-

_

Том 47, номер 8, 2021

Номер посвящен памяти А.А. Пасынского			
Памяти Александра Анатольевича Пасынского	455		
Соли и комплексные соединения, содержащие декахлор- <i>клозо</i> -декаборатный анион В. В. Авдеева, Е. А. Малинина, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов	457		
Синтез, строение и термораспад гетерометаллических комплексов никеля с N-гетероциклическим карбеном С.С. Шаровалов, О.Г. Тихонова, И. В. Скабщикий, С.Г. Сахаров, Н. П. Симоненко,	484		
Координация гексагидро-1,3,5-триметил-1,3,5-триазина в карбоксилатных комплексах кадмия(II) и кобальта(II)	101		
М. А. Шмелев, Ю. К. Воронина, С. С. Чекурова, Н. В. Гоголева, Т. М. Иванова, О. И. Лямина, Е. В. Фатюшина, М. А. Кискин, А. А. Сидоров, И. Л. Еременко	489		
Синтез и структура (Bu ₄ N)[Mo ₅ OI ₁₃]: первый пятиядерный иодидный кластер молибдена <i>М. А. Михайлов, Т. С. Сухих, Д. Г. Шевень, М. Н. Соколов</i>	499		
Комплексы [Fe ₂ (µ-S ₂ ER ₂)(CO) ₆] (E = Si, Sn) – реагенты для получения гетерометаллических кластеров: синтез, строение и реакции с галогенсодержащими комплексами металлов			
М. А. Огиенко, Н. А. Пушкаревский, Д. А. Баширов, Н. В. Куратьева, А. В. Вировец, С. Н. Конченко	505		
Особенности координации катионов $[Ni(En)_2]^{2+}$ к кластерному аниону $[{Re_4(\mu_3-CCN)_4}(CN)_{12}]^{8-}$			
А. С. Пронин, А. И. Смоленцев, Ю. В. Миронов	516		
Дружба, которая длилась более 35 лет	_		
Р. Хоффман	521		

ПАМЯТИ АЛЕКСАНДРА АНАТОЛЬЕВИЧА ПАСЫНСКОГО

DOI: 10.31857/S0132344X21080053



24 апреля 2021 г. исполнилось 80 лет со дня рождения профессора, доктора химических наук Александра Анатольевича Пасынского (24.04.1941—23.07.2018).

Окончив с отличием МИТХТ им. М.В. Ломоносова в 1964 г., А.А. Пасынский начал работать в ИНЭОС РАН и в 1969 г. защитил кандидатскую диссертацию по ацетиленовым комплексам ванадия, ниобия и тантала. В 1972 г. перешел работать в ИОНХ РАН, где впоследствии создал новое научное направление "Химия обменных кластеров" и в 1979 г. защитил докторскую диссертацию. Он являлся одним из ведущих специалистов в России и мире в области направленного синтеза кластеров переходных металлов.

А.А. Пасынским опубликовано около 300 научных работ, он — соавтор монографии под редакцией академика А.Н. Несмеянова (Методы элементоорганической химии. Кн. 1, 2: Подгруппы меди, скандия, титана, ванадия, хрома, марганца. Лантаноиды и актиноиды / А.Н. Несмеянов [и др.]. М.: Наука, 1974).

Александр Анатольевич уделял большое внимание подготовке талантливой молодежи для активного участия в научных исследованиях, проводимых в его научной команде. Он подготовил 17 кандидатов наук, четверо из которых (И.Л. Еременко, Б. Оразсахатов, С.Е. Нефедов и Ю.В. Торубаев) впоследствии защитили свои докторские диссертации, работая в секторе, которым руководил А.А. Пасынский. В 1991 г. Пасынскому присвоено звание профессора (по специальности). Научные заслуги и его преподавательская деятельность отмечены Президиумом РАН, в 1994 г. он заслуженно удостоен Чугаевской премии по координационной химии (совместно с В.М. Новоторцевым и И.Л. Еременко). В 1990 г. А.А. Пасынский активно участвовал в организации Высшего химического колледжа РАН, являлся его профессором. Так, он организовывал и курировал проведение практикумов по неорганической химии и читал спецкурс лекций по химии кластеров.

К одному из ключевых научных достижений профессора Пасынского можно отнести серию исследований и анализ стерических эффектов невалентных межлигандных взаимодействий в превращениях различных типов ацетиленовых комплексов, что позволило выработать концепцию конструирования кластерных комплексов с этими лигандами и их производными. Следует добавить, что роль стерических внутримолекулярных взаимодействий как инструмент управления архитектурой всей молекулы особенно ярко проявилась при использовании объемистых третбутилкарбоксилатных мостиков и апикальных циклопентадиенильных лигандов или альфа-замещенных пиридинов, ограничивающих склонность к полимеризации биядерных металлофрагментов. Это позволило А.А. Пасынскому и его ученикам синтезировать полную серию антиферромагнитных биядерных тетрамостиковых карбоксилатов со структурой "китайского фонарика" для всех 3*d*-элементов от производных Ti(III) до Cu(II). Однако одним из наиболее необычных биядерных комплексов оказался комплекс Cr(III), в котором присутствуют объемистые трет-бутилтиолатные мостики и апикальные циклопенталиенильные лиганды. Именно в этом случае А.А. Пасынским и его учениками наблюдалось весьма редкое сочетание довольно прочной связи металл-металл между ионами хрома (S = 3/2) и наличия антиферромагнитных свойств. Исключительно эффективным подходом к направленному синтезу гетерометаллических кластеров оказалось использование биядерных комплексов металлов как лигандов по отношению к другим металлоцентрам, что привело в случае упомянутого дихромового комплекса к построению большого класса структурно охарактеризованных антиферромагнитных гетерометаллических кластеров с заданными остовами с архитектурой металлотреугольника, металлобабочки, металлотетраэдра, металлоспирана, "байдарочного весла" и многочисленных гетерометаллоорнаментов.

Особого упоминания заслуживает необычное развитие концепции изолобальности лауреата Нобелевской премии по химии (1981) Р. Хоффмана, а именно предположенная А.А. Пасынским аналогия между кластерным фрагментом Cr_2S_2 и циклопентадиенильным лигандом или фрагментом Cr_3S_4 и тропилиевым лигандом. Это позволило предсказать возможность существования неизвестных халькогенидных кластеров, путей их синтеза, особенностей строения и электронных свойств по аналогии с соответствующими полусэндвичевыми и сэндвичевыми металлоорганическими комплексами, в частности ферроценом и его 3d-элементными аналогами.

Более того, применение аналогии между кластерным строительным блоком Fe_2S_2 и циклобутадиеновым лигандом дало Александру Анатольевичу возможность постадийно построить структурно охарактеризованные молибден—железо—халькогенидные кластеры с остовами MoFe₂S₂, MoFe₄S₄ и, наконец, Mo₂Fe₇S₈, окруженными карбонильными лигандами. Состав остова последнего кластера весьма близок к активному центру кофактора нитрогеназы, и сам кластер в довольно мягких условиях (метанол как источник протонов, тетрагидроборат лития как восстановитель, N₂ при 100 ат) ведет каталитическое превращение молекулярного азота в аммиак (совместная работа с академиком А.Е. Шиловым).

Анализ и определение роли формального электронного дефицита металлоостова в превращениях лигандов позволило А.А. Пасынскому сформулировать "принцип электронокомпенсирующих превращений", что оказалось универсальным представлением для понимания и управления процессами разрыхления и разрыва тройных связей С≡С в ди- и монозамещенных координированных ацетиленах или в превращениях винилиденов, связанных с металоостовом, включая реакции *орто*-металлирования и образование многоцентровых связей. Тем же принципом управляются изменения и разрыв связей в координированных молекулах СО, что приводит к образованию карбидов и оксидов металлов и относится к поведению электрононасыщенных связей халькоген–халькоген, халькоген–углерод и т.д.

Найденные возможности целенаправленно конструировать кластеры с заданным гетерометаллхалькогенидным остовом и управлять процессами их термораспада позволили А.А. Пасынскому эффективно использовать эти подходы для получения новых платинасодержащих каталитизаторов, работая в научной программе по восстановлению молекулярного кислорода в топливных элементах на основе метанола (совместно с В.А. Гринбергом, ИЭФХ РАН, и фирмой Du Pont). В итоге было показано: термораспад индивидуальных платинажелезо-халькогенидных кластеров на саже не меняет состав металл-халькогенидного остова, что фактически ведет к формированию воспроизводимых каталитических систем, толерантных к метанолу и обладающих высокой эффективностью.

Александр Анатольевич не только уделял огромное внимание характеризации и однозначному доказательству строения получаемых новых соединений, но и на практике применял новые синтетические подходы. Коллеги помнят его широкий кругозор и потрясающую эрудированность. Он активно сотрудничал с широким кругом известных российских и зарубежных ученых, таких как Р. Хоффман, М. Шеер, П. Матур, Х. Берке, Р.З. Сагдеев, С.Н. Конченко, А.Р. Кудинов и др.

В течение своей научной жизни Александр Анатольевич нашел и разработал оригинальные пути в химии кластеров, а также создал школу замечательных учеников.

Редколлегия

УДК 546.271

Посвящается памяти нашего коллеги проф. А.А. Пасынского

СОЛИ И КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ДЕКАХЛОР-*клозо*-ДЕКАБОРАТНЫЙ АНИОН

© 2021 г. В. В. Авдеева^{1, *}, Е. А. Малинина¹, К. Ю. Жижин¹, Н. Т. Кузнецов¹

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

*e-mail: avdeeva.varvara@mail.ru Поступила в редакцию 18.12.2020 г. После доработки 04.02.2021 г. Принята к публикации 08.02.2021 г.

В обзоре представлены известные на настоящий момент соли и комплексные соединения металлов, содержащие декахлор-*клозо*-декаборатный анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$. Обсуждено влияние природы катиона, растворителя, металла и/или органических лигандов на состав и строение продуктов реакций. Приведены также соли и комплексные соединения, содержащие катионы щелочных металлов, органические катионы и катионные комплексы металлов Ag(I), Cu(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Pb(II) с декахлор-*клозо*-декаборатным анионом в качестве противоиона. Описаны первые примеры комплексов серебра(I) с координированным анионом $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$. Обсуждается способность перхлорированного *клозо*-декаборатного аниона участвовать в дополнительных невалентных взаимодействиях B–Cl...X (X = C, N, O) с катионами щелочных металлов, органическими катионами, органическими лигандами и молекулами растворителя, которые можно идентифицировать методом спектроскопии ЯКР ³⁵Cl и PCA. Описан ряд новых соединений на основе перхлорированных кластеров бора, содержащих девять атомов галогена и функциональную группу [B₁₀Hal₉R]⁻.

Ключевые слова: декахлор-*клозо*-декаборатный анион, бороводороды, комплексы, соли **DOI:** 10.31857/S0132344X21080016

К кластерным анионам бора относятся соединения общей формулы $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 6-12) [1-3], которые представляют собой замкнутые объемные полиэдры, построенные из атомов бора. В свою очередь, каждый атом бора связан с экзо-полиэдрическим атомом водорода. Полиэдрические анионы бора $[B_nH_n]^{2-}$ (*n* = 6–12) обладают трехмерной ароматичностью и склонны участвовать в реакциях замещения терминальных атомов водорода с сохранением борного остова, образуя замещенные производные с числом заместителей от 1 до п. Интерес к этому классу анионов обусловлен широкими возможностями варьирования их электронного строения, геометрических и физических характеристик, что позволяет получать соединения с заданными свойствами. Особенности химического поведения кластерных анионов бора и их производных, термическая устойчивость и кинетическая стабильность соединений на их основе связаны в первую очередь с особенностями строения этих объектов [4-6].

Наиболее интересными областями практического применения соединений, содержащих кластерные анионы бора и их замещенные производные, традиционно считались области науки, связанные с высокой энергоемкостью соединений. Обнаруженная позднее способность атома бора поглощать тепловые нейтроны существенно расширило область применения борсодержащих соединений и послужило основой для использования последних в качестве прекурсоров для создания прочных термостойких полимерных нейтронозащитных покрытий с хорошей адгезией к различным материалам, нейтронозащитных тканей и материалов [7–9] и контрастных агентов для МРТ-диагностики [10]. Комплексные соединения металлов с анионами $[B_nH_n]^{2-}$ нашли широкое применение как экстрагенты тяжелых металлов, прекурсоры металлоборидных соединений сложного состава, координационные полимеры, соединения с высокой энергоемкостью и т.д. [11-14].

Некоторые проблемы химии кластерных анионов бора, их строение, способность к замещению *экзо*-полиэдрических атомов водорода на различные функциональные группы с сохранением борного остова описаны в обзорах [15–25]. В данных работах описаны синтез, строение и свойства солей и комплексов металлов, содержащих 10-, 11-



Рис. 1. Строение аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$.

и 12-вершинные кластеры бора $[B_nH_n]^{2-}$ в силу их большей синтетической доступности по сравнению с другими кластерами бора $[B_nH_n]^{2-}$. До недавнего времени химическое поведение пергалогенированных кластерных анионов бора в реакциях комплексообразования практически не изучалось, а имеющиеся в литературе сведения носили разрозненный характер.

В настоящем обзоре обобщены сведения о солях и комплексных соединениях, содержащих декахлор-*клозо*-декаборатный анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, обсуждены окислительно-восстановительные процессы, протекающие в реакционных растворах, условия получения и особенности строения конечных соединений.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ С ДЕКАХЛОР-*клозо*-ДЕКАБОРАТНЫМ АНИОНОМ

Простые соли декахлор-*клозо*-декаборатного аниона получают хлорированием солей незамещенного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ хлорирующими агентами, такими как газообразный хлор или SOCl₂. При этом возможно образование целого ряда продуктов с различными степенями замещения $[B_{10}H_{10-x}Cl_x]^{2-}$ (x = 1-10), которые могут быть разделены хроматографически или с помощью электрофореза [26–28]. Обобщение строения соединений общей формулы $[B_{10}H_{10-x}Cl_x]^{2-}$

(x = 1-9) выходит за рамки данного обзора. Отметим лишь, что целый ряд соединений с частично хлорированным *клозо*-декаборатным анионом был исследован методом PCA, например [(C₅H₅N)₂CH₂][2-B₁₀H₉Cl] [29], (Me₄N)[1,6,8-B₁₀H₇Cl₃] [30], 3-CH₃-2,8-[NMe₂(CH₂Cl)]₂-7-Cl-B₁₀H₆ [31], (Ph₃(NaphCH₂)P)₂B₁₀H₈Cl₂ [32].

Соединения, содержащие анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, могут быть идентифицированы с помощью ИК-, ЯМР-и КР-спектроскопии [33-35]. Геометрически перхлорированный анион [B₁₀Cl₁₀]²⁻ представляет собой квадратную Архимедову антипризму (рис. 1). В ИК-спектре соединений наблюдаются полосы валентных колебаний v(B-Cl) в области 1150 и 1000 см⁻¹, а также полоса около 850 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям В-В борного остова. В КР-спектре отчетливо видна интенсивная полоса при 310 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям B₁₀-Cl. В спектре ЯМР ¹¹В растворов солей перхлорированного аниона наблюдается два сигнала с соотношением интегральных интенсивностей 1:4, что соответствует присутствию двух типов атомов бора в полиэдре, апикальных и экваториальных. В отличие от спектров незамещенного аниона, в отсутствии широкополосного подавления спин-спинового взаимодействия В–Н, сигналы не расщепляются в дублеты, оставаясь синглетными. Авторы [36] приводят данные фотоэлектронной спектроскопии и вольтамперометрии кластеров $[B_n Cl_n]^{2-}$ (n = 10, 11, 12) и делают вывод о стабильности кластеров В₁₀ и В₁₂ по сравнению с борным кластером В₁₁.

Для идентификации соединений с декахлорклозо-декаборатным анионом может быть использован метод ЯКР-спектроскопии. Этот метод зарекомендовал себя благодаря высокой чувствительности спектральных параметров ЯКР к особенностям электронного распределения, геометрическому строению и стереохимии соединений и применялся для других объектов как эффективный метод исследования кристаллохимии соединений [37]. Результаты исследований спектроскопии ЯКР ³⁵Cl, проведенные для ряда соединений, содержащих анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, показали возможность этого метода из всей совокупности межатомных контактов, определенных методом РСА, выделить те, которые обусловлены вторичными взаимодействиями притяжения [38].

Дианион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ образует катионно-анионные соединения с различными катионами, включая катионы щелочных металлов, органические и комплексные катионы. На основании данных рентгеноструктурного анализа в этих соединениях, как правило, формируется разветвленная сеть вторичных взаимодействий с участием групп B–Cl борного кластера. Гипотетический спектр ЯКР ³⁵Cl "свободного", не участвующего в каких-либо

взаимодействиях борного кластера, должен представлять собой два сигнала с соотношением интенсивностей 1 : 4, что соответствует присутствию двух типов атомов хлора, которые связаны с апикальными и экваториальными атомами бора полиэдра. Участие атомов хлора во вторичных взаимодействиях приводит к снятию эквивалентности, что приводит к расшеплению компонент дублета.

В работе приведены результаты РСА соединений, содержащих клозо-декаборатный анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, а для ряда соединений — данные спектроскопии ЯКР ³⁵СІ, что позволяет обсуждать природу вторичных взаимодействий, в которых принимает участие борный кластер.

ХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДЕКАХЛОР-клозо-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ

Известно, что клозо-декаборатный анион [B₁₀Cl₁₀]²⁻ подвергается обратимому электрохимическому окислению ($E_{1/2} = 1.01$ В) с образованием радикала гиперклозо-[B₁₀Cl₁₀]⁻, который придает реакционному раствору глубокий фиолетовый цвет [39, 40]. Анион-радикал [B₁₀Cl₁₀]⁻ также может быть получен химическим окислением аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ такими окислителями, как церий(IV) [41] или таллий(III) [39]. Другой способ

> $\operatorname{Co}^{II}\operatorname{Cl}_{2} + 3\operatorname{Phen} + (\operatorname{NH}_{4})_{2}\operatorname{Ce}^{IV}(\operatorname{NO}_{3})_{6} \xrightarrow{\operatorname{CH}_{3}\operatorname{CN}/\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}} [\operatorname{Co}^{III}(\operatorname{Phen})_{3}]^{3+}$ (in situ) $[Co^{II}]$

КАТИОННО-АНИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ДЕКАХЛОР-клозо-ДЕКАБОРАТНЫМ АНИОНОМ

Соли с катионами шелочных металлов

Сольваты $K_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot 3H_2O$ и $K_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot DMF \cdot$ $\cdot 2H_2O$, строение которых представлено на рис. 2, образуются при перекристаллизации K₂[B₁₀Cl₁₀] из воды или диметилформамида. В ИК-спектрах солей перхлорированного аниона наблюдаются две интенсивные широкие полосы v(BCl) с максимумами около 1150 и 1010 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям апикальных и экваториальных групп B-Cl. Согласно данным PCA, в соединении K₂[B₁₀Cl₁₀] · 3H₂O определяется большое число контактов атомов хлора с атомом калия и молекулами воды. Методом спектроскопии ЯКР ³⁵Cl был изучен тригидрат $K_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot 3H_2O$. На основании полученных данных показано (рис. 2б),

получения описан авторами [42]: указанный анион-радикал образуется при обработке солей аниона [B₁₀Cl₁₀]²⁻ тионилхлоридом в дихлорэтане или контролируемым дегидрированием H₂[B₁₀Cl₁₀] · 7.5H₂О при 100-160°С.

Изучение химического поведения декахлорклозо-декаборатного аниона в реакциях комплексообразования железа(III) и кобальта(III), сопровождающихся окислительно-восстановительными превращениями, показало, что анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ не стабилизирует указанные степени окисления металлов. В результате взаимодействия (Et₃NH)₂-[B₁₀Cl₁₀] с сульфатом или хлоридом железа(III) наблюдается образование комплексов железа(II) состава $[Fe^{II}L_3][B_{10}Cl_{10}]$, при этом выход комплексов не превышает 65% [43].

Fe³⁺ +
$$[B_{10}Cl_{10}]^{2^-}$$
 + 3L $\xrightarrow{CH_3CN}$ [Fe^{II}L₃][$B_{10}Cl_{10}$]
L = 2,2'-бипиридин (**Bipy**)
или 1,10-фенантролин (**Phen**)

Аналогично кластерный анион ведет себя в реакциях комплексообразования в присутствии кобальта(III). Введение соли кластерного аниона [B₁₀Cl₁₀]²⁻ в реакционный раствор, содержащий комплекс кобальта(III) in situ, привело к получению соответствующего комплекса кобальта(II) [Co(Phen)₃][B₁₀Cl₁₀] [44], строение которого будет описано ниже.

$$^{II}(Phen)_{3}]^{3+} (in \ situ) + [B_{10}Cl_{10}]^{2-} \xrightarrow{CH_{3}CN/H_{2}O} [Co(Phen)_{3}][B_{10}Cl_{10}].$$

что атомы водорода и калия вносят вклад в градиент электрического поля на атомах хлора [45]. Таким образом, в соединении $K_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot 3H_2O$ на основании совокупности данных РСА и спектроскопии ЯКР ³⁵Сl можно предполагать наличие взаимодействий Cl...Н и Cl...О (наименьшее расстояние 2.277 и 3.062 Å соответственно). Отметим, что в ИК-спектре соединений наличие вторичных взаимодействий не отражается какими-либо изменениями, в то время как для солей с незамещенными анионами [В,,H,]²⁻ изменения в ИК-спектрах отчетливо проявляются в области валентных колебаний v(BH).

При перекристаллизации соли Cs₂[B₁₀Cl₁₀] из водного раствора получено два сольвата, отличающихся числом молекул воды: $Cs_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot 2H_2O$ и Cs₂[B₁₀Cl₁₀] · H₂O [40]. Согласно данным РСА (рис. 3а), дигидрат Cs₂[B₁₀Cl₁₀] · 2H₂O содержит один кластерный анион в элементарной ячейке.



Рис. 2. Фрагмент структуры (а) и спектр ЯКР ³⁵Cl (б) сольвата $K_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot 3H_2O$ и фрагмент структуры $K_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot DMF \cdot 2H_2O$ (в).

Среди расстояний, определенных методом РСА, можно выделить три (O–H...Cl), значения которых меньше ван-дер-ваальсовых (2.863, 2.536 и

2.570 Å). Вклад атомов цезия в градиент атома хлора незначителен ввиду очень высоких координационных чисел последнего (от 9 до 11). Авторы



Рис. 3. Строение (а) и спектр ЯКР 35 Сl (б) соли Cs₂[B₁₀Cl₁₀] · 2H₂O.

[46] отмечают, что элементарная ячейка дигидрата $Cs_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot 2H_2O$ содержит атомы цезия, разупорядоченные по двум позициям примерно с равной заселенностью.

Спектр ЯКР ³⁵Сl дигидрата Cs₂[B₁₀Cl₁₀] · 2H₂O приведен на рис. 3б. Из представленных данных следует, что по характеру спектр соединения наиболее приближен к теоретически возможному спектру свободного аниона [B₁₀Cl₁₀]²⁻, не связанного с другими компонентами структуры.

Строение моносольвата $Cs_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot H_2O$ более сложное (рис. 4). В ячейке содержится четыре независимых декахлор-*клозо*-декаборатных аниона. В структуре наблюдается большое число специфических взаимодействий B–Cl...H с наименьшим расстоянием 2.518 Å. Основываясь на данных PCA, авторы высказывают предположение о наличии невалентных взаимодействий B–Cl...H с участием атомов хлора [46].

Соли с органическими катионами

Соли с органическими катионами получали при добавлении к солям с катионами щелочных металлов соответствующих хлоридов. Для ряда солей декахлор-клозо-декаборатного аниона с органическими катионами изучены спектры ЯКР ³⁵Cl и проведен РСА. Установлено, что соединение $(Ph_4P)_2[B_{10}Cl_{10}]$ кристаллизуется в виде ассоциата (Ph₄P)₂[B₁₀Cl₁₀] · CH₃CN [47], структура которого представлена на рис. 5. Согласно данным РСА, в структуре $(Ph_4P)_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot 3CH_3CN$ помимо водородных связей, обнаруженных методом РСА, можно выделить большое число контактов Cl...С и Cl...N, в которых расстояние между атомами короче суммы ван-дер-вальсовых радиусов взаимодействующих атомов. Кроме того, в соединении существуют π - π -стэкинг-взаимодействия

между ароматическими системами борного кластера аниона и фенильных колец катиона.

Судя по характеру спектра ЯКР ³⁵Cl (рис. 5в), в соединении существуют, по крайней мере, четыре связи В–Cl...Н и один укороченный контакт В–Cl...С, который следует отнести к структурному проявлению π – π -стэкинга-взаимодействия. Наименьшее расстояние Cl...C составляет 3.351 Å [47].

В [47] на основании данных спектроскопии ЯКР ³⁵Cl и рентгенофазового анализа (**РФА**) проанализировано строение соли $(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}]$. Спектр ЯКР ³⁵Cl соединения сильно расщеплен (рис. 6а), что можно объяснить наличием дальних контактов с CH- и NH-группами органического катиона. Мультиплетность спектра превышает 10, что указывает на существование в кристаллической решетке соединения нескольких кристаллографически неэквивалентных борных кластеров и не менее 12 атомов Cl, вовлеченных во вторичные взаимодействия. В спектре ЯКР ³⁵Cl соли (Et₃NH)₂[B₁₀Cl₁₀], записанного при 77 K, отсутствует частотный сдвиг при нагревании образца от 19 до 77 K (рис. 66) [47].

Методом РФА подтверждено присутствие неэквивалентных анионов $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ в ячейке соли $(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}]$ (рис. 6в). Согласно полученным данным, параметры ячейки соединения составляют: a = 26.3857, b = 10.3570, c = 30.3518 Å, $\beta =$ $= 123.43^\circ$, V = 6406.5 Å³, пространственная группа $P2_1/c$ ($R_{Bragg} = 0.068$, $R_{wp} = 2.50$), что соответствует присутствию в ячейке четырех кристаллографически неэквивалентных катионов и двух кристаллографически независимых анионов. В данном соединении можно предполагать наличие не только взаимодействия С–Н...Сl, но и контактов N–H...Cl, которые и обусловливают сильное расщепление спектра ЯКР ³⁵Cl. Cs(2)





Рис. 4. Строение (а) и спектр ЯКР ³⁵Сl при 19 К (б) соли Cs₂[B₁₀Cl₁₀] · H₂O.

В [48] описан синтез и строение солей $[C_n Mim]_2$ - $[B_{10}Cl_{10}]$ ($[C_nMim]^+ = (1-алкил-3-метилимидазолий;$ *n* = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18), изучены их термические свойства и показано, что соли обладают низкими температурами плавления. Показана возможность получения ионных жидкостей на основе полученных соединений.

Катионно-анионные соединения с комплексными катионами

В качестве катионов в соединениях с перхлорированным борным кластером могут выступать катионные комплексы металлов с присутствующими в реакционном растворе органическими лиган-

дами или молекулами растворителей. При этом кластерные анионы бора находятся во внешней сфере комплексов, участвуя в образовании невалентных взаимолействий.

Cs(6)

Комплексы железа(II). В реакциях комплексообразования железа(II) с анионом $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ в присутствии органических лигандов установлено, что независимо от используемого растворителя и соотношения реагентов (Fe : L = 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3) образуются *трис*-хелатные комплексы [FeL₃][B₁₀Cl₁₀] (L = Bipy, Phen) [43], образование последних объясняется высокой устойчивостью *трис*-хелатных катионных комплексов [FeL₃]²⁺ в реакционном растворе.



Рис. 5. Строение соединения $(Ph_4P)_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot 3CH_3CN$: фрагмент структуры (a), окружение борного кластера (б); спектр ЯКР ³⁵Cl (в). Значок * показывает контакты, отражающиеся в спектре ЯКР ³⁵Cl.

$$Fe^{2+} + 3L \rightarrow [FeL_3]^{2+},$$

 $[FeL_3]^{2+} + [B_{10}Cl_{10}]^{2-} \rightarrow [FeL_3][B_{10}Cl_{10}].$

Из реакционных растворов *трис*-хелатные комплексы общей формулы [FeL₃][B₁₀Cl₁₀] выделяются в виде сольватов с молекулами растворителей, содержащихся в реакционной смеси (H_2O_1 , CH₃CN, DMF). Ряд сольватов охарактеризован методом РСА, их строение представлено на рис. 7. Согласно полученным данным, соединения построены из катионных комплексов $[FeL_3]^{2+}$, кластерных анионов бора и молекул растворителя. Комплекс [Fe(Bipy)₃][$B_{10}Cl_{10}$] · 2CH₃CN · H₂O (рис. 7б) содержит три кристаллографически независимых катионных комплекса железа(II) и три кластерных аниона бора; в комплексе [Fe(Phen)3]-[B₁₀Cl₁₀] · 0.88CH₃CN · 0.12H₂O (рис. 7в) одна из трех координированных молекул Phen разупорядочена по трем позициям. Кластерные анионы бора во всех соединениях формируют внешнюю сферу комплексов. Увеличение избытка лиганда по отношению к металлу приводит к образованию клатрата [Fe(Bipy)₃][B₁₀Cl₁₀] \cdot 2Bipy \cdot CH₃CN (рис. 7г), в котором молекула Bipy внедряется в структуру кристалла.

