидрида в присутствии пиридина в дихлорметане.

Спектры ЯМР ^{1}H, ^{19}F, ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker DRX-500 (500 МГц) с Me_4Si и C_6F_6 в качестве внутренних стандартов. ИК-спектры соединений регистрировали на ИК-Фурье спектрометре PerkinElmer Spectrum One в интервале 400–4000 см$^{-1}$ с использованием приставки диффузного отражения для твердых веществ. Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе PerkinElmer PE 2400 Series II.

Синтез N,N'-(2-гидроксипропан-1,3-диил)-*бис*(трифторацетилацетимина) (H_3L^2). К охлажденному до 0°C раствору 1,3-диаминопропан-2-ола (0.41 г, 4.5 ммоль) в 25 мл диэтилового эфира добавляли по каплям алкоксиенон L^1 (1.53 г, 9 ммоль). Реакционную массу перемешивали до выпадения белого осадка, который отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход 1.35 г (82%). Белый порошок, $T_{пл}$ = 142–144°C.

Найдено, %:	C 42.96;	H 4.32;	N 7.54.
Для $C_{13}H_{16}N_2O_3F_6$			
вычислено, %:	C 43.10;	H 4.45;	N 7.73.

ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 3304, 3135 (O–H), 2949, 2929 ν(C–H), 1616 (C=O), 1577 (C=C), 1441 $\nu_{as}(CH_3)$, 1250, 1188, 1137 ν(C–F). Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц; CD_3CN; δ, м.д. (*J*, Гц)): 2.11 (с., 6H, 2 CH_3), 3.39 (м., 2H, CH_2), 3.52 (м., 2H, CH_2), 3.96 (т.т., 1H, J_{HH} = 7.7, 3.7, C<u>H</u>OH), 5.38 (с., 2H, 2 CH=), 11.20 (с., 2H, NH). Спектр ЯМР ^{19}F (470 МГц; CD_3CN; δ, м.д.): 87.29 (с., CF_3). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц; CD_3CN; δ, м.д., (*J*, Гц)): 19.95 (с., CH_3), 47.96 (с., CH_2NH), 69.40 (с., CHOH), 89.94 (с., <u>C</u>CH_3), 119.0 (кв., $^2J_{CF}$ = 288, CF_3), 172.38 (с., <u>C</u>HCO), 175.12 (кв., $^3J_{CF}$ = 32, C=O).

Синтез комплекса [$Cu_2L(OAc)$] (I). К соединению H_3L^2 (128 мг, 0.35 ммоль) в 10 мл метанола добавляли $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ (139 мг, 0.7 ммоль) и перемешивали при комнатной температуре 1 ч, после чего приливали 50 мл воды. Образовавшийся осадок отфильтровывали и сушили. Далее полученный комплекс растворяли в ацетонитриле, пропускали через слой Celite® 545. Медленное упаривание растворителя приводило к образованию голубых кристаллов комплекса I. $T_{пл}$ = 303–304°C.

Найдено, %:	C 32.83;	H 2.73;	N 5.10.
Для $C_{15}H_{16}N_2O_5F_6Cu_2$			
вычислено, %:	C 33.03;	H 2.96;	N 5.14.

Выход 183 мг (93%). ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 2952, 2841 ν(C–H), 1625 ν(C=O), 1568 (C=C), 1479, 1466 $\nu_{as}(CH_3)$, 1248–1149 ν(C–F).

РСА. Кристаллографические данные для монокристалла комплекса I получены на автоматическом чырехкружном дифрактометре с CCD-детектором Xcalibur 3 по стандартной процедуре (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, ω-сканирование с шагом 1° при 295(2) K). Введена эмпирическая поправка на поглощение. Структура определена прямым статистическим методом и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели "наездника". Все расчеты проведены в программной оболочке Olex [28] с использованием программного пакета SHELX [29].

Координаты атомов и другие параметры структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2071133; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействием алкоксиенона L^1 с диаминопропанолом в соотношении 2 : 1 в эфире при охлаждении впервые получен *бис*-CF_3-енаминокетон H_3L^2, содержащий помимо двух способных к хелатированию N,O-енаминокетонных фрагментов дополнительную гидроксигруппу, формирующую два тридентатных NO_2-фрагмента (схема 1). Строение лиганда H_3L^2 подтверждено с помощью данных ЯМР и ИК-спектроскопии, а также элементного анализа. В спектре ЯМР ^{1}H соединения H_3L^2 в растворе CD_3CN наблюдаются синглеты при 2.11, 5.36 и 11.20 м.д., относящиеся к енаминокетонному фрагменту, а именно метильному заместителю, метиновому протону и группе N–H соответственно. Мультиплеты диаминопропанольной части регистрируются при δ_H = 3.39, 3.52 и 3.96 м.д. В спектре ЯМР ^{19}F наблюдается синглет трифторметильной группы при δ_F = 87.3 м.д., находящийся в диапазоне, характерном для трифторацетилсодержащих соединений [18–22]. Один набор сигналов углерода лиганда H_3L^2 также регистрируется в спектре ЯМР ^{13}C. Таким образом, в рас-

творе CD_3CN оба енаминокетонных фрагмента соединения H_3L^2 существуют в наиболее выгодной *Z,Z*-форме, по-видимому, благодаря внутримолекулярным водородным связям.

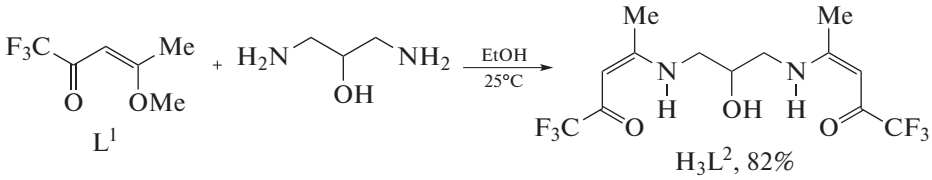


Схема 1.

Ранее для нефторированного аналога H_3L^2 N,N'-(2-гидроксипропан-1,3-диил)-*бис*(ацетилацетимина) (**H_3L^3**) была получена "кубановая" структура $[(Cu(HL^3))_4]$ в реакции с перхлоратом меди(II) в присутствии триэтиламина [30]. В аналогичных условиях попытки выделить продукты взаимодействия H_3L^2 с солями двухвалентной меди были безуспешными. Однако в отсутствие азотистого основания реакция гидрокси-*бис*(CF_3-енаминокетона) H_3L^2 с ацетатом меди(II) приводила к образованию комплекса I с хорошим выходом (схема 2). Таким образом, ацетат-анионы выступают в качестве мягкого основания для депротонирования лиганда H_3L^2. Медленное упаривание ацетонитрильного раствора соединения I дает кристаллы, пригодные для проведения РСА (рис. 1).

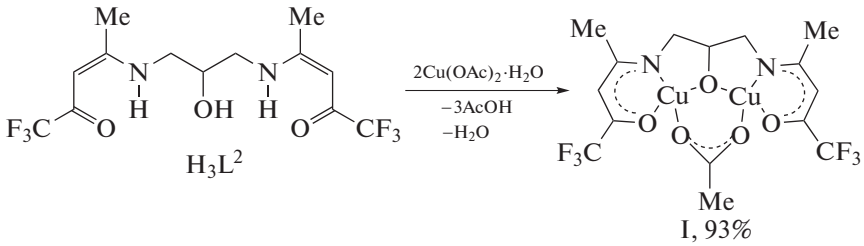


Схема 2.

