

СОДЕРЖАНИЕ

Том 47, номер 10, 2021

Юрий Васильевич Кокунов (1938–2021)	591
Циклометаллирование диметиламидного лиганда в реакции $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5$ с CS_2 <i>П. А. Петров, А. В. Рогачев, И. В. Ельцов, Т. С. Сухих, Ю. А. Ларичева, П. А. Абрамов, М. Н. Соколов</i>	592
Координационные полимеры Ni(II) с тиофеновыми лигандами: синтез, строение и магнитные свойства <i>В. А. Дубских, А. А. Лысова, Д. Г. Самсоненко, А. Н. Лавров, Д. Н. Дыбцев, В. П. Федин</i>	598
Гидраты <i>трет</i> -бутилпероксидов натрия и калия: кристаллическая структура и свойства <i>А. Г. Медведев, М. Ю. Шарипов, А. А. Михайлов, Д. А. Гришанов, А. В. Чураков, П. В. Приходченко</i>	604
Лигандный обмен и депротонирование пиразола в реакции трехъядерного ацетата палладия(II) с биядерным пивалат-пиразол-пиразолатом цинка <i>М. Н. Варгафтик, С. Е. Нефедов</i>	613
Синтез, строение и магнитные свойства <i>бис-о</i> -семихиноновых комплексов кобальта(III) с 1-арил-3,5-дифенилформазановыми лигандами <i>Н. А. Протасенко, А. И. Поддельский, Р. В. Румянцев, И. А. Якушев, В. К. Черкасов</i>	620
Особенности каталитического гидрирования карбоциклических соединений на основе норборнадиена <i>В. В. Замалютин, Е. А. Кацман, В. Я. Данюшевский, В. Р. Флид, В. В. Подольский, А. В. Рябов</i>	628
Электронное строение комплексов палладия(II) с редокс-активными <i>о</i> -фенилендииминами <i>Т. М. Иванова, М. А. Кискин, А. А. Сидоров, К. И. Маслаков, С. В. Савилов, И. Л. Еременко</i>	635
Координационные полимеры палладия(I) с ненасыщенными дикарбоновыми кислотами со стабильными парамагнитными центрами <i>И. А. Ефименко, Н. Н. Ефимов, О. С. Ерофеева, Л. И. Демина, Н. П. Симоненко, А. В. Чураков, В. В. Минин</i>	640
Памяти академика И.И. Моисеева (1929–2020)	651

ЮРИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ КОКУНОВ (1938–2021)

DOI: 10.31857/S0132344X21100108



26 июня 2021 г. на 83-м году жизни после тяжелой болезни скончался заместитель главного редактора журнала “Координационная химия” доктор химических наук, профессор Юрий Васильевич Кокунов.

Более 30 лет Юрий Васильевич работал в редколлегии журнала, был ответственным секретарем, а с 2006 г. — заместителем главного редактора. Мы

очень высоко ценим его вклад в формирование авторитета нашего журнала.

Ю.В. Кокунов являлся крупным специалистом в области химии координационных соединений. С 1966 г. он работал в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, долгое время возглавлял лабораторию химии фторидов. Ему принадлежит крупный вклад в стереохимию переходных металлов с кратными связями и непереходных элементов с неподеленной электронной парой. Обнаружение *цис*-эффекта кратносвязанных лигандов и неподеленной электронной пары открыло новое направление в стереоспецифических реакциях замещения. Большое значение имеют его работы по синтезу и определению строения фторидных комплексных соединений элементов IV–VI групп.

Юрий Васильевич — автор 230 научных статей. Он активно занимался не только научной, но и научно-организационной и педагогической деятельностью, входил в состав оргкомитетов многих научных конференций, был членом диссертационного и ученого советов ИОНХ РАН. В течение многих лет Ю.В. Кокунов являлся ученым секретарем Экспертной комиссии по присуждению премии РАН им. Л.А. Чугаева.

Редколлегия и редакция журнала “Координационная химия” выражает свои глубочайшие соболезнования родным и близким Юрия Васильевича Кокунова. Мы навсегда сохраним светлую память о нашем друге и коллеге.

Редколлегия

ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАНИЕ ДИМЕТИЛАМИДНОГО ЛИГАНДА В РЕАКЦИИ Ta(NMe₂)₅ С CS₂

© 2021 г. П. А. Петров¹*, А. В. Рогачев¹, И. В. Ельцов², Т. С. Сухих¹, Ю. А. Ларичева¹,
П. А. Абрамов¹, М. Н. Соколов¹

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

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

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

Поступила в редакцию 02.04.2021 г.