В [49] описан синтез и строение комплексов железа Cat[B₁₀Cl₁₀], где Cat – [Fe(HTrz)₃]²⁺ (HTrz = = 1,2,4-триазол), [Fe(NH₂Trz)₃]²⁺ (NH₂Trz = 4-амино-1,2,4-триазол) и [Fe(HC(Pz)₃)₂]²⁺ (HC(Pz)₃ = *mpuc*(пиразол-1-ил)метан), изучены их ИК-, EXAFS-спектры и ЭСП, а также статическая магнитная восприимчивость в области 78–500 К. Показано, что комплексы с [Cat] = [Fe(Htrz)₃]²⁺ и [Fe(NH₂Trz)₃]²⁺ в рассматриваемом интервале температур остаются в высокоспиновом состоянии, тогда как в спектре низкоспинового комплекса [Fe(HC(Pz)₃)₂][B₁₀Cl₁₀] наблюдается неполный спиновый переход и соединение разлагается при нагревании выше 440 К.



Рис. 6. Спектр ЯКР ³⁵Cl соли (Et₃NH)₂[B₁₀Cl₁₀] при 19 (а) и 77 К (б); рентгенограмма соли (Et₃NH)₂[B₁₀Cl₁₀] (в).

Комплексы кобальта(II). При проведении реакций комплексообразования кобальта(II) в присутствии органических лигандов L, в отличие от комплексов железа(II), установлено влияние соотношения компонентов реакции (металл : лиганд) на состав и строение конечных продуктов реакций [44].

При взаимодействии хлорида кобальта с $(Et_3NH)_2$ [$B_{10}Cl_{10}$] и трехкратным избытком Phen или Bipy в CH₃CN или DMF выделяется *mpuc*-хелатный комплекс [CoL₃][$B_{10}Cl_{10}$] желтого цвета. Реакция протекает согласно схеме:

$$(\text{Et}_{3}\text{NH})_{2}[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] + \text{CoCl}_{2} + 3\text{Phen} \rightarrow \\ \rightarrow [\text{Co}(\text{Phen})_{2}][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}].$$

Строение комплекса [Co(Phen)₃][B₁₀H₁₀] · CH₃CN представлено на рис. 8. Комплекс состоит из комплексных катионов [Co(Phen)₃]²⁺ и анионов [B₁₀Cl₁₀]²⁻. Кластерные анионы бора формируют внешнюю сферу соединения.

В тех же условиях двукратный избыток лиганда Phen по отношению к кобальту приводит к образованию биядерного комплекса кобальта(II) с атомами хлора в качестве мостиковых лигандов $[Co_2(Phen)_4Cl_2][B_{10}Cl_{10}]$ [44] (рис. 9). Комплекс выпадает из реакционного раствора в виде кристаллов розового цвета согласно схеме:

$$(\text{Et}_{3}\text{NH})_{2}[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] + \text{CoCl}_{2} + 2\text{Phen} \rightarrow \\ \rightarrow [\text{Co}_{2}(\text{Phen})_{4}\text{Cl}_{2}][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}].$$

В биядерном комплексе [(Phen)₂Co(Cl₂)Co(Phen)₂]-[B_{10} Cl₁₀] атомы кобальта находятся в октаэдрическом окружении, образованном двумя молекулами фенантролина и атомами хлора, которые соединяют атомы кобальта между собой. Кластерный анион бора находится во внешней сфере.

В качестве лигандов в образовании комплексных катионов могут принимать участие молекулы растворителей. Этот факт стоит принимать во

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 8 2021





Рис. 7. Строение комплексов [Fe(Bipy)₃][B₁₀Cl₁₀] · CH₃CN (a) (молекула CH₃CN не показана), [Fe(Bipy)₃][B₁₀Cl₁₀] · 2CH₃CN · H₂O (6), [Fe(Phen)₃][B₁₀Cl₁₀] · 0.88 CH₃CN · 0.12 H₂O (в), [Fe(Bipy)₃][B₁₀Cl₁₀] · 2 Bipy · CH₃CN (г).



Рис. 8. Строение комплекса [Co(Bipy)₃][B₁₀H₁₀] · CH₃CN. Молекулы растворителя не показаны.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 8 2021



Рис. 9. Строение [Co₂(Phen)₄Cl₂][B₁₀Cl₁₀] · CH₃CN. Молекулы растворителей не показаны.

внимание при проведении реакций комплексообразования в растворах: большее сродство металла-комплексообразователя к молекулам растворителя может приводить к тому, что присутствующий лиганд останется непрореагировавшим. Комплексы общей формулы $[Co(solv)_6][B_{10}Cl_{10}]$ (solv = CH₃CN, DMF, DM-SO) описаны в [50]. Они образуются в виде малорастворимых форм при взаимодействии (Et₃NH)₂[B₁₀Cl₁₀] с хлоридом кобальта CoCl₂ или нитратом кобальта Co(NO₃)₂ в соответствующих растворителях:

$$(\operatorname{Et}_{3}\operatorname{NH})_{2}[\operatorname{B}_{10}\operatorname{Cl}_{10}] + \operatorname{CoX}_{2}(X = \operatorname{Cl}, \operatorname{NO}_{3}) \xrightarrow{\operatorname{solv}} \rightarrow [\operatorname{Co}(\operatorname{solv})_{\epsilon}][\operatorname{B}_{10}\operatorname{Cl}_{10}] \text{ (solv} = \operatorname{CH}_{3}\operatorname{CN}, \operatorname{DMF}, \operatorname{DMSO}).$$

Строение соединений [Co(solv)₆][B₁₀Cl₁₀] установлено методом PCA (рис. 10) [50]. Кристаллы комплексов построены из катионов [Co(solv)₆]²⁺ и анионов [B₁₀Cl₁₀]²⁻. Молекулы диметилформамида в катионном комплексе кобальта(II) разупорядочены, на рис. 10б представлено одно из их положений.

Комплексы кобальта изучены методом ЭПРспектроскопии. Спектры высокоспиновых ионов кобальта в октаэдрическом окружении представляют собой нерасщепленную линию эффективного спина S = 1/2 с изотропным *g*-фактором 4.33. Однако в исследованных соединениях октаэдрическое окружение искажено, поэтому наблюдается ромбически расщепленная линия эффективного спина $S_{эф\phi} = 1/2$. Наиболее близкая к октаэдру структура наблюдается у соединения [Co(DMF)₆]-[B₁₀Cl₁₀] [50] (рис. 11).

В [51] описан синтез и строение псевдоклатрохелатного комплекса кобальта [Co-(PzOx)₃-(BC₆H₅)DMF]₂[B₁₀Cl₁₀]. Соединение получено при взаимодействии 2-ацетилпиразолоксима PzOxH и фенилборной кислоты с вышеописанным комплексом [Co(DMF)₆][B₁₀Cl₁₀]. Согласно данным РСА, соединение содержит два независимых катиона кобальта(II) в высокоспиновом состоянии [Со- $(PzOx)_3(BC_6H_5)DMF]^+$ (Co-N 2.115(4)-2.198(3) Å), анион [B₁₀Cl₁₀]²⁻, сольватные молекулы бензола и дихлорметана и две молекулы DMF, которые связаны с моношапочными *трис*-пиразолоксиматными лигандами с помощью водородных связей N-H...О (рис. 12). Описаны данные магнитной восприимчивости соединения; обнаружено, что соединение демонстрирует высокую магнитную анизотропию. Результаты магнитометрических исследований в переменном магнитном поле позволяют предположить, что данный комплекс проявляет свойства молекулярного магнита с эффективным барьером перемагничивания ~130 см⁻¹.

Комплексы никеля(II). Комплексы никеля(II) $[Ni(DMF)_6][B_{10}Cl_{10}]$ и $[Ni(DMSO)_6][B_{10}Cl_{10}]$ [50], аналогичные вышеописанным комплексам кобальта(II), образуются при взаимодействии солей $(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}]$ и хлорида или нитрата никеля в DMF или DMSO соответственно.



Рис. 10. Фрагмент структуры $[Co(solv)_6][B_{10}Cl_{10}]$ (solv = CH₃CN (a), DMF (б), DMSO (в)).

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 8 2021



Рис. 11. а – спектр ЭПР порошка [Co(DMF)₆][B₁₀Cl₁₀] при T = 4.5 К: эксперимент (1), симуляция с параметрами СГ (2) ($g_z = 4.108, g_x = 4.052, g_y = 4.201, A = 2.852 \times 10^{-2} \text{ см}^{-1}, B = 2.055 \times 10^{-2} \text{ см}^{-1}, C = 1.072 \times 10^{-2} \text{ см}^{-1}$); б – спектр ЭПР порошка [Co(Phen)₃][B₁₀Cl₁₀] при T = 8 К: эксперимент (1), симуляция с параметрами СГ: $g_z = 5.61, g_x = 4.20$, $g_y = 2.26$ (2).

$$(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}] + NiX_2 (X = Cl, NO_3) \xrightarrow{DMF \text{ или DMSO}}$$
$$\rightarrow [Ni(solv)_6][B_{10}Cl_{10}] (solv = DMF, DMSO)$$

В ИК-спектрах комплексов $[Ni(DMF)_6][B_{10}Cl_{10}]$ и $[Ni(DMSO)_6][B_{10}Cl_{10}]$ присутствуют полосы, отвечающие соответствующим валентным колебаниям координированных молекул растворителя (см⁻¹): при ~1640 v(CO) (DMF); ~1004 v(SO) (DMSO). В спектре $[Ni(DMF)_6][B_{10}Cl_{10}]$ присутствуют две полосы, обусловленные валентными колебаниями v(BCl) апикальных и экваториальных групп B–Cl с максимумами при 1015 и 1157 см⁻¹ соответственно. Строение комплекса $[Ni(DMF)_6][B_{10}Cl_{10}]$ представлено на рис. 13а.

Образование *трис*-хелатных комплексов никеля(II) с азагетероциклическими лигандами L и кластерными анионами бора $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ общей формулы [NiL₃][$B_{10}Cl_{10}$] (L = Bipy, Phen) описано в [50]. Соединения образуются при взаимодействии вышеописанных комплексов [Ni(solv)₆]-[$B_{10}Cl_{10}$] с лигандами L в системе CH₃CN-H₂O или DMF-H₂O согласно схеме:

$$[Ni(solv)_6][B_{10}Cl_{10}] + 3L \rightarrow [NiL_3][B_{10}Cl_{10}]$$

(L = Віру или Phen).

Полученные соединения получены в виде сольватов из соответствующих реакционных растворов. Целевые соединения могут быть синтезированы в результате твердофазного синтеза в ходе механоактивации твердых компонентов реакции [50]. Методом РСА установлена структура кристаллов [Ni(Phen)₃][B₁₀Cl₁₀] · DMF. Соединение по-

строено из комплексных катионов $[Ni(Phen)_3]^{2+}$ и анионов $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$. В комплексных катионах три бидентатно координированных лиганда расположены в приблизительно взаимно перпендикулярных плоскостях, образуя искаженное октаэдрическое окружение атома Ni (рис. 136).

Комплексы марганца(II). Однотипность поведения солей марганца(II) солям кобальта(II) в реакциях комплексообразования с азагетероциклическими лигандами и анионом $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ была показана в [52]. Так, в случае трехкратного избытка лиганда Віру по отношению к металлу выделяется комплекс $[Mn(Bipy)_3][B_{10}Cl_{10}]$ [52]. Ввиду хорошей растворимости исходных реагентов в органических растворителях реакцию проводили в DMF или CH₃CN:

$$(\mathrm{Et}_{3}\mathrm{NH})_{2}[\mathrm{B}_{10}\mathrm{Cl}_{10}] + \mathrm{Mn}\mathrm{Cl}_{2} + 3\mathrm{Bipy} \rightarrow \\ \rightarrow [\mathrm{Mn}(\mathrm{Bipy})_{3}][\mathrm{B}_{10}\mathrm{Cl}_{10}].$$

Методом РСА изучено строение $[Mn(Bipy)_3]$ - $[B_{10}Cl_{10}]$. Комплекс состоит из комплексных катионов $[Mn(Bipy)_3]^{2+}$ и перхлорированных анионов бора. Строение соединения представлено на рис. 14а.

Снижение соотношения металл : лиганд до значений 1 : 2, как и в случае с кобальтом(II), приводит к выделению биядерного катионного комплекса марганца(II) с мостиковыми атомами хлора [52]:



Рис. 12. Строение псевдоклатрохелата [Co-(PzOx)₃(BC₆H₅)DMF]₂[B₁₀Cl₁₀].

$$(\mathrm{Et}_{3}\mathrm{NH})_{2}[\mathrm{B}_{10}\mathrm{Cl}_{10}] + \mathrm{Mn}\mathrm{Cl}_{2} + 2\mathrm{Bipy} \rightarrow \\ \rightarrow [\mathrm{Mn}_{2}(\mathrm{Bipy})_{4}\mathrm{Cl}_{2}][\mathrm{B}_{10}\mathrm{Cl}_{10}].$$

Близость окраски моно- и биядерного комплексов марганца(II) (кристаллы $[Mn(Bipy)_3][B_{10}Cl_{10}]$ ярко-желтые, $[Mn_2(Bipy)_4Cl_2][B_{10}Cl_{10}]$ лимонножелтые), а также однотипность их ИК-спектров (присутствие полосы валентных колебаний v(B–Cl) при 1158 и 1004 см⁻¹) не позволили авторам различить два комплекса марганца на первом этапе исследования. Различный состав комплексов был определен на основании данных элементного анализа и впоследствии подтвержден методом PCA. Строение комплекса $[Mn_2(Bipy)_4Cl_2][B_{10}Cl_{10}]$ представлено на рис. 146.

Комплексы меди(II). В ходе реакций комплексообразования сульфата меди(II) в присутствии трехкратного избытка лиганда Віру в ацетонитриле образуется *mpuc*-хелатный комплекс [Cu(Bipy)₃] [B₁₀Cl₁₀] [53].



Рис. 13. Строение комплексов никеля: $[Ni(DMF)_6][B_{10}Cl_{10}]$ (a), $[Ni(Phen)_3][B_{10}Cl_{10}] \cdot DMF$ (б). Молекулы растворителей не показаны.

$$(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}] + CuSO_4 + 3Bipy \longrightarrow [Cu(Bipy)_3][B_{10}Cl_{10}] \cdot 2CH_3CN$$

Методом РСА установлено, что в соединении $[Cu(Bipy)_3][B_{10}Cl_{10}] \cdot 2CH_3CN$ присутствуют по два кристаллографически неэквивалентных комплексных катиона $[Cu(Bipy)_3]^{2+}$, анио-

на $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и четыре молекулы ацетонитрила (рис. 15а). Перхлорированный анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ выполняет роль противоиона. Как и в других соединениях с анионом $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, ряд специ-



Рис. 14. Строение $[Mn(Bipy)_3][B_{10}Cl_{10}]$ (а) и $[Mn_2(Bipy)_4Cl_2][B_{10}Cl_{10}] \cdot 2CH_3CN$ (б) (молекулы ацетонитрила не показаны).

фических взаимодействий Сl...Н был установлен на основании полученных структурных данных.

Увеличение содержания в реакционном растворе органического лиганда приводит к формированию кокристалла [Cu(Bipy)₃][B₁₀Cl₁₀] · 2Bipy [53]:



Рис. 15. Строение [Cu(Bipy)₃][B₁₀Cl₁₀] · 2CH₃CN (а) и [Cu(Bipy)₃][B₁₀Cl₁₀] · 2Bipy (б).

 $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] + \text{CuSO}_4 + 5\text{Bipy} \xrightarrow{\text{DMF/H}_2\text{O}} [\text{Cu}(\text{Bipy})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{Bipy}.$

Строение соединения установлено методом PCA (рис. 156). Соединение построено из катионов $[Cu(Bipy)_3]^{2+}$, анионов $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и двух молекул Віру.

Как оказалось, природа лиганда и противоиона в солях меди(II) оказывают существенное влияние на ход реакции комплексообразования, а также состав и строение конечных продуктов. В [53] изучена реакция взаимодействия водных растворов ацетата меди(II) и аммиака с анионом $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$. К реакционному раствору, содержаще-



Рис. 16. Строение [Cu(NH₃)₄(CH₃CN)₂][B₁₀Cl₁₀].

му ацетат меди(II) и $NH_3 \cdot H_2O$, добавляли раствор соли $(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}]$ в ацетонитриле. В результате изотермического упаривания на воздухе

из реакционного раствора были выделены кристаллы смешанолигандного комплекса [Cu(NH₃)₄-(CH₃CN)₂][B₁₀Cl₁₀].

$$(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}] + Cu(CH_3COO)_2 + NH_3 \cdot H_2O \xrightarrow{CH_3CN/H_2O} [Cu(NH_3)_4 (CH_3CN)_2][B_{10}Cl_{10}].$$

В комплексе $[Cu(NH_3)_4(CH_3CN)_2][B_{10}Cl_{10}]$, согласно данным PCA (рис. 16), атом меди находится в плоскоквадратном окружении, которое формируют атомы азота четырех молекул аммиака. Два атома азота молекул ацетонитрила достраивают координационную сферу меди(II) до искаженного октаэдра, вытянутого в аксиальном направлении. Декахлор-*клозо*-декаборатный анион находится во внешней сфере.

Взаимодействие ацетата меди(II) с 1,10-фенантролином в присутствии $(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}]$ в DMSO носит принципиально иной характер. Первоначально происходит формирование кокристалла [CuPhen₂-(CH₃CO₂)]₂[B₁₀Cl₁₀] · [CuPhen(CH₃CO₂)₂] [54]:

$$[\text{HNEt}_3]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] + \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{Phen} \longrightarrow \\ \rightarrow [\text{CuPhen}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot [\text{CuPhen}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2].$$

По данным PCA, кокристалл [CuPhen₂(CH₃CO₂)]₂-[B₁₀Cl₁₀] · [CuPhen(CH₃CO₂)₂] состоит из катионных комплексов [CuPhen₂(CH₃CO₂)]⁺, анионов [B₁₀Cl₁₀]^{2–} и нейтральных комплексов [CuPhen(CH₃CO₂)₂]. Строение комплексов меди, входящих в состав соединения, представлено на рис. 17. Оба комплекса меди(II), нейтральный и катионный, являются моноядерными.

Длительное кипячение полученного соединения в DMSO приводит к выделению комплексного катиона с тремя мостиковыми группами — двумя ацетатными и гидроксо-группой [54]:

 $CuPhen_{2}(CH_{3}CO_{2})]_{2}[B_{10}Cl_{10}] \cdot [CuPhen(CH_{3}CO_{2})_{2}] \xrightarrow{DMSO} \rightarrow [Cu_{2}Phen_{2}(CH_{3}CO_{2})_{2}OH]_{2}[B_{10}Cl_{10}] \cdot 3DMSO \cdot 0.5H_{2}O.$



Рис. 17. Строение комплексов меди в составе соединения $[CuPhen_2(CH_3CO_2)]_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot [CuPhen(CH_3CO_2)_2].$

Согласно данным РСА (рис. 18а), атомы меди в биядерном катионном комплексе $[Cu_2Phen_2(CH_3CO_2)_2OH]^+$ связаны двумя атомами кислорода от двух ацетатных мостиков и атомом кислорода гидроксогрупы. Достаточно короткое расстояние Cu...Cu в димере составляет 3.234(2) Å, угол CuOCu равен 116.1(3)°.

Соединение $[Cu_2Phen_2(CH_3CO_2)_2OH]_2[B_{10}Cl_{10}]$ · 3DMSO · 0.5H₂O было изучено методами спектроскопии ЯКР ³⁵Cl- и ЭПР [54] (рис. 186, 18в). Спектры ЭПР при *T* = 293 К представляют собой плохо разрешенные спектры в параллельной и перпендикулярной ориентации *g*-тензора. Несмотря на содержание в комплексе двух атомов меди, связанных тремя цепочками, в спектрах отсутствуют признаки наличия обменных взаимодействий между атомами металла, а именно отсутствует "запрещенный" переход в половинном магнитном поле и уширение линий в центральной части спектра. Спектры ЭПР характерны для мономерных комплексов меди со спином *S* = 1/2.

Среди реакций комплексообразования металлов M(II), имеющих несколько устойчивых степеней окисления и представленных в данном обзоре, отметим, что взаимодействие с солями меди(I) сопровождается окислительно-восстановительными превращениями.

При использовании в качестве исходного реагента хлорида меди(I) установлено, что реакция комплексообразования в присутствии азагетероциклического лиганда Віру сопровождается окислением меди(I) до меди(II) под действием кислорода воздуха и образованием в качестве конечного продукта комплекса меди(II) [54]. При добавлении раствора Віру в DMF к реакционному раствору, содержащему CuCl и $(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}]$ в том же растворителе, мгновенно выпадает осадок, представляющий собой моноядерный смешанолигандный комплекс меди(II) [Cu(Bipy)_2Cl]_2[B_{10}Cl_{10}] [54]:

$$(\mathrm{Et}_{3}\mathrm{NH})_{2}[\mathrm{B}_{10}\mathrm{Cl}_{10}] + \mathrm{Cu}\mathrm{Cl} + \mathrm{Bipy} \xrightarrow{\mathrm{DMF}} [\mathrm{Cu}(\mathrm{Bipy})_{2}\mathrm{Cl}]_{2}[\mathrm{B}_{10}\mathrm{Cl}_{10}].$$

Перекристаллизация осадка из DMF привела к получению монокристаллов соединения [Cu(Bipy)₂Cl]₂[B₁₀Cl₁₀] · 2DMF, строение которых представлено на рис. 19. Согласно PCA, соединение содержит комплексный катион [Cu(Bipy)₂Cl]⁺, кластерный анион [B₁₀Cl₁₀]^{2–} и две молекулы DMF. Изучены кристаллические структуры аквакомплексов меди(II) [Cu(H₂O)₄][B₁₀Cl₁₀] \cdot 5H₂O [55] и [Cu(H₂O)₆][B₁₀Cl₁₀] \cdot 4H₂O [56], образующиеся при нейтрализации основного карбоната меди(II) кислотой [(H₃O)₂][B₁₀Cl₁₀]:



Рис. 18. Строение катионной части (а), спектр ЯКР ³⁵Cl при 4.2 К (б) и экспериментальный (*I*) и теоретический (*2*) ЭПР-спектры поликристаллического образца при T = 293 К ($g_{z} = 2.239$; $g_{x} = 2.037$; $g_{y} = 2.093$) (в) комплекса [Cu₂Phen₂(CH₃CO₂)₂OH]₂[B₁₀Cl₁₀] · 3DMSO · 0.5H₂O.

$$(CuOH)_{2}CO_{3} + [(H_{3}O)_{2}][B_{10}Cl_{10}] \xrightarrow{H_{2}O} \rightarrow [Cu(H_{2}O)_{4}][B_{10}Cl_{10}] \cdot 5H_{2}O + [Cu(H_{2}O)_{6}][B_{10}Cl_{10}] \cdot 4H_{2}O.$$

Комплекс $[Cu(H_2O)_6][B_{10}Cl_{10}] \cdot 4H_2O$ построен из октаэдров $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, которые связаны сольватными молекулами воды в бесконечные цепи, между которыми расположены кластерные анионы бора.

Комплексы свинца(II). В [57] описан синтез комплексов свинца(II) с 2,2'-бипиридилом и 2,2'-бипиридиламином [Pb(Bipy)₃]B₁₀Cl₁₀] и [Pb(Py₂NH)₂]B₁₀Cl₁₀]. Соединения были синтезированы при взаимодействии соли *клозо*-де-каборатного аниона, нитрата свинца и лиганда L (L = Bipy, BPA) согласно схеме:

$$(Et_3NH)_2 [B_{10}Cl_{10}] + Pb(NO_3)_2 + L \xrightarrow{CH_3CN/H_2O}$$

 $\rightarrow [Pb(Bipy)_3]B_{10}Cl_{10}]$ или $[Pb(Py_2NH)_2]B_{10}Cl_{10}].$

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 8 2021

Согласно данным ИК-спектроскопии, лиганды образуют внутреннюю координационную сферу атома свинца(II).

Комплексы серебра(I). В [47] изучены реакции комплексообразования серебра(I) в присутствии аммиака и получен комплекс серебра $[Ag(NH_3)_2]_2$ - $[B_{10}Cl_{10}]$, в котором атом металла координирует две молекулы аммиака, а анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ расположен во внешней сфере. Для получения соединения к водному раствору $(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}]$ и AgNO₃ добавляли водный раствор NH₃ · H₂O:

$$(\mathrm{Et}_{3}\mathrm{NH})_{2}[\mathrm{B}_{10}\mathrm{Cl}_{10}] + \mathrm{Ag}\mathrm{NO}_{3} + \mathrm{NH}_{3} \cdot \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \rightarrow$$
$$\rightarrow [\mathrm{Ag}(\mathrm{NH}_{3})_{2}]_{2}[\mathrm{B}_{10}\mathrm{Cl}_{10}].$$



Рис. 19. Строение $[Cu(Bipy)_2Cl]_2[mpanc-B_{20}H_{18}]$ (показан один из двух катионов) и $[Cu(Bipy)_2Cl]_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot 2DMF$ (б) (молекулы DMF не показаны).

Из реакционного раствора выпадали крупные игольчатые кристаллы соединения $[Ag(NH_3)_2]_2$ - $[B_{10}Cl_{10}]$. Согласно данным РСА (рис. 20а, 20б), катион $[Ag(NH_3)_2]^+$ практически линейный, угол NAgN составляет 178.9°. Расстояния Ag–Cl в структуре находятся в интервале 3.257–3.464 Å. Изучение данных РСА показывает, что для каждого атома хлора можно предполагать наличие специфических взаимодействий N–H...Cl (<2.95 Å) и Ag...Cl (<3.5 Å). Между тем в спектре ЯКР ³⁵Cl (рис. 20в) присутствуют всего три сигнала, что указывает на малое число специфических взаимодействий, вносящих вклад в градиент атома хлора.

При проведении реакций комплексообразования серебра(I) в присутствии трифенилфосфина (Ph₃P) установлено, что строение катионного комплекса серебра зависит от природы исходных реагентов и их соотношения Ag : Ph₃P. Соединение [Ag₂(Ph₃P)₃(H₂O)][B₁₀Cl₁₀] · 2DMF образуется при взаимодействии K₂[B₁₀Cl₁₀] и предварительно полученного комплекса серебра(I) [Ag(Ph₃P)₃NO₃] в H₂O–DMF. В этом соединении атом серебра координирует три молекулы трифенилфосфина и молекулу воды (рис. 21а) [58]:

$$K_{2}[B_{10}Cl_{10}] + [Ag(Ph_{3}P)_{3}NO_{3}] \xrightarrow{DMF} \rightarrow [Ag_{2}(Ph_{3}P)_{2}(H_{2}O)][B_{10}Cl_{10}] \cdot 2DMF.$$

В случае использования в качестве исходных реагентов нитрата серебра(I) и свободного лиганда Ph_3P и при соотношении реагентов Ag : $Ph_3P =$ = 1 : 2 из реакционного раствора был выделен комплекс [Ag(PPh_3)_2(DMF)_2]_2[B_{10}Cl_{10}] · 2DMF (рис. 21б) [58]:

$$(\mathrm{Et}_{3}\mathrm{NH})_{2}[\mathrm{B}_{10}\mathrm{Cl}_{10}] + 2\mathrm{Ag}\mathrm{NO}_{3} + 4\mathrm{Ph}_{3}\mathrm{P} \xrightarrow{\mathrm{DMF}} \rightarrow [\mathrm{Ag}(\mathrm{PPh}_{3})_{2}(\mathrm{DMF})_{2}]_{2}[\mathrm{B}_{10}\mathrm{Cl}_{10}] \cdot 2\mathrm{DMF}.$$

Анализируя полученные результаты, авторы [58] полагают, что формирование конечного координационного полиэдра металла определяется координационным окружением металла в растворе с последующим взаимозамещением лигандов.

Комплексы урана(IV). В [59, 60] изучены аквакомплексы уранила $[UO_2(H_2O)_6][B_{10}Cl_{10}]$. Установлено, что внутреннюю сферу уранила образуют молекулы воды, а борные кластеры $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ находятся во внешней сфере и не взаимодействуют с уранильной группой. Авторами [61] описан синтез и строение аналогичного комплекса с диметилсульфоксидом состава $[UO_2(DMSO)_6][B_{10}Cl_{10}]$.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С КООРДИНИРОВАННЫМ ДЕКАХЛОРклозо-ДЕКАБОРАТНЫМ АНИОНОМ

Учитывая результаты, описанные выше, очевидно, что проведение реакций комплексообразования металлов с анионом $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ в присутствии конкурентоспособных лигандов L приводит, как правило, к образованию соединений с комплексными катионами, в которых перхлорированным анионам отводится лишь роль противоиона. Между тем в литературе известны примеры комплексов серебра(I) с координированным перхлорированным *клозо*-додекаборатным анионом $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ [62, 63] и галогенированными карборанами [64–69].