По данным РСА, нейтральный биядерный комплекс меди(II) I кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/c$ моноклинной системы (рис. 1, табл. 1). Плоско-квадратное координационное окружение двух атомов меди(II) образуется за счет участия енаминокетонных фрагментов, μ-гидроксигруппы лиганда H_3L^2, а также за счет μ-мостикового ацетат аниона. При этом вокруг каждого атома меди формируются три различных металлоцикла: шестичленный и пятичленный с двумя разными гетероатомами (**A** и **B**, рис. 1); шестичленный с тремя атомами кислорода, включающий два атома металла (**C**, рис. 1). Плоскости двух хелатных енаминокетонных фрагментов характеризуются незначительным отклонением со значением двугранного угла 6.6(4)°. Расстояние между атомами меди в комплексе I составляет 3.481(1) Å, что сопоставимо с одним из значений (3.438(1) Å) для Cu...Cu в кластере $[(Cu(HL^3))_4]$ на основе нефторированного аналога H_3L^3 [30].

Введение трифторметильной группы в енаминокетонный фрагмент приводит к образованию внутримолекулярного короткого контакта между атомом фтора и метиновым атомом водорода, равного 2.49(7) Å. Молекулы комплекса I образуют псевдодимерные структуры с межплоскостным расстоянием в ~3.4 Å (плоскости, проходящие через атомы N(1)O(1)N(2)O(1) молекул). В псевдодимерах симметрично реализуются два межмолекулярных контакта F...H между CF_3- и CH_3-группами, равных 2.517(5) Å (рис. 2). Атомы кислорода O(3) и O(3)' мостиковых алкоксидных групп выходят из плоскости молекул на 0.267 Å, что приводит к сближениям Cu(2)–O(3)' и Cu(2)'–O(3), равным 3.108(6) Å с наименьшим межмолекулярным расстоянием между атомами меди Cu(2)–Cu(2)' в 3.778(1) Å (рис. 2).

Псевдодимеры формируют стопки за счет контактов F...H между атомами фтора и атомами H(7), H(13) алкоксидных и метильных групп комплекса I (рис. 3).

В данной работе показано, что функционализированный фторсодержащий енаминокетон легко вступает в реакцию комплексообразования с ацетатом меди(II). В отличие от нефторированных аналогов для осуществления данного взаимодействия не требуется использование основных агентов, в том числе триэтиламина. При этом пентадентат-

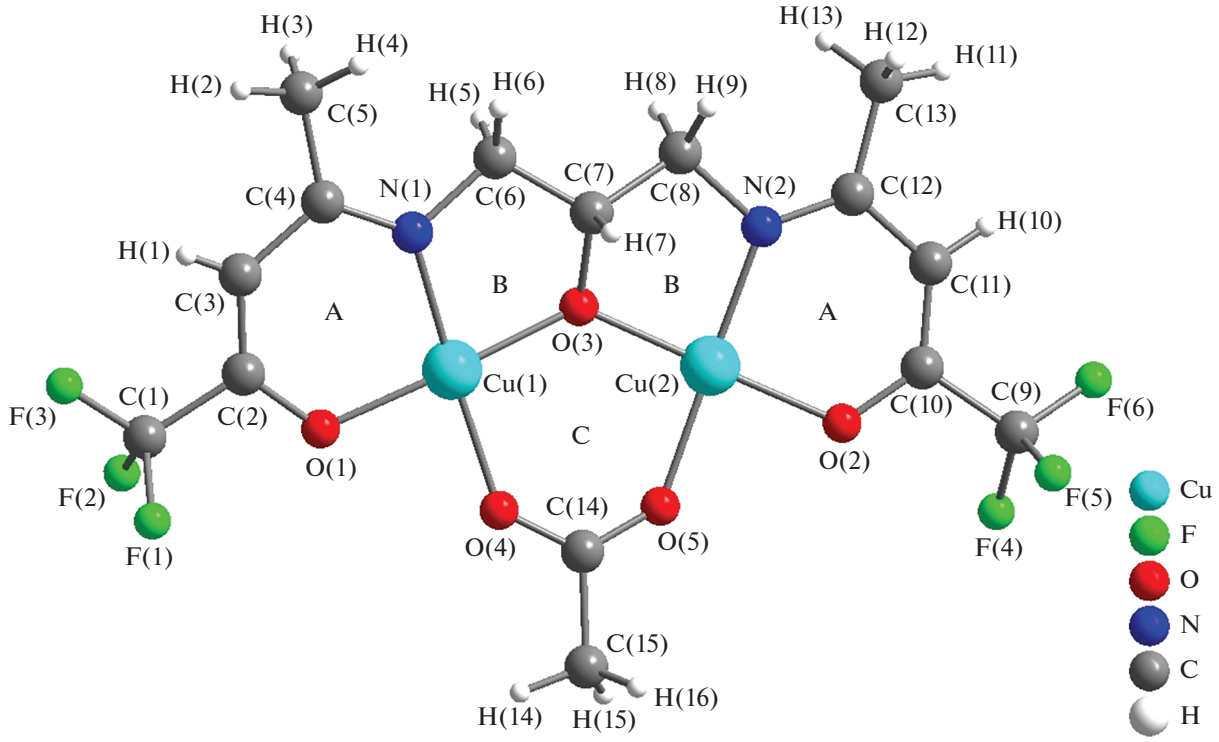


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса I.

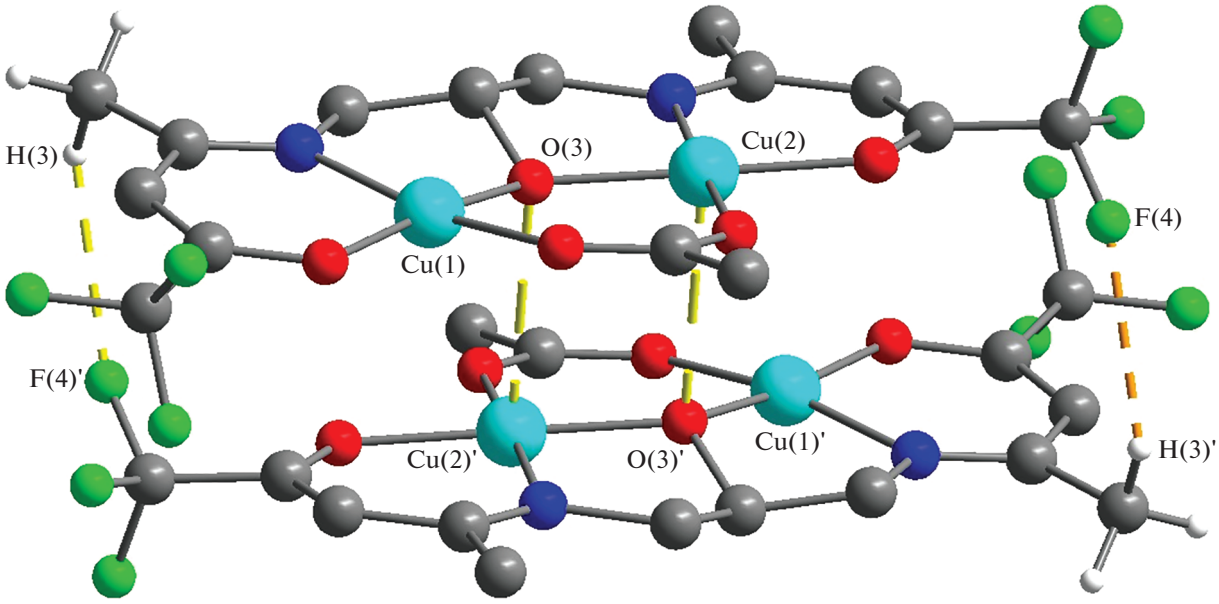


Рис. 2. Псевдодимер комплекса I. Атомы водорода частично не показаны. Межмолекулярный контакт F(4)...H(3)' и F(4)'...H(3) составляет 2.517(5) Å, расстояние Cu(2)...O(3)' и Cu(2)'...O(3) равны 3.108(6) Å, Cu(1)...Cu(1)' составляет 6.391(1) Å.