После доработки 05.05.2021 г.

Принята к публикации 06.05.2021 г.

При взаимодействии Ta(NMe₂)₅ с CS₂ выделен азаметаллациклопропановый комплекс состава [Ta(^{Me}Dtc)₃(η²-CH₂NMe)] (I, ^{Me}Dtc = диметилдитиокарбамат), охарактеризованный методом рентгеноструктурного анализа в бес сольватной форме и в виде сольвата с толуолом (CCDC № 2005837 (I), 2049693 (I · 0.5C₇H₈)), а также ЯМР-спектроскопией и расчетами методом DFT.

Ключевые слова: тантал, амиды, дитиокарбаматы, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21100066

Амиды металлов играют важную роль в современной координационной химии и являются предшественниками множества других лигандов [1]. Кроме того, диалкиламиды (чаще всего диметиламиды) ранних переходных металлов и их разнолигандные производные – предшественники тонких пленок нитридов металлов, получаемых методом химического осаждения из газовой фазы (Chemical vapor deposition, CVD) [2]. Наличие примеси углерода в полученных пленках (как свободного, так и связанного с металлом) объяснялось образованием в процессе осаждения азаметаллациклопропанов за счет элиминирования протона метильной группы. Кроме того, как предполагается, азаметаллациклопропановые комплексы являются интермедиатами ряда каталитических реакций, например гидроаминирования алкенов [3, 4]. Было структурно охарактеризовано несколько комплексов ранних переходных металлов с дианионом CH₂NMe²⁻, координированным как терминально, так и по мостиковому типу [4–8]. Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию азаметаллациклопропанового комплекса тантала [Ta(^{Me}Dtc)₃(η²-CH₂NMe)].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили в инертной атмосфере с использованием стандартной аппаратуры Шленка.

Растворители подвергали обезвоживанию и дегазации кипячением и перегонкой в атмосфере аргона с использованием соответствующих осушителей [9]. CS₂ (Acros) сушили над молекулярными ситами 3А, после чего дегазировали. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance III 500 с рабочей частотой 500.03 МГц для ядер ¹H и 125.73 МГц для ядер ¹³C; в качестве стандартов использовали сигналы растворителя (δ_H = 3.58 м.д., δ_C = 67.21 м.д.) [10]. ИК-спектры в таблетках KBr записывали на приборе SCIMITAR FTS 2000. Элементный анализ выполняли в Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН.

Синтез [Ta(^{Me}Dtc)₃(η²-CH₂NMe)] (I). 443 мг (1.10 ммоль) Ta(NMe₂)₅ (Далхим, Россия) помещали в сосуд Шленка и последовательно конденсировали в него при пониженном давлении и охлаждении 20 мл толуола и 200 мкл (253 мг, 3.32 ммоль) CS₂. После самопроизвольного отогревания смеси от –196°С до комнатной температуры выпадал светлый осадок, цвет которого постепенно менялся на коричневый. Полученную суспензию нагревали при 65°С в течение суток, после чего охлаждали и упаривали досуха. Остаток экстрагировали 15 мл толуола, желтый экстракт фильтровали через стеклянный фильтр (G4) и запаивали в Г-образную ампулу. После медленного упаривания растворителя в свободном колене ампулы образо-

вались желтые кристаллы $I \cdot 0.5C_7H_8$, пригодные для РСА. Выход 90 мг (15%).

Найдено, %: С 22.15; Н 3.85; N 9.50.¹

Для $C_{11}H_{23}N_4S_6Ta$

вычислено, %: С 22.60; Н 3.97; N 9.58.

ЯМР 1H (500 МГц; ТГФ; δ , м.д.): 2.22 (с., 2H, CH_2), 3.27 (м., 18H, CH_3^{Dtc}), 3.96 (с., 3H, CH_3). ЯМР ^{13}C (126 МГц; ТГФ; δ , м.д.): 39.0 (CH_3^{Dtc}), 48.2 (CH_2NCH_2), 56.0 (CH_3NCH_2), 204.7 (Me_2NCS_2), 206.7 (Me_2NCS_2).

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 2926 сл, 2855 сл, 1533 о.с, 1447 ср, 1395 о.с, 1247 с, 1147 с, 1049 ср, 996 ср, 982 ср, 899 сл, 574 сл.