2021

Nº 8



Рис. 20. Строение $[Ag(NH_3)_2]_2[B_{10}Cl_{10}]$: независимая ячейка (а); окружение атома серебра(I) в структуре (б), спектр ЯКР ³⁵Cl при 19 K (в). Значок * показывает контакты, которые отражаются в ³⁵Cl ЯКР-спектре.

Проведение реакции комплексообразования в отсутствии конкурирующих лигандов показало возможность получения соединений с координированным анионом $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$. В [58] описаны синтез и

строение полимерного комплекса $[Ag_2[B_{10}Cl_{10}]]_n$. Соединение образуется в водном растворе согласно схеме при взаимодействии соответствующих солей:

$$(\mathrm{Et}_{3}\mathrm{NH})_{2}[\mathrm{B}_{10}\mathrm{Cl}_{10}] + 2\mathrm{Ag}\mathrm{NO}_{3} \xrightarrow{\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}} [\mathrm{Ag}_{2}[\mathrm{B}_{10}\mathrm{Cl}_{10}]]_{n}.$$

Методом РСА определено его строение. В комплексе катион металла координирует три кла-

стерных аниона с образованием пятичленных колец Cl–B–B–Cl–Ag; координационный полиэдр

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 8 2021





Рис. 21. Строение комплексов серебра(I): $[Ag(PPh_3)_2(DMF)_2]_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot 2DMF$ (a); $[Ag_2(Ph_3P)_3(H_2O)][B_{10}Cl_{10}] \cdot 2DMF$ (б).

атома серебра(I) — октаэдр AgCl₆, расстояния Ag—Cl составляют 2.706(1)—2.893(1) Å. В свою очередь, каждый кластерный анион окружен шестью монокатионами. Четыре из них координируют один апикальный и один экваториальный атомы хлора, а два атома серебра взаимодействуют с двумя экваториальными атомами хлора (рис. 22). В результате перечисленных выше взаимодействий формируется координационный полимер. При проведении аналогичной реакции в ацетонитриле установлена возможность синтеза смешанолигандного комплекса полимерного строения, в котором атом серебра(I) координирует кластерные анионы бора и молекулы растворителя.

$$K_2[B_{10}Cl_{10}] + 2AgNO_3 \xrightarrow{CH_3CN}$$

$$\rightarrow [Ag_2(CH_3CN)_2[B_{10}Cl_{10}]]_n + 2KNO_3 \downarrow .$$



Рис. 22. Фрагмент структуры [Ag₂[B₁₀Cl₁₀]]_{*n*}.

В данной реакции при сливании реагентов мгновенно образуется нитрат калия, который практически количественно выводится из реакционного раствора. Таким образом, в реакционном растворе остаются только катионы серебра, кластерные анионы бора и молекулы растворителя, а изотермическое упаривание раствора приводит к селективному выделению полимерного комплекса $[Ag_2(CH_3CN)_2[B_{10}Cl_{10}]]_n$ [58]. Согласно данным РСА, атом серебра(I) координирует две молекулы

растворителя и два аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ с образованием координационного полиэдра AgN_2Cl_4 . Каждый анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ координирован четырьмя атомами металла; в результате образуется трехмерная каркасная структура (рис. 23).

Проведение аналогичной реакции в диметилформамиде приводит к получению полимерного соединения $[Ag_2[B_{10}Cl_{10}](DMF)_2]_n$ (рис. 24) [58]:

$$(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}] + 2AgNO_3 \xrightarrow{DMF} [Ag_2[B_{10}Cl_{10}](DMF)_2]_{a}$$

Соединение $[Ag_2[B_{10}Cl_{10}](DMF)_2]_n$ представляет собой координационный полимер, построенный из анионов $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, атомов серебра(I) и координированных молекул DMF (рис. 24). Два атома серебра(I) стянуты молекулами DMF, расстояние Ag—Ag в кристалле составляет 3.202 Å, длины связей Ag—B находятся в пределах 2.636—2.828 Å. Соединение было изучено методом KP-спектроскопии. Согласно полученным данным, можно предположить о наличии в комплексе связи Ag—Ag [58].

СОЕДИНЕНИЯ С ПЕРХЛОРИРОВАННЫМ АНИОНОМ И ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ [B₁₀Hal₉R]²⁻

В последнее время активно изучается метод синтеза нового класса соединений, содержащих перхлорированный *клозо*-декаборатный анион с введенным заместителем R. Для их получения замещенные производные декагидро-*клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_9R]^-$, содержащие экзополиэдрическую функциональную группу R, хлорируют, что приводит к замещению всех атомов водорода на атомы галогенов с образованием производных $[B_{10}Hal_9R]^-$.



Рис. 23. Фрагмент структуры $[Ag_2(CH_3CN)_2[B_{10}Cl_{10}]]_n$.





Так, при хлорировании аминозамещенного *клозо*-2*клозо*-декаборатного аниона получен нонахлор-

клозо-2-аминодекаборатный анион [70]:

$$(Me_4N)[2-NH_3-B_{10}H_9] \xrightarrow{1. \text{ EtCl}_2, \text{Cl}_2, \Delta t} (Me_4N)[2-NH_3-B_{10}Cl_9].$$

Отметим, что проведение данной реакции в воде приводит к протеканию ряда побочных процессов. При температуре выше 200°С происходит деградация борного кластера; хлорирование при комнатной температуре приводит к получению целого ряда продуктов с различной степенью замещения, содержащих до восьми атомов хлора; более того, обнаружены замещенные производные, содержащие атомы галогена и гидроксогруппы в качестве заместителей. Наилучший способ проведения данной реакции — медленное нагревание суспензии ($Me_4N)[2-NH_3-B_{10}H_9]$ в дихлорэтане в избытке хлора при температуре от -78 до 80° С в течении недели. Строение конечного соединения представлено на рис. 25.

Хлорирование аниона $[B_{10}H_9S((CH_2)_3N(CO)_2C_6H_4)_2]^-$ с использованием SO_2Cl_2 привело к синтезу соединения $(Bu_4N)[B_{10}Cl_9S((CH_2)_3N(CO)_2C_6H_4)_2]$, строение которого представлено на рис. 26 [71]. В структуре соединения кластерные анионы обращены друг к другу экзополиэдрическими заместителями, а анионы $[B_{10}Cl_9]^-$ расположены между катионами Bu_4N^+ . Расстояние B–S составляет 1.890(3) Å.

В заключении отметим, что замещенные производные кластерных анионов бора можно фактически рассматривать как кластер металла, который присоединяет к себе "лиганд" – молекулы заместителей. Такую точку зрения высказывал А.А. Пасынский, который много лет работал в ИНЭОС РАН и ИОНХ РАН и всегда проявлял интерес к работам, связанным с химией кластерных анионов бора, и призывал находить аналогии в химическом поведении соединений разных классов [72].

Анализируя литературные данные, описанные в настоящей работе, можно сделать следующие выводы.

1. Для большинства соединений, содержащих перхлорированный анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, можно ожидать наличие вторичных взаимодействий Cl...X (X = N, C, O) с молекулами растворителей, органическими лигандами и/или органическими катионами. Образование данного вида взаимодействий может быть идентифицировано совокупностью методов спектроскопии ЯКР ³⁵Cl и рентгеноструктурного анализа.

2. В комплексных соединениях металлов M(II) (Fe(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II)) в присутствии органических и неорганических лигандов L перхлорированные кластерные анионы бора $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ образуют внешнюю сферу и не участвуют в образовании координационных связей с металлом. В этих соединениях атомы металла координируют лиганды L или молекулы растворителя.

3. Состав и строение соединений с анионом $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ зависит от стабильности катионных комплексов металлов в реакционном растворе. Для M(II) при трехкратном избытке лигандов L



Рис. 25. Молекулярная структура $Me_4N[2-NH_3-B_{10}Cl_9]$ · H_2O .

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 8 2021



Рис. 26. Молекулярная структура $(Bu_4N)[B_{10}Cl_9S-((CH_2)_3N(CO)_2C_6H_4)_2].$

(Віру, Phen) получены *трис*-хелатные комплексы $[ML_3][B_{10}Cl_{10}]$. Для марганца(II) и кобальта(II) обнаружено, что снижение содержания лиганда L по отношению к металлу приводит к образованию биядерных комплексов $[M_2L_4Cl_2][B_{10}Cl_{10}]$.

4. В настоящее время известны первые примеры полимерных комплексов серебра с координированным анионом $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$. Синтез подобных соединений может быть реализован при отсутствии конкурентоспособных объемных лигандов. Выделены и охарактеризованы комплексы $[Ag_2[B_{10}Cl_{10}]]_n$, $[Ag_2(CH_3CN)_2[B_{10}Cl_{10}]]_n$ и $[Ag_2[B_{10}Cl_{10}](DMF)_2]_n$, которые представляют собой координационные полимеры с трехмерной каркасной структурой.

5. Разработан метод синтеза нового класса соединений на основе пергалогенированного 10-вершинного кластера, которые содержат замещенный *клозо*-декаборатный анион с девятью атомами хлора и введенной функциональной группой $[B_{10}Cl_9R]^-$. Полученные соединения предоставляют новые возможности для изучения химического поведения галогенированных анионов и особенностей строения полученных соединений (участие в невалентных взаимодействиях, координационную способность и т.д.).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Muetterties E.L., Knoth W.H.* Polyhedral Boranes. N.Y.: Dekker, 1968.
- 2. *Greenwood N.N., Earnshaw A.* Chemistry of the Elements, Butterworth-Heinemann, 1997.
- 3. Boron Science: New Technologies and Applications / Ed. Hosmane N.S. CRC Press, 2012.
- 4. *Bruce King R.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 5. P. 1119. https://doi.org/10.1021/cr000442t
- 5. *Chen Z., King R.B.* // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 3613. https://doi.org/10.1021/cr0300892
- 6. *Кузнецов Н.Т., Ионов С.П., Солнцев К.А.* Развитие концепции ароматичности: полиэдрические структуры. М.: Наука, 2009. 488 с.
- Sivaev I.B. // Chem. Heterocycl. Comp. 2017. V. 53. P. 638. https://doi.org/10.1007/s10593-017-2106-9
- 8. *Knoth W.H.* Polyamides and Polyesters of Polyhedral Boron Compounds. Pat. USA. № 3354121.
- 9. Скачкова В.К., Грачев А.В., Гоева Л.В. и др. Пат. RU 2550156 С1 (10.05.2015).

- Goswami L.N., Ma L., Chakravarty Sh. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 1694. https://doi.org/10.1021/ic3017613
- 11. *Plesek J.* // Chem. Rev. 1992. V. 92. P. 269. https://doi.org/10.1021/cr00010a005
- Sivaev I.B., Bregadze V.I., Kuznetsov N.T. // Russ. Chem. Bull. 2002. V. 51. P. 1362. https://doi.org/10.1023/A:1020942418765
- Sivaev I.B., Bregadze V.I. // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. P. 1433. https://doi.org/10.1002/ejic.200900003
- Teixidor F., Viñas C., Demonceau A., Núñez R. // Pure Appl. Chem. 2003. V. 75. P. 1305. https://doi.org/10.1351/pac200375091305
- 15. *Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2002. V. 47. Suppl. 1. P. 68.
- *Zhizhin K.Yu., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 14. P. 2089. https://doi.org/10.1134/S0036023610140019
- 17. Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D. // Coll. Czech. Chem. Commun. 2010. V. 75. № 11. P. 1149. https://doi.org/10.1135/cccc2010054
- Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2002. V. 67. P. 679. https://doi.org/10.1135/cccc20020679
- Avdeeva V.V., Malinina E.A., Sivaev I.B. et al. // Crystals. 2016. P. 6. Article number 60. https://doi.org/10.3390/cryst6050060
- 20. *Malinina E.A., Avdeeva V.V., Goeva LV. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 14. P. 2148. https://doi.org/10.1134/S0036023610140032
- 21. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 13. P. 1673. https://doi.org/10.1134/S0036023617130022
- 22. Авдеева В.В., Малинина Е.А., Жижин К.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 495 (Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Yu. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. Р. 514). https://doi.org/10.1134/S0036023620040026
- 23. Авдеева В.В., Малинина Е.А., Жижин К.Ю. и др. // Журн. структ. химии. 2019. Т. 60. № 5. С. 726 (Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Yu. et al. // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. Р. 692). https://doi.org/10.1134/S0022476619050020
- 24. Авдеева В.В., Малинина Е.А., Кузнецов Н.Т. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 64. № 3. С. 334 (Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. Р. 335). https://doi.org/10.1134/S003602362003002X
- 25. *Sivaev I.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 955. https://doi.org/10.1134/S003602361908014X
- 26. Knoth W.H., Miller H.C., Sauer J.C. et al. // Inorg. Chem. 1964. V. 3. P. 159.
- 27. *Johnson J.W., Brody J.F.* // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. P. 2213.
- Preetz W., Srebny H.-G., Marsmann H.C. // Z. Naturforsch. B. 1984. V. 39. P. 6.
- Preetz W., Nachtigal C. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. V. 621. P. 1632.
- Scarbrough F.E., Lipscomb W.N. // Inorg. Chem. 1972. V. 11. P. 369.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 8 2021

- Дроздова В.В., Лисовский М.В., Полякова И.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 10. С. 1651 (Drozdova V.V., Lisovskii M.V., Polyakova I.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. Р. 1552). https://doi.org/10.1134/S003602360610007X
- 32. Дроздова В.В., Жижин К.Ю., Малинина Е.А. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 7. С. 1072 (Drozdova, V.V., Zhizhin, К.Yu., Malinina E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. Р. 996). https://doi.org/10.1134/S0036023607070042
- Muetterties E.L., Merrifield R.E., Miller H.C. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 2506.
- 34. Leites L.A. // Chem. Rev. 1992. V. 92. P. 279.
- Huang Y., Butler I.S. // Inorg. Chim. Acta. 1992. V. 192. P. 5.
- 36. Warneke J., Konieczka S.Z., Hou G.-L. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 5903.
- Buslaev Yu.A., Kravchenko E.A., Kolditz L. // Coord. Chem. Rev. 1987. V. 82. P. 9.
- Kravchenko E.A., Gippius A.A., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 546. https://doi.org/10.1134/S0036023620040105
- Einholz W., Vaas K., Wieloch C. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2002. V. 628. P. 258.
- 40. Bowden W. // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. P. 1249.
- Кузнецов Н.Т., Земскова Л.А. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. С. 1320.
- 42. Rupich M.W., Foos J.S., Brummer S.B. // J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. P. 119.
- Kravchenko E.A., Gippius A.A., Polyakova I.N. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2017. V. 643. P. 1939. https://doi.org/10.1002/zaac.201700293
- 44. Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Malinina E.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2015. V. 428. P. 154. https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.12.029
- 45. Kravchenko E.A., Gippius A.A., Vologzhanina A.V. et al. // Polyhedron. 2016. V. 117. P. 561. https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.06.016
- 46. Kravchenko E.A., Gippius A.A., Vologzhanina A.V. et al. // Polyhedron. 2017. V. 138. P. 140. https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.09.022
- Kravchenko E.A., Gippius A.A., Korlyukov A.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2016 V. 447. P. 22. https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.03.025
- 48. Nieuwenhuyzen M., Seddon K.R., Teixidor F. et al. // Inorg. Chem. 2009. V. 48. P. 889.
- Шакирова О.Г., Далецкий В.А, Лавренова Л.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2013. V. 58. Р. 739.
- Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Ugolkova E.A. et al. // J. Solid State Chem. 2020. V. 296. P. 121989. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.121989
- Belov A.S., Voloshin Y.Z., Pavlov A.A. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 5845. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03335
- 52. Авдеева В.В., Вологжанина А.В., Малинина Е.А. и др. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 4. С. 242 (Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Malinina E.A. et al. // Russ. J. Co-

ord. Chem. 2019. V. 45. № 4. P. 295). https://doi.org/10.1134/S1070328420050024

- Kravchenko E.A., Gippius A.A., Vologzhanina A.V. et al. // Polyhedron. 2017. V. 127. P. 238. https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.02.015
- Avdeeva V.V., Kravchenko E.A., Gippius A.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 487. P. 208. https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.12.008
- 55. *Kleeberg F.M., Schleid T. //* Z. Kristallogr. 2017. Suppl. 37. P. 107.
- 56. *Bareiβ K., Schleid T.* // Z. Kristallogr. 2019. Suppl. 39. P. 87.
- Орлова А.М., Гоева Л.В., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т. // Журн. неорган. химии. 1996. V. 41. Р. 796 (Orlova A.M., Goeva L.V., Solntsev К.А., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 1996. V. 41. Р. 769).
- 58. Avdeeva V.V., Buzanov G.A., Malinina E.A. et al. // Crystals. 2020. V. 10. P. 389. https://doi.org/10.3390/cryst10050389
- 59. *Кузнецов Н.Т., Земскова Л.А., Гоева Л.В. //* Коорд. химия. 1981. Т. 7. № 2. С. 232.
- 60. *Кузнецов Н.Т., Земскова Л.А., Ипполитов Е.Г. //* Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 7. С. 1862.
- Кузнецов Н.Т., Земскова Л.А. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 5. С. 1320.
- 62. Tiritiris I., Schleid T. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2003. V. 629. P. 581. https://doi.org/10.1002/zaac.200390095
- 63. *Sivaev I.B., Bregadze V.I.* // Handbook of Boron Science with Applications in Organometallics, Catalysis, Materials and Medicine. V. 1 / Eds. Hosmane N.S., Eagling R. World Scientific, 2019. P. 147.
- 64. Saleh M., Powell D.R., Wehmschulte R.J. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 10617. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01867
- 65. *Hague C., Patmore N.J., Frost C.G. et al.* // Chem. Commun. 2001. V. 21. P. 2286. https://doi.org/10.1039/B106719B
- Patmore N.J., Ingleson M.J., Mahon M.F. et al. // Dalton Trans. 2003. V. 14. P. 2894. https://doi.org/10.1039/B303537A
- Cunha-Silva L., Carr M.J., Kennedy J.D., Hardie M.J. // Cryst. Growth Des. 2013. V. 13. P. 3162. https://doi.org/10.1021/cg4005328
- Jenne C., Wegener B. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2018. V. 644. P. 1123. https://doi.org/10.1002/zaac.201800358
- Tsang C.-W., Yang Q., Sze E.T.-P. et al. // Inorg. Chem. 2000. V. 39. P. 5851. https://doi.org/10.1021/ic000354r
- 70. Anwar S.El, Holub J., Tok O. et al. // J. Organomet. Chem. 2018. 865. P. 89.
- Kubasov A.S., Turishev E.S., Golubev A.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 507. P. 119589. https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119589
- 72. *Сиваев И.Б.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 12. С. 1643 (*Sivaev I.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 12. Р. 1854). https://doi.org/10.1134/S0036023620120165

УДК 546.7

В память о профессоре Александре Анатольевиче Пасынском

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТЕРМОРАСПАД ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ С N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМ КАРБЕНОМ

© 2021 г. С. С. Шаповалов^{1,} *, О. Г. Тихонова¹, И. В. Скабицкий¹, С. Г. Сахаров¹, Н. П. Симоненко¹

¹Институт общей и неорганический химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия *e-mail: schss@yandex.ru Поступила в редакцию 19.03.2021 г. После доработки 24.03.2021 г. Принята к публикации 25.03.2021 г.

Полученный в реакции (η^5 -C₅H₅)Ni(SIMes)Cl с *н*-пропилмеркаптаном и NEt₃ в CH₂Cl₂ тиолатный карбеновый комплекс никеля (η^5 -C₅H₅)Ni(SIMes)S^{*n*}Pr (I) (SIMes = 1,3-димезитилимидазол-2-илиден) образует при взаимодействии с W(CO)₅(THF) гетерометаллический комплекс (η^5 -C₅H₅)Ni(SIMes)-(μ_2 -S^{*n*}Pr)W(CO)₅ (II). Реакция I с (η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₂(THF) приводит к образованию соединения (η^5 -C₅H₅)Ni(SIMes)(μ_2 -S^{*n*}Pr)W(CO)₅ (II). Реакция I с (η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₂(THF) приводит к образованию соединения (η^5 -C₅H₅)Ni(SIMes)(μ_2 -S^{*n*}Pr)(η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₂(III). Структуры I, II и III определены методом PCA (CIF files CCDC № 2024873–2024875 для комплексов I, III и II соответственно). По данным TГА–ДСК, термораспад комплексов II и III происходит ступенчато в интервалах 101–500°C и 119–550°C, полного отщепления лигандов не наблюдается.

Ключевые слова: никель, NHC, SIMes, ТГА-ДСК, гетерометаллические комплексы **DOI:** 10.31857/S0132344X21080077

N-гетероциклические карбены (NHCs) на основе имидазол-2-илидена являются лигандами, обладающими одновременно сильными σ-донорными и слабыми π -акцепторными свойствами, что позволяет использовать их в качестве стабилизирующих лигандов в химии элементорганических соединений [1, 2]. Эти лиганды, с одной стороны, способны стабилизировать комплексы никеля в различных степенях окисления [3, 4], а с другой за счет варьирования заместителей при атомах азота создавать достаточное экранирование металлоцентра, тем самым обеспечивая высокую каталитическую активность данного типа соединений. Ранее [5, 6] мы показали возможность получения гетерометаллических комплексов никеля с 1,3-диметилимидазол-2-илиденом (MeIm). В настоящей работе в качестве металлолигандов мы использовали тиолатный комплекс циклопентадиенилникеля с 1,3-димезитилимидазол-2-илиденом (SIMes) – $(\eta^5 - C_5 H_5)$ Ni(SIMes)SⁿPr (I) – для синтеза его гетерометаллических производных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом и выделением соединений, проводили в атмосфере аргона и в абсолютированных растворителях. Соединение (η^5 -C₅H₅)Ni(SIMes)Cl получали по методике [7]. Коммерческие никелоцен (99%. ООО Далхим). хлорид 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолия (95+%, ООО Далхим), W(CO)₆ (97%, Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Триэтиламин (≥99.5%, Sigma-Aldrich) осушали над молекулярными ситами 3E Sigma-Aldrich. УФ-облучение проводили с помощью лампы ДРЛ 250В без стеклянной колбы, покрытой люминофором. Химический анализ выполняли на ЕА3000 CHNS-анализаторе (Euro Vector). Для ИК-спектроскопии использовали ИК-Фурье-спектрометр Bruker Alpha с приставкой НПВО Platinum ATR. ЯМР спектры ¹Н (300.13 МГш) и ¹³С (75.4 МГш) NMR записывали на спектрометре Bruker AV 300, химические сдвиги приведены относительно тетраметилсилана. Синхронный (ТГ-ДСК) термический анализ (ТГ-ДСК = термогравиметриядифференциальная сканирующая калориметрия) полученных комплексов выполняли с использованием термоанализатора SDT Q-600; контролируемый нагрев производили в Al_2O_3 -тиглях в интервале 20—600°С со скоростью 10°/мин в токе аргона (скорость потока 250 мл/мин); массу исходной навески варьировали в диапазоне 3.5—10.5 мг.

Синтез (η^5 -C₅H₅)Ni(SIMes)(SⁿPr) (I). К розовому раствору 0.301 г (0.649 ммоль) (η^5 -C₅H₅)Ni(SIMes)Cl в 15 мл толуола добавляли 0.1 мл (1.105 ммоль) *н*-пропилмеркаптана и 0.12 мл (0.865 ммоль) триэтиламина. Реакционную смесь перемешивали в течение 48 ч. Полученный коричневый раствор отфильтровывали, растворители удаляли при пониженном давлении. Полученный коричневый масляный остаток кристаллизовали из гексана при температуре -24° С. Выход зелено-коричневых кристаллов 0.282 г (87%).

Найдено, %: С 69.32; Н 7.32; N 5.47. Для С₂₉Н₃₆N₂SNi (*M* = 503) вычислено, %: С 69.20; Н 7.21; N 5.56.

ИК (v, см⁻¹): 3170 сл, 3135 сл, 3102 сл, 3018 сл, 2951 ср.ш, 2913 ср.ш, 2862 сл, 2194 сл, 1718 сл.ш, 1651 сл, 1607 сл, 1548 сл, 1520 сл, 1483 ср.ш, 1459 ср.ш, 1396 с, 1372 ср, 1350 ср, 1322 с, 1281 сл, 1264 с, 1246 ср, 1218 ср, 1161 сл, 1113 сл, 1082 ср, 1054 ср, 1031 ср, 1015 c, 985 cp, 960 cp, 923 c, 890 cp, 848 c, 834 cp, 824 cp, 775 o.c, 741 cp, 725 o.c, 692 o.c, 645 cp, 593 cp, 575 ср, 501 сл, 452 сл, 430 ср. ЯМР ¹Н (С₆D₆; δ, м.д.): 1.01 (т., ${}^{3}J = 7.11$ Гц, 3H, Me, Pr), 1.53–1.77 (M., 4H, 2CH₂, Pr), 2.15 (c., 6H, 2Me, Mes), 2.22 (c., 4Me, Mes), 4.92 (c., 5H, Cp), 6.17 (c., 2H, 2CH, Im), 6.85 (c., 4H, 2CH, Mes). $\text{MMP}^{-13}\text{C}\{\text{H}\}$ (C₆D₆; δ , м.д.): 15.0 (Me, Pr), 19.3 Me, Mes), 21.4 (Me, Mes), 28.8 (<u>CH</u>₂, Pr), 34.9, (<u>CH</u>₂, Pr), 91.7 (Cp), 123.8 (CH, Im), 129.6 (Mes), 136.6 (Mes), 138.0 (Mes), 139.0 (Mes), 174.8 (C, <u>Im</u>).

Синтез (η^5 -C₅H₅)Ni(SIMes)(μ_2 -S^{*n*}Pr)W(CO)₅ (II). К розовому раствору 0.201 г (0.433 ммоль) (η⁵-C₅H₅)Ni(SIMes)Cl в 10 мл толуола добавляли 0.08 мл н-пропилмеркаптана и 0.09 мл триэтиламина. Реакционную смесь перемешивали в течение 48 ч. Полученный коричневый раствор отфильтровывали, растворители удаляли при пониженном давлении. К коричневому масляному остатку добавляли желтый раствор, полученный облучением ультрафиолетовой лампой 0.152 г W(CO)₆ в 20 мл THF в течение 30 мин при водяном охлаждении. Растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток экстрагировали кипящим гексаном. При выдерживании при -24°С в течение 18 ч образовались коричневые кристаллы, которые перекристаллизовывали из смеси толуол-гексан (1:1). Выход 0.179 г (49%).

ИК (v, см⁻¹): 2925 о.сл, 2057 о.сл, 1962 о.сл, 1904 о.с, 1874 ср, 1486 о.сл.ш, 1400 о.сл, 1377 о.сл, 1319 о.сл, 1266 о.сл.ш, 1034 о.сл.ш, 925 оч., 853 о.сл, 785 о.сл, 734 о.сл, 698 о.сл, 678 о.сл, 599 о.сл, 584 о.сл.ш. ЯМР ¹Н (C₆D₆; δ , м.д.): 0.70 (т., ³*J* = = 7.07 Гц, 3H, Me, Pr), 1.17–1.37 (м., 2H, CH₂, Pr), 1.58–1.74 (м., 2H, CH₂, Pr), 2.03 (с., 12H, 4Me, Mes), 2.13 (с., 6H, 2Me, Mes), 4.89 (с., 5H, Cp), 5.99 (с., 2H, 2CH, Im), 6.78 (с., 4H, CH, Mes). ЯМР ¹³C{H} (C₆D₆; δ , м.д.): 14.3 (<u>Me</u>, Pr), 19.1 <u>Me</u>, Mes), 21.4 (<u>Me</u>, Mes), 26.9 (<u>CH₂</u>, Pr), 44.4 (<u>CH₂</u>, Pr), 93.4 (Cp), 125.0 (CH, <u>Im</u>), 130.0 (Mes), 135.9 (Mes), 137.3 (Mes), 139.4 (Mes), 168.1 (C, Im), 201.1 (CO), 201.5 (CO).

Найдено, %:	C 49.78;	H 5.43;	N 3.38.				
Для $C_{34}H_{36}N_2O_5SNiW$ ($M = 827$)							
вычислено, %:	C 49.36;	H 4.39;	N 3.38.				

Синтез (η^5 -C₅H₅)Ni(SIMes)(μ_2 -S^{*n*}Pr)(η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₂ (III). К 0.12 г (0.24 ммоль) Ср (Mes2Im)SNiPr добавляли красный раствор, полученный облучением ультрафиолетовой лампой 0.06 г (0.24 ммоль) C₅H₅Mn(CO)₃ в 15 мл THF в течение 50 мин при –40°C. Растворитель удаляли при пониженном давлении. Полученный темнозеленый масляный остаток растирали с гексаном (30 мл), высушивали в вакууме и кристаллизовали из смеси толуол–гексан (1 : 1) при температуре –24°C в течение 18 ч. Выход темно-зеленых кристаллов 0.085 г (52%).