ный лиганд участвует в образовании биядерного комплекса меди(II), в качестве мостикового солиганда сохраняется один ацетат-анион. Установлено, что трифторметильные группы образуют короткие внутри- и межмолекулярные контакты F...H, формируя кристаллическую структуру комплекса, особенностью которой является образование *псевдо*-димеров.

Таблица 1. Основные кристаллографические характеристики и параметры рентгеноструктурного эксперимента для комплекса I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{15}H_{16}N_2O_5F_6Cu_2$
M	545.38
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$
a, Å	10.834(1)
b, Å	11.519(1)
c, Å	15.284(3)
α, град	90.00
β, град	101.99(2)
γ, град	90.00
V, Å^3	1865.8(5)
Z	4
ρ(выч.), г см$^{-3}$	1.942
μ, мм$^{-1}$	2.3708
Размер кристалла, мм	0.39 × 0.19 × 0.08
θ_{min}–θ_{max}, град	3.76–26.21
F(000)	1088
R_{int}	0.0905
Интервалы индексов отражений	$-13 \le h \le 10$, $-14 \le k \le 14$, $-18 \le l \le 19$
Измерено отражений	12134
Независимых отражений	3803
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	2238
GOOF	1.000
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0600$, $wR_2 = 0.1387$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.1136$, $wR_2 = 0.1802$
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å^3	0.61/–0.68

Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы комплекса I

Связь	*d*, Å	Угол	ω, град
Cu(1)–O(1)	1.898(5)	O(1)Cu(1)N(1)	94.70(20)
Cu(1)–N(1)	1.939(6)	N(1)Cu(1)O(3)	85.06(19)
Cu(1)–O(4)	1.929(5)	O(1)Cu(1)O(4)	85.67(20)
Cu(1)–O(3)	1.918(4)	O(3)Cu(1)O(4)	95.83(19)
Cu(2)–O(2)	1.910(5)	O(2)Cu(2)N(2)	93.98(22)
Cu(2)–N(2)	1.931(5)	N(2)Cu(2)O(3)	85.22(20)
Cu(2)–O(5)	1.932(5)	O(2)Cu(2)O(5)	86.08(20)
Cu(2)–O(3)	1.912(5)	O(3)Cu(2)O(5)	94.68(18)
		Cu(1)O(3)Cu(2)	130.67(22)

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгеноструктурный анализ и физико-химические исследования комплексов проводили с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Спектроскопия и анализ органических соединений” на базе Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН. Авторы искренне признательны рецензенту данной статьи за ценные замечания и исправления.