РСА. Монокристаллы бессольватной формы **I** получены в качестве примеси в ранее описанном синтезе $[Ta(MeDtc)_4](MeDtc) \cdot C_7H_8$ [11]. Измерения **I** и $I \cdot 0.5C_7H_8$ проведены по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 APEX (двухкоординатный CCD детектор, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Интенсивности отражений измерены методом ϕ -сканирования узких (0.5°) фреймов. Поглощение учтено эмпирически (SADABS) [12]. Структуры расшифрованы по программе SHELXT [13] и уточнены по программе SHELXL [14] в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием программной оболочки Olex2 [15]. Атомы водорода локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Кри-

сталлографические характеристики комплекса и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2005837 (**I**) и 2049693 ($I \cdot 0.5C_7H_8$)) и могут быть получены по адресу: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>.

Квантово-химические расчеты проводили методом DFT в программном комплексе ADF2019 [16, 17] с использованием полноэлектронного базиса TZ2P и функционалов VWN [18] (приближение локальной плотности) и BP86 [19–21] (обобщенное градиентное приближение) и с учетом релятивистских эффектов методом ZORA [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Внедрение CS_2 по связи $M-N$ в амидах ранних переходных металлов является общим методом синтеза их дитиокарбаматов [23, 24]. Ранее по реакции $Ta(NMe_2)_5$ с избытком CS_2 мы получили два сольвата $[Ta(MeDtc)_4](MeDtc)$ с додекаэдрическим окружением центрального атома [11]. Наряду с основным продуктом – $[Ta(MeDtc)_4](MeDtc)$ – в реакции $Ta(NMe_2)_5$ и CS_2 в толуоле был выделен $[Ta(MeDtc)_3(\eta^2-CH_2NMe)]$ (**I**) в качестве побочного с низким выходом. Очевидно, что его образование является следствием стерической перегрузки координационного узла в промежуточном продукте реакции $[Ta(MeDtc)_3(NMe_2)_2]$ с последующим элиминированием Me_2NH (схема 1).

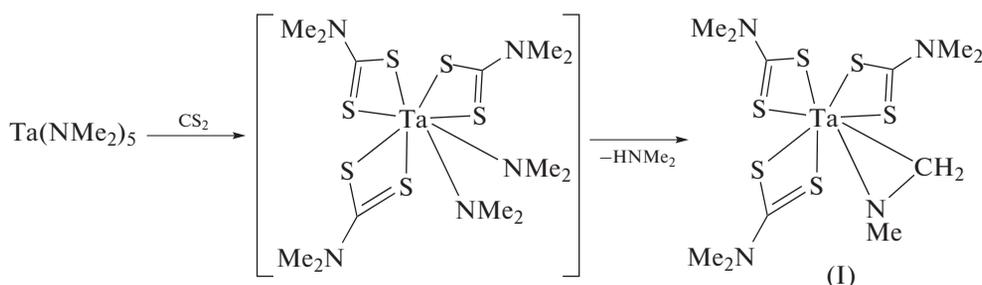


Схема 1.

Комплекс **I** кристаллизуется в гексагональной пространственной группе $R\bar{6}_1$. Геометрия координационного полиэдра близка к додекаэдрической, зафиксированной ранее в катионах $[Ta(MeDtc)_4]^+$ [11]. Строение комплекса **I** представлено на рис. 1. Углы между плоскостями хелатных циклов соседних лигандов ($^{Me}Dtc^-$ и CH_2NMe^{2-}) близки к 90° и лежат в интервале 88.1° – 92.7° . Для каждого дитиокарбаматного лиганда наблюдается два не-

сколько различающихся расстояния $Ta-S$ (2.59 и 2.64 \AA), что характерно для данного класса лигандов (табл. 2). Хелатные углы $\angle STaS$ ($66.93(10)^\circ$ – $67.36(9)^\circ$) также близки к известным из литературы. Расстояние $Ta(1)-N(4)$ (1.955(10) \AA) несколько меньше такового в $Ta(NMe_2)_5$ (средн. 2.017 \AA); расстояние $Ta(1)-C(10)$ равно 2.206(11) \AA . Отличительной особенностью **I** является малый хелатный угол $\angle N(4)Ta(1)C(10)$ ($39.1(4)^\circ$), который близок к значениям для других комплексов с терминально

¹ Анализ выполнен для образца $I \cdot 0.5C_7H_8$, высушенного в динамическом вакууме до постоянной массы.