ИК (v, см⁻¹): 3129 о.сл.ш, 2958 сл.ш, 2919 о.сл.ш, 2866 о.сл. 1896 о.с. 1827 о.с.ш. 1608 о.сл. 1567 о.сл. 1485 сл.ш, 1461 сл.ш, 1422 сл, 1397 сл, 1375 сл, 1355 сл, 1318 ср, 1264 ср, 1224 сл, 1163 о.сл, 1112 о.сл, 1081 сл, 1013 сл.ш, 974 о.сл, 960 о.сл, 924 сл, 894 о.сл, 852 сл, 836 сл, 785 ср, 735 ср, 697 ср, 660 сл, 611 ср, 586 ср, 525 сл, 477 сл, 432 о.сл. ЯМР ¹Н (С₆D₆; δ, м.д.): 0.80 (т., ${}^{3}J = 7.06$ Гц, 3H, Me, Pr), 1.25 (м., 2H, CH₂, Pr), 1.56 (M., 2H, CH₂, Pr), 2.09 (c., 12H, Me, Mes), 2.17 (c., 6H, Me, Mes), 4.36 (c., 5H, Cp), 5.05 (c., 5H, Cp), 6.09 (c., 2H, 2CH, Mes₂Im), 6.85 (c., 4H, СН, Mes). ЯМР ¹³С{Н} (С₆D₆; δ, м.д.): 14.8 (<u>Me</u>, Pr), 19.3 Me, Mes), 21.5 (Me, Mes), 26.3 (CH₂, Pr), 45.4 (<u>CH</u>₂, Pr), 83.2 (Cp), 93.2 (Cp), 124.3 (CH, <u>Im</u>), 130.0 (Mes), 136.0 (Mes), 137.5 (Mes), 139.3 (Mes), 172.8 (C, Im), 238.1 (CO).

Найдено, %: C 63.58; H 6.21; N 3.98. Для $C_{36}H_{41}MnN_2NiO_2S$ (M = 679) вычислено, %: C 63.64; H 6.08; N 4.12.

РСА. Дифракционные данные для I и II получены при 100 К, для III при 240 К на дифрактометре Bruker SMART APEX II, оснащенном двухкоординатным детектором Photon (графитовый монохроматор, $\lambda(MoK_{\alpha}) = 0.71073$ Å, ω -сканирование). Поглощение учтено методом множественного изме-

4	8	6
---	---	---

Таблица 1. Кристаллографические данные и детали уточнения для структуры I

Паралет	Значение		
Параметр	Ι	II	III
Брутто-формула	C ₂₉ H ₃₆ N ₂ NiS	C ₃₄ H ₃₆ N ₂ NiO ₅ SW	C ₃₆ H ₄₁ MnN ₂ NiO ₂ S
Μ	503.37	827.27	679.42
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	$P2_{1}/n$	$P\overline{1}$	$P\overline{1}$
<i>a,</i> Å	8.6491(2)	11.0741(5)	10.8085(4)
<i>b,</i> Å	19.1568(4)	16.0171(8)	11.4279(4)
<i>c</i> , Å	16.0388(4)	19.7876(9)	15.6174(6)
α, град	90	93.160(2)	75.4760(1)
β, град	101.282(1)	93.460(2)	76.4640(1)
ү, град	90	104.531(2)	66.5140(1)
<i>V</i> , Å ³	2606.10(10)	3382.4(3)	1693.04(11)
Ζ	4	4	2
ρ(выч.), г/см ³	1.283	1.624	1.333
μ, мм ⁻¹	0.844	4.058	1.024
<i>F</i> (000)	1072.0	1648.0	712.0
Размер кристалла, мм	$0.21\times0.17\times0.15$	$0.13 \times 0.13 \times 0.1$	$0.23 \times 0.17 \times 0.12$
Область сканирования по θ, град	4.98-63.754	4.47-61.008	4.156-58.288
Диапазон индексов <i>hkl</i>	$-12 \le h \le 12$ $-27 \le k \le 25$ $-23 \le l \le 22$	$-15 \le h \le 13$ $-22 \le k \le 20$ $-28 \le l \le 27$	$-13 \le h \le 14$ $-15 \le k \le 15$ $-19 \le l \le 21$
Измерено отражений	51327	40541	18470
Независимых отражений (<i>R</i> _{int})	8205 (0.0352)	18132 (0.0287)	8474 (0.0248)
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	7080	15289	11223
GOOF по F^2	1.060	1.021	1.058
R -факторы по $I ≥ 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0433,$ $wR_2 = 0.0900$	$R_1 = 0.0321,$ $wR_2 = 0.0585$	$R_1 = 0.0512,$ $wR_2 = 0.1160$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0547,$ $wR_2 = 0.0943$	$R_1 = 0.0425,$ $wR_2 = 0.0618$	$R_1 = 0.0731,$ $wR_2 = 0.1272$
Остаточная электронная плотность (max/min), $e/\text{Å}^3$	0.64/-0.45	1.19/-0.96	0.71/-0.47

рения эквивалентных отражений по программе SADABS [8]. Кристаллические структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием программы SHELXL [9] и OLEX2 [10]. 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 парамет-

ры атомных смещений депонированы в Кембриджском банке структурных данных (КСБД) (№ 2024873–2024875 для комплексов I, III и II соответственно; https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тиолатные комплексы на основе циклопентадиенилникеля, содержащие стерически нагруженные N-гетероциклические карбеновые лиганды, можно получать либо действием диарилдисульфида на 17-электронный комплекс (η^5 -C₅H₅)Ni(NHC) [11],



Рис. 1. Молекулярная структура комплекса I (тепловые эллипсоиды атомов на уровне 50%-ной вероятности). Атомы водорода опущены для ясности. Некоторые длины связей и валентные углы: Ni(1)–S(1) 2.1873(5), Ni(1)–C(1) 1.874(2), N(2)–C(1) 1.368(2), N(1)–C(1) 1.367(2) Å и C(22)S(1)Ni(1) 102.98(6)°.

либо синтетически более простым замещением галогена на SR в (η^5 -C₅H₅)Ni(NHC)Cl [12].

Использование второго подхода позволило получить комплекс (η^5 -C₅H₅)Ni(SIMes)S^{*n*}Pr (I) в реакции (η^5 -C₅H₅)Ni(SIMes)Cl с *н*-пропилмеркаптаном и триэтиламином. Монокристаллы I были получены паровой диффузией. По данным PCA (рис. 1), длины связи Ni–S и Ni–C в I составляют 2.1873(5) и 1.874(2) Å, что меньше суммы ковалентных радиусов (**СКР**): $r_{Ni} + r_S = 2.29$, $r_{Ni} + r_C = 1.97$ Å [13].

Взаимодействие комплекса I с аддуктом W(CO)₅-(THF), полученным при облучении раствора W(CO)₆ в THF УФ-светом, приводит к образованию комплекса (η^5 -C₅H₅)Ni(SIMes)(μ_2 -SⁿPr)W(CO)₅ (II), содержащего мостиковый тиолатный лиганд.

В ИК-спектре комплекса II наблюдаются полосы при 2057, 1962, 1904 и 1874 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям карбонильных групп фрагмента W(CO)₅. По данным PCA (рис. 2), длины связи Ni-S в II (2.2139(8) и 2.2066(8) Å) меньше СКР ($r_{Ni} + r_S = 2.29$ Å [13]), но больше аналогичной длины связи в I и в близком по строению комплексе (η^5 -C₅H₅)Ni(MeIm)(μ_2 -Sⁿ⁻ Pr)W(CO)₅ (IIa) (2.1933(7) Å) [5]. Длины связей Ni-С с карбеновым лигандом составляют 1.903(3) и 1.900(3), что меньше соответствующей СКР (r_{Ni} + $+ r_{\rm C} = 1.97$ Å), но больше таковых в комплексе IIa (1.882(3) и 1.879(3) Å). Это свидетельствует о большей донорной способности фрагмента MeIm по сравнению с SIMes. Длины связей W–S (2.5800(7) и 2.5931(7) Å) меньше соответствующей СКР ($R_{\rm Ni} + R_{\rm C} = 1.97$ Å, $R_{\rm W} + R_{\rm S} = 2.67$ Å [13]) и сопоставимы с таковыми для комплекса IIa. В комплексе II углы NiSW составляют 116.46(3) и 117.30(3); увеличение этих значений по сравнению с IIa (109.66(3)° и 112.69(3)°) можно объяснить большим стерическим отталкиванием N-ге-



Рис. 2. Молекулярная структура комплекса II (тепловые эллипсоиды атомов на уровне 50%-ной вероятности). Атомы водорода опущены для ясности. Показана одна из двух независимых молекул. Некоторые длины связей и валентные углы: W(1)-S(1) 2.5931(7), W(1)-C(2) 2.045(3), W(1)-C(4) 2.036(3), W(1)-C(3) 2.048(4), W(1)-C(1) 1.975(3), W(1)-C(5) 2.035(4), Ni(1)-S(1) 2.2139(8), Ni(1)-C(6) 1.903(3) Å и $Ni(1)S(1)W(1) 116.46(3)^\circ$.

тероциклического карбена и карбонильных групп фрагмента W(CO)₅ по сравнению с Ia.

Взаимодействие комплекса I с аддуктом (η^{5} -C₅H₅)Mn(CO)₂(THF), полученным при облучении раствора (η^{5} -C₅H₅)Mn(CO)₃ в THF УФ-светом, приводит к образованию гетерометаллического комплекса (η^{5} -C₅H₅)Ni(SIMes)(μ_{2} -S^{*n*}Pr)(η^{5} -C₅H₅)Mn(CO)₂ (III).

В ИК-спектре комплекса III наблюдаются полосы при 1896 и 1827 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям карбонильных групп фрагмента (η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₂. Для близкого по строению комплекса (η^5 -C₅H₅)Ni(MeIm)(μ_2 -SⁿPr)Mn(CO)₂(η^5 -C₅H₅) (**IIIa**) соответствующие частоты составляют 1891, 1803 см⁻¹ [6]. По данным РСА (рис. 3), длины связей Ni–S, Ni–C и Mn–S (2.2153(7), 1.898(3) и 2.3538(8) Å) больше соответствующих значений в IIa (2.2087, 1.884 и 2.3308 Å), но меньше СКР ($R_{Ni} + R_S = 2.29$ Å, $R_{Ni} + R_C = 1.97$ Å, $R_{Mn} + R_S =$ = 2.44 Å).



Рис. 3. Молекулярная структура комплекса III (тепловые эллипсоиды атомов на уровне 30%-ной вероятности). Атомы водорода опущены для ясности. Показана одна из двух независимых молекул. Некоторые длины связей и валентные углы: Ni(1)–S(1) 2.2153(7), Ni(1)–C(1) 1.898(3), Mn(1)–S(1) 2.3538(8), S(1)–C(27) 1.828(3) Å и Ni(1)S(1)Mn(1) 122.11(3)°.

По данным ТГА–ДСК, термораспад комплекса II происходит ступенчато: при 101–137°С теряется одна молекула СО, затем в интервале 137– 156°С происходит потеря еще двух молекул СО и в интервале 156–190°С отщепляются оставшиеся две молекулы СО, остальные органические лиганды отщепляются частично без выраженных границ до 500°С. Дальнейший нагрев до 550°С не приводит к дополнительной потере массы. Остаток (47.21%) может состоять из сульфидов никеля и вольфрама (NiWS, 33.19%), загрязненных продуктами пиролиза лигандов (14.02%).

Термораспад комплекса III происходит ступенчато, но без четких границ: при температуре 119—550°С происходит частичное отщепление органических лигандов. Остаток (47.21%) может состоять из сульфидов никеля и марганца (NiMnS, 21.44%), загрязненных продуктами пиролиза лигандов (13.48%).

Для комплекса IIa наблюдается полное ступенчатое отщепление лигандов (92–182°С – пять СО и C_3H_7 , 183–550°С – C_5H_5 и Me_2Im) с образованием остатка NiWS (эксп. 45.95%, теор. 44.35%).

Таким образом 1,3-диметилимидазол-2-илиден является более удобным лигандом для синтеза прекурсоров неорганических материалов, чем 1,3-димезитилимидазол-2-илиден. Данное исследование, с одной стороны, описывает первые примеры термораспада халькогенидных гетерометаллических комплексов с 1,3-димезитилимидазол2-илиденом, а с другой — является продолжением серии работ по изолобальной аналогии, оригинальным примером которой может быть публикация И.Б. Сиваева в память об А.А. Пасынском [14].

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА выполнен на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-33-90199 "Аспиранты").

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Lin J.C.Y., Huang R.T.W., Lee C.S. et al.* // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 3561.
- Johnson C., Albrecht M. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 352. P. 1.
- Danopoulos A.A., Simler T., Braunstein P. // Chem. Rev. 2019. V. 119. P. 3730.
- Lin C.-Y., Power P.P. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 5347.
- Shapovalov S.S., Pasynskii A.A., Skabitskii I.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 647. https://doi.org/10.1134/s1070328418110076
- Шаповалов С.С., Тихонова О.Г., Григорьева М.О. и др. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 10. С. 611 (Shapovalov S.S., Tikhonova O.G., Grigor'eva M.O. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. Р. 706). https://doi.org/10.1134/s1070328419100063
- 7. Kelly R.A., Scott N.M., Diez-Gonzalez S. et al. // Organometallics. 2005. V. 24. № 14.
- 8. *Sheldrick G.M.* SADABS (2016/2). Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 2016.
- 9. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
- 10. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
- 11. Pelties S., Herrmann D., de Bruin B. et al. // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 7014.
- 12. *Malyshev D.A., Scott N.M., Marion N. et al.* // Organometallics. 2006. V. 25. P. 4462.
- 13. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al. // Dalton Trans. 2008. P. 2832.
- Сиваев И.Б. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65.
 № 12. С. 1643 (*Sivaev I.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 12. Р. 1854). https://doi.org/10.1134/S0036023620120165
УДК 541.49:546.47/.49

Памяти профессора А.А. Пасынского

КООРДИНАЦИЯ ГЕКСАГИДРО-1,3,5-ТРИМЕТИЛ-1,3,5-ТРИАЗИНА В КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ КАДМИЯ(II) И КОБАЛЬТА(II)

© 2021 г. М. А. Шмелев^{1,} *, Ю. К. Воронина¹, С. С. Чекурова², Н. В. Гоголева¹, Т. М. Иванова¹, О. И. Лямина¹, Е. В. Фатюшина¹, М. А. Кискин¹, А. А. Сидоров¹, И. Л. Еременко^{1, 3}

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия ²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия ³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия *e-mail: shmelevma@yandex.ru Поступила в редакцию 19.03.2021 г. После доработки 30.03.2021 г.

Принята к публикации 31.03.2021 г.

На примере гексагидро-1,3,5-триметил-1,3,5-триазина (ТАСН) исследовано влияние объемного тридентатного лиганда на геометрию карбоксилатных комплексов. При взаимодействии [Co₂Gd(NO₃)-(Piv)₆(MeCN)₂] (Piv = анион пивалиновой кислоты) с ТАСН получен комплекс [Co₂Gd(NO₃)-(Piv)₆(TACH)₂] (I), в структуре которого сохраняется исходный гетерометаллический металлофрагмент и ионы кобальта(II) координируют молекулу N-донорного лиганда с формированием полусэндвичевой структуры. При использовании пентафторбензоатов Cd(II) и Eu(III) в реакции с ТАСН удалось выделить только гомометаллический комплекс [Cd(Pfb)₂(TACH)₂] (II) (Pfb = анион пентафторбензойной кислоты). Большое координационное число иона кадмия(II) в структуре II позволило получить сэндвичевый комплекс с двумя молекулами ТАСН, координированными к одному иону металла. Строение новых комплексов определено методом PCA (CIF files CCDC № 2062230 (I) и 2062229 (II)). Показано, что связывание молекулы N-донорного лиганда ионом металла приводит к значительному искажению координационных полиэдров металлоцентров и изменению конформации гексагидро-1,3,5-триметил-1,3,5-триазина).

Ключевые слова: кадмий, кобальт, пивалиновая кислота, гексагидро-1,3,5-триметил-1,3,5-триазин, пентафторбензойная кислота, рентгеноструктурный анализ **DOI:** 10.31857/S0132344X21080089

Использование N-донорных лигандов нашло в координационной химии широчайшее распространение. В зависимости от особенностей строения и координационных возможностей такие лиганды используются для "конструирования" заданного окружения металлоцентров. Из большого числа первичных, вторичных и третичных аминов можно выделить 1,4,7-триазациклононан (TACN), гексагидро-1,3,5-триазин и их производные, атомы азота которых способны занимать координационные места одной треугольной грани окружения металла [1–4].

В синтез и исследование соединений с TACN и его производными было вовлечено большое число ученых и комплексам с этим лигандом посвящено множество публикаций ведущих специалистов в области координационной, металлорганической, физической и органической химии [5–7]. Для макроциклического 1,4,7-триазациклононана граневой тип координации является наиболее предпочтительным. Избежать его возможно только в случае координационного окружения, совершенно исключающего такой тип связывания, например квадратного, или при прочном блокировании части позиций координационного полиэдра другими лигандами. Одновременно с уникальностью ТАСN можно отметить и определенную тривиальность в поведении этого лиганда, выражающуюся в ограниченности проявляемых типов координации. Известно только два сэндвичевых катионных комплекса с 1,4,7-триметил-1,4,7-триазациклононаном (L'): $[Na(L')_2](A)_2 [8] \bowtie [K(L')_2](A)_2 [9] (A = mempa$ *кис*(3,5*-бис*(трифторметил)фенил)борат). Лпя редкоземельных элементов сэндвичевых фрагментов с производными 1,4,7-триазациклононана не получено, из литературы известны только комплексы с полусэндвичевым типом структуры $[ScCl_3(L')], [MCl_3(L')] (M = Sc, Y) [10, 11].$

Хотя с производными TACN получено очень большое количество соединений, можно допустить, что в ряде случаев вместо него, по-видимому, можно было использовать диэтилентриамин или его производные, которые также способны к граневой координации к металлоцентру.

Известен другой циклический тридентатный N-донорный лиганд, также способный обеспечить граневую тридентатно-хелатную координацию — гексагидро-1,3,5-триазин и его 1,3,5-производные, из которых наиболее часто использовались гексагидро-1,3,5-триметил-1,3,5-триазин (**TACH**) и 1,3,5-трибензилгексагидро-1,3,5-триазин. По нашему мнению, в достаточно большом числе случаев использование производных гексагидро-1,3,5триазина вместо 1,4,7-триметил-1,4,7-триазациклононана позволило бы избежать стерических затруднений и получить значительно большее структурное разнообразие соединений.

Окружение металлоцентра может быть полностью сформировано двумя координированными молекулами ТАСН с образованием катионных сэндвичевых комплексов, а в случае металлов, проявляющих большие координационные числа, такие сэндвичевые фрагменты могут быть достроены двумя или тремя лигандами с частичной компенсацией положительного заряда и образованием катионных комплексов или с полной компенсацией заряда и образованием молекулярных комплексов [12–17].

Производные гексагидро-1,3,5-триазина достаточно широко используются в координационной и металлоорганической химии, например для увеличения стабильности соединений, неустойчивых к действию воды и кислорода [14, 18]. Как правило, такие лиганды координируются к металлоцентрам всеми тремя атомами азота, образуя полусэндвичевые фрагменты. Несмотря на доступность и низкую цену производных гексагидро-1,3,5-триазина известно только несколько карбоксилатных комплексов с его триметилзамещенным, ТАСН, в которых он образует полусэндвичевые фрагменты. Это моноядерный [Ln(L)-(OOCC(Ph)₃)₃] (Ln = La, Nd) и биядерный [Ln₂(L)(OOCC(Ph)₃)₆] комплексы лантанидов [2].

В настоящей статье мы рассматриваем два важных примера координации ТАСН в карбоксилатных комплексах. При этом в одном случае он обеспечивает образование полусэндвичевого фрагмента в составе комплекса [Co₂Gd(NO₃)(Piv)₆-(TACH)₂] (I) с устойчивым гетерометаллическим металлоостовом, а в другом – формирование в структуре [Cd(Pfb)₂(TACH)₂] (II) сэндвичевого фрагмента, сформированного двумя монодентатно координированными триазиновыми лигандами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом новых комплексов, выполняли на воздухе с использованием ацетонитрила (99.9%), ТАСН (97%, Sigma-

Aldrich). [{Cd(Pfb)(H_2O)₄⁺}₈ · n(Pfb)] (Pfb = пентафторбензоат-анион), [Eu₂(Pfb)₆(H_2O)₈] · 2H₂O и [Co₂Gd(NO₃)(Piv)₆(MeCN)₂] (Piv = пивалат-анион) получали по известным методикам [19, 20]. ИК-спектр соединений регистрировали на ИКспектрофотометре с Фурье-преобразованием Spectrum 65 (PerkinElmer) методом нарушенного полного внутреннего отражения (**HПВО**) в интервале частот 4000–400 см⁻¹. Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе EuroEA 3000 (EuroVector).

Синтез [Co₂Gd(NO₃)(Piv)₆(TACH)₂] (I). К раствору 0.150 г комплекса [Co₂Gd(NO₃)(Piv)₆(MeCN)₂] (0.147 ммоль) в 15 мл MeCN добавляли навеску 0.036 г ТАСН (0.294 ммоль, Co : TACH = 1 : 1) и перемешивали 20 мин при нагревании до 70°С. Полученный раствор выдерживали при комнатной температуре в закрытой виале. Образовавшиеся через 7 сут кристаллы, пригодные для PCA, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным ацетонитрилом ($T = \sim 5^{\circ}$ C). Выход соединения I 0.147 г (82.5% в расчете на [Co₂Gd(NO₃)(Piv)₆(MeCN)₂].

Найдено, %:	C 42.2;	Н 7.5;	N 8.3.
Для C ₄₂ H ₈₄ N ₇ O ₁₅	5Co ₂ Gd		
вычислено, %:	C 41.9;	H 7.2;	N 8.1.

ИК-спектр (НПВО; v, см⁻¹): 3675 сл, 2956 ср, 2867 ср, 2803 ср, 1608 с, 1578 ср, 1563 с, 1481 с, 1458 ср, 1419 с, 1400 с, 1377 ср, 1355 с, 1270 сл, 1223 ср, 1168 сл, 1123 с, 1117 ср, 1091 сл, 1049 сл, 1000 ср, 981 сл, 961 ср, 930 ср, 903 ср, 840 ср, 805 сл, 791 ср, 698 сл, 612 с, 573 ср, 549 ср, 432 с, 443 с, 419 с, 403 с.

Синтез [Cd(Pfb)₂(TACH)₂] (II). К раствору [{Cd(Pfb)(H₂O)⁺₄}_n · n(Pfb)⁻] (0.100 г, 0.166 ммоль) в 7 мл MeCN добавляли 0.042 г ТАСН (0.322 ммоль, Cd : L = 1 : 2). Реакционную смесь перемешивали 15 мин и полученный бесцветный раствор выдерживали при 75°C в закрытой виале. Образовавшиеся через 10 сут бесцветные кристаллы, пригодные для PCA, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным ацетонитрилом ($T = \sim$ 5°C). Выход соединения II 0.055 г (42.3% в расчете на [{Cd(Pfb)(H₂O)⁺₄}_n · n(Pfb)⁻]).

Найдено, %:	C 39.3;	H 3.4;	N 10.8.
Для C ₂₆ H ₃₀ N ₆ O ₄ F	F_{10} Cd		
вычислено, %:	C 39.4;	H 3.8;	N 10.6.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 8 2021

П	Значение		
Параметр	Ι	II	
M	1202.27	792.96	
Т, К	296(2)	296.15	
Сингония	Моноклинная	Триклинная	
Пр. гр.	$P2_{1}/c$	$P\overline{1}$	
a Å	12.134(8)	10.5023(4)	
<i>b</i> Å	23.002(14)	15.5799(6)	
c Å	22.025(14)	20.8838(10)	
α, град	90	75.171(2)	
β, град	102.487(10)	85.547(2)	
ү, град	90	74.271(2)	
$V, Å^3$	6002(7)	3179.5(2)	
Z	4	4	
ρ(выч.), г см ³	1.331	1.657	
μ, мм ⁻¹	1.698	0.788	
θ _{max} , град	26.000	26.000	
T_{\min}/T_{\max}	0.5874/0.7725	0.2893/0.3812	
Число измеренных рефлексов	23212	31483	
Число независимых рефлексов	11 115	12419	
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	8899	7249	
R _{int}	0.0234	0.0416	
Число уточняемых параметров	7066	8303	
GOOF	1.020	0.966	
$R_1 (I \ge 2\sigma(I))$	0.0332	0.0690	
$wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0892	0.2124	
$\Delta \rho_{\min} / \Delta \rho_{\max}, e \text{ Å}^{-3}$	-0.806/0.626	-0.536/1.521	

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

ИК-спектр (НПВО; v, см⁻¹): 3298 сл, 2804 сл, 1705 сл, 1625 сл, 1555 ср, 1351 с, 1470 с. 1400 ср, 1372 с, 1350 с, 1298 ср, 1163сл, 1114 ср, 990 ср, 938 сл, 841 ср, 743 ср, 526 ср, 473 сл, 439 сл, 404 сл.

РСА монокристаллов выполнен на дифрактометре Bruker Apex II, оборудованном ССD-детектором (Мо K_{α} , $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор) [21]. Для всех соединений введена полуэмпирическая поправка на поглощение по программе SADABS [22]. Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода при атомах углерода органических лигандов генерированы геометрически и уточнены в модели "наездника". Расчеты проведены по комплексу программ SHELX [23] с использованием OLEX 2 [24]. Геометрия полиэдров металлов определена с использованием программы SHAPE 2.1 [25, 26]. Кристаллографические данные и детали уточнения структур I, II приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Координаты атомов и другие параметры соединений I и II депонированы в Кембриджском банке структурных данных (КБСД) (№ 2062230 (I) и 2062229 (II) соответственно); deposit@ ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/ data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии предварительно полученного гетерометаллического комплекса $[Co_2Gd(Piv)_6-(NO_3)(MeCN)_2]$ [20] с ТАСН (Co : TACH = 1 : 1) в MeCN образуются кристаллы соединения $[Co_2Gd(NO_3)(Piv)_6(TACH)_2]$ (I), в структуре которого сохраняется исходный гетерометаллический металлофрагмент и ионы кобальта(II) координи-

ШМЕЛЕВ и др.