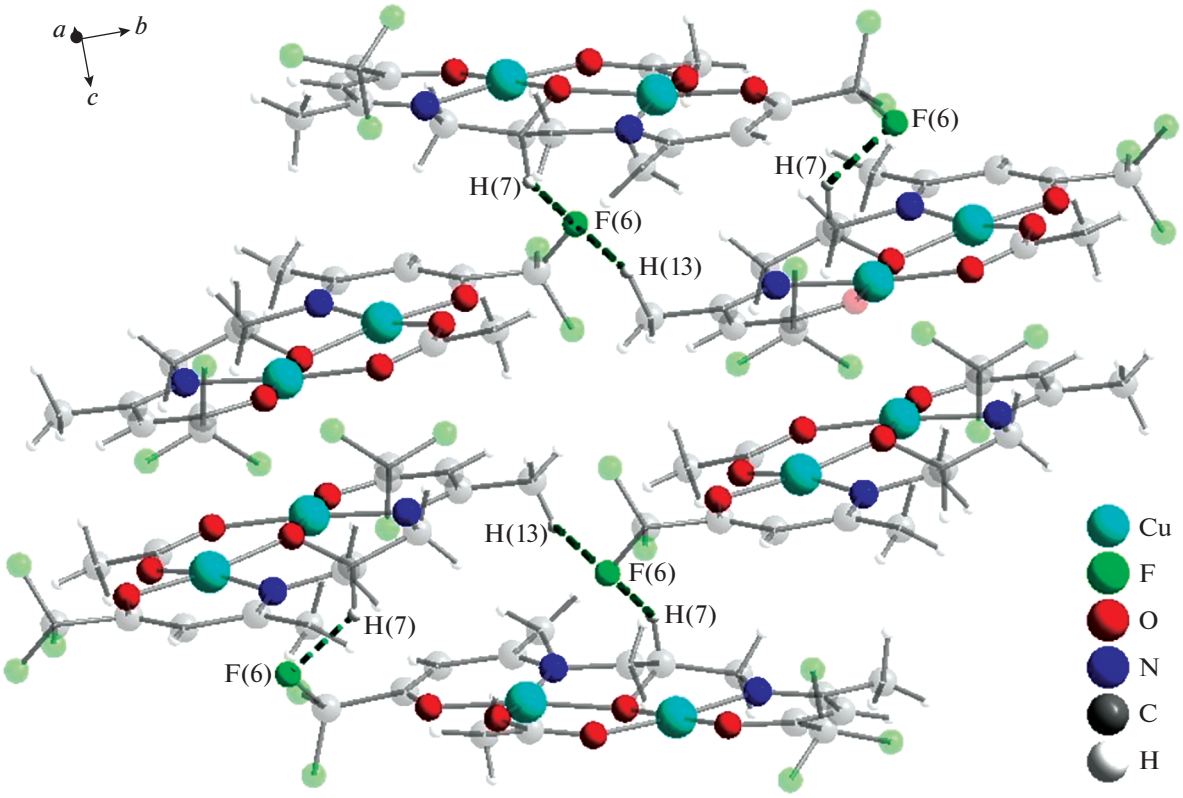


Рис. 3. Межмолекулярные взаимодействия F...H в комплексе I. Расстояния F(6)...H(13) и F(6)...H(7) равны, соответственно, 2.968(6) и 2.726(5) Å.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках базовой темы РАН (№ гос. регистрации АААА-А19-119012290117-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Novoa N., Justaud F., Hamon P. et al.* // Polyhedron. 2015. V. 86. P. 81.
2. *Ямбулатов Д.С., Николаевский С.А., Луценко И.А. и др.* // Коорд. химия. 2020. Т. 46. С. 698 (*Yambulatov D.S., Nikolaevskii S.A., Lutsenko I.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 772). https://doi.org/10.1134/S1070328420110093
3. *Popov L.D., Shcherbakov I.N., Vlasenko V.G. et al.*// J. Struct. Chem. 2017. V. 58. P. 1685.
4. *Bazhin D.N., Kudyakova Y.S., Slepukhin P.A. et al.* // Mendeleev Commun. 2018. V. 26. P. 54. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.03.032
5. *Ovcharenko V.I., Fokin S.V., Romanenko G.V. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. P. 2457.
6. *Glaser T., Mollard G.F., Anselmetti D.* // Inorg. Chim. Acta. 2016. V. 452. P. 62.
7. *Presti E.L., Monzani E., Santagostini L. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 481. P. 47.
8. *Sanyal R., Kundu P., Rychagova E. et al.* // New J. Chem. 2016. V. 40. P. 6623.
9. *Haack P., Limberg C.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 4282.
10. *Thompson L.K., Mandal S.K., Tandon S.S. et al.* // Inorg. Chem. 1996. V. 35. P. 3117.
11. *Miyagawa Y., Tsatsuryan A., Haraguchi T. et al.* // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 16665. https://doi.org/10.1039/D0NJ02481C
12. *Repich H.H., Orysyk S.I., Orysyk V.V. et al.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1146. P. 222. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.05.140
13. *Cheng F.-Y., Tsai C.-Y., Huang B.-H. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 4667. https://doi.org/10.1039/C9DT00471H
14. *Gennarini F., Kochem A., Isaac J. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 481. P. 113. https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.09.067
15. *Daneshmand P., Pinon L., Schaper F.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 10147. https://doi.org/10.1039/C8DT02140F
16. *Vrdoljak V., Pavlović G., Maltar-Strmečki N.* // New J. Chem. 2016. V. 40. P. 9263. https://doi.org/10.1039/C6NJ01036A
17. *Chopin N., Chastanet G., Le Guennic B. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. P. 5058.
18. *Кудякова Ю.С., Горяева М.В., Бургарт Я.В. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2009. Т. 58. С. 1207 (*Kudyakova Y.S., Goryaeva M.V., Burgart Y.V. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2009. V. 58. P. 1241). https://doi.org/10.1007/s11172-009-0161-9
19. *Кудякова Ю.С., Горяева М.В., Бургарт Я.В. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2010. Т. 59. С. 1544 (*Kudyakova Y.S., Goryaeva M.V., Burgart Y.V. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2010. V. 59. P. 1582). https://doi.org/10.1007/s11172-010-0281-2
20. *Кудякова Ю.С., Горяева М.В., Бургарт Я.В. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2010. Т. 59. С. 1707 (*Kudyakova Y.S., Goryaeva M.V., Burgart Y.V. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2010. V. 59. P. 1753). https://doi.org/10.1007/s11172-010-0308-8
21. *Kudyakova Y.S., Burgart Y.V., Goryaeva M.V., Saloutin V.I.* // Mendeleev Commun. 2012. V. 22. P. 284. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2012.09.020
22. *Кудякова Ю.С., Горяева М.В., Бургарт Я.В., Салоутин В.И.* // Журн. орган. химии. 2011. Т. 47. С. 339 (*Kudyakova Y.S., Goryaeva M.V., Burgart Y.V., Saloutin V.I.* // Russ. J. Org. Chem. 2011. V. 47. P. 331). https://doi.org/10.1134/S107042801103002X
23. *Kudyakova Y.S., Bazhin D.N, Goryaeva M.V. et al.* // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. P. 120. https://doi.org/10.1070/RC2014v083n02ABEH004388
24. *Suresh A., Ghosh S., Chopra D.* // J. Mol. Struct. 2021. V. 1224. P. 129045.
25. *Vasylyeva V., Shishkin O.V., Maleev A.V., Merz K.* // Cryst. Growth Des. 2012. V. 12. P. 1032.
26. *Berger R., Resnati G., Metrangolo P. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 3496.
27. *Bonacorso H.G., Nogara P.A., Silva F.A. et al.* // J. Fluor. Chem. 2016. V. 190. P. 31.
28. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
29. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
30. *Mukherjee A., Nethaji M., Chakravarty A.R.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. P. 87.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2021, том 47, № 9, с. 581–588

УДК 546.732:546.742:546.712+547-386

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ СО СПИРОКАТИОНАМИ: $(Spiro)_2MCl_4$, (Spiro = 2,8-ДИОКСО-5-АЗОНИЯСПИРО[4.5]ДЕКАН ИЛИ 2-ОКСО-5-АЗОНИЯСПИРО[4.4]НОНАН, M = Mn, Ni, Co)

© 2021 г.
М. А. Захаров[1, *], Э. А. Вятчанина[1], А. С. Иванов[1], М. А. Быков[1], Е. В. Карпова[1], К. А. Пасешниченко[1], Л. А. Асланов[1]

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

**e-mail: max@struct.chem.msu.ru*

Поступила в редакцию 12.01.2021 г.
После доработки 25.03.2021 г.
Принята к публикации 29.03.2021 г.

Синтезированы металлсодержащие ионные жидкости со спирокатионами 2,8-диоксо-5-азонияспиро[4.5]декан (MorphOx) и 2-оксо-5-азонияспиро[4.4]нонан (PyrOx) и тетрахлоридометаллат-анионами MCl_4^{2-} (M = Mn, Ni, Co). Методом РСА определено их кристаллическое строение (CIF files CCDC № 2033482 ($MorphOx_2CoCl_4$), 2033483 ($PyrOx_2CoCl_4$), 2033484 ($PyrOx_2MnCl_4$) и 2033485 ($PyrOx_2NiCl_4$)). Соединения $PyrOx_2MCl_4$ являются изоструктурными. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены температуры фазовых переходов полученных соединений.

Ключевые слова: металлсодержащие ионные жидкости, кристаллическая структура, термические свойства

DOI: 10.31857/S0132344X21090103

Мировое потребление энергии с каждым годом растет. Отчасти эта потребность может быть удовлетворена за счет возобновляемых источников энергии. Прерывистый характер работы солнечных батарей и ветряных генераторов требует разработки накопителей энергии с большой емкостью, высокой плотностью энергии и низкой стоимостью. Такими накопителями являются проточные аккумуляторы, которые исследуются последнее время довольно интенсивно [1–3].

Одним из перспективных решений являются проточные аккумуляторы на основе ионных жидкостей (**ИЖ**). Ионные жидкости – это соединения, полностью состоящие из ионов, с температурой плавления ниже некоторой температуры, которую часто определяют равной 100°C, однако есть работы, где максимальная температура плавления ИЖ приравнивается 150 или 250°C [4–6]. В определении ИЖ указание максимальной температуры задает ненужное ограничение [7]. Одно из преимуществ ИЖ по сравнению с молекулярными растворителями в том, что растворимость в них полярных и ионных соединений [7] гораздо выше, что приводит к повышению плотности тока [3]. ИЖ имеют широкие электрохимические окна, благодаря нулевой упругости паров, отвечают требованиям пожаробезопасности. Последние тридцать лет ИЖ изучаются крайне интенсивно. Их используют в качестве растворителей [8, 9], катализаторов [8, 10], молекулярных магнитов [11–13], электролитов для аккумуляторов [14, 15] и многого другого. Для выявления закономерности изменения свойств от строения и состава необходимо знать кристаллическую структуру, но в случае жидкостей это сопровождается сильными осложнениями [16]. Неоспоримые преимущества для определения атомной структуры веществ дает метод рентгеноструктурного анализа (**РСА**), однако для ИЖ он часто бесполезен, так как они образуют аморфные (стекловидные) состояния.

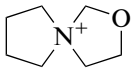
Одним из направлений разработки ИЖ с высокой электрохимической устойчивостью, невысокой вязкостью и низкой молекулярной массой являются ИЖ со спирокатионами [17–21]. Введение атома кислорода в цепочку циклоалкана спирокатиона уменьшает температуру плавления и вязкость ИЖ [22, 23].

Металлсодержащие ионные жидкости всегда привлекали внимание ученых, о применении их в различных областях можно прочитать в работах

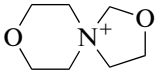
[24–26]. Ранее мы опубликовали результаты исследования металлсодержащих ИЖ [27, 28].