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур I и I · 0.5C₇H₈

Параметр	Значение	
	I	I · 0.5C ₇ H ₈
Брутто-формула	C ₁₁ H ₂₃ N ₄ S ₆ Ta	C ₂₉ H ₅₄ N ₈ S ₁₂ Ta ₂
<i>M</i>	584.64	1261.42
Сингония, пр. гр.	Гексагональная, <i>P6</i> ₁	Моноклинная, <i>P2</i> ₁ / <i>c</i>
Температура, К	296(2)	150(2)
<i>a</i> , Å	9.813(3)	13.8012(15)
<i>b</i> , Å	9.813(3)	11.7849(12)
<i>c</i> , Å	39.048(13)	29.638(3)
α, град	90	90
β, град	90	102.878(4)
γ, град	120	90
<i>V</i> , Å ³	3256(2)	4699.3(9)
<i>Z</i>	6	4
ρ, мм ⁻¹	5.641	5.218
Размер кристалла, мм	0.21 × 0.12 × 0.12	0.3 × 0.25 × 0.2
<i>F</i> (000)	1716.0	2488.0
Область сбора данных 2θ, град	4.794–51.626	2.82–52.744
Диапазон индексов <i>h, k, l</i>	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 7, –3 ≤ <i>k</i> ≤ 12, –47 ≤ <i>l</i> ≤ 37	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, –14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, –37 ≤ <i>l</i> ≤ 37
Число измеренных, независимых и наблюдаемых (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) отражений	7792, 3549, 3136	48169, 9611, 8347
GOOF	0.986	1.044
<i>R</i> _{int}	0.0448	0.0304
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0367, <i>wR</i> ₂ = 0.0609	<i>R</i> ₁ = 0.0387, <i>wR</i> ₂ = 0.0967
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (все отражения)	<i>R</i> ₁ = 0.0444, <i>wR</i> ₂ = 0.0635	<i>R</i> ₁ = 0.0456, <i>wR</i> ₂ = 0.1021
Параметр Флэка	0.012(12)	
Число уточняемых параметров	199	463
Число ограничений	1	0
Δρ _{max} /Δρ _{min} , e Å ⁻³	0.64/–0.51	2.71/–1.42

координированным лигандом CH₂NMe²⁻ (39.4°–40.0°). Для сравнения, N-протонированный азаметаллациклопропановый комплекс молибдена(IV) [Mo(Me₂Pz)₃(HMe₂Pz)(η²-CH₂NHMe)] (II; HMe₂Pz = 3,5-диметилпиразол) характеризуется столь же малым хелатным углом лиганда CH₂NHMe⁻ (39.0(2)°) [25]. Вместе с тем расстояние Mo–N (2.145(3) Å) в II сильно увеличено по сравнению с Ta–N в I (1.955(10) Å) при практически одинаковых ионных радиусах Mo⁴⁺ и Ta⁵⁺. Еще одним отличием является сумма углов при азаметаллациклопропановом атоме N: для I она составляет 358.0° и однозначно указывает на отсутствие протона при данном атоме, тогда как для II она (без учета атома H) равна 318.5°.

Комплекс I был получен с несколько большим выходом (15%) при взаимодействии Ta(NMe₂)₅ с CS₂ в соотношении 1 : 3 в толуоле. Несмотря на

соотношение реагентов, в данной реакции (как и при избытке CS₂, см. [11]) преимущественно образуется малорастворимый [Ta(MeDtc)₄](MeDtc) · 0.5C₇H₈. После его удаления фильтрованием из толуольного раствора были получены кристаллы сольвата I · 0.5C₇H₈, в составе которого присутствуют две кристаллографически независимые молекулы I. Геометрические характеристики комплекса в сольватной и бессольтватной формах близки (табл. 2). Данные ЯМР полностью согласуются с кристаллографическими данными.

Для исследования особенностей электронной структуры комплекса I были проведены квантово-химические расчеты. Сравнение усредненных значений оптимальных структурных параметров с рентгеноструктурными данными представлено в табл. 3. Рассчитанные межатомные расстояния хорошо согласуются с данными РСА.