Таблица 2. Основные длины связей (Å) и углы (град) для комплексов I и II

]	[I	Ι
Связь	d, Å	Связь	d, Å
Co(1)-N(2)	2.455(4)	Cd(1A)-N(1A)	2.452(5)
Co(1)–N(3)	2.307(4)	Cd(1A)-N(2A)	2.690(5)
Co(1)–N(4)	2.329(4)	Cd(1A)-N(3A)	2.666(5)
Co(1)–O(5)	1.953(3)	Cd(1A)-N(4A)	2.467(5)
Co(1)–O(7)	1.963(3)	Cd(1A)-N(5A)	2.700(5)
Co(1)–O(9)	1.954(4)	Cd(1A)–N(6A)	2.634(6)
Co(2)–N(5)	2.297(3)	Cd(1A)-O(1A)	2.311(5)
Co(2)–N(6)	2.267(3)	Cd(1A)-O(3A)	2.297(6)
Co(2)–N(7)	2.427(3)	Cd(1B)-N(7)	2.441(5)
Co(2)–O(11)	1.971(3)	Cd(1B)-N(8)	2.672(6)
Co(2)–O(13)	1.964(3)	Cd(1B) - N(10)	2.690(6)
Co(2)–O(15)	1.968(3)	Cd(1B) - N(11)	2.463(5)
Gd(1)–O(1)	2.518(3)	Cd(1B) - N(12)	2.647(6)
Gd(1)–O(2)	2.525(4)	Cd(1B) - N(13)	2.700(7)
Gd(1)–O(4)	2.297(3)	Cd(1B)-O(1B)	2.323(6)
Gd(1)-O(6)	2.292(3)	Cd(1B)-O(3B)	2.311(6)
Gd(1)–O(8)	2.296(3)	Угол	ω, град
Gd(1) - O(10)	2.284(3)	N(1A)Cd(1A)N(2A)	53.8(2)
Gd(1) - O(12)	2.327(3)	N(1A)Cd(1A)N(3A)	53.7(2)
Gd(1)-O(14)	2.277(3)	N(3A)Cd(1A)N(2A)	51.3(2)
Угол	ω, град	N(1A)Cd(1A)O(1A)	90.5(2)
N(2)Co(1)N(4)	57.1(1)	N(2A)Cd(1A)O(1A)	144.1(2)
N(4)Co(1)O(7)	88.8(2)	N(3A)Cd(1A)O(1A)	107.4(2)
O(5)Co(1)O(7)	114.4(1)	N(3A)Cd(1A)O(3A)	125.4(2)
O(5)Co(1)N(2)	86.9(1)	N(2A)Cd(1A)O(3A)	74.4(2)
N(3)Co(1)O(9)	137.9(2)	N(1A) Cd(1A)O(3A)	92.6(2)
O(7)Co(1)O(9)	113.5(2)	N(4A)Cd(1A)O(1A)	85.1(2)
O(5)Co(1)O(9)	111.1(2)	N(5A)Cd(1A)O(1A)	131.4(2)
N(4)Co(1)O(9)	85.9(2)	N(6A)Cd(1A)O(1A)	85.0(2)
N(2)Co(1)O(9)	86.6(2)	N(1A)Cd(1A)N(4A)	169.4(2)
N(3)Co(1)N(4)	57.8(2)	N(1A)Cd(1A)N(5A)	134.6(2)
N(3)Co(1)N(2)	57.1(2)	O(1A)Cd(1A)O(3A)	115.3(2)
N(3)Co(1)O(5)	82.3(2)	N(7)Cd(1B)N(8)	53.7(2)
N(3)Co(1)O(7)	88.3(2)	N(7)Cd(1B)N(10)	53.6(2)
N(6)Co(2)N(7)	57.8(1)	N(8)Cd(1B)N(10)	51.5(2)
N(7)Co(2)O(11)	88.6(1)	O(3B)Cd(1B)N(7)	92.5(2)
O(11)Co(2)O(15)	113.9(1)	O(3B)Cd(1B)N(8)	125.4(2)
N(6)Co(2)O(15)	87.7(1)	O(3B)Cd(1B)N(10)	74.2(2)
O(13)Co(2)O(15)	118.0(1)	O(3B)Cd(1B)N(11)	80.7(2)
N(6)Co(2)O(13)	89.9(1)	O(3B)Cd(1B)N(12)	129.3(2)
N(7)Co(2)O(13)	87.3(1)	O(3B)Cd(1B)N(13)	84.3(2)
O(13)Co(2)O(11)	103.6(1)	O(3B)Cd(1B)O(1B)	115.8(2)
N(5)Co(2)O(11)	91.6(1)	N(11)Cd(1B)N(12)	54.4(2)
N(5)Co(2)O(13)	141.6(1)	N(11)Cd(1B)N(13)	53.5(2)
N(5)Co(2)N(6)	59.5(2)	N(12)Cd(1B)N(13)	51.7(2)

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 8 2021

Связь/угол	TACH [36]	[Co ₂ Gd(NO ₃)(Piv) ₆ (TACH) ₂] (I)	[Cd(Pfb) ₂ (TACH) ₂] (II)
C–N, Å	1.451(1)-1.473(1)	1.410(6)-1.446(7)	1.435(14)-1.469(14)
СNС, град	109.0-112.4	109.5–111.4	109.0-110.8
NCN, град	110.4–111.8	103.5–106.7	104.9–108.2

Таблица 3. Геометрические характеристики некоординированной молекулы ТАСН [36] и молекулы ТАСН в составе комплексов I и II

руют молекулу N-донорного лиганда с формированием полусэндвичевой структуры. При взаимо-

действии [{Cd(Pfb)(H₂O)₄⁺}_n · n(Pfb) ⁻] и [Eu₂(Pfb)₆- $(H_2O)_8] \cdot 2H_2O \text{ c TACH} (Cd : Eu : TACH = 1 : 1 : 2)$ в MeCN удалось выделить только гомометаллический комплекс кадмия(II) [Cd(Pfb)₂(TACH)₂] (II). Отметим. что ранее по аналогичной метолике был синтезирован ряд гетерометаллических Cd-Еи комплексов с монодентатными, мостиковыми и хелатирующими N-донорными лигандами и анионами замещенных бензойных кислот [27-32]. Соединение II затем было получено и при отсутствии соли РЗЭ в реакционной смеси (см. Экспериментальную часть). Большое координационное число иона кадмия(II) в структуре II позволило получить сэндвичевый комплекс с двумя молекулами ТАСН координированными к одному иону металла.

Строение соединений I и II было установлено методом PCA. Комплекс I кристаллизуется в моноклинной пространственной группе P21/c. В трехъядерном {Co₂Gd} остове центральный ион гадолиния(III) связан с каждым терминальным ионом кобальта(II) тремя мостиковыми Piv-анионами (рис. 1а). В одном из координированных пивалат-анионов трет-бутильная группа разупорядочена по двум позициям в соотношении ~1:1. Ион Gd достраивает окружение координацией хелатно-связанного нитрат-аниона до додекаэдра с треугольными гранями (GdO₈). Каждый ион кобальта(II) координирует к³-связанную молекулу ТАСН, достраивая свое окружение до сильно искаженного октаэдра (CoN₃O₃, табл. 2, рис. 16). Все связи N-Co имеют заметно большую длину по сравнению со средней длиной координационной связи Co-N, причем одна из них удлиненная по сравнению с первыми двумя (Co(1)–N(2) 2.455(4), Co(1)-N(3) 2.307(4), Co(1)-N(4) 2.329(4), Co(2)-N(5) 2.297(3), Co(2)-N(6) 2.267(4), Co(2)-N(7)2.427(3) Å). Координированная молекула ТАСН находится в конформации кресла и геометрия гексагидро-1,3,5-триазинового фрагмента претерпевает незначительные искажения при координации к иону кобальта(II) (табл. 3).

По сравнению с ранее синтезированными $\{Co_2Ln(Piv)_6(NO_3)(L)_2\}$ комплексами с монодентатными и хелатирующими лигандами (L), координация к иону кобальта(II) объемной молекулы ТАСН приводит к удлинению связей Со–Ln и увеличению значения угла CoLnCo в трехъядерном $\{Co_2Ln\}$ металлоостове (L = TACH, Co(1)–Gd(1) 4.143(2), Co(2)–Gd(1) 4.173(3) Å, угол CoGdCo 144.21(2)°; L = MeCN [20], Co...Ln 3.987(1) Å, угол CoLnCo 136.39(1)°; L = пиридин [33], Co...Ln 4.034(6) Å, угол CoLnCo 137.85°; L = хинолин [34], Co...Ln 4.031(3) Å, угол CoLnCo 137.83°; L = = 2,4,4,5,5-пентаметил-2-имидазолин-1-оксил-3-оксид [35], Co...Ln 3.970(1) Å, угол CoLnCo 142.19°).

Кристаллическая упаковка комплекса I дополнительно стабилизирована С-Н...О взаимодействиями между атомами Н *трет*-бутильных групп и атомами О Piv-анионов с формированием супрамолекулярного слоя (табл. 4).

Комплекс II кристаллизуется в триклинной пространственной группе *Р*1. Независимая часть элементарной ячейки содержит две структурно подобные молекулы [Cd(Pfb)₂(TACH)₂] (II). Ион кадмия(II) координирует две κ^3 -связанные молекулы ТАСН с формированием сэндвичевой структуры (рис. 2), достраивая свое окружение до искаженного додекаэдра с треугольными гранями координацией двух монодентатно связанных Pfb-анионов (рис. 26, CdN_6O_2). Практически все связи N–Cd в соединении II имеют заметно большую длину по сравнению со средней длиной координационной связи Cd-N, тогда как длины связей Cd-O имеют типичные значения. Молекула ТАСН в структуре II находится в конформации кресла и геометрия гексагидро-1,3,5-триазинового фрагмента претерпевает незначительные искажения при координации к иону кадмия(II) (табл. 3).

Кристаллическая упаковка комплекса II дополнительно стабилизирована взаимодействиями С-H...F, С-H...О между атомами Н координи-



Рис. 1. Строение молекулы I (а) и координационный полиэдр иона Co(1) (б). $R = (CH_3)_3C$, заместители при карбоксильной группе и атомы водорода на рисунке (а) не показаны.

рованных молекул ТАСН, атомами фтора пентафторфенильных заместителей и атомами О карбоксильных групп (рис. 3, табл. 4), а также стэкинг-взаимодействиями между двумя пентафторбензоатными анионами соседних молекул комплекса (расстояние между центрами взаимодействующих фрагментов и угол между плоскостями составляет 3.825 Å и 0.00°).

С точки зрения структуры представляется интересным отметить изменение конформации гексагидро-1,3,5-триметил-1,3,5-триазина, находящегося в координационной сфере металла по сравнению с конформацией отдельной молекулы. Так, ранее было показано, что в кристалле [36] и газовой фазе [37] молекула ТАСН находится в моноаксиальной конформации, а в растворе — в виде смеси диаксиальной и моноаксиальной конформаций, полностью экваториальная конформация не обнаружена. Квантовохимические расчеты барьера перехода моноаксиальной конформации в полностью экваториальную показали, что он составляет 20 кДж/моль [36]. Такое конформационное поведение объясняется отталкиванием неподеленных пар электронов (НЭП) на атомах азота и аномерным эффектом [38–42].

Анализ данных по геометрии ТАСН в кристаллах различных соединений, представленных в КБСД, показал [43], что при введении этого лиганда в координационную сферу металла моноаксиальная конформация сохраняется только в случае координации по одному атому азота, а при связывании двумя и тремя атомами происходит изменение пирамидализации атома азота с переходом конформации цикла в полностью экваториальную. В этом случае НЭП всех трех атомов N оказываются доступны для координации ионом

Волородиод срази		Vгол DHA град		
водородная связь	D-H	HA	DA	уюл DПА, Град
		Ι		
C(38)-H(38A)O(15)	0.97	2.59	2.938(6)	101
C(38)-H(38B)O(3)	0.97	2.56	3.499(7)	164
		II	I	
C(15B)-H(15D)O(2B)	0.97	2.35	3.128(11)	137
C(17A)-H(17A)O(2A)	0.97	2.35	3.123(11)	136
C(18B)-H(18F)O(4A)	0.96	2.56	3.517(12)	177
C(20A)-H(20A)O(4B)	0.96	2.54	3.498(14)	173
C(20A)-H(20C)F(5A)	0.96	2.53	3.471(12)	168
C(22A)-H(22B)O(4B)	0.97	2.49	3.430(11)	162
C(22B)-H(22D)O(4A)	0.97	2.45	3.379(12)	161
C(25B)-H(25F)F(6B)	0.96	2.54	3.285(13)	135

Таблица 4. Геометрические параметры С-Н... F и С-Н... O контактов в кристалле соединений I, II

металла, а энергетический выигрыш от образования комплекса превышает энергозатраты на изменение конформации одного или нескольких циклов. Аналогичный переход наблюдается и в случае синтезированных нами комплексов I и II (рис. 4).

Для подробного анализа конформаций представленных соединений удобно использовать угол CNCg, где С – атом углерода метильной группы, Cg – центроид кольца. На диаграмме видно, что все углы, реализующиеся в трикоординированных молекулах, находятся в пределах 160°-170°, а в монокоординированных треть углов имеет значения 90°-110°, что соответствует моноаксиальной конформации всех циклов. Наиболее интересная ситуация наблюдается в случае дважды координированных молекул: всего в КБСД представлено восемь таких структур, из них в четырех реализуется полностью экваториальная конформация, а в трех – весьма необычная диаксиальная. Сравнение строения этих комплексов показало, что экваториальная структура реализуется в случае, когда молекула ТАСН хелатно координирована к одному иону, а диаксиальная — в случае мостиковой координации к двум различным ионам металла (рис. 5).

Кроме того, в КБСД представлена одна структура (YOLCOU), представляющая собой сокристаллизат ТАСН с перфторированным трехртутным антикрауном ((o-C₆F₄Hg)₃). В кристалле данного соединения также реализуется полностью экваториальная конформация гетероцикла, однако формально координации ТАСН ионами ртути не происходит, несмотря на четкое положение этих атомов друг над другом, так как расстояния Hg...N в данном соединении составляют 2.85-2.94 Å, что значительно превышает среднюю длину координационной связи Hg–N (2.5 Å). По-видимому, в этом случае наблюдается нековалентное взаимодействие НЭП атомов азота с ионами ртути, для реализации которого необходима их доступность, как и в процессе образования координационных связей [44].

Таким образом, нам удалось выделить полусэндвичевый гетерометаллический комплекс $[Co_2Gd(NO_3)(Piv)_6(TACH)_2]$ (I) и сэндвичевый гомометалличесий комплекс $[Cd(Pfb)_2(TACH)]$ (II). Большое координационное число иона кадмия(II) в структуре II позволило получить сэндвичевый комплекс с двумя молекулами ТАСН, координированными к одному иону металла. Координация молекул к³-ТАСН к иону кобальта(II) и кадмия(II) приводит к значительному искажению координационного окружения металла и изменению конформации 1,3,5-триметил-1,3,5-триазациклогексана, что наблюдается в случае комплексов I, II.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА, ИК-спектроскопия и С,H,N,S-анализ выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.



Рис. 2. Строение молекулы II (а) и координационный полиэдр иона кадмия(II) (б). Атомы водорода на рисунке (а) не показаны.



Рис. 3. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса II. Атомы водорода не показаны.



Рис. 4. Наложение свободной молекулы ТАСН (зеленый фрагмент) и молекулы ТАСН в составе комплекса II (желтый фрагмент).



Рис. 5. Гистограмма распределения угла CNCg в моно-, би- и тридентатно координированных молекулах TACH.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kohn R.D., Coxon A.G.N., Chunawat S. et al. // Polyhedron. 2020. V. 185. P. 114572.
- Виноградов А. А., Лысенко К. А., Ананьев И. В. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 5. С. 270 (Vinogradov А.А., Lyssenko K.A., Ananyev I.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 65. Р. 308). https://doi.org/10.1134/S1070328420050097
- 3. Levin N., Codesido N.O., Marcolongo Juan Pablo et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 12270.

- Zhang C.-X., Fang D.-W., Wang J.-L. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 507. P. 119599.
- Gordon J.B., Vilbert A.C., Siegler M.A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 3641.
- Yang L., He X., Dinca M. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 10475.
- Levin N., Codesido N.O., Marcolongo Juan Pablo et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 6767.
- Everett M., Jolleys A., Levason W. et al. // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 5843.
- Dyke J., Levason W., Light M.E. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 13853.
- 10. Curnock E., Levason W., Light M.E. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 6059.
- Hajela S., Schaefer W.P., Bercaw J.E. // J. Organomet. Chem. 1997. V. 532. P. 45.

- 12. Hulsmann M., Neumann B., Stammler H.-G., Mitzel N.W. // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. P. 4200.
- 13. Kohn R.D., Pan Z., Kociok-Kohn G., Mahon M.F. // Dalton Trans. 2002. P. 2344.
- 14. *Nieland A., Lamm J.-H., Mix A. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2014. V. 640. P. 2484.
- Krieck S., Gorls H., Westerhausen M. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 12492.
- 16. Kamps I., Neumann B., Stammler H.-G., Mitzel N.W. // Organometallics. 2010. V. 29. P. 4746.
- 17. Kohn R.D., Seifert G., Pan Zhida et al. // Angew. Chem., Int. Ed. 2003. V. 42. P. 793.
- Venugopal A., Kamps I., Bojer D. et al. // Dalton Trans. 2009. P. 5755.
- 19. Шмелев М.А., Гоголева Н.В., Кузнецова Г.Н. и др. // Коорд. химия. 2020. № 8. С. 497 (Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Kuznetsova G.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 8. Р. 557). https://doi.org/10.1134/S1070328420080060
- Kiskin M., Zorina-Tikhonova E., Kolotilov S. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. № 12. P. 1356.
- SMART (control) and SAINT (integration). Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
- Sheldrick G.M. SADABS. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
- 23. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
- 24. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. //J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
- 25. *Alvarez S., Llunell M.* // Dalton Trans. 2000. № 19. P. 3288.
- 26. Casanova D., Llunell M., Alemany P. et al. // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. P. 1479.
- 27. Шмелев М.А., Гоголева Н.В., Сидоров А.А. и др. // Коорд. химия. 2020. № 1. С. 3 (Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 1. Р. 1). https://doi.org/10.1134/S1070328420010078

- Шмелев М.А., Гоголева Н.В., Сидоров А.А. и др. // Коорд. химия. 2020. № 7. С. 437 (Shmelev М.А., Gogoleva N.V., Sidorov А.А. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 7. Р. 493). https://doi.org/10.1134/S1070328420070076
- 29. Shmelev M.A., Kiskin M.A., Voronina J.K. et al. // Materials. 2020. V. 13. № 24. P. 5689.
- Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 515. P. 120050.
- 31. Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al. // Chem. Select. 2020. V. 5. P. 8475.
- Шмелев М.А., Кузнецова Г.Н., Долгушин Ф.М. и др. // Коорд. химия. 2021. № 2. С. 92 (Shmelev М.А., Kuznetsova G.N., Dolgushin F.M. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 2. Р. 127).
- Sap'yanik A.A., Lutsenko I.A., Kiskin M.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. P. 2601.
- Cui Y., Chen G., Ren J. et al. // Inorg. Chem. 2000. V. 39. P. 4165.
- Fursova E. Yu., Kuznetsova O.V., Ovcharenko V.I. et al. // Russ. Chem. Bull. 2007. P. 1742.
- 36. *Sicking C., Mix A., Neumann B. et al.* // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 104.
- Zverev V.G., Kuznetsov V.V., Rykov A.N. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2007. V. 81. P. 1639.
- Jones R.A.Y., Katritzkya A.R., Snarey M. // J. Chem. Soc. B. 1970. P. 135.
- Bushweller C.H., Lourandos M.Z., Brunelle J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 1591.
- 40. *Hutchins R.O., Kopp L.D., Eliel E.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 7174.
- Harris N.J., Lammertsma K. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 6583.
- 42. Jewett J.G., Breeyear J.J., Brown J.H., Bushweller C.H. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 308.
- 43. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. // Acta Crystallogr. B. 2016. V. 72. P. 171.
- 44. Tugashov K.I., Gribanyov D.A., Dolgushin F.M. et al. // Organometallics. 2019. V. 38. № 15. P. 2910.

УДК 546.77,546.15

Посвящается памяти профессора А.А. Пасынского

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА (Bu₄N)[Mo₅OI₁₃]: ПЕРВЫЙ ПЯТИЯДЕРНЫЙ ИОДИДНЫЙ КЛАСТЕР МОЛИБДЕНА

© 2021 г. М. А. Михайлов^{1, *}, Т. С. Сухих¹, Д. Г. Шевень¹, М. Н. Соколов^{1, 2, 3}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия ²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

³Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

*e-mail: mikhajlovmaks@yandex.ru Поступила в редакцию 16.02.2021 г. После доработки 16.03.2021 г. Принята к публикации 17.03.2021 г.

При нагревании смеси LiI–I₂—Мо в интервале температур 300–400°С с последующей экстракцией продукта получены первый иодидный кластер молибдена с металлостовом в виде тетрагональный пирамиды состава (Bu₄N)[Mo₅OI₁₃] · THF (I) и сокристаллизат (Bu₄N){[Mo₅OI₁₃]_{0.9}[Mo₆I₁₄]_{0.1}} · THF (I). Комплексы I и II изучены методом РСА (CIF files CCDC № 2063029 (I), 2063030 (II)). Атомы молибдена в [Mo₅OI₁₃][–] образуют квадратную пирамиду с расстояниями Мо–Мо 2.67 Å между базальными атомами, Мо–Мо 2.72 Å между апикальным и базальным атомами молибдена. К основанию пирамиды координирован атом кислорода (Мо– μ_4 -О 2.10 Å). Кластерный анион [Mo₅OI₁₃][–] можно представить как октаэдрический кластерный анион [Mo₆I₁₄]^{2–}, в котором место фрагмента {MoI}[–] (d⁰, 6е) занято изоэлектронным атомом кислорода (s²p⁴, 6е). В структуре (II) кластерные анионы [Mo₅OI₁₃][–] и [Mo₆I₁₄]^{2–} занимают близкие атомные позиции.

Ключевые слова: кластеры, молибден, иод, оксоиодиды, самосборка, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0132344X2108003X

Характерной особенностью низших галогенидов молибдена и вольфрама является образование устойчивых кластерных группировок со связями металл-металл различной кратности [1]. Наиболее изучены октаэдрические кластеры, содержащие кластерные ядра $\{M_6X_8\}^{4+}$ (M = Mo, W; X = Cl, Br, I) [2]. Активный интерес к ним в настоящее время вызван способностью этих кластеров проявлять яркую красную фосфоресценцию, что может найти практическое применение в различных областях [3]. Как правило, структуры металлоостовов кластеров низшей нуклеарности (3-5 атомов металла) могут быть формально выведены из октаэдра путем удаления одной (квадратная пирамида), двух ("бабочка" или квадрат) и трех вершин (треугольник) (рис. 1), хотя известны и тетраэдрические кластеры [4, 5]. Пятиядерные кластеры со структурой квадратной пирамиды представляют особый интерес как возможные предшественники гетерометаллических октаэдрических кластеров типа $\{M_5M'X_8\}^{4+}$ (M' = гетероатом), особенно в случае X = I, поскольку именно иодидные кластерные комплексы молибдена $[Mo_6I_8L_6]^z$, L – терминальные лиганды, z – заряд координационной сферы, демонстрируют наибольшие квантовые выходы и времена жизни [3]. Можно ожидать, что замена одного из атомов молибдена на гетерометалл сможет увеличить диапазон количественных характеристик фосфоресценции (максимум длины волны эмиссии, квантовый выход, время жизни). В то время как для вольфрама описаны пятиядерные иодидные кластеры как в составе бинарных фаз [5], так и в виде анионных комплексов $[W_5I_{13}]^{-/2-}$ и $[W_5(\mu_4-C)I_{13}]^{-}$ [6] для молибдена были получены лишь хлоридный и бромидный кластеры $[Mo_5X_{13}]^{2-}$ (X = Cl, Br) [7–10].

В настоящей работе мы получили первый пример иодидного кластера молибдена (Bu₄N)[Mo₅OI₁₃] · · THF со структурой металлоостова в виде квадратной пирамиды, изученной методом рентгеноструктурного анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Органические растворители тетрагидрофуран, ацетонитрил и этиловый спирт очищали по стандартным процедурам, гексан ("ос. ч.") использовали без специальной очистки, как и диэтиловый эфир. Исходные реагенты Мо, I₂, LiI, Bu₄NI со степенью чистоты не ниже "ч. д. а." приобретали из коммерческих источников. Высокотемпера-

Рис. 1. Квазигомологический кластерный ряд от треугольных до октаэдрических кластеров.

турные синтезы проводили в откачанных и запаянных стеклянных ампулах. После вскрытия ампул все манипуляции осуществляли на воздухе. Безводный LiI хранили в сухом боксе.

ИК-спектры записывали на спектрометрах VERTEX 80 (600–100 см⁻¹) и SCIMITAR FTS 2000 (4000–400 см⁻¹). Спектры KP записывали на спектрометре LabRAM HR Evolution (Horiba, Japan) с линией 632.8 нм He–Ne-лазера. Энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию выполняли на спектрометре Hitachi Tabletop Microscope TM-3000, снабженном системой QUANTAX 70. Элементный анализ выполняли в Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН на CHNS-анализаторе Euro EA 3000.

Масс-спектрометрические данные получали на жидкостном хроматографе – масс спектрометре (LC-MC) фирмы Agilent (6130 Quadrupole MS, 1260 infinity LC). Анализ проводили в диапазоне (m/z) 350–3000 как для положительно, так и для отрицательно заряженных ионов в режиме SCAN. В качестве источника ионизации использовали электрораспыление. Осушителем служил поток газообразного азота, температура 350° С, скорость потока 7 л/мин; давление на распылителе (азот) 60 фунтов на кв. дюйм; напряжение на капилляре 4000 В. С целью сохранить слабо связанные формы в масс-спектрах, напряжение на фрагменторе было нулевым во всех экспериментах. Раствор исследуемого соединения (5 мкл) в дейтерированном ацетонитриле с концентрацией ~10-4 г/мл вводили в подвижную фазу (ацетонитрил "ос. ч.") со скоростью потока 0.4 мл/мин, распыляли и ионизировали. Экспериментальные пики сравнивали с расчетными, в том числе и по изотопному распределению. Для расчетов использовали программу Molecular Weight Calculator by Matthew Monroe.

Синтез (Bu₄N)[Mo₅OI₁₃] · THF (I). Смесь порошка Мо (1.403 г, 0.014 моль), I₂ (4 г, 0.016 моль), LiI (0.767 г, 0.0057 моль) в сухом боксе помещали в стеклянную ампулу, которую откачивали и запаивали, помещали в муфельную печь, нагревали 4 ч до 400°С и выдерживали данную температуру 48 ч. После остывания ампулы до комнатной температуры, плав извлекали, растирали с порошком Bu₄NI (6 г, 0.016 моль) и полученную смесь нагервали при 150°С в стеклянной ампуле 24 ч. Остывший плав отмывали этиловым спиртом от избытка Ви₄NI и растворяли в ацетоне. Остаток экстрагировали тетрагидрофураном, объединяли с ацетоновым экстрактом и упаривали. Твердый продукт снова промывали этиловым спиртом и диэтиловым эфиром на пористом стеклянном фильтре. Масса промытого и высушенного (током воздуха на стеклянном фильтре) порошка (шоколадного цвета) составила 3.330 г. Продукт содержал смесь (Bu₄N)₂-[Mo₆I₁₄] и (Bu₄N)[Mo₅OI₁₃], для разделения которых октаэдричексий кластер экстрагировали 100 мл СН₃СN. При этом в раствор переходил (Bu₄N)₂-[Mo₆I₁₄] (1.00 г, 0.35 ммоль), а в нерастворимом осадке оставался (Bu₄N)[Mo₅OI₁₃] (2.33 г, 0.97 ммоль), который хорошо растворим в тетрагидрофуране. Полное разделение достигали двойной перекристаллизацией из тетрагидрофурана при медленном насыщении раствора парами гексана с образованием сольвата І. Выход чистой фазы 1.86 г (27%).

Найдено, %:	C 9.7;	H 1.8;	N 0.6.
Для C ₂₀ H ₄₄ NO ₂ I ₁	₃ Mo ₅		
вычислено, %:	C 9.7;	H 1.8;	N 0.6.

ИК-спектр (область 4000–400 см⁻¹; КВг; v, см⁻¹): 2954 с, 2926 с, 2867 ср, 1716 сл, 1520 сл, 1467 с, 1378 ср, 1328 сл, 1281 сл, 1256 сл, 1165 ср, 1131 сл, 1060 ср, 1029 сл, 991 сл, 883 ср, 800 сл, 735 ср, 525 сл, 445 с. ИК-спектр (область 600–100 см⁻¹; КВг; v, см⁻¹): 442.2 сл, 200.5 ср, 152.4 сл, 121.5 ср. КР-спектр (v, см⁻¹): 14.9 с, 23.2 ср, 45.8 ср, 55.1 ср, 99.2 сл, 107.6 ср, 115.5 ср, 122.7 ср, 129.3 ср, 154.9 с, 208.4 сл. Электроспрей-масс-спектр (MeCN, *m/z*): средн. 2145.3 ([Mo₅OI₁₃]⁻: выч. 2145.3). Энергодисперсионный рентгеновский анализ: атомное отношение Mo : I = = 5.0 : 13.0.

Монокристаллы, пригодные для PCA, получали диффузией паров гексана в раствор (Bu_4N) [Mo_5OI_{13}] в тетрагидрофуране. При насыщении парами гексана раствора смеси кластеров в тетрагидрофуране получили монокристаллы сокристаллизата (Bu_4N){[Mo_5OI_{13}] $_{0.9}$ [Mo_6I_{14}] $_{0.1}$ } · THF (II).

РСА образцов I и II выполнен при 150 К на дифрактометре Bruker D8 Venture (ЦКП ИНХ СО РАН), оснащенном детектором СМОЅ РНОТОМ III и микрофокусным источником IµS 3.0 (Мо K_{α} , фокусирующие зеркала Монтеля). Редукция данных проведена с помощью пакета программам APEX3 [11]. Структуры расшифрованы и уточнены с помощью программ SHELXT [12] и SHELXL [13] и программной оболочки Olex2 [14]. Исследованный образец соединения I представлял собой сросток из двух основных кристаллических доменов. Из-за слишком большой разницы в интенсивности мало- и высокоугловых рефлексов не удалось корректно редуцировать данные с учетом обоих доменов. Редукция данных для основного домена и последующее введение матрицы двойникования не позволили полностью избежать наличия артефактной остаточной электронной плотности, что привело к относительно высокому конечному *R*-фактору. В структуре соединения II имеется разупорядочение фрагментов O и {MoI}⁻ двух разных кластеров. Атомы Bu_4N^+ также должны занимать разные позиции в соответствии с разным стерическим влиянием кластеров, но разупорядочение Bu_4N^+ не было введено из-за малой заселенности альтернативных атомных позиций и отсутствия соответствующих выраженных пиков. Кристаллографические данные, детали экспериментов и уточнения структур I и II приведены в табл. 1.