В настоящей работе мы представляем синтез, кристаллическое строение и термические свойства новых ионных жидкостей со спирокатионами, содержащими один (2-оксо-5-азонияспиро[4.4]нонан (**PyrOx**)) или два атома кислорода (2,8-диоксо-5-азонияспиро[4.5]декан (**MorphOx**)), и галогенметаллатными анионами MCl_4^{2-} (M = Mn, Ni, Co), а именно тетрахлорокобальтат(II) 2,8-диоксо-5-азонияспиро[4.5]декана ($MorphOx_2CoCl_4$) (**I**), тетрахлорокобальтата(II) 2-оксо-5-азония-спиро[4.4]нонана ($PyrOx_2CoCl_4$) (**II**), тетрахлороникелата 2-оксо-5-азонияспиро[4.4]нонана ($PyrOx_2NiCl_4$) (**III**), тетрахломанганата(II) 2-оксо-5-азонияспиро[4.4]нонана ($PyrOx_2MnCl_4$) (**IV**).

Структура спирокатионов 2-оксо-5-азонияспиро[4.4]нонан (PyrOx) и 2,8-диоксо-5-азонияспиро[4.5]декан (MorphOx) представлена на схеме.



PyrOx



MorphOx

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие реагенты: $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $MnCl_2 \cdot 6H_2O$ (все “ч. д. а.”); P_4O_{10} (“ч.”); $ClCH_2CH_2OH$, пирролидин, морфолин, параформ, диэтиловый эфир, CH_2Cl_2 (все “х. ч.”).

Синтез хлоридов PyrOxCl и MorphOxCl проводили согласно следующей схеме взаимодействия: (0.4 моль) амин + (0.4 моль) параформ + (0.4 моль) хлорэтанол = (150 мл Et_2O) = $Spiro^+Cl^-$ (амин = пирролидин/морфолин, $Spiro^+$ = = PyrOx/MorphOx).

К смеси параформа и хлорэтанола в диэтиловом эфире добавляли амин. Смесь перемешивали и кипятили с обратным холодильником в течение 3–4 ч. Далее смесь остужали до комнатной температуры при перемешивании. После охлаждения смесь разделялась на два слоя. Верхний слой декантировали, а нижний слой смешивали с водой, фильтровали, а примеси из фильтрата 3 раза экстрагировали хлористым метиленом. Водный раствор после этого упаривали досуха и сушили при 100°C в вакуумном шкафу. Выход 87.5% (PyrOxCl) и 89% (MorphOxCl). $T_{пл}$(PyrOxCl) = –24°C, $T_{пл}$(MorphOxCl) = 33°C.

ЯМР ^{1}H PyrOxCl (CD_3CN; 293 K; δ, м.д.): 2.18 (м., 4H), 3.56 (м., 4H), 3.70 (т., J = 7.7 Гц, 2H), 4.28 (т., J = 7.7 Гц, 2H), 4.74 (с., 2H); ЯМР ^{1}H MorphOxCl (CD_3CN; 293 K; δ, м.д.): 3.54 (м., 2H), 3.80 (м., 4H), 3.94 (т., J = 7.5 Гц, 4H), 4.26 (т., J = 7.5 Гц, 2H), 5.00 (с., 2H).

Найдено, %: C 50.13; H 7.78; Cl 20.72; N 7.76; O 13.61.
Для $C_7H_{14}NOCl$
вычислено, %: C 51.38; H 8.62; Cl 21.66; N 8.56; O 9.78.
Найдено, %: C 45.92; H 7.04; Cl 18.82; N 7.19; O 21.03.
Для $C_7H_{14}NO_2Cl$
вычислено, %: C 46.80; H 7.86; Cl 19.74; N 7.80; O 17.80.

Синтез металлсодержащих ионных жидкостей I–IV проводили согласно следующей общей схеме взаимодействия: $2Spiro^+Cl^- + MCl_2 \cdot 6H_2O = Spiro_2MCl_4 + 6H_2O$ (Spiro = PyrOx/MorphOx; M = Mn, Co, Ni).

В стеклянный бюкс с крышкой помещали 2 г $Spiro^+Cl^-$ (11.13 ммоль MorphOxCl или 12.22 ммоль PyrOxCl), затем добавляли эквимолярное количество кристаллогидрата $MCl_2 \cdot 6H_2O$ (M = Mn, Co, Ni). Смесь нагревали до 70–80°C при перемешивании в течение 2–3 ч на магнитной мешалке до полной гомогенизации. Полученное вязкое вещество помещали в эксикатор с P_4O_{10} до выпадения кристаллов, в случае соединения IV кристаллы получали после перекристаллизации из ацетонитрила. Соединения $MorphOx_2CoCl_4$ (I) и $PyrOx_2CoCl_4$ (II) представляют собой темно-синие призматические кристаллы, устойчивые на воздухе. Выход I 94%, II – 95%.

Найдено, %: C 33.80; H 5.40; Cl 29.32; N 5.97; O 14.00; Co 11.51.
Для $(C_7H_{14}NO_2)_2Cl_4Co$ (I)
вычислено, %: C 34.38; H 5.77; Cl 28.99; N 5.73; O 13.08; Co 12.05.
Найдено, %: C 36.11; H 5.72; Cl 29.88; N 5.71; O 10.05; Co 12.53.
Для $(C_7H_{14}NO)_2CoCl_4$ (II)
вычислено, %: C 36.78; H 6.17; Cl 31.02; N 6.13; O 7.00; Co 12.89.

Соединение $PyrOx_2NiCl_4$ (III) представляет собой изумрудно-зеленые призматические кристаллы устойчивые на воздухе. Выход III 95%.

Найдено, %: C 36.34; H 5.80; Cl 31.22; N 5.80; Ni 12.23; O 8.61;
Для $(C_7H_{14}NO)_2NiCl_4$ (III)
вычислено, %: C 36.80; H 6.18; Cl 31.04; N 6.13; Ni 12.85; O 7.00.

Соединение $PyrOx_2MnCl_4$ (IV) представляет собой лимонно-желтые призматические кристаллы, устойчивые на воздухе. Выход IV 98%.

Найдено, %: C 36.70; H 5.58; Cl 31.89; N 5.71; O 8.50; Mn 11.62.
Для $(C_7H_{14}NO)_2MnCl_4$ (IV)
вычислено, %: C 37.11; H 6.23; Cl 31.30; N 6.18; O 7.06; Mn 12.12.

Образцы всех полученных металлсодержащих ИЖ исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (**ДСК**) на приборе

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

Параметр	Значение			
	I	II	III	IV
Брутто-формула	$(C_7H_{14}NO_2)_2Cl_4Co$	$(C_7H_{14}NO)_2Cl_4Co$	$(C_7H_{14}NO)_2Cl_4Ni$	$(C_7H_{14}NO)_2Cl_4Mn$
M	489.13	457.13	456.89	453.13
Излучение (λ, Å)	MoK_α (0.71073)	CuK_α (1.54186)	CuK_α (1.54186)	CuK_α (1.54186)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a, Å	9.4341(4)	10.4116(3)	10.2935(3)	10.4721(3)
b, Å	16.8689(5)	14.0842(6)	14.0071(4)	14.2173(5)
c, Å	13.2475(7)	13.7810(5)	13.7230(4)	13.8639(4)
β, град	95.803(4)	90.022(3)	90.412(2)	89.984(2)
V, Å^3	2097.44(16)	2020.83(13)	1978.56(10)	2064.13(11)
Z	4	4	4	4
ρ(выч.), г/см^3	1.549	1.502	1.534	1.458
Температура, K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
μ, мм$^{-1}$	1.348	11.597	6.459	10.036
F(000)	1012	948	952	940
Область θ, град	2/28.8	4.2/88.8	4.3/73.0	4.2/73.0
Общее число рефлексов	31252	30252	15128	15802
Число независимых рефлексов (R_{int})	5350 (0.119)	4614 (0.152)	3846 (0.0367)	3926 (0.059)
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	2292	1585	3280	2510
Число уточняемых параметров	227	209	209	209
GOOF по F^2	0.843	0.773	1.031	0.875
R_1 по $I > 2\sigma(I)$	0.0582	0.0560	0.0262	0.0386
wR_2 (по всем данным)	0.1412	0.1512	0.0691	0.1001
Остаточная электронная плотность (min/max), e Å^{-3}	–0.675/0.597	–0.499/0.403	–0.387/0.251	–0.243/0.421

Netzsch DSC-204 F1. Измерительную систему калибровали согласно стандарту ISO 11357-1 по параметрам фазовых переходов стандартных веществ (C_6H_{12}, Hg, бензойная кислота, Ga, KNO_3, In, Sn, Bi, CsCl, чистота 99.99%). Систематическая ошибка температурной калибровки (определена по In) составляет 0.1°.