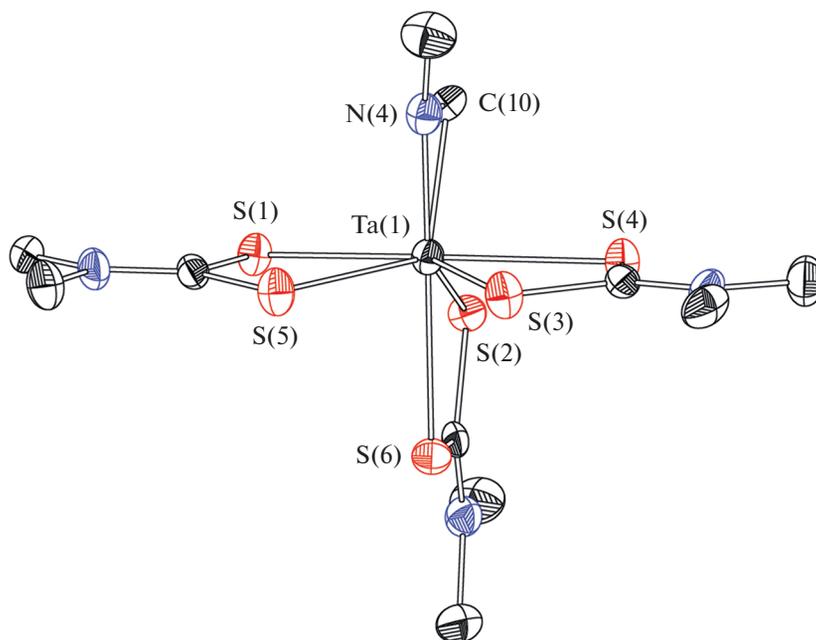


Рис. 1. Строение комплекса I (тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности, атомы водорода не показаны).

При оптимизации геометрии происходит незначительное повышение симметрии оптимизированной структуры по сравнению с исходной. Каждый из лигандов в оптимизированной структуре плоский (без учета атомов водорода), причем фрагмент $\text{CH}_2\text{NMe}^{2-}$ лежит в одной плоскости с противоположащим дитиокарбаматом. Это приводит к

ситуации, в которой из-за повышения симметрии орбитали НОМО и НОМО-1 можно рассматривать как практически вырожденные (рис. 2). Они близки по энергии (разница составляет менее 0.05 эВ), похожи по форме, но различаются по составу (табл. 4). Однако в формировании обеих орбиталей принимают участие как металл, так и (в той

Таблица 2. Основные длины связей (Å) и углы (град) в структурах I и $\text{I} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$

I		$\text{I} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$			
		молекула 1		молекула 2	
Связь	d , Å	Связь	d , Å	Связь	d , Å
Ta(1)–N(4)	1.955(10)	Ta(1)–N(7)	1.925(5)	Ta(2)–N(8)	1.968(6)
Ta(1)–C(10)	2.206(11)	Ta(1)–C(71)	2.169(6)	Ta(2)–C(81)	2.172(8)
Ta(1)–S(4)	2.587(3)	Ta(1)–S(11)	2.5627(14)	Ta(2)–S(41)	2.6185(15)
Ta(1)–S(10)	2.586(3)	Ta(1)–S(12)	2.6001(15)	Ta(2)–S(42)	2.5913(16)
Ta(1)–S(2)	2.594(3)	Ta(1)–S(21)	2.5667(15)	Ta(2)–S(51)	2.6134(16)
Ta(1)–S(5)	2.636(3)	Ta(1)–S(22)	2.6403(15)	Ta(2)–S(52)	2.5437(15)
Ta(1)–S(3)	2.639(3)	Ta(1)–S(31)	2.5885(16)	Ta(2)–S(61)	2.5968(16)
Ta(1)–S(6)	2.644(3)	Ta(1)–S(32)	2.6044(15)	Ta(2)–S(62)	2.5706(17)
N(4)–C(10)	1.412(15)	N(7)–C(71)	1.318(10)	N(8)–C(81)	1.330(11)
N(4)–C(11)	1.430(15)	N(7)–C(72)	1.466(8)	N(8)–C(82)	1.441(11)
Угол	ω , град	Угол	ω , град	Угол	ω , град
S(1)Ta(1)S(5)	66.93(10)	S(11)Ta(1)S(12)	67.05(5)	S(42)Ta(2)S(41)	66.44(5)
S(4)Ta(1)S(3)	67.09(11)	S(21)Ta(1)S(22)	68.34(5)	S(52)Ta(2)S(51)	68.03(5)
S(2)Ta(1)S(6)	67.36(9)	S(31)Ta(1)S(32)	66.44(6)	S(62)Ta(2)S(61)	66.43(5)
N(4)Ta(1)C(10)	39.1(4)	N(7)Ta(1)C(71)	36.9(3)	N(8)Ta(2)C(81)	37.1(3)
N(4)C(10)Ta(1)	60.8(6)	N(7)C(71)Ta(1)	61.4(3)	N(8)C(81)Ta(2)	63.1(4)
Ta(1)N(4)C(10)	80.1(6)	C(71)N(7)Ta(1)	81.7(4)	C(81)N(8)Ta(2)	79.8(4)