Данные РСА депонированы в Кембриджском банке структурных (ССDС № 2063029 (I), 2063030 (II); http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.ht-ml) и могут быть получены у авторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез оксоиодидного кластерного комплекса $(Bu_4N)[Mo_5OI_{13}]$ · THF (I) осуществляется в две стадии. На первой стадии проводили нагрев смеси Мо, I, LiI при 400°С в течение 48 ч в соотношении, предполагающем получение кластерной соли пирамидального кластера Li₂Mo₅I₁₃, образование которого предполагалось по аналогии с известными солями [W₅I₁₃]²⁻ [6]. На второй стадии осуществляли замену катиона на тетрабутиламмоний нагреванием продукта реакции с Ви₄NI при температуре плавления последнего (150°С) в течение 24 ч. Конечным продуктом оказался оксоиодидный кластер, выделенный из раствора тетрагидрофурана в виде сольвата І после двойной перекристаллизации. Кластерный анион I показан на рис. 2. Помимо этого, выделен (Bu₄N)₂Mo₆I₁₄, что предполагает образование Mo₆I₁₂ в качестве одного из продуктов высокотемпературной реакции (он становится единственным продуктом при проведении реакции выше 500°С). Можно предположить, что вторым продуктом является $[Mo_5I_{13}]^{2-}$, который при экстракции на воздухе окисляется до [Mo₅OI₁₃]²⁻.

Температура 400°С была выбрана из предположения, что формирование пирамидального иодидного кластера Мо следует ожидать при относительно низких температурах, в интервале 300–500°С, тогда как выше 500°С будут получаться октаэдрические кластеры ${Mo_6I_8}^{4+}$. Предварительные эксперименты показали, что при 300°С Мо реагирует с иодом в незначительной степени (в ампуле остается большое количество I₂), хотя и в этих условиях удается выделить I в виде единичных монокристаллов. Температура 400°С представляется достаточно оптимальной, а с ее повышением доля $(Bu_4N)_2[Mo_6I_{14}]$ будет только возрастать. В выбранных же условиях синтеза $(Bu_4N)[Mo_5OI_{13}]$

П	Значение			
Параметр	Ι	II		
Брутто-формула	C ₁₆ H ₃₆ NOI ₁₃ Mo ₅	C ₂₀ H ₄₄ NO _{1.9} I _{13.1} Mo _{5.1}		
М	2387.86	2480.01		
Температура, К	150(2)	150(2)		
Пр. гр.	$P2_{1}/c$	$P2_1/n$		
a, Å	19.092(2)	11.0227(2)		
b, Å	18.730(2)	15.4975(3)		
c, Å	24.364(2)	28.1269(5)		
β, град	94.857(3)	95.4930(10)		
V, Å ³	8681.2(15)	4782.69(15)		
Ζ	8	4		
ρ(выч.), г см ⁻³	3.654	3.444		
μ , MM ⁻¹	10.667	9.775		
<i>F</i> (000)	8368.0	4378.0		
Размер кристалла, мм	$0.09 \times 0.09 \times 0.05$	$0.1 \times 0.08 \times 0.06$		
Излучение (λ, Å)	MoK_{α} (0.71073)			
Диапазон сбора данных по θ, град	2.606-66.394	4.548-61.038		
Диапазоны h, k, l	$-29 \le h \le 29,$	$-15 \le h \le 15,$		
	$-28 \le k \le 24,$	$-22 \le k \le 22,$		
	$-37 \le l \le 36$	$-37 \le l \le 40$		
Число измеренных рефлексов	182692	86136		
Число независимых рефлексов (R_{int}, R_{σ})	33225 (0.0541, 0.0433)	14604 (0.0338, 0.0245)		
Число ограничений/уточняемых параметров	0/668	16/308		
R -фактор ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0924,$	$R_1 = 0.0337,$		
	$wR_2 = 0.3291$	$wR_2 = 0.0788$		
<i>R</i> -фактор (все данные)	$R_1 = 0.1109,$	$R_1 = 0.0420,$		
	$wR_2 = 0.3663$	$wR_2 = 0.0830$		
$\Delta \rho_{\min} / \Delta \rho_{\max}, e \text{ Å}^{-3}$	-5.92/8.01	-2.14/2.16		

Таблица 1. Кристаллографические данные и детали эксперимента для соединений I и II

образуется в ~2 раза больше (по массе), чем (Bu₄N)₂[Mo₆I₁₄]. Образования иодидных кластеров молибдена меньшей нуклеарности при $T > 300^{\circ}$ C не зафиксировано. С другой стороны, известно, если использовать другой источник молибдена $(Mo(CO)_6)$ и проводить реакцию с иодом при существенно более низкой температуре (110°C) в диглиме, конечным продуктом будет четырехъядерный кластер молибдена [Мо₄OI₁₂]²⁻ [15]. Повышение нуклеарности в ряду [Мо₄OI₁₂]²⁻⁻ [Mo₅OI₁₃]⁻-[Mo₆I₁₄]²⁻ идет параллельно с уменьшением степени окисления молибдена (+3.0; +2.8; +2.0 соответственно). Корреляция между степенью нуклеарности кластерных ядер (или количеством атомов металла в металлоостове кластерных ядер) и температурами синтеза наблюдается и в синтезах иодидных кластеров W и заключается в следующем: а) при более высоких температурах образуются кластеры с большей нуклеарностью, б) при повышении температуры может происходить

превращение кластеров меньшей нуклерности в кластеры большей нуклеарности [5, 6].

Кластер $(Bu_4N)_2[Mo_6I_{14}]$ легко отделим из смеси благодаря существенной разнице в растворимости тетрабутиламмонийных кластерных солей в ацетонитриле. Кластер $(Bu_4N)[Mo_5OI_{13}]$ малорастворим в ацетонитриле, но хорошо растворим в тетрагидрофуране, и фаза I может быть получена в чистом виде после перекристаллизации из тетрагидрофурана, а степень чистоты фазы можно контролировать с помощью масс-спектрометрии и элементного анализа. При недостаточной очистке от $(Bu_4N)_2[Mo_6I_{14}]$ в масс-спектре ацетонитрильного раствора продукта, помимо сигнала с центром при 2145.3 (*m/z*) (от кластерных анионов [Mo₅OI₁₃]⁻) (рис. 3), наблюдается сигнал с центром при 1176.5 (от анионов [Mo₆I₁₄]²⁻).

Оксоиодидный пирамидальный $[Mo_5OI_{13}]^-$ и октаэдрический анионный кластер $[Mo_6I_{14}]^2$ - могут образовывать сокристаллизат $(Bu_4N){[Mo_5OI_{13}]_{0.9}}$ -

Рис. 2. Строение кластерного аниона [Мо₅OI₁₃]⁻ (эллипсоиды атомных смещений 50%-ной вероятности). Показан один из двух кристаллографически неэквивалентных анионов.

 $[Mo_6I_{14}]_{0.1}\}$ · THF (II), в структуре которого наблюдается разупорядочение атома кислорода и фрагмента {MoI}⁻ (в основании квадратной пирамиды кластерного остова {Mo₅}) (рис. 4).

Согласно данным PCA, атомы молибдена в I (рис. 2) образуют квадратную пирамиду со средними расстояниями Mo-Mo 2.67 Å между базальными атомами и Мо–Мо 2.72 Å между базальным и апикальным атомами. К основанию пирамиды координирован атом кислорода, среднее расстояние Мо-О 2.10 Å. Кластерный анион [Мо₅ОІ₁₃]⁻ можно представить как октаэдрический кластерный анион [Mo₆I₁₄]²⁻ с отщепленной вершиной {MoI}⁻ и координированным вместо нее атомом кислорода. При этом расстояния Мо-Мо в анионе [Мо₅OI₁₃]⁻ идентичны расстояниям Мо-Мо в кластерных ядрах {Мо₆I₈}⁴⁺ (2.67–2.68 Å) [16, 17]. Это говорит о том, что замена фрагмента {MoI}- $(d^{0}, 6e)$ на изоэлектронный атом кислорода $(s^{2}p^{4}, 6e)$ существенно не затрагивает связывающие кластерные скелетные орбитали, отвечающие за образование связей металл-металл. В оксоиодидном кластере (Bu₄N)₂[Mo₄OI₁₂] со структурой "бабочки" расстояния Мо-Мо не равнозначны и лежат в диапазоне от 2.65 Å (самая короткая связь в структуре "бабочки" {Mo₄}) до 2.73 Å (остальные связи Мо-Мо), расстояния Мо-О тоже различны: от 2.07 и 2.15 Å [15]. Сопоставимые же (с найденными в I) расстояния металл-металл принадлежат и кластерам вольфрама (расстояние W–W в $[PrN]_2[W_5I_{13}]$ равно 2.64 Å [9], в $[W_6I_{14}]^{2-}$ оно несколько больше, 2.67 Å [6]). Более того, интересен факт изоструктурности (Bu₄N)[Mo₅OI₁₃] · THF и $(Bu_4N)[W_5(C)I_{13}]$ · THF, при этом среднее расстояние W–W 2.69 Å в [W₅(C)I₁₃]⁻ совпадает со средним расстоянием Мо-Мо в I (и также сопоставимо с расстоянием W–W в $[W_6I_{14}]^{2-}$), а среднее расстоя-

Рис. 3. Найденное (обозначено темно-серым цветом) и рассчитанное (обозначено светло-серым цветом) изотопное распределение для частиц [Mo₅OI₁₃]⁻ в ацетонитрильном растворе I.

ние W–C 2.16 Å несколько больше (на 0.06 Å) расстояния Мо–О в I.

Поскольку размеры и форма анионов $[Mo_6I_{14}]^{2-}$ и $[Mo_5OI_{13}]^-$ близки, не вызывает удивление образование сокристаллизата II, в котором все кристаллографические позиции атомов этих кластеров попарно совпадают за исключением атома O и фрагмента $\{MoI\}^-$; заселенность позиций последних составляет 90 и10 соответственно.

Аналогия в строении октаэдрических *клозо*-кластеров $[M_6X_{14}]^{2-}$ и производных от них *нидо*-аналогов $[M_05X_{13}]^{-/2-}$, $[M_05OI_{13}]^-$ и $[W_5CI_{13}]^-$ (M = Mo, W;

Рис. 4. Строение кластерного аниона в сокристаллизате II (эллипсоиды атомных смещений 50%-ной вероятности).

Рис. 5. Локализованные молекулярные орбитали у основания пирамиды [Мо₅X₁₃]⁻.

X = Cl, Br, I) хорошо объясняется при рассмотрении их электронного строения в соответствии со схемой заполнения МО, предложенной Джонстоном и Мингосом в [4]. Эта схема подразумевает наличие 12 связующих орбиталей М-М (24 кластерных скелетных электрона, 84 валентных электрона). При удалении одной вершины образуется пирамидальный нидо-кластер [Мо₅Х₁₃]⁻, который располагает лишь девятью такими МО (18 скелетных электронов, 68 валентных электронов). При этом три МО бывшего октаэдрического кластера становятся разрыхляющими по отношению к связыванию М-М, хотя и возможно размещение одного электрона на самой низколежашей из них. Эти орбитали показаны на рис. 5. Очевидно, что обратная координация к квадратной грани металлофрагментов {MX}, изоэлектронных {MoI}⁻ (например, {NbI}²⁻) [18], восстанавливает схему связывания с 12 связывающими МО. В случае неметалла (О или С), лишь две орбитали (набор е) полхолят по симметрии для взаимодействия с *p*-орбиталями (например, p_x и p_y), что дает дополнительно две связывающих орбитали, емкость которых составляет четыре электрона. Это не меняет число скелетных электронов (18), но суммарно дает 72 кластерных валентных электрона, если µ₄-С и µ₄-О рассматривать как доноры четырех электронов. В отличие от С и О, {MoI}- и {NbI}- (формально d⁶) используют *d*-орбитали, свойства симметрии которых допускают связующее с е-, так и с b₁-орбиталью, используя все шесть электронов. Резюмируя, можно предположить, что нидо-кластеры [Мо₅X₁₃]будут образовывать устойчивые клозо-кластеры при присоединении металлофрагментов {MX} с электронной конфигурацией d⁶ или шапочных лигандов, способных донировать четыре электрона. В первом случае пятиядерный кластер будет выступать как своеобразный кластерный лиганд (нуклеофил), в то время как во втором — как полиядерный комплекс (электрофил), проявляя двойственную природу наподобие хорошо известных кластерных гидридов бора [19].

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность В.С. Кореневу за помощь в подготовке иллюстративных материалов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sokolov M.N., Naumov N.G., Samoylov P.P., Fedin V.P. // Comprehensive Inorganic Chemistry II, Oxford: Elsevier Ltd., 2013. V. 2. P. 271.
- Welch E.G., Long J.R. // Progress Inorg. Chem. 2005. V. 54. P. 1.
- 3. *Mikhaylov M.A., Sokolov M.N.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. P. 39.
- Johnston R.L., Mingos D.M.P. // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 1661.
- 5. *Ströbele M., Meyer H.-J.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 154.
- Franolic J.D., Long J.R., Holm R.H. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 8139.
- Jödden K., Schäfer H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1977. V. 430. P. 5.
- Jödden K., von Schnering, H.G., Schäfer, H. // Angew. Chem. 1975. V. 87. P. 5945.
- Ahmed E., Ahrens E., Heise M., Ruck M. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2011. V. 637. P. 961.
- Zietlow T.C., Gray H.B. // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 631.
- 11. Bruker Apex3 Software Suite: Apex3, SADABS-2016/2 and SAINT (version 2018.7-2). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2017.
- 12. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
- 13. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
- 14. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
- Mikhaylov M., Abramov P., Novozhilov I., Sokolov M. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2018. V. 644. P. 438.
- 16. Bruckner P., Preetz W., Punjer M. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1997. V. 623. P. 8.
- 17. *Kirakci K., Cordier S., Roisnel T. et al.* // Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. 2005. V. 220. P. 116.
- Artemkina S.B., Tarasenko M.S., Virovets A.V., Naumov N.G. // Russ. J. Coord. Chem. 2012. V. 38. № 4. P. 257.
- 19. *Сиваев И.Б.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 12. С. 1643 (*Sivaev I.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 12. Р. 1854). https://doi.org/10.1134/S0036023620120165

УДК 541.49+548.736

Посвящается памяти профессора А.А. Пасынского

КОМПЛЕКСЫ [Fe₂(µ-S₂ER₂)(CO)₆] (E = Si, Sn) – РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИИ С ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИМИ КОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛОВ

© 2021 г. М. А. Огиенко¹, Н. А. Пушкаревский¹, Д. А. Баширов¹, Н. В. Куратьева¹, А. В. Вировец¹, С. Н. Конченко^{1, *}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия *e-mail: konch@niic.nsc.ru Поступила в редакцию 26.02.2021 г. После доработки 10.03.2021 г. Принята к публикации 12.03.2021 г.

Синтезированы биядерные комплексы [Fe₂(μ -S₂ER₂)(CO)₆] (ER₂ = SiMe₂ (Ia), SiEt₂ (Iб), SnEt₂ (IB)) – перспективные предшественники гетерометаллических кластеров. Изучены их реакции с галогенидными комплексами переходных металлов: [Cp"RhCl₂]₂ (Cp" = η^5 -C₅H₃'Bu₂), [(Dppe)NiCl₂] (Dppe = Ph₂PCH₂CH₂PPh₂), [(Ph₃P)AuCl], [Mn(CO)₅Cl], в результате которых получены гетерометаллические кластеры [Fe₂Rh(μ_3 -S)₂(CO)₆Cp"] (II), [Fe₂Ni(μ_3 -S)₂(CO)₆(Dppe)] (III), [Fe₂(CO)₆(μ -SSnClEt₂)(μ -SAu(PPh₃))] (ĪV), [Fe₂(CO)₆(μ_4 , η^2 -S₂SnEt₂){Mn(CO)₄Cl₂] (V), [Fe₂Mn(CO)₉Mn(CO)₅(μ_3 -S)(μ_4 -S)] (VI). Установлено, что кластер V превращается в VI при фотохимической активации. Строение соединений I–VI установлено РСА (CIF files CCDC № 751214 (IB), 751215 (III · 0.5C₇H₈), 2062206 (V), 2062207 (I6), 2062208 (Ia), 2062209 (IV · 0.5CH₃C₅H₉).

Ключевые слова: координационные соединения, кластеры, железо, сера, кремний, олово, *d*-металлы, кристаллическая структура, реакционная способность, синтез **DOI:** 10.31857/S0132344X21080041

Карбонилхалькогенидные кластеры железа известны уже несколько десятилетий и являются классическими объектами, на которых в значительной степени были изучены основные реакции кластеров и систематизированы их превращения, используемые для направленного синтеза более сложных гомо- и гетерометаллических производных [1, 2]. Существенный вклад в развитие этой области внесли работы А.А. Пасынского и его коллег [3-7]. Особое место в ряду халькогенкарбонилов железа занимает известный с 50-х годов прошлого столетия легкодоступный $[Fe_2(\mu-S_2)(CO)_6]$ [8, 9]. Интерес к нему и его производным обусловлен тем, что, претерпевая разрыв связей S-S или/и Fe-Fe, данный комплекс является удобным источником фрагментов {FeS} и {Fe₂S₂} для построения более крупных кластеров, рассматриваемых как абиологические аналоги активных центров ряда ферментов [10-12]. Вследствие этого химия $[Fe_2(\mu-S_2)(CO)_6]$ оказалась достаточно полно изучена, но интерес к ней стал постепенно угасать.

Новый толчок развитию химии [Fe₂(μ -S₂)(CO)₆] и его аналогов придала недавно обнаруженная активность соединений с фрагментом {Fe₂S₂} в процессах фотохимического восстановления протона до диводорода, причем в этих процессах оказались активны не только молекулярные соединения, но и наночастицы, полученные сорбцией [Fe₂(μ -S₂)-(CO)₆] на поверхности полупроводников, например InP [13], CdTe [14] или ZnS [15, 16]. Эти результаты возродили интерес к [Fe₂(μ -S₂)(CO)₆] [17–21] и побудили нас на поиск решения некоторых проблемных моментов его использования для синтеза гетерометаллических кластеров, в которых сохраняется фрагмент {Fe₂S₂}.

Одна из таких проблем присутствует в синтетических маршрутах, основанных на использовании аниона $[Fe_2(\mu-S)_2(CO)_6]^{2-}$, получаемого *in situ* восстановлением $[Fe_2(\mu-S_2)(CO)_6]$ [9]. Казалось бы, этот дианион подобен органическим дитиолатам, является хелатирующим лигандом с нуклеофильными центрами — мостиковыми атомами серы, которыми он и должен присоединяться к наибо-

лее положительному атому или атомам органических и неорганических электрофилов (схема 1).

Действительно, эта схема применима и с точностью до возможного разрыва связи Fe-Fe позволяет получать кластеры, в которых присутствует фрагмент {Fe₂S₂}, что проверено на многих примерах [9, 22, 23]. Однако проблема состоит в том, что $[Fe_2(\mu-S)_2(CO)_6]^{2-}$ в растворе неустойчив и претерпевает дальнейшие превращения, вероятно, связанные с взаимодействием между анионной и нейтральной формами $[Fe_2(\mu-S_2)(CO)_6]$ [24, 25]. Это лишает экспериментатора возможности "маневрировать" в методиках синтеза: использовать другие восстановители и растворители или более высокую температуру проведения синтеза, не опасаясь, что в результате в растворе будет получен набор анионных форм неизвестного состава. В попытке обойти эту проблему исследователи для синтеза гетерометаллических кластеров применяют методики, основанные на восстановлении [Fe₂(μ -S₂)(CO)₆] в точно заданных условиях и последующем использовании без выделения восстановленной формы [Fe₂(µ-S)₂(CO)₆]²⁻. Однако это не дает достаточной точности в дозировке последней, поскольку ее выход точно не известен. В значительной степени это ограничивает круг объектов, которые могут быть вовлечены в синтез в рамках данной схемы.

Решением этой проблемы могло бы стать использование не неустойчивого анионного [Fe₂(µ-S)₂-(СО)₆]²⁻, а его стабильных нейтральных производных [$Fe_2(\mu - S_2 E R_2)(CO)_6$] (E = Si, Sn), которые в инертной атмосфере при комнатной температуре устойчивы, хорошо растворяются во всех апротонных растворителях и, как можно предположить, должны быть реакционноспособными по отношению к галогенидам, карбоксилатам или алкоголятам переходных металлов. Последнее предположение основано на том, что подобные подходы с использованием халькоген-силилированных и в меньшей степени станнилированных реагентов широко применяются в химии [26–29]. Базируются эти подходы на том, что группировки $\{R_3E\}^+$ и $\{R_2E\}^{2+}$ (E = Si, Sn) имеют высокое сродство к галогенидиону или кислородсодержащему кислотному остатку ($X^- = Cl^-$, Br⁻, RCOO⁻, RO⁻ и др.), поэтому образование соединений R₃EX и R₂EX₂ обеспечивает "движущую силу" реакции. В то же время R₃EX и R₂EX₂ относительно инертны, и обычно их легко удается отделить от целевого продукта синтеза. Иными словами, R₃E и R₂E (E = Si, Sn) можно рассматривать как "хорошие уходящие группы" в реакциях с галогенидами, карбоксилатами и алкоксидами переходных металлов. В результате этих взаимодействий должно происходить образование связи халькоген-металл, а в дальнейшем формирование кластерного остова.

Соединения типа [Fe₂(μ -S₂ER₂)(CO)₆] (E = Si, Sn) были получены ранее [9], но их реакционная способность и строение не были изучены. В настоящей работе разработаны улучшенные методики синтеза соединений $[Fe_2(\mu-S_2ER_2)(CO)_6]$ $(ER_2 = SiMe_2 (Ia), SiEt_2 (Ib), SnEt_2 (Ib))$ и с помощью монокристального РСА установлена их структура. Также для подтверждения нашего предположения о возможности использования Іа-Ів для синтеза гетерометаллических кластеров изучен ряд их реакций с галогенсодержащими комплексами переходных металлов: $[Cp''RhCl_2]_2$ ($Cp'' = \eta^5 - C_5H_3'Bu_2$), $(Dppe = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2),$ [(Dppe)NiCl₂] [(Ph₃P)AuCl] и [Mn(CO)₅Cl], в результате которых формируются комплексы: [Fe₂Rh(µ₃-S)₂(CO)₆Cp"] (II), $[Fe_2Ni(\mu_3-S)_2(CO)_6(Dppe)]$ (III), $[Fe_2(CO)_6(\mu-$ SSnClEt₂)(μ -SAu(PPh₃))] (IV), [Fe₂(CO)₆(μ_4, η^2 - S_2SnEt_2 {Mn(CO)₄Cl}₂ (V), [Fe₂Mn(CO)₉Mn(CO)₅- $(\mu_3 - S)(\mu_4 - S)]$ (VI).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу и выделению продуктов выполняли в атмосфере аргона в стандартной аппаратуре Шленка. Для удаления воды и растворенного кислорода растворители кипятили с использованием соответствующих осушителей и перегоняли в атмосфере аргона [30]. Синтез соединений [Fe₂(μ -S₂ER₂)(CO)₆] (ER₂ = SiMe₂ (Ia), SiEt₂ (Iб), SnEt₂ (Iв)) проводили с использованием подхода, описанного ранее [9]. Монокристаллы для PCA отбирали из выделенных кристаллических продуктов. Комплексы [(Dppe)NiCl₂] [31], [Mn(CO)₅Cl] [32] и [(Ph₃P)AuCl] [33] получали по известным методикам. Синтез [Cp"RhCl₂]₂ (Cp" = = η^{5} -C₅H₃^{*t*}Bu₂) проводили аналогично методике [34].

Элементный анализ выполняли в лаборатории № 416 ИНХ СО РАН. При выполнении элементного анализа допускался кратковременный контакт (несколько секунд) образца с воздухом.

ИК-спектры (v_{CO} , см⁻¹) записывали на спектрометре Specord IR-75 для растворов соединений I, II, IV, V в *н*-гексане, для растворов кластеров III, VI в CH₂Cl₂ при комнатной температуре.

Спектры ЯМР ¹Н, ¹³С, ³¹Р регистрировали при комнатной температуре на спектрометре Bruker AC 250 на частотах ¹Н – 250.133 МГц, ¹³С – 62.896 МГц, ³¹Р – 101.256 МГц. В качестве внутреннего стандарта использовали сигналы соответствующего растворителя: $\delta_{\rm H}$ = 7.16 м.д. для C₆D₆, $\delta_{\rm C}$ = 77.0 м.д. для CDCl₃. Для спектров ЯМР ³¹Р в качестве стандарта использовали 85%-ный водный раствор Н₃РО₄. Константы спин-спинового взаимодействия приведены в герцах.

Синтез [Fe₂(CO)₆(µ₃-S)₂SiMe₂] (Ia). К охлажденному до 0°С раствору [Fe₂(CO)₆(µ-S₂)] (0.45 г, 1.31 ммоль) в 15 мл ТГФ, добавляли 0.2 мл сплава Na-K (мольное отношение Na : K = 2 : 3). Смесь перемешивали при охлаждении в ледяной бане в течение 4 ч. Полученный красный раствор отделяили от непрореагировавшего сплава Na-K и аморфного осадка, который промывали 15 мл ТГФ. К объединенному раствору добавляли раствор Me₂SiCl₂ (0.30 мл, 2.46 ммоль) в 10 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч, затем упаривали досуха. Твердый остаток высушивали в вакууме и экстрагировали двумя порциями гексана (30 и 15 мл). Полученный темно-красный раствор упаривали в 4 раза. При выдерживании этого раствора при -16°С выпадают кристаллы соединения Ia. Выход 0.33 г (50%).

ИК-спектр (v_{CO}, см⁻¹): 2078 с, 2046 ср, 2038 с, 2008 с, 1998 с, 1987 ср, 1957 сл.

Синтез [Fe₂(CO)₆(μ_3 -S)₂SnEt₂] (Iв). К раствору [Fe₂(CO)₆(μ -S₂)] (1.50 г, 4.37 ммоль) в 35 мл ТГФ, охлажденному до 0°С, добавляли 0.2 мл сплава Na-K (мольное отношение Na : K = 2 : 3). Смесь перемешивали при охлаждении в ледяной бане в течение 4 ч. Полученный красный раствор отделяли от непрореагировавшего сплава Na-K и аморфного осадка, который промывали 15 мл ТГФ. К объединенному фильтрату добавляли раствор [Et₂SnCl₂]

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 8 2021

(1.00 г, 4.03 ммоль) в 40 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч, затем упаривали досуха. Твердый остаток промывали гексаном (15 мл) для удаления примесей исходного [Fe₂(CO)₆(μ -S₂)], затем высушивали в вакууме. Полученный таким образом темный порошок экстрагировали двумя порциями CH₂Cl₂ (80 и 15 мл). Темно-красный раствор упаривали в 4 раза. При выдерживании сконцентрированного раствора при -16° C выпадают кристаллы соединения Iв. Выход 1.14 г (50%).

ИК-спектр (v_{CO}, см⁻¹): 2083 ср, 2070 с, 2030 с, 2005 с, 2001 с, 1990 пл, 1986 с, 1976 ср.

Синтез [Fe₂(CO)₆(μ_3 -S)₂SiEt₂] (Iб). Попытки получить Іб по стандартной методике, описанной выше для Іа и Ів приводят к кристаллической фазе [Fe₂(CO)₆(μ_3 -S)₂SiEt₂]·[Fe₂(CO)₆(μ -S₂)]. Варьированием условий синтеза решить проблему образования такого сокристаллизата не удалось. Поэтому для синтеза Іб была использована другая методика: восстановление [Fe₂(CO)₆(μ -S₂)] проводили Li[BHEt₃] при низкой температуре.

К охлажденному до -80° С раствору [Fe₂(CO)₆-(μ -S₂)] (0.50 г, 1.45 ммоль) в 35 мл ТГФ добавляли 3 мл 1 М раствора Li[BHEt₃] в ТГФ. Смесь перемешивали при этой температуре в течение 20 мин. К полученному красному раствору прикапывали раствор Et₂SiCl₂ (0.45 мл, 3.01 ммоль) в 5 мл ТГФ. Реакционную смесь нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение 3 ч, затем упаривали досуха. Твердый остаток высушивали и экстрагировали двумя порциями гексана (40 и 5 мл). Полученный темно-красный раствор упаривали в 4 раза. При выдерживании этого раствора при -16° С выпадают кристаллы соединения Iб. Выход 0.49 г (78%).

ИК-спектр (v_{CO}, см⁻¹): 2078 с, 2046 ср, 2038 с, 2008 с, 1998 с, 1987 ср, 1957 сл.

Синтез [Fe₂Rh(µ₃-S)₂(CO)₆Cp"] (II) и [Fe₂Ni(µ₃-S)₂-(CO)₆(Dppe)] (III). Реакции Ia–Iв с комплексами [Cp"RhCl₂]₂ и [(Dppe)NiCl₂ проводили однотипно с использованием следующих загрузок реагентов: для синтеза II – 0.049 г (0.094 ммоль) Ів и 0.034 г (0.048 ммоль) [Cp"RhCl₂]₂; для синтеза III – 0.025 г (0.062 ммоль) Іа и 0.033 г (0.062 ммоль) [(Dppe)NiCl₂]; 0.022 г (0.051 ммоль) Іб и 0.027 г (0.051 ммоль) [(Dppe)NiCl₂]; 0.029 г (0.056 ммоль) Ів и 0.029 г (0.055 ммоль) [(Dppe)NiCl₂].