Образцы тестировали в стандартных алюминиевых ячейках (V = 56 мм^3, d = 6 мм), завальцованных крышкой с отверстием (отношение площади дна ячейки к площади отверстия составляло ~40) в потоке (40 мл/мин) азота ("ос. ч.") при скорости нагревания 5 K/мин. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью пакета анализа NETZSCH Proteus Analysis согласно стандарту ISO/CD 11358.

РСА проведен для образцов I–IV с использованием монокристального рентгеновского дифрактометра StadiVari Pilatus 100 K. Кристаллические структуры расшифрованы прямыми методами (программа SHELX-97 [29]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов. Все атомы, кроме атомов водорода, уточнены анизотропно (программа SHELXL в пакете программ SHELX-97 [29]). Атомы водорода заданы геометрически и не уточнялись. Для обработки данных использована программа WinGX [30]. Рисунки структур подготовлены с использованием программы Diamond 3.0 [31]. Кристаллографические данные и детали съемки даны в табл. 1.

Параметры кристаллических структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2033482 (I), 2033483 (II), 2033484 (IV) и 2033485 (III)) и их можно получить у авторов.

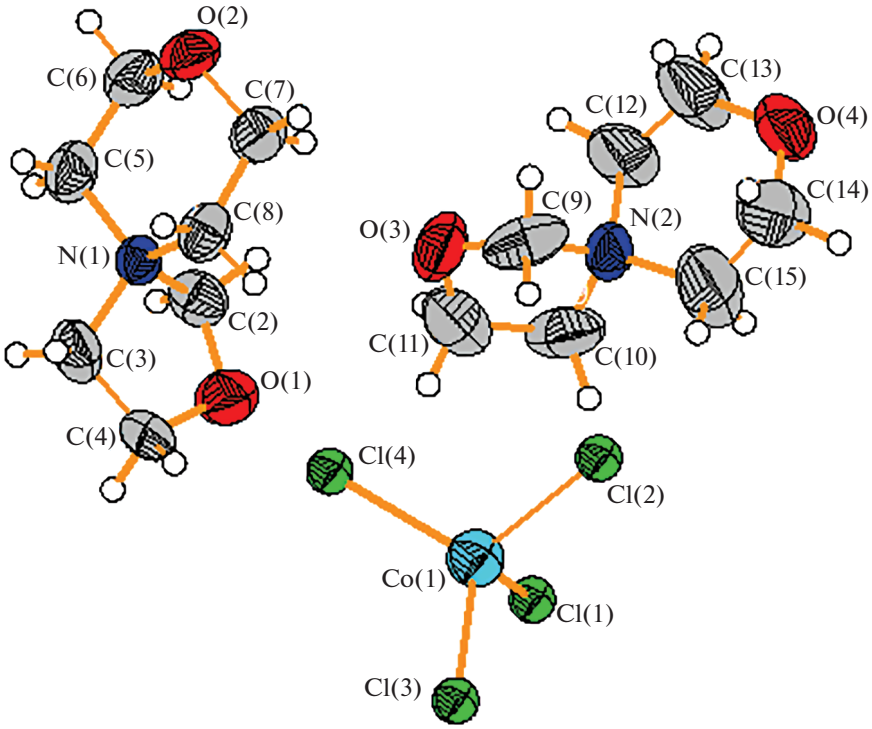


Рис. 1. Фрагмент структуры I. Тепловые эллипсоиды с вероятностью 50%. Нумерация атомов водорода не приведена для ясности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Независимая часть элементарной ячейки структуры I состоит из двух катионов MorhOx и одного аниона $CoCl_4^{2-}$ (рис. 1). Катион состоит из двух циклов: морфолинового и оксазолидинового, объединенных общим атомом азота. Оба катиона имеют одинаковую конформацию, причем в катионе морфолиновый цикл имеет конформацию кресла, а оксазолидиновый цикл – конформацию полукресла. Каждый анион $CoCl_4^{2-}$ окружен девятью катионами по вершинам искаженной трехшапочной тригональной призмы, четыре из них с атомом N(1) и пять – с атомом N(2). Катион с атомом азота N(1) окружен пятью анионами по вершинам искаженной тетрагональной пирамиды, а катион с атомом азота N(2) – четырьмя анионами по вершинам искаженного тетраэдра. При помощи слабых водородных связей (**BC**) C···O (расстояние от 3.036(7) до 3.538(9) Å) катионы образуют трехмерный каркас, причем катионы N(2) связаны только с катионами N(1), а катионы N(1) связаны также с другими катионами N(1). Внутри каркаса из катионов располагаются анионы $CoCl_4^{2-}$, контактирующие с катионами через слабые BC C···Cl 3.542(5)–3.821(5) Å (рис. 2).

Соединения II–IV изоструктурны. Рассмотрим строение на примере структуры II. Независимая часть элементарной ячейки структуры II состоит из двух катионов PyrOx и одного аниона $CoCl_4^{2-}$ (рис. 3). Катион состоит из двух циклов: пирролидинового и оксазолидинового, объединенных общим атомом азота. Конформации циклов в обоих независимых катионах приближены к конформации “конверт”, причем пирролидиновый цикл содержит атомы углерода в одной плоскости и атом азота, находящийся вне этой плоскости. На рис. 4а в катионе N(1) атомы углерода C(12)–C(13)–C(14)–C(15) лежат в одной плоскости, а атом N(1) отклоняется из этой плоскости: клапаном конверта является C(12)–N(1)–C(15), в катионе N(2) (рис. 4б) в одной плоскости лежат атомы C(5)–C(6)–C(7)–C(8), а клапаном конверта является C(5)–N(2)–C(8). Конформация оксазолидинового цикла содержит атомы N–C–C–O в одной плоскости, а атом углерода между атомами азота и кислорода относится к клапану конверта. В катионе N(1) атомы N(1)–C(10)–C(11)–O(2) лежат в плоскости, а атом C(9) находится в вершине клапана; в катионе N(2) в плоскости лежат атомы N(2)–C(3)–C(4)–O(1), а атом C(2) расположен в вершине клапана. Два катиона представляют собой конформационные диастереомеры, так как могут переходить друг в друга только при изменении конформации и не являются зеркальным отображением друг друга. Так, например, если в катионе N(1) оба клапана на двух циклах (C(9) в оксазолидиновом цикле и