или иной степени) все лиганды. Этот смешанный характер НОМО и НОМО-1 кардинально отличается от формы и состава орбитали НОМО-2, которая практически полностью центрирована на атомах серы дитиокарбаматных лигандов с небольшим вкладом от атома азота фрагмента $\text{CH}_2\text{NMe}^{2-}$. Низшие вакантные орбитали LUMO и LUMO+1 не вырождены, обе являются лиганд-центрированными, однако в LUMO, в отличие от LUMO+1, вклад вносят все лиганды, включая азаметаллациклопропановый фрагмент. Состав НОМО и НОМО-1 преимущественно отвечает связыванию *d*-орбиталей Ta с соответствующими орбиталями лиганда $\text{CH}_2\text{NMe}^{2-}$. Орбитали, отвечающие за связывание с атомами серы, располагаются ниже по энергии и на рис. 2 не показаны.

Топологический анализ электронной плотности методами ELF и QTAIM [26, 27] был выполнен для уточнения характера связывания Ta с лигандами обоих типов и связывания внутри азаметаллациклопропанового фрагмента (табл. 5). Из данных ELF и анализа критических точек следует, что для всех лигандов связи металл–лиганд носят характер донорно-акцепторного взаимодействия (координационная связь). Величина электронной плотности в критических точках связи небольшая, значение $\nabla^2\rho_{\text{cp}} > 0$, $V(r) < 0$, $H(r) < 0$. Критические точки во

Таблица 3. Средние длины связей (Å) в I по данным PCA (бессольватная форма) и DFT-расчетов

Связь	PCA	DFT
Ta–S	2.614	2.612
C–S	1.729	1.722
N–CS ₂ (Dtc)	1.330	1.350
N–CH ₃ (Dtc)	1.466	1.458
C–N*	1.412	1.416
Ta–N*	1.955	1.939
Ta–C*	2.206	2.207

* Длины связей в азаметаллациклопропановом фрагменте.

всех связях, включающих атом Ta, смещены по линии связывания к атому металла.

Таким образом, выделен азаметаллациклопропановый комплекс тантала $[\text{Ta}^{\text{Me}}\text{Dtc}]_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMe})$, охарактеризованный методами PCA, ЯМР- и ИК-спектроскопии Его электронная структура определена квантово-химическими расчетами методом DFT.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