Общий метод. К смеси твердых реагентов приливали 10 мл толуола. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 12 ч. Полученный темно-красный раствор фильтровали, небольшое количество неидентифицированного осадка промывали 15 мл толуола, объединенный фильтрат упаривали в 2 раза и выдерживали при -16°С, что приводило к кристаллизации, соответственно, фаз II или III $\cdot 0.5C_7H_8$. Выход 70–80%.

Продукты реакций идентифицировали с помощью ИК-спектров [9, 23] (v_{CO}, см⁻¹): 2064 с., 2038 с., 1997 с., 1987 с (II); 2046 с., 2004 с., 1967 с., 1957 пл (III).

Синтез [Fe₂(CO)₆(μ -SSnClEt₂)(μ -SAu(PPh₃))] (IV). К смеси твердых реагентов Ів (0.062 г, 0.12 ммоль) и [(Ph₃P)AuCl] (0.54 г, 0.24 ммоль) добавляли 10 мл толуола. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 сут, что приводило к образованию коричневого раствора и темного осадка, который отфильтровывали и промывали 15 мл толуола. В объединенных фильтратах присутствует набор из нескольких продуктов (контроль по TCX). Раствор упаривали досуха, остаток экстрагировали 20 мл петролейного эфира. Выдерживание полученного оранжевого раствора при -16° С привело к образованию кристаллов фазы IV · 5CH₃C₅H₉. Выход 0.013 г (10%).

ИК-спектры (v_{CO} , см⁻¹): 2073 с, 2064 с, 2045 ср, 2033 с, 2027 с, 2004 с, 1988 с, 1978 с. ЯМР ¹Н (C₆D₆; δ , м.д.): 6.89 (с., 15H, PPh₃), 1.64 (кв., 2H, CH₂, $J_{SnH} =$ = 58), 1.27 (т., 3H, CH₃). ЯМР ³¹Р C₆D₆; δ , м.д.): 36.1 (с., 1P, PPh₃).

Синтез [Fe₂(CO)₆(μ_4 , η^2 -S₂SnEt₂){Mn(CO)₄Cl}₂] (V) и [Fe₂Mn(CO)₆(μ_3 -S)(μ_4 -S){Mn(CO)₅}] (VI). К смеси твердых реагентов Ів (0.062 г, 0.12 ммоль) и [Mn(CO)₅Cl] (0.054 г, 0.24 ммоль) добавляли 10 мл толуола. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 нед., что приводило к образованию коричневого раствора и темного осадка, который отфильтровывали и промывали 15 мл толуола. Объединенный фильтрат упаривали досуха. Твердый остаток промывали несколько раз гексаном до бесцветных вытяжек, а нерастворимую в гексане часть растворяли в 30 мл толуола. Из гексанового экстракта после концентрирования до 20 мл и выдерживания при –16°С выпадали кристаллы соединения V. Выход 0.050 г (45%). Из толуольного раствора при температуре -16°С кристаллизуется соединение VI. Выход 0.037 г (45%).

Найдено, %:	C 23.5;	H 1.1.
Для C ₁₈ H ₁₀ O ₁₄ S ₂ Cl	$_{2}Fe_{2}Mn_{2}Sn(V)$	
вычислено, %:	C 23.4;	H 1.09.

ИК-спектр V (ν_{CO} , см⁻¹): 2106 пл, 2096 с, 2073 с, 2049 с, 2042 ср, 2024 с, 2014 ср, 2007 с, 1997 ср, 1978 с. ЯМР ¹H (C₆D₆; δ , м.д.): 1.87 (кв., 2H, CH₂, $J_{SnH} =$ = 64.5), 1.36 (т., 3H, CH₃). ЯМР ¹³С (CDCl₃; δ , м.д.): 214.3–206.8 (м, 1С, СО), 29.5 (с., 1С, CH₂), 9.0 (с., 1С, CH₃). Соединение VI идентифицировано по ИКспектру [35] (v_{CO}, см⁻¹): 2137 сл, 2072 с, 2058 с, 2030 с, 2014 с, 2004 пл, 1998 ср, 1994 пл, 1938 сл, 1917 сл.

Синтез соединения VI. К твердой смеси Ia (0.075 г. 0.19 ммоль) и [Mn(CO)₅Cl] (0.089 г, 0.37 ммоль) или Іб (0.065 г, 0.15 ммоль) и [Mn(CO)₅Cl] (0.70 г, 0.30 ммоль) лобавляли 10 мл толуола. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 нед., что приводило к образованию коричневого раствора и темного осадка, который отфильтровывали и промывали 15 мл толуола. Объединенный фильтрат упаривали досуха. Твердый остаток промывали 80 мл гексана. Нерастворимый в гексане твердый остаток высушивали в вакууме и растворяли в 30 мл толуола. Выдерживание этого раствора при температуре -16°С приводило к образованию кристаллов соединения VI. Выход 0.038 г (30%) в случае Ia, 0.026 г (25%) в случае Іб.

РСА комплексов проведен по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8Apex, оснащенном двухкоординатным CCD детектором, при температуре 150 К с использованием молибденового излучения ($\lambda = 0.71073$ Å) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом ф-сканирования узких (0.5°) фреймов. Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS [36]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [37]. Атомы водорода уточнены в приближении жесткого тела. Детали экспериментов и параметры уточнения структур приведены в табл. 1, основные межатомные расстояния и валентные углы в табл. 2.

Кристаллографические параметры комплексов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (ССDС № 751214 (Ів), 751215 (ІІІ · 0.5С₇H₈), 2062206 (V), 2062207 (Іб), 2062208 (Іа), 2062209 (ІV · 0.5CH₃C₅H₉)) и доступны на сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data reguest/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы Ia–Iв были синтезированы путем последовательного восстановления $[Fe_2(\mu-S_2)-(CO)_6]$ до $[Fe_2(\mu-S)_2(CO)_6]^{2-}$ в растворе $T\Gamma \Phi$ и добавлением к нему соответствующих Cl_2ER_2 ($ER_2 = SiMe_2$, SiEt₂, SnEt₂). Этот маршрут соответствует приведенной выше схеме 1. В случае соединений Ia и Iв оптимальной оказалась методика, основанная на применении в качестве восстановителя жидкого сплава Na-K. Этот вариант был нами ранее предложен для синтеза гетерометаллических кластеров [23]. По непонятным причинам приме-

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 8 2021

~
~
Н
ΰ
Ĥ
Ũ
0.5
÷
\leq
I.,
7
50
o.
Ė
Ξ,
IIB
-
। म
Ίľ
Ш
IeF
ИН
бд
3
ЯΠ
Ц
E T
fet
Ā
ep
E
ЭК
Ы
1 Le
IM
β
112
Ы
Iblé
HН
да
ИС
CKI
че
þи
Dac
ĮТО
ГĽ
Ta
ИС
Κp
1 .]
a
ИИ
ЮЛ
T2

			Знач	ение		
IIapawup	Ia	I6	IB	$III \cdot 0.5 C_7 H_8$	$IV \cdot 0.5 CH_3 C_5 H_9$	Λ
W	402.04	430.09	520.69	847.05	1057.45	925.55
Сингония	Триклинная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр, гр,	<u>Pī</u>	$\overline{P1}$	$P2_1/n$	$P2_{1}/n$	\overline{PI}	$P2_{1}/c$
a, Å	9.1326(3)	8.0113(2)	10.3807(3)	23.4098(8)	11.4668(4)	14.1917(2)
$b, { m \AA}$	9.2073(4)	9.8447(2)	9.2793(3)	12.4314(3)	13.2126(4)	11.0030(2)
c, Å	9.3959(4)	11.7599(2)	17.8586(7)	25.7385(9)	13.5206(4)	19.4710(4)
α, град	88.903(1)	102.838(1)	90	90	77.8150(10)	06
β, град	64.930(1)	102.838(1)	105.661(1)	107.463(1)	68.5180(10)	90.1480(10)
ү, град	85.186(1)	104.465(1)	90	90	72.5010(10)	06
V,Å ³	713.00(5)	798.68(3)	1656.38(10)	7145.1(4)	1806.14(10)	3040.41(9)
Ζ	2	2	4	8	2	4
ρ(выч.), г/см ³	1.873	1.788	2.088	1.575	1.944	2.022
F(000)	400	432	1008	3448	1020	1792
µ(излучение), мм ^{−1}	2.425	2.171	3.494	1.574	5.793	2.923
Размер кристалла, мм	$0.24 \times 0.15 \times 0.14$	$0.32 \times 0.31 \times 0.28$	$0.08 \times 0.07 \times 0.04$	$0.40\times0.12\times0.08$	$0.27\times0.11\times0.02$	$0.30 \times 0.17 \times 0.14$
T, K	100.0(2)	100.0(2)	100.0(2)	150(2)	100.0(2)	100.0(2)
20 _{тах} , град	62.86	63.80	56.54	55.16	62.56	62.74
Интервалы индексов отражения	$-13 \le h \le 9,$	$-11 \le h \le 11$,	$-9 \le h \le 13,$	$-30 \le h \le 30,$	$-16 \le h \le 13,$	$-20 \le h \le 14,$
	$-12 \le k \le 13$,	$-13 \le k \le 13$,	$-10 \le k \le 12$,	$-14 \le k \le 15$,	$-18 \le k \le 18$,	$-14 \leq k \leq 14$,
	$-13 \le l \le 12$	$-11 \le l \le 17$	$-23 \le l \le 23$	$-33 \le l \le 33$	-19≤1≤13	$<1 \le l \le l \le l \le -2$
Измерено отражений	8185	9372	13273	61587	34957	17438
Независимых отражений (R _{int})	3800 (0.0244)	4379 (0.0195)	4112 (0.0371)	16209 (0.0447)	9765 (0.0291)	8088 (0.0198)
Отражений с <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)	3126	3993	3288	11038	8728	6916
Уточняемых параметров	174	192	192	875	444	372
R -факторы по $I \ge 2 \sigma(I)$	$R_1 = 0.0373,$	$R_1 = 0.0228,$	$R_1 = 0.0333,$	$R_1 = 0.0365,$	$R_1 = 0.0211,$	$R_1 = 0.0228,$
	wR = 0.0848	$wR_2 = 0.0473$	$wR_2 = 0.0789$	$wR_2 = 0.0826$	$wR_2 = 0.0471$	$wR_2 = 0.0437$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0495,$	$R_1 = 0.0261,$	$R_1 = 0.0478,$	$R_1 = 0.0771,$	$R_1 = 0.0278,$	$R_1 = 0.0309,$
	$wR_2 = 0.0907$	$wR_2 = 0.0486$	$wR_2 = 0.0836$	$wR_2 = 0.1015$	$wR_2 = 0.0498$	$wR_2 = 0.0464$
$GOOF \operatorname{IIO} F^2$	1.029	1.039	1.034	1.018	1.043	1.029
Остаточная электронная плотность (min/max, $e \text{Å}^{-3})$	-0.459/0.962	-0.248/0.389	-0.556/3.948	-0.391/0.489	-0.811/1.159	-0.471/0.686

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 8 2021

КОМПЛЕКСЫ [$Fe_2(\mu-S_2ER_2)(CO)_6$] (E = Si, Sn) – РЕАГЕНТЫ

509

ОГИЕНКО и др.

Связь	Ia ($E = Si$)	I6 (E = Si)	$I_B (E = Sn)$	$III \cdot 0.5C_7H_8$ $(M = Ni)^*$	$IV \cdot 0.5CH_3C_5H_9$ $(M = Au, E = Sn)$	$\frac{V}{(M = Mn, E = Sn)}$
				d, Å		<u> </u>
Fe(1)-Fe(2)	2.4823(5)	2.4863(3)	2.4928(8)	2.4944(6)	2.4968(5)	2.5303(4)
Fe(1)-S(1)	2.3103(8)	2.3140(4)	2.3032(11)	2.2834(9)	2.2844(7)	2.2651(5)
Fe(1)-S(2)	2.3114(7)	2.3074(4)	2.2987(11)	2.2872(9)	2.2934(7)	2.2681(5)
Fe(2)-S(1)	2.3132(7)	2.3123(4)	2.3064(11)	2.2896(9)	2.2666(7)	2.2663(5)
Fe(2)-S(2)	2.3090(7)	2.3054(4)	2.3017(11)	2.2857(8)	2.2973(7)	2.2635(5)
E(1)-S(1)	2.1530(9)	2.1507(5)	2.4762(10)			2.5494(5)
E(1)–S(2)	2.1537(10)	2.1501(5)	2.4714(10)		2.4648(6)	2.5448(5)
M-P		2.2662(6)		2.1757(8), 2.1836(8)	2.2662(6)	
M-S(1)		2.3110(6)		2.1888(8)	2.3110(6)	2.3456(5)
M-S(2)		2.8718(6)		2.1893(8)	2.8718(6)	2.3421(5)
Sn(1)–Cl(1)					2.4270(7)	3.0481(5)
Sn(1)–Cl(2)						2.8635(5)
Mn(1)–Cl(1)						2.3903(5)
Mn(2)–Cl(2)						2.3953(6)
Угол				ω, град		
S(1)Fe(1)Fe(2)	57.59(2)	57.457(11)	57.30(3)			
S(1)Fe(1)S(2)	80.56(3)	80.777(14)	81.59(3)	76.91(3)	79.45(2)	75.648(18)
S(1)Fe(2)S(2)	80.55(3)	80.854(14)	81.45(3)			
Fe(1)S(1)Fe(2)	64.94(2)	65.018(11)	65.49(3)	66.11(3)	66.54(2)	67.888(16)
Fe(1)S(2)Fe(2)	64.99(2)	65.232(11)	65.63(3)	66.12(3)	65.90(2)	67.885(16)
E(1)S(1)Fe(1)	86.25(3)	86.530(17)	91.99(3)			
E(1)S(1)Fe(2)	87.03(3)	85.864(16)	90.51(3)			
E(1)S(2)Fe(1)	86.20(3)	86.711(16)	92.22(3)		100.38(2)	97.752(18)
E(1)S(2)Fe(2)	87.12(3)	86.047(17)	90.71(3)		102.31(3)	97.683(18)
S(1)E(1)S(2)	87.87(4)	88.255(19)	74.85(3)		65.975(19)	66.146(14)
S(1)MS(2)				80.97(3)		
MS(1)Fe(1)				92.55(3)	116.03(3)	137.97(2)
MS(1)Fe(2)				90.16(3)	120.08(3)	132.18(2)
MS(2)Fe(2)				90.25(3)		136.27(2)
MS(2)Fe(1)				92.43(3)		138.28(2)
S(1)Sn(1)Cl(1)					159.77(2)	68.150(14)
S(2)Sn(1)Cl(2)						70.689(14)
Cl(1)Sn(1)S(2)					95.20(2)	134.001(14)
MS(1)Sn(1)					144.61(3)	112.110(19)

Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы (град) в соединениях Ia–Iв, III \cdot 0.5C₇H₈, IV \cdot \cdot 0.5CH₃C₅H₉, V

* Приведены данные для одной из двух независимых молекул.

Рис. 1. Строение молекул соединений Ia—Iв в кристалле. Показаны тепловые эллипсоиды 50%-ной вероятности. Атомы водорода не показаны.

нение ее для синтеза соединения Іб не привело к успеху: воспроизводимо по стандартной схеме выделения удается получить только сокристаллизат [Fe₂(CO)₆(μ_3 -S)₂SiEt₂]·[Fe₂(CO)₆(μ -S₂)]. В этом случае более эффективной оказалась методика, в которой восстановление проводится с помощью Li[BEt₃H]. Методика была ранее описана в [9] и использована нами в несколько модифицированном варианте.

Соединения Ia–Iв были выделены в кристаллическом виде, и их строение установлено РСА (рис. 1, табл. 1 и 2). В молекулах Ia–Iв фрагмент $\{Fe_2S_2(CO)_6\}$ соединен с атомами Sn или Si через атомы S. Во всех трех случаях $\{Fe_2S_2(CO)_6\}$ имеет одинаковую геометрию. Замена кремния на олово мало сказывается на длине связей Fe–Fe и Fe–S. Небольшое закономерное укорочение Fe–Fe и удлинение Fe–S наблюдается, но различия не превышают нескольких тысячных ангстрема. Длины связей S—Si и S—Sn лежат в том же диапазоне, что и в других известных на сегодняшний день соединениях с мостиковыми станнотиолатными и силикотиолатными лигандами [38].

Гетерометаллические кластеры II и III ранее были получены, согласно схеме 1, последовательным восстановлением $[Fe_2(\mu-S)_2(CO)_6]$ в толуоле и добавлением к нему, соответственно, комплексов $[Cp"RhCl_2]_2$, $[(Dppe)NiCl_2]$ [23, 39]. Для проверки возможности получения тех же соединений в рамках предложенного нами подхода с использованием силильных и станнильных реагентов были проделаны реакции Iв с $[Cp"RhCl_2]_2$ и Ia–Iв с $[(Dppe)NiCl_2]$. Как было установлено, действительно, в этих случаях происходит элиминирование Cl_2ER_2 и образование комплексов II и III (схема 2).

Выходы кристаллических продуктов в этих реакциях составляют 70–80%, что сравнимо с выходами в реакциях [Fe₂(μ -S)₂(CO)₆]²⁻ с [Cp"RhCl₂]₂ и [(Dppe)NiCl₂]. Однако преимуществом использования Ia–Iв является то, что реагирующие формы – устойчивые нейтральные комплексы, существующие в индивидуальном виде и легко дозирующиеся для синтеза, в отличие от анионов $[Fe_2(\mu-S)_2-(CO)_6]^{2-}$, которые получены *in situ*, неустойчивы в растворе и не могут быть выделены в твердом виде. Кроме того, при использовании $[Fe_2(\mu-S)_2(CO)_6]^{2-}$ ограничен выбор растворителей — до сих пор все

реакции с его участием проводили в ТГФ. Реакции с силилированными и станнилированными кластерами протекают при комнатной температуре даже в неполярном растворителе, например толуоле. Таким образом, появляется некоторая степень свободы при планировании и выборе оптимальных условий проведение синтеза, а также упрощения процедуры выделения продукта. Например, при использовании толуола в качестве растворителя процедура сводится всего лишь к концентрированию и охлаждению реакционной смеси.

Строение кластера II было описано ранее [23], поэтому он был идентифицирован по ИК-спектру при сравнении такового с аутентичным образцом. Кластер III был структурно охарактеризован ранее в виде сольвата с эфиром: III $\cdot 0.5Et_2O$ [39]. В нашем случае кристаллизация из толуола приводит к сольвату III $\cdot 0.5C_7H_8$. В кристалле сольвата присутствуют две независимые молекулы [Fe₂Ni(μ_3 -S)₂(CO)₆(Dppe)], строение которых отличается лишь незначительными отклонениями в углах и длинах связей, возникающими, вероятно, в результате специфики упаковки в кристалле. Включенные молекулы толуола упорядочены. В целом молекулы кластера III практически совпадают с таковыми в сольвате III $\cdot 0.5Et_2O$ [39].

Реакции Ia-Iв с [Cp"RhCl₂]₂, [(Dppe)NiCl₂] можно рассматривать как "тестовые", так как в их результатах сомнений не было. Целью их изучения было прежде всего сравнение нового синтетического подхода с тем, который использовался ранее. Далее, в реакциях с другими галогенсодержащими комплексами переходных металлов мы преследовали цель получения новых, неизвестных ранее гетерометаллических кластеров. Так, образование железо-золотого кластера мы ожидали в реакции Ів с [(Ph₃P)AuCl]. Действительно, из реакционной смеси выделено соединение IV (схема 3), однако выход его составляет всего 10%. Контроль за реакцией с помощью TCX и ЯМР³¹Р показывает, что на самом деле образуется набор продуктов, из которых выделить удается только один - соединение IV, остальные разлагаются в процессе выделения. При этом и соединение IV удалось выделить по воле случая. Попытки кристаллизации из чистого гексана не привели к успеху. Однако, когда вместо гексана был взят легкий петролейный эфир, образовались кристаллы, содержащие сольватные молекулы метилциклопентана $CH_{3}C_{5}H_{9}$, содержавшегося в растворителе в небольшом количестве. По всей видимости, именно этот алкан наиболее подходит для сокристаллизации с "разветвленными" молекулами кластера IV.

Строение сольвата IV \cdot 0.5CH₃C₅H₉ было определено с помощью монокристального PCA (рис. 2). В его молекуле присутствуют и фрагмент {Au(PPh₃)}, соединенный с атомом серы, и фрагмент {SnEt₂Cl}, присоединенный ко второму атому серы; т.е. в данном случае не происходит элиминирования {SnEt₂}²⁺ в виде соответствующего хлорида. Продукт реакции может быть описан, скорее, как результат присоединения [(Ph₃P)AuCl] по связи S–Sn. Попытки варьирования условий реакции (отношение реагентов, температура, растворитель), а также замена станнилированного комплекса Iв на силилированные аналоги Ia и Iб не позволили выделить и охарактеризовать какие-либо еще координационные соединения. Соединение IV образует молекулярную кристаллическую структуру, в которой кластерный фрагмент соответствует формуле [Fe₂(μ -SSnClEt₂)-(μ -SAuPPh₃)(CO)₆]. Расстояние между атомами Sn(1)–S(1) заметно увеличивается до 2.8718(6) Å, а между Sn(1)–S(2) немного уменьшается до 2.4648(6) Å по сравнению с молекулой кластера Iв, где расстояния Sn–S равны 2.4757(9) и 2.4713(9) Å. Валентные углы FeSAu равны 116.03(3)° и 120.08(3)°. Они практически совпадают по значению с валентными углами FeSHg (116(1)°) в молекуле [Fe₂(μ -CH₃HgS)₂(CO)₆] [40].

Первая попытка проведения реакции Ів с $[Mn(CO)_5Cl]$ в отношении 1 : 2 в толуоле при комнатной температуре привела к двум продуктам V и VI с примерно одинаковым выходом (схема 4).

При проведении синтеза V и VI концентрирование и охлаждение реакционного раствора приводит к их совместной кристаллизации: V – большие светло-красные, VI – мелкие темно-зеленые кристаллы. Кластер VI описан ранее [35]. Он был идентифицирован по данным РСА и ИК-спектроскопии. Соединение V получено впервые. Разделить их удалось за счет разной растворимости в гексане. Структура кластера V установлена методом РСА (рис. 3). В молекуле V фрагменты ${Mn(CO)_4Cl}$ coединены с атомами S. Атомы Cl координированы к марганиу и олову по Ц-типу. Расстояния Sn(1)-Cl(1) и Sn(1)-Cl(2) довольно велики (3.0481(5) и 2.8635(5) Å соответственно) и характерны для хлоридных мостиков в полиядерных гомо- и гетерометаллических оловосодержащих соединениях, например от 2.920(1) до 3.097(1) Å в [(η^{6} -C₆H₆)Sn(AlCl₄)₂ · C₆H₆]_n [41]. Увеличение координационного числа олова приводит к некоторому удлинению связей Sn—S (на ~0.07 Å) (табл. 2).

В растворе в спектре ЯМР ¹Н кластера V присутствуют сигналы атомов водорода этильных фрагментов: триплет от CH₃ с химическим сдвигом 1.36 м.д. и квартет от CH₂ с химическим сдвигом 1.87 м.д., также наблюдаются сателлиты расщепления протонов CH₂-групп на ядрах ¹¹⁷Sn и ¹¹⁹Sn с константой спин-спинового взаимодействия $J_{SnH} = 64.5$ Гц. В спектре ЯМР ¹³С кластера V наблюдаются мультиплет от атомов углерода CO-лигандов (хим. сдвиг 206.8–214.3 м.д.), CH₂-групп (хим. сдвиг 29.8 м.д.) и CH₃-групп (хим. сдвиг 9.0 м.д.).

Рис. 2. Строение кластера IV в кристалле. Показаны тепловые эллипсоиды 50%-ной вероятности. Атомы водорода не изображены, фенильные заместители показаны в упрощенном виде.

Рис. 3. Строение кластера V в кристалле. Показаны тепловые эллипсоиды 50%-ной вероятности. Атомы водорода не показаны.

Сравнивая кластеры V и VI, можно заметить, что их молекулы отличаются на фрагмент $\{Et_2SnCl_2\}$, который в V "не ушел" из молекулы. Логично предположить, что кластер V – промежуточный продукт и при отщеплении фрагмента Et_2SnCl_2 должен превратиться в соединение VI, но кинетически этот процесс заторможен. Для проверки этого предположения были проведены исследования по инициации такого отщепления. Оказалось, что при фотохимической инициации (облучение дневным светом раствора V в толуоле или бензоле) действительно происходит его полное превращение в кластер VI, однако термическая инициация (нагревании раствора V в хлористом метилене) данного превращения не вызывает.

В отличие от Ів взаимодействие кластеров Ia, Іб с комплексом [Mn(CO)₅Cl] протекает с образованием VI в качестве основного продукта. В небольших количествах в реакционной смеси присутствуют также [Fe₂(CO)₆(μ -S₂)] и [Fe₃(CO)₉-(μ ₃-S)₂] (схема 5).

При этом образование Si-содержащего соединения, аналогичного по строению кластеру V, не наблюдалось. Если предположить, что реакция Ia, I6 с комплексом [Mn(CO)₅Cl] идет по тому же маршруту, кинетическая заторможенность "второй стадии" отсутствует, и R_2SiCl_2 легко удаляется без дополнительной активации. Скорее всего, это связано с тем, что для кремния не характерны координационные числа >4 в отличие от Sn. Присутствие в смеси кластеров [Fe₂S₂(CO)₆] и [Fe₃S₂(CO)₉] можно объяснить частичным разложением промежуточных продуктов реакции с образованием более термодинамически стабильных комплексов.

Таким образом, в данной работе мы показали, что реакции силилированных и станнилированных комплексов [Fe₂(μ -S₂ER₂)(CO)₆] (E = Si, Sn) с галогенсодержащими комплексами *d*-металлов действительно приводят к гетрометаллическим кластерам и могут быть предложены как основа

нового синтетического подхода к таковым. Результатом данных реакций являются кластеры, аналогичные полученным по классической схеме — восстановлением [Fe₂(CO)₆(μ -S₂)] до дианиона и дальнейшей обработкой его электрофильными агентами. Преимушеством предложенного подхода является возможность точной дозировки $[Fe_2(\mu-S_2ER_2)(CO)_6]$ и их растворимость во всех органических растворителях. В то же время обнаружены некоторые особенности. которые следует учитывать при проведении синтетических экспериментов, например при использовании станнилированных реагентов следует учитывать заторможенность элиминирования R_2 SnCl₂, для удаления которого из молекулы промежуточного продукта может быть необходимой фотохимическая инициация.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Schriver D.F., Whitmire K.H. // Comprehensive Organometallic Chemistry / Ed. Stone F.G.A., Wilkinson G., Oxford: Pergamon Press, 1982. P. 243.
- Shieh M., Lai Y.-W. // J. Chin Chem. Soc. 2002. V. 49. P. 851.
- 3. Пасынский А.А., Еременко И.Л. // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 2. С. 303.
- Пасынский А.А., Семенова Н.И., Торубаев Ю.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. С. 944.
- 5. Пасынский А.А., Шаповалов С.С., Тихонова О.А. и др. // Коорд. химия. 2015. Т. 41. № 11. С. 6699 (*Pasynskii A.A., Shapovalov S.S., Tikhonova O.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. № 11. Р. 74). https://doi.org/10.1134/S1070328415110068
- 6. Torubaev Y.V., Pasynskii A.A., Pavlova A.V. et al. // J. Organomet. Chem. 2015. V. 777. P. 88.
- Torubaev Y.V., Shapovalov S.S., Tikhonova O.G. et al. // Polyhedron. 2020. V. 177. P. 114298.
- Hieber W., Beck J. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1958. V. 296. S. 91.
- Seyferth D., Henderson R.S., Song L. // Organometallics. 1982. V. 1. P. 125.
- 10. *Tard C., Pickett C.J.* // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 2245.
- 11. Song L.-C., Tang M.-Y., Mei S.-Z. et al. // Organometallics. 2007. V. 26. P. 1575.
- 12. Song L.-C., Wang H.-T., Ge J.-H. et al. // Organometallics. 2008. V. 27. P. 1409.
- 13. Nann T., Ibrahim S.K., Woi P.-M. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 1574.