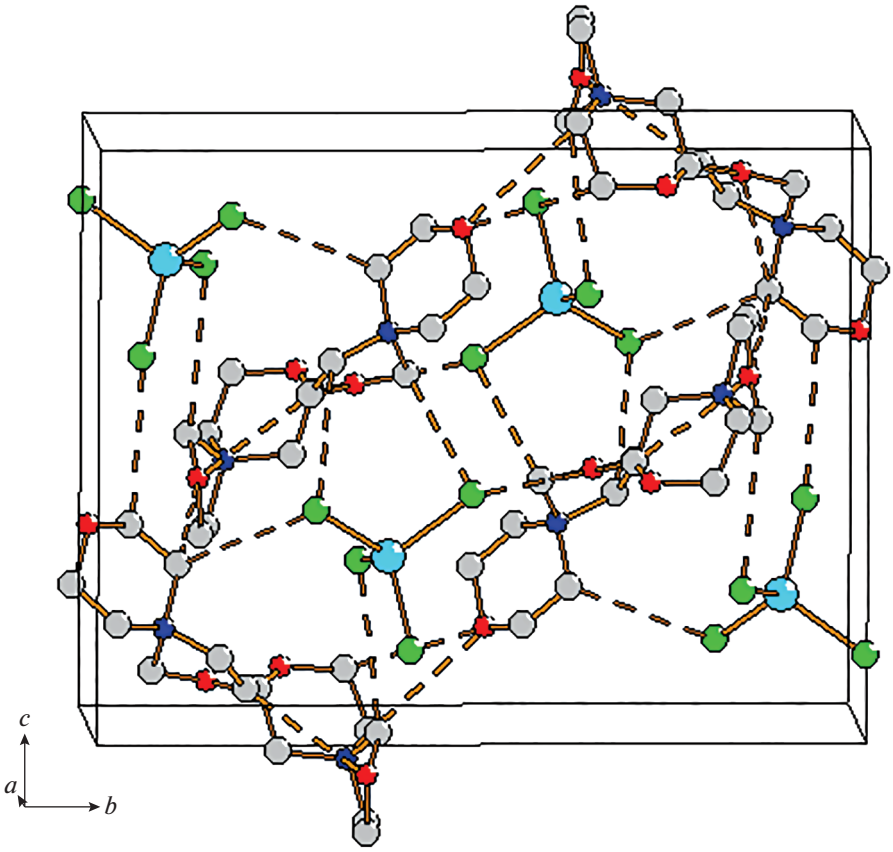


Рис. 2. Водородные связи в структуре I. Атомы водорода не показаны для ясности. Штриховыми линиями обозначены водородные связи.

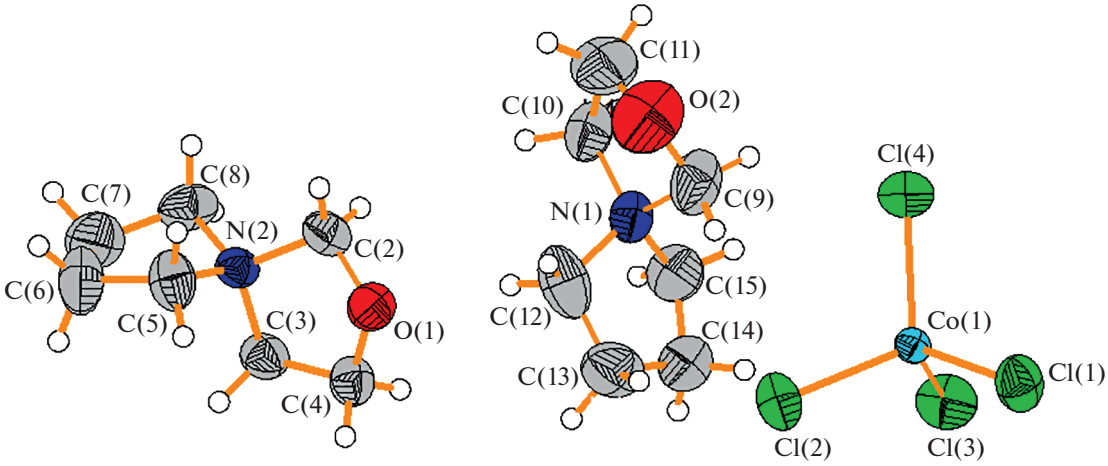


Рис. 3. Фрагмент структуры II. Подписи к атомам водорода не показаны для ясности. Вероятность тепловых эллипсоидов 50%.

N(1) – в пирролидиновом) выгнуть в противоположную сторону, то он совпадет с катионом N(2). Такие же конформации катионов встречаются в структуре $PyrOxBF_4$ [23].

Между катионами действуют слабые ВС C–H···O, которые объединяют катионы в слои, перпендикулярные оси *a*. Причем катион N(1) соединен с двумя катионами N(2) через ВС C(12)···O(1) 3.26(1) Å и C(8)···O(2) 3.382(9) Å, а катион N(2) связан с двумя катионами N(1) через ВС C(12)···O(1) 3.26(1) Å и C(8)···O(2) 3.382(9) Å и одним катионом N(2) (симметрически связан-

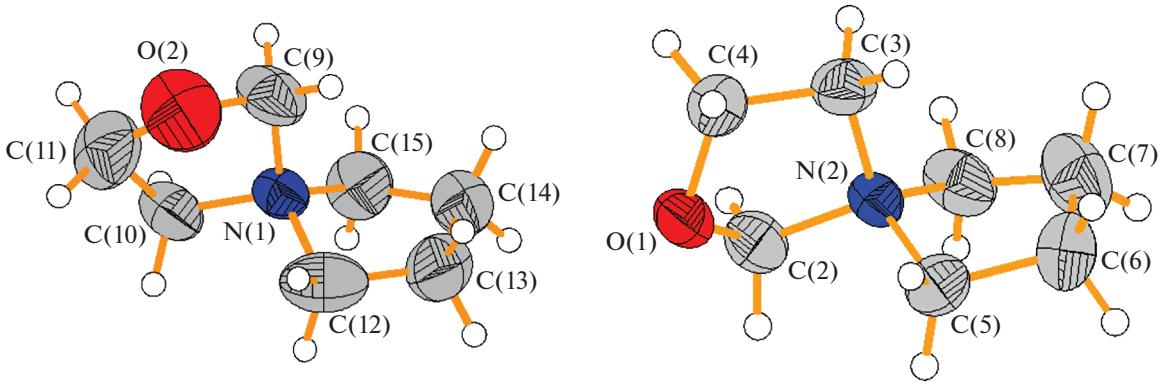


Рис. 4. Конформации двух независимых катионов N(1) (а) и N(2) (б) в структурах II–IV.

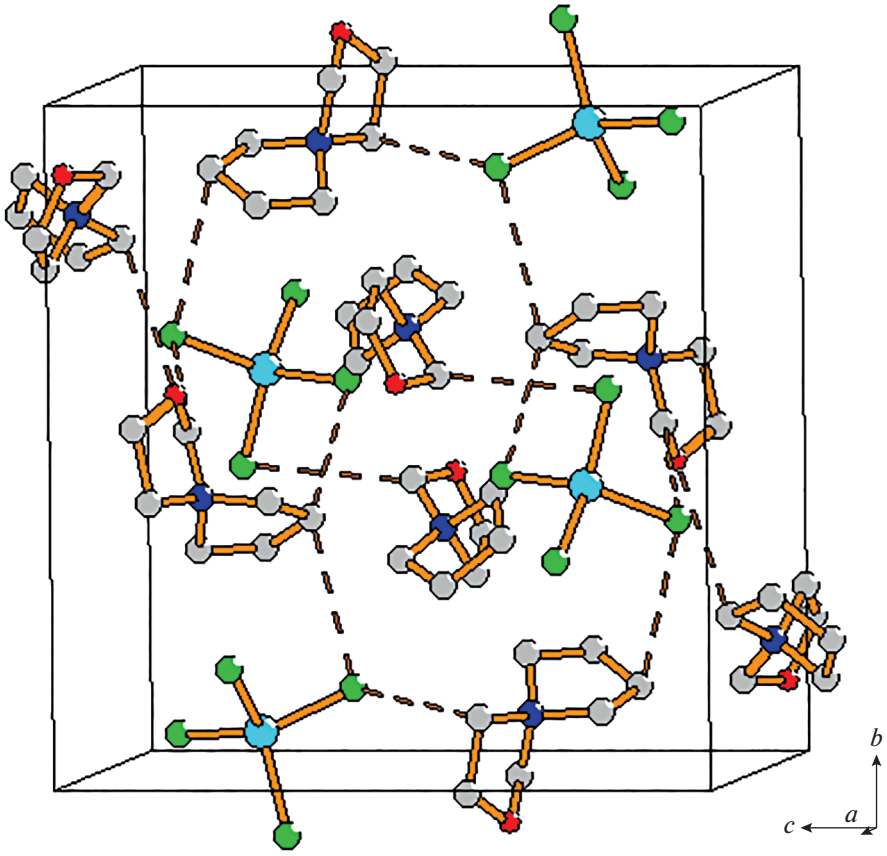


Рис. 5. Водородные связи в структуре II. Атомы водорода не показаны для ясности. Штриховыми линиями обозначены водородные связи.

ным с ним центром инверсии) через две ВС C(5)···O(1) 3.301(8) Å.

Каждый анион $CoCl_4^{2-}$ окружен восемью катионами по вершинам искаженной тетрагональной антипризмы, четыре из них с атомом N(1) и четыре – с атомом N(2). Оба катиона окружены четырьмя анионами по вершинам искаженного тетраэдра каждый. При помощи ВС C–H···Cl (расстояния C···Cl варьируются от 3.434(8) до 3.688(9) Å) анионы сшивают слои катионов в трехмерный каркас (рис. 5).

Результаты ДСК всех полученных металлсодержащих ионных жидкостей представлены в табл. 2. Образец IV имеет в ряду представленных соединений самую низкую температуру плавления, немного выше комнатной температуры. Об-

Таблица 2. Результаты ДСК металлсодержащих ИЖ

Образец	$T_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, кДж/моль	$T_{ф.п}$, °C*	$\Delta H_{ф.п}$, кДж/моль
I	118.2	27.964		
II	75.2	2.749	61.1	18.714
III			63.7	128.203
IV	26.8	12.851		

* $T_{ф.п}$ = температура фазового перехода.

разец I имеет температуру плавления немного выше 100°C, тем не менее, данное соединение можно относить к ионным жидкостям в силу ионного строения и сходства с остальными образцами ионных жидкостей, представленных в данной работе. Для образца II обнаружено два фазовых эндотермических перехода, один из которых может соответствовать плавлению (75.2°C), а другой – переходу твердое–твердое (61.1°C). Для образца III зафиксирован экзотермический переход, что связано, по-видимому, с каким-то химическим превращением. Для установления природы переходов в образцах II и III необходимы дополнительные исследования.

Температуры плавления ИЖ II–IV меньше, чем температура плавления ИЖ I. Отсюда можно сделать предположение, что наличие дополнительного атома кислорода в катионе ИЖ приводит к повышению температуры плавления. Это можно объяснить тем, что атом кислорода образует дополнительные водородные связи. Так, в структуре I четыре атома кислорода катионов образуют семь уникальных водородных связей, в то время как в структуре II два атома кислорода образуют лишь четыре водородные связи. Такие экспериментальные факты уже ранее встречались [23]. В пользу такого предположения говорит и то, что, по нашим данным, температура плавления образца $(MorphOx)_2MnCl_4$ составляет 39.3°C, что выше температуры плавления образца IV.

Таким образом, в настоящей работе синтезированы четыре новые металлсодержащие ионные жидкости со спирокатионами 2,8-диоксо-5-азонияспиро[4.5]декан (MorphOx) и 2-оксо-5-азонияспиро[4.4]нонан (PyrOx) и тетрахлоридометаллат-анионами MCl_4^{2-} (M = Mn, Ni, Co). Определена их кристаллическая структура методом РСА, все соединения с катионом PyrOx изоструктурны. Методом ДСК определены температуры фазовых переходов полученных соединений. Температура плавления ИЖ при переходе от катиона PyrOx к катиону MorphOx растет, что можно предположительно объяснить увеличением количества атомов кислорода в катионе.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования МГУ им. М.В. Ломоносова.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-08-00672а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Soloveichik G.L.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 11533.
2. *Winsberg J., Hagemann T., Janoschka T. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 2.
3. *Noack J., Roznyatovskaya N., Herr T., Fischer P.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. P. 9776.
4. *Асланов Л.А., Захаров М.А., Абрамычева Н.Л.* Ионные жидкости в ряду растворителей. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2015. 272 с.
5. *Злотин С.Г., Махова Н.Н.* // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 7. С. 603.
6. *Marcus Y.* Ionic Liquid Properties. From Molten Salts to RTILs. Springer, 2016. 244 p.
7. *MacFarlane D.R., Kar M., Pringle J.M.* Fundamentals of Ionic Liquids. From Chemistry to Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co., 2017. 248 p.
8. *Vekariya R.L.* // J. Mol. Liq. 2017. V. 227. P. 44.
9. *Greaves T.L., Drummond C.J.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 11379.
10. *Dai C., Zhang J., Huang C., Lei Z.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 6929.
11. *Yoshida Y., Tanaka H., Saito G. et al.* // Inorg. Chem. 2009. V. 48. P. 9989.
12. *Yoshida Y., Saito G.* // J. Mater. Chem. 2006. V. 16. P. 1254.
13. *Hayashi S., Hamaguchi H.-O.* // Chem. Lett. 2004. V. 33. P. 1590.
14. *Hapiot P., Lagrost C.* // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 2238.
15. *Watanabe M., Thomas M.L., Zhang S. et al.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 7190.
16. *Hayes R., Warr G.G., Atkin R.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 6357.
17. *Ue M., Ida K., Mori S.* // J. Electrochem. Soc. 1994. V. 141. P. 2989.
18. *Clough M.T., Geyer K., Hunt P.A. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 3339.

19. *Yu C., Iwama E., Ueda T. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. P. 12230.

20. *Nguyen H.V.T., Lee S., Kwak K., Lee K.-K.* // Electrochim. Acta. 2019. V. 321. P. 134649.

21. *Xu L., Gao J.-X., Chen X.-G. et al.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 16995.

22. *Devarajan T., Higashiya S., Dangler C. et al.* // Electrochem. Commun. 2009. V. 11. P. 680.

23. *Higashiya S., Filatov A. S., Wells C. C. et al.* // J. Mol. Struct. 2010. V. 984. P. 300.

24. *Estager J., Holbrey J. D., Swadzba-Kwasny M.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 847.

25. *Brown L.C., Hogg J.M., Swadzba-Kwasny M.* // Top. Curr. Chem. 2017. V. 375. P. 1.

26. *Meyer C., Werner S., Haumann M., Wasserscheid P.* // Ionic Liquids Completely UnCOILed: Critical Expert Overviews. Wiley & Sons, 2015. P. 107.

27. *Захаров М.А., Филатова Ю.В., Быков М.А. и др.* // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 4. С. 249 (*Zakharov M.A., Filatova Y.V., Bykov M.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 4. P. 268. https://doi.org/10.1134/S1070328420040077

28. *Zakharov M.A., Fetisov G.V., Veligzhanin A.A. et al.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 18576.

29. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.

30. *Farrugia L.J.* // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 837.

31. Diamond. Crystal and Molecular Structure Visualization. Bonn: Crystal Impact, 2014.