- 14. Wang F., Wang W.-G., Wang X.-J. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 3193.
- 15. Wen F., Wang X., Huang L. et al. // ChemSusChem. 2012. V. 5. P. 849.
- Wang F., Wang W.-G., Wang H.-Y. et al. // ACS Catal. 2012. V. 2. P. 407.
- 17. Simmons T.R., Berggren G., Bacchi M. et al. // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 270–271. P. 127.
- 18. Хризанфорова В.В., Карасик А.А., Будникова Ю.Г. // Успехи химии. 2017. Т. 86. С. 298.
- 19. *Hai L., Zhang T., Zhang X. et al.* // Electrochem. Commun. 2017. V. 82. P. 66.
- Shupp J.P., Rose A.R., Rose M.J. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 9163.
- 21. Arsenyeva K.V., Ershova I.V., Chegerev M.G. et al. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 927. P. 121524.
- 22. Seyferth D., Song L.-C., Henderson R.S. // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 5103.
- 23. Пушкаревский Н.А., Огиенко М.А., Куратьева Н.В., Конченко С.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 1. С. 35.
- 24. *Zhuang B., Chen J., He L. et al.* // J. Organomet. Chem. 2003. V. 682. P. 59.
- 25. Konchenko S.N., Sanden T., Pushkarevsky N.A. et al. // Chem. Eur. J. 2010. V. 16. P. 14278.
- 26. Dehnen S., Eichhöfer A., Fenske D. // Eur. J. Inorg. Chem. 2002. P. 279.
- 27. *Tran D.T.T., Kowalchuk C.M., Taylor N.J., Corrigan J.F.* // Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 5693.
- 28. Komuro T., Matsuo T., Kawaguchi H., Tatsumi K. // Angew. Chem. 2003. V. 115. № 4. P. 481.
- 29. Fuhr O., Dehnen S., Fenske D. // Chem. Soc. Rev. 2013. 42. P. 1871.
- 30. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
- 31. Busby R., Hursthouse M.B., Jarrett P.S. et al. // Dalton Trans. 1993. P. 3767.
- 32. *Finn M.G.* Pentacarbonylchloromanganese. e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, John Wiley & Sons, Ltd., 2001. p. 1.
- 33. Sinha P., Wilson A.K., Omary M.A. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 12488.
- White C., Yates A., Maitlis P.M., Heinekey D.M. // Inorg. Synth. 1992. V. 29. P. 228.
- Seyferth D., Henderson R.S., Fackle J.P., Mazany A.M. // J. Organomet. Chem. 1981. V. 213. P. C21.
- APEX2 (version 1.08), SAINT (version 7.03), and SADABS (version 2.11). Madison (WI, USA): Bruker Advanced X-ray Solutions, 2004.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
- 38. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. // Acta Crystallogr. B. 2016. 72. P. 171.
- 39. Lozano A.A., Santana M.D., Garcia G. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. V. 631. P. 2062.
- 40. Seyferth D., Gallagher M.K. // Inorg. Chem. Acta. 1983. V. 73. P. 159.
- Schmidbaur H., Probst T., Steigelmann O., Muller G. // Z. Naturforsch. B. 1989. V. 44. P. 1175.

УДК 541.49+546.719+546.742+548.736

Посвящается памяти нашего коллеги проф. А.А. Пасынского

ОСОБЕННОСТИ КООРДИНАЦИИ КАТИОНОВ [Ni(En)₂]²⁺ К КЛАСТЕРНОМУ АНИОНУ [{Re₄(µ₃-CCN)₄}(CN)₁₂]⁸⁻

© 2021 г. А. С. Пронин¹, А. И. Смоленцев¹, Ю. В. Миронов^{1, *}

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

**e-mail: yuri@niic.nsc.ru* Поступила в редакцию 25.01.2021 г. После доработки 15.02.2021 г. Принята к публикации 18.02.2021 г.

Высокотемпературной реакцией ReI₃ с KCN и последующей перекристаллизацией из водного раствора при добавлении Me₄NI получен кластерный комплекс (Me₄N)K₇[{Re₄(μ_3 -CCN)₄}(CN)₁₂] · 10H₂O (I). Анион комплекса I содержит лиганды μ_3 -CCN³⁻, стабилизирующиеся за счет координации к треугольным граням тетраэдрического металлокластера {Re₄}. На примере [Ni(En)₂]²⁺ показано, что лиганды μ_3 -CCN³⁻ амбидентатны и могут взаимодействовать с катионами переходных металлов аналогично концевым CN-группам, что приводит к образованию координационного полимера [Ni(En)₂]{Ni(En)₂]₃{Re₄(μ_3 -CCN)₄}(CN)₁₂] · 7.5H₂O (II). Строение комплексов I и II установлено методом РСА (CIF files CCDC № 2057450 (I) и 2057451 (II)).

Ключевые слова: рений, тетраэдрические кластерные комплексы, кристаллическая структура, координационный полимер

DOI: 10.31857/S0132344X21080065

Кластерные соединения переходных металлов 5-7 групп, благодаря их структурному разнообразию и проявляемым физико-химическим свойствам, изучаются уже в течение нескольких десятилетий. Среди наиболее интересных свойств этих соединений можно выделить яркую люминесценцию в красной и ближней инфракрасной областях [1-3] и обратимые окислительно-восстановительные превращения [4, 5]. Интересной и менее изученной областью является использование кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения в качестве строительных блоков для синтеза функциональных координационных полимеров [6–8]. Высокая симметрия и большой объем кластерных комплексов делают их удобными для конструирования кристаллических координационных полимеров и металлоорганических каркасов, в то время как спектроскопические и окислительно-восстановительные характеристики кластеров могут использоваться для придания желаемых свойств получаемому продукту [5]. Свойства кластерных соединений определяются как составом, так и геометрией кластерного ядра, поэтому поиск методов синтеза новых кластерных комплексов остается актуальной задачей.

В течение последних нескольких лет мы изучали образование кластерных фаз при взаимодействии оксидов и иодидов молибдена, вольфрама и рения с неорганическими цианидами при температурах от 350 до 550°С [9-15]. Характерной особенностью этих реакций является их протекание при температурах ниже температур плавления соответствующих цианидов. Мы показали, что использование оксидов и иодидов в качестве исходных соединений при относительно невысоких температурах синтеза приводит к возможности получения соединений с новыми типами кластерных ядер и/или необычными внутренними лигандами. В качестве примеров можно привести битетраэдрические комплексы вольфрама с лигандами µ₃-CCN³⁻ [15] или тетраэдрические комплексы рения с лигандами μ_3 -PO³⁻, μ_3 -PO³⁻, μ_3 -As³⁻ и µ₃-AsO³⁻ [9, 16].

В настоящей работе в продолжение наших исследований по получению кластерных комплексов рения исходя из ReI_3 мы сообщаем о синтезе и строении нового тетраэдрического кластера $(Me_4N)K_7[{Re_4(\mu_3-CCN)_4}(CN)_{12}] \cdot 10H_2O$ (I). Данный комплекс был получен реакцией между ReI₃ с избытком КСN при температуре 480°С и последующей перекристаллизацией из воды при добавлении Me₄NI. Дальнейшее взаимодействие соединения I с [Ni(En)₂]Cl₂ (En = этилендиамин) в концентрированном аммиаке привела к образованию координационного полимера состава [Ni(En)₂-(NH₃)₂][{Ni(En)₂}₃{Re₄(μ_3 -CCN)₄}(CN)₁₂] · 7.5H₂O (II). В данном соединении лиганды CCN³⁻ проявляют амбидентатный характер и участвуют в образовании каркаса полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

 ${\rm ReI}_3$ получали по известной методике [17]. Другие реагенты и растворители использовали в виде коммерчески доступных реактивов без дополнительной очистки. Соотношение тяжелых элементов определяли методом энергодисперсионного элементного анализа (**EDS**) с помощью настольного сканирующего микроскопа Hitachi TM3000 TableTop SEM на оборудовании Bruker QUANTAX 70 EDS. Элементный анализ выполняли на приборе Euro-Vector EA3000 Elemental Analyzer. ИК-спектры в диапазоне 4000–400 см⁻¹ записывали для образцов, приготовленных в виде таблеток с бромидом калия, на спектрометре Bruker Vertex 80.

Синтез (Me₄N)K₇[{Re₄(μ_3 -CCN)₄}(CN)₁₂] · 10H₂O **(I).** Смесь ReI₃ (0.300 г, 0.53 ммоль) и цианида калия (0.345 г, 5.30 ммоль) тщательно перетирали в ступке, помещали в кварцевую ампулу, которую вакуумировали и запаивали. Ампулу нагревали до 480°С за 4 ч, выдерживали при этой температуре в течение 72 ч, затем охлаждали со скоростью 50°С/ч. Осторожно! При открытии ампулы возможно выделение высокотоксичного дициана. Продукты реакции растворяли в воде, кипятили и отфильтровывали. К раствору добавляли 0.200 г Ме₄NI, упаривали до объема 3 мл и охлаждали до комнатной температуры. Целевой продукт в виде красных кристаллов, пригодных для РСА, выделяли путем диффузии паров МеОН в полученный водный раствор. Выход I 0.078 г (34%).

EDS: K : Re = 6.8 : 4.0. μ K-спектр (v, см⁻¹): 1616 δ (OH), 2130, 2086, 2065 v(CN), 3432 v(OH).

Найдено, %:	C 16.51;	H 1.64;	N 13.79.
Для C ₂₄ H ₃₂ N ₁₇ O	$_{10}$ K ₇ Re ₄		
вычислено, %:	C 16.59;	H 1.85;	N 13.71.

Синтез [Ni(En)₂(NH₃)₂][{Ni(En)₂}₃{Re₄(μ_3 -CCN)₄}-(CN)₁₂] · 7.5H₂O (II). Раствор [Ni(En)₂]Cl₂ (0.015 г, 0.06 ммоль) в 30%-ном водном растворе аммиака (5 мл) осторожно наслаивали в стеклянной пробирке на раствор (Me₄N)K₇[{Re₄(μ_3 -CCN)₄}-(CN)₁₂] · 10H₂O (0.020 г, 0.012 ммоль) в 5 мл H₂O. Через неделю образовавшиеся темно-красные кристаллы отфильтровывали и высушивали на бумажном фильтре. Выход II 0.022 г (87%).

EDS: Ni : Re = 4.1 : 4.0. I/K-cnektp (v, cm^{-1}): 1618 δ (OH), 2132, 2098, 2074 v(CN), 2800–3000 v(CH), 3312, 3261 v(NH), 3454 v(OH).

РСА І и ІІ проведен на автодифрактометре Вruker-Nonius X8 Арех с использованием излучения Мо K_{α} ($\lambda = 0.71073$ Å) с графитовым монохроматором. Поглощение учтено полуэмпирически по интенсивностям эквивалентных рефлексов (SADABS) [18]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов (SHELXL) [19]. Атомы водорода лигандов NH₃ и Еп в II локализованы геометрически. Атомы водорода сольватных молекул воды не локализованы. Рисунки выполнены в программе DIAMOND [20]. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структур I и II представлены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (ССDС № 2057450 (I) и 2057451 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Недавно было показано, что ReI_3 является перспективным прекурсором для синтеза новых кластеров рения при температурах, при которых другие исходные соединения остаются инертными. Так, реакция ReI_3 с KCN при 480°C приводит к образованию комплекса $K_8[{Re_4(\mu_3-CCN)_4}-(CN)_{12}] \cdot 5H_2O \cdot KCN$ [9]. Соединение стабильно на воздухе и демонстрирует отличную растворимость в H_2O , однако попытки растворить полученный комплекс в других доступных растворителях оказались безуспешными.

Надеясь перейти от водных растворов к органическим, в данной работе мы попытались получить соль с органическим катионом, добавив в систему Me_4NI . Получив монокристаллы и определив кристаллическую структуру методом PCA, было установлено, что в случае использования Me_4NI продуктом является комплекс $(Me_4N)K_7[{Re_4(\mu_3-CCN)_4}(CN)_{12}] \cdot 10H_2O$ (I) (это подтверждается данными элементного анализа). Как и калиевая соль, соединение I оказалось растворимо только в воде.

Согласно структурным данным, соединение I кристаллизуется в кубической сингонии, пр. гр. *F*-43*m*, Z = 4. Кристаллическая структура I включает в себя кластерный анион [{Re₄(μ_3 -CCN)₄}-(CN)₁₂]^{8–} (рис. 1), семь катионов K⁺, один катион Me₄N⁺ и десять молекул некоординированной воды. Строение аниона в I наиболее близко напо-

	Таблица 1	 Кристалло: 	графические	данные и па	раметры у	уточнения	структур	Іи]	
--	-----------	--------------------------------	-------------	-------------	-----------	-----------	----------	-----	--

	Значение			
Параметр	Ι	II		
Брутто-формула	$C_{24}H_{32}N_{17}O_{10}K_7Re_4$	C ₃₆ H ₈₆ N ₃₄ O _{7.5} Ni ₄ Re ₄		
М	1737.16	2103.02		
Сингония	Кубическая	Моноклинная		
Пр. гр.	<i>F</i> -43 <i>m</i>	$P2_{1}/c$		
<i>a</i> , Å	16.9835(9)	14.7439(3)		
b, Å	16.9835(9)	20.5652(4)		
<i>c</i> , Å	16.9835(9)	22.7708(5)		
α, град	90	90		
β, град	90	90.3290(10)		
ү, град	90	90		
V, Å ³	4898.7(8)	6904.2(2)		
Ζ	4	4		
ρ(выч.), г/см ³	2.355	2.023		
μ, мм ⁻¹	10.509	8.112		
<i>F</i> (000)	3232	3720		
Размеры кристалла, мм	0.08 imes 0.08 imes 0.08	0.28 imes 0.26 imes 0.10		
Интервалы индексов <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-19 \le h \le 19, -22 \le k \le 22, -22 \le l \le 22$	$-15 \le h \le 19, -26 \le k \le 18, -29 \le l \le 29$		
Измерено отражений	6080	44 052		
Независимых отражений	615	15796		
<i>R</i> _{int}	0.0521	0.0262		
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	586	14224		
$R_1, wR_2 (I \ge 2\sigma(I))$	0.0316, 0.0816	0.0329, 0.0795		
R_1, wR_2 (все отражения)	0.0337, 0.0827	0.0390, 0.0815		
$\Delta \rho_{\rm min} / \Delta \rho_{\rm max}$, $e {\rm \AA}^{-3}$	-0.743/1.019	-1.264/2.815		

минает строение тетраэдрических халькоцианидных комплексов [{ Re_4Q_4 }(CN)₁₂]^{*n*-} ($\text{Q} = \text{S}^{2-}$, Se^{2-} , Te^{2-}) [21–23] и недавно полученных пниктогенсодержащих представителей цианокластерных комплексов типа [{ Re_4X_4 }(CN)₁₂]^{*n*-} ($X = \text{PO}^{3-}$, PO_2^{3-} , As^{3-} , AsO^{3-}) [9, 10, 16]. Это типичный 12электронный кластерный комплекс, имеющий шесть двухэлектронных связей метал–метал, однако длина связи Re–Re (2.6837(14) Å) заметно сокращена (~0.05–0.20 Å) по сравнению со значениями, наблюдаемыми в вышеупомянутых соединениях. К каждой грани тетраэдра Re_4 координирован тригонально-пирамидальным образом μ_3 -мостиковый лиганд CCN³⁻ с расстоянием Re- C_{CCN} 2.07(2) Å. Геометрические параметры лигандов μ_3 -CCN³⁻ хорошо соответствуют тем, о которых сообщалось ранее [13, 15, 24, 25]: длины связей С–С и С–N составляют 1.47(5) и 1.13(4) Å соответственно.

Рис. 1. Строение кластерного аниона $[\text{Re}_4(\text{CCN})_4^-(\text{CN})_{12}]^{8-}$. Приведены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности.

Одним из интересных свойств аниона [{ $Re_4(\mu_3 - CCN)_4$ }($CN)_{12}$]^{8–} является амбидентатный характер лигандов CCN^{3-} и их участие в образовании каркаса координационного полимера [$Cu(En)_2$]-[$Cu(En)(NH_3)_2$]₃[{ $Re_4(\mu_3 - CCN)_4$ }($CN)_{12}$] · 5H₂O [13]. В данной работе мы продолжили изучение возможности использования аниона [{ $Re_4(\mu_3 - CCN)_4$ }($CN)_{12}$]^{8–} в качестве строительного блока. Так, взаимодействие соединения I с [$Ni(En)_2$]Cl₂ в концентрированном аммиаке привела к образованию полимера состава [$Ni(En)_2(NH_3)_2$][{ $Ni(En)_2$ }₃-{ $Re_4(\mu_3 - CCN)_4$ }($CN)_{12}$]·7.5H₂O (II).

Соединение II кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/c$, Z = 4. Геометрические параметры кластерного аниона аналогичны таковым в соединении I. В частности, длины связей Re–Re и Re–C_{CCN} меняются в интервалах 2.6713(3)–2.6961(3) и 2.071(5)–2.104(5) Å, а С–С и С–N в лигандах ССN^{3–} составляют 1.402(8)– 1.417(8) и 1.162(9)–1.174(9) Å соответственно.

Катионная часть II включает четыре симметрически независимых иона никеля(II), один из которых имеет искаженное октаэдрическое строение и координирует по два линанда NH_3 и Еп. Три других иона никеля(II) координируют только два лиганда En, что приводит к образованию плоско-квадратных комплексов $[Ni(En)_2]^{2+}$. Эти частицы участвуют в мостиковых взаимодействиях с пятью цианидными лигандами каждого аниона $[Re_4(CCN)_4(CN)_{12}]^{8-}$ (рис. 2). При этом три из

Рис. 2. Мостиковые взаимодействия катионов $[Ni(En)_2]^{2+}$ с лигандами CN^- и CCN^{3-} аниона $[Re_4(CCN)_4(CN)_{12}]^{8-}$ в структуре II.

пяти мостиковых лигандов CN^- принадлежат одному атому рения, а два – другому, в то время как лиганды CN^- двух оставшихся атомов рения не участвуют в координации с катионом $[Ni(En)_2]^{2+}$. Длины мостиковых связей $Ni-N_{CN}$ (2.068(5)–2.098(5) Å) сопоставимы с длинами связей $Ni-N_{NH3/En}$ (2.075(7)–2.112(6) Å). Кроме того, один из лигандов CCN^{3-} каждого аниона $[Re_4(CCN)_4-(CN)_{12}]^{8-}$ образует контакт Re-CCN-Ni ($Ni-N_{CCN}$ 2.170(6) Å), что делает все центры Ni(II) шестикоординированными. Многочисленные мостиковые цианидные взаимодействия в II, а также водородные связи с участием лигандов NH_3 , En, CCN^{3-} , CN^- и сольватных молекул H_2O приводят к образованию трехмерного каркаса, как показано на рис. 3.

Таким образом, путем реакции между Rel₃ с избытком KCN при температуре 480°С и последующей перекристаллизацией из воды при добавлении Me₄NI был получен тетраэдрический кластерный комплекс рения $(Me_4N)K_7[{Re_4(\mu_3-CCN)_4}(CN)_{12}]$ · ·10H₂O. Дальнейшая реакция полученного соединения с $[Ni(En)_2]Cl_2$ в концентрированном аммиаке привела к образованию координационного полимера состава $[Ni(En)_2(NH_3)_2][{Ni(En)_2}_3-$ {Re₄(µ₃-CCN)₄}(CN)₁₂] · 7.5H₂O, в котором лиганды CCN³⁻ проявляют амбидентатный характер и участвуют в образовании каркаса полимера. Кристаллические структуры полученных соединений были определены методом рентгеноструктурного анализа.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Рис. 3. Упаковка катионов $[Ni(En)_2]^{2+}$ и анионов $[Re_4(CCN)_4(CN)_{12}]^{8-}$ в структуре II вдоль кристаллографической оси *a*.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00058).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Sokolov M.N., Brylev K.A., Abramov P.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. № 35. P. 4131.
- Kirakci K., Fejfarova K., Kucerakova M. et al. // Chem. Rev. 2014. V. 2014. № 14. P. 2331.
- 3. *Efremova O.A., Brylev K.A., Kozlova O. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. № 40. P. 8630.
- 4. *Fujii S., Horiguchi T., Akagi S. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 20. P. 10259.
- Litvinova Y.M., Gayfulin Y.M., Kovalenko K.A. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 4. P. 2072.
- 6. *Litvinova Y.M., Gayfulin Y.M., van Leusen J. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2019. V. 6. № 6. P. 1518.
- Alexandrov E.V., Virovets A.V., Blatov V.A. et al. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 22. P. 12286.
- Efremova O.A., Mironov Y.V., Fedorov V.E. // Eur. J. Inorg. Chem. 2006. № 13. P. 2533.
- Pronin A.S., Smolentsev A.I., Kozlova S.G. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 11. P. 7368.
- 10. Pronin A.S., Gayfulin Y.M., Smolentsev A.I. et al. // J. Clust. Sci. 2019. V. 30. № 5. P. 1253.
- 11. Pronin A.S., Smolentsev A.I., Mironov Y.V. // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. № 4. P. 777.

- 12. Пронин А.С., Яровой С.С., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 2. С. 106 (Pronin A.S., Yarovoy S.S., Smolentsev A.I., Mironov Yu. V.// Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 2. Р. 119). https://doi.org/10.1134/S1070328419020052
- Pronin A.S., Gayfulin Y.M., Smolentsev A.I. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 14. P. 9710.
- 14. *Pronin A.S., Smolentsev A.I., Mironov Y.V.* // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. № 1. P. 95.
- 15. Yarovoy S.S., Smolentsev A.I., Kozlova S.G. et al. // Chem. Commun. 2018. V. 54. № 98. P. 13837.
- 16. *Pronin A.S., Smolentsev A.I., Mironov Y.V.* // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. № 11. P. 2129.
- 17. Malatesta L. // Inorg. Synth. 1963. V. 7. № 7. P. 185.
- APEX2 (version 1.08), SADABS (version 2.11), SHELXTL (version 6.12). Madison (WI, USA): Bruker Advanced X-ray Solutions, 2004.
- 19. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
- 20. DIAMOND (version 3.2a). Bonn (Germany): Crystal Impact GbR, 2010.
- Mironov Y.V., Fedorov V.E. // Russ. Chem. Bull. 2002. V. 51. № 4. P. 569.
- 22. *Mironov Y.V., Virovets A.V., Artemkina S.B. et al.* // J. Struct. Chem. 1999. V. 40. № 2. P. 313.
- 23. Laing M., Kiernan P.M., Griffith W.P. // Chem. Commun. 1977. № 7. P. 221.
- 24. Jach F., Bruckner S.I., Ovchinnikov A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. № 11. P. 2919.
- 25. *Pei X.L., Yang Y., Lei Z. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 17. P. 6435.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 8 2021

ДРУЖБА, КОТОРАЯ ДЛИЛАСЬ БОЛЕЕ 35 ЛЕТ¹

© 2021 г. Р. Хоффман^{1, *}

¹Корнелльский университет, Итака, Соединенные Штаты Америки *e-mail: rh34@cornell.edu

Поступила в редакцию 01.02.2021 г.

После доработки 12.02.2021 г.

Принята к публикации 15.02.2021 г.

В статье описаны воспоминания и история переписки двух выдающихся химиков – Р. Хоффмана и А.А. Пасынского. Приведен ряд содержательных дискуссий, относящихся к принципу изолобальной аналогии и теории молекулярных орбиталей.

Ключевые слова: Пасынский, кластерная химия, металлоорганическая химия, принцип изолобальной аналогии

DOI: 10.31857/S0132344X21080028

Химики старшего поколения, конечно, знают об особых узах, которые связывали меня с российскими химиками. Начало этому было положено моей стажировкой в МГУ им. М.В. Ломоносова (на физическом факультете) в 1960-1961 годах. В последующие годы я приезжал с лекциями в Советский Союз, как только у меня выдавалась такая возможность. Частично эти поездки были вызваны осознанием того, насколько важным окном в мир для советских ученых были лекции иностранных коллег и свежие международные научные журналы. Я приезжал также потому, что находил советских ученых более интересными личностями, чем их западные коллеги. Если вас это удивляет, постарайтесь представить себе выбор, который стоял в советское время перед образованным 19-летним молодым человеком, когда ему (или ей) приходилось выбирать между естественными и гуманитарными науками: между химией, философией и историей – для того, чтобы посвятить выбранному предмету всю жизнь. Сообразительный молодой человек выберет науку, и ему не придется формировать свое мнение в соответствии с линией партии, он сможет читать примерно те же журналы, что и его коллеги на Западе. Но будущий ученый мог иметь свой внутренний мир (музыка, искусство,

литература), в результате он часто становился более интересным человеком.

Неудивительно, что после того, как я переключился на приложение разработанной мной теории молекулярных орбиталей к металлорганическим и неорганическим молекулам, эти мои научные интересы вошли в удачный резонанс с замечательными работами по синтезу и структурной характеризации новых соединений, которые тогда в основном проводились в ИНЭОС и ИОНХ.

Это привело к тому, что в 1983 г. началась моя активная переписка с Александром Анатольевичем, которая продолжалась вплоть до его кончины в 2018 году. Все началось с того, что Александр стал посылать мне структуры недавно полученных им кластеров, которые определялись с большой тщательностью в лаборатории Ю.Т. Стручкова. На рис. 1 воспроизведена (не очень качественно) одна из таких структур [1].

Иногда я оставлял свои комментарии относительно трактовки химических связей в этих кластерах, которые выходили из лаборатории Пасынского как из рога изобилия [2]. Привожу первые две страницы письма, отправленного Александру в 1985 г. (рис. 2).

Заметьте, что я всегда писал от руки (это вообще моя привычка), и Александр Анатольевич отвечал таким же образом. Вы можете сами судить о

¹ Перевод выполнен проф. М.Н. Соколовым (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН).

Рис 1. Структура кластера Cr₂Fe [1], посланная А.А. Пасынским в письме Р. Хоффману (1984).

the arrangement (B) would be better Cornell University AA Pasynskii $\equiv \pi^*$ atory York 14853-1301 USA So of Oct. 21, 1985 # T Dear Aleksander: It was nice to hear from you, as always. And I'm glad you read my preface to Colton's book_some day I and have to tell you of my connection to that book. -# P "allytic" 3 center system I ve read the papers in detail. of the one on [Go'NB(co)]₂ O you might have given a little "theoretical" analysis of the conformation, i.e. why it is but for # 6 electrons A co preferred. The (Co'Nb co) 2 Sn Cl2 system is most strange. I do not know Sn sknockmistry that well, but I we never seen such a dustor took tekached on. And its clustorted in a special way, it seems to be by "twisting" nather than Nb 0-1 (A) rather than "squashing" 225 It is a problem of 4 orbitals (the two orygen p type lone pairs and the Nb "Ia," orbitals) Or by a combination of both, since one angle closs open up. I will by to get someone in the group interested in this, but it would be interesting to have a and 6 electrons . With shing similarities to allene, really allene dianion. For 4 electrons

Рис 2. Две страницы из письма Р. Хоффмана А.А. Пасынскому (1985).

hpogeccopy Poariegy Xoopopua Cornell Univer Department of Chemist Baker Laboratory Ithaca, N.Y. 14853-13

L urores 19892 nnogsecopa Nachereckoro AA atectury origen и неорганической Kennin Afeccop licerba B-71 Leninskii Pr, 31

A, Pasynskii

Doporate Poarseg

Толеко сегодня получил Ваш накет с препринтами статей и был буквально потрясён богатотвом, закиногенным в этом изедром подарке. Статы по расгетам биздер ных компленсов с сульдридными и другими шостикали, о взаимодействии соединений Rh с окиснами сразу те используются в нашей работе. Остальные теоретические работы будут огень ватны для рассмотрения на селинарах, пригём идеи этих работ удивительно соврешенные и будут стимулировать наши экспериментальные исследования.

Наконец, большое интеллектуальное удовольствие доставляют Вание статься по пушалитарным асректали науки, которые мое не только ебеутда ет , но и переводный для публикации в газете нашего Института.

Я сердетно биагодарен Ваш за внимание, которое огене пологает наш в работе. Наденее вскоре переслать Ваш препринетое наших поспедних статей по синтезу и структурам треугольных гетерошеталлических "орнаментов" (этот термин быле наши вдет из Вашего предисловия к книге F.A.Cotton о кратных свезих М-М и подсказале наш идено синетеза).

Рис. 3. Первая страница письма А.А. Пасынского Р. Хоффману (1989).

ΧΟΦΦΜΑΗ

Рис. 4. Стихи А.А. Пасынского, посвященные юбилею Р. Хоффмана в ИОНХ (2017).

теплых человеческих чувствах, возникших между нами, по первой странице его письма, написанного в 1989 г. (рис. 3).

Потом прошло еще 20 лет, и за год до смерти, Александр Анатольевич написал стихи для институтской газеты по случаю моего юбилея (рис. 4), возобновляя наши старые связи. Как бы я хотел оказаться в это время рядом!

Александр Анатольевич Пасынский был выдающимся химиком — неоргаником и металлооргаником, синтетиком от Бога. Он всегда задавал вопросы Природе и искал на них ответ. Никакие хи-

мические сложности не могли закрыть ему путь. Его теплота и искренность сделали Александра дорогим мне человеком, эти же качества притягивали к нему множество других людей. Он остается в нашей памяти.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Eremenko I.L., Pasynskii A.A., Rakitin Yu.V. et al.* // J. Organomet. Chem. 1983. V. 256. № 2. P. 291.
- Сиваев И.Б. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 12. С. 1643 (Sivaev I.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 12. Р. 1854). https://doi.org/10.1134/S0036023620120165