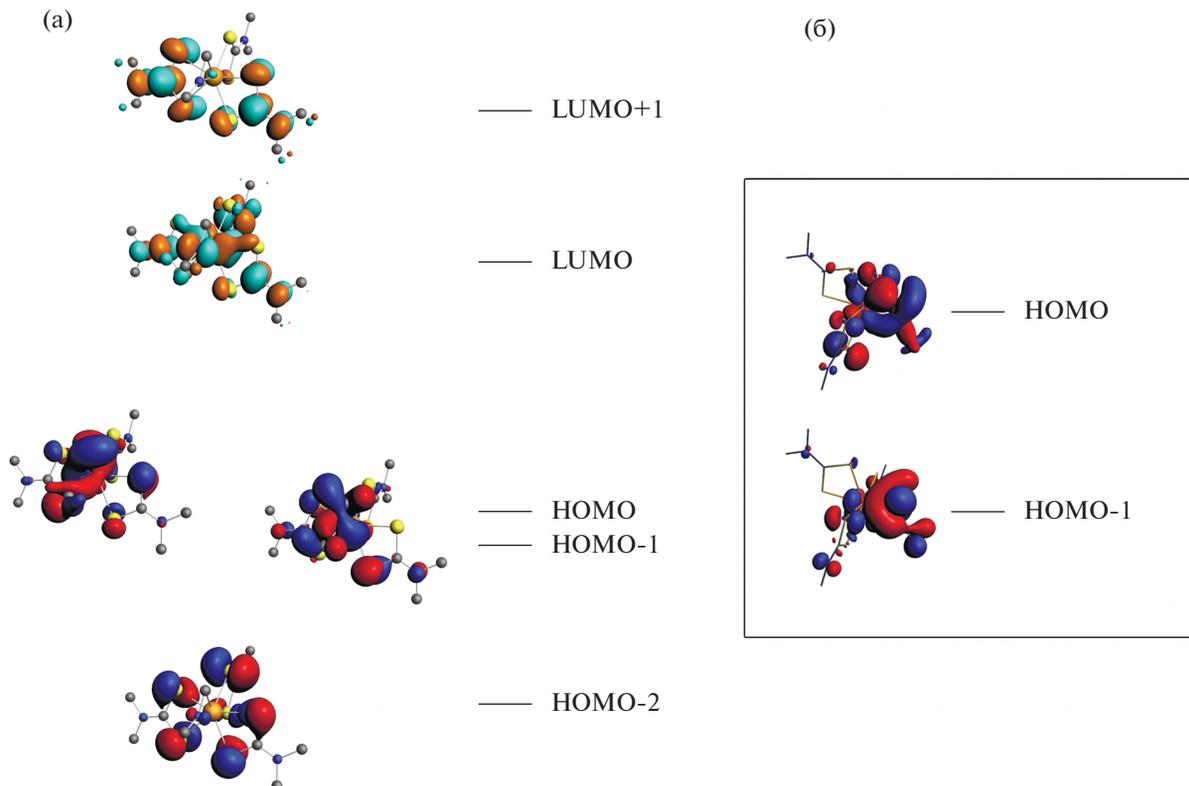


Рис. 2. Схема энергетических уровней и граничные орбитали комплекса I (а); проекция НОМО и НОМО-1 (б) (для более наглядной демонстрации сигма-связывания атомы водорода не показаны).

Таблица 4. Энергия (эВ) и вклады АО в МО комплекса I

Орбиталь	Энергия	Состав, %				
		Ta	C	N	S	H
LUMO+1	-1.62		57.03	18.70	19.27	1.02
LUMO	-1.74	25.78	34.11	21.78	5.47	0.90
НОМО	-4.67	14.69	26.98	9.58	26.67	4.03
НОМО-1	-4.72	11.89	9.07	38.14	13.44	15.91
НОМО-2	-4.92			2.98	89.25	

Таблица 5. Значения топологических дескрипторов теории QTAIM*

Связь	Длина, Å	ВР, Å	ρ_{cp}	$\nabla^2\rho_{cp}$	G_{cp}	V_{cp}	H_{cp}	H_{cp}/ρ_{cp}	$ V_{cp} /G_{cp}$	$ V_{cp} $
Ta-N**	1.939	1.949	0.151	0.497	0.205	-0.286	-0.081	-0.537	1.394	0.286
Ta-C**	2.207	2.216	0.097	0.161	0.086	-0.131	-0.045	-0.468	1.530	0.131
N-C**	1.416	1.418	0.274	-0.572	0.236	-0.614	-0.379	-1.384	2.607	0.614
Ta-S	2.645	2.646	0.056	0.104	0.041	-0.056	-0.015	-0.265	1.362	0.056
Ta-S	2.592	2.593	0.062	0.114	0.047	-0.065	-0.018	-0.297	1.392	0.065
Ta-S	2.639	2.641	0.057	0.105	0.041	-0.057	-0.015	-0.268	1.366	0.057
Ta-S	2.581	2.583	0.064	0.115	0.048	-0.068	-0.020	-0.309	1.408	0.068
Ta-S	2.587	2.588	0.063	0.115	0.047	-0.066	-0.019	-0.299	1.394	0.066
Ta-S	2.628	2.629	0.056	0.126	0.044	-0.057	-0.013	-0.232	1.292	0.057

* ρ – электронная плотность; $\nabla^2\rho$ – ее лапласиан; V, G, H – плотности потенциальной, кинетической [28] и полной энергий; значения ρ и $\nabla^2\rho$ приведены в относительных единицах (e/a_0^3 and e/a_0^5 соответственно).

** Связи в азаметаллациклопропановом фрагменте.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке РАН (бюджетная программа V55.1.1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lappert M., Protchenko A., Power P., Seeber A. Metal Amide Chemistry. Wiley, 2008.
2. Winter C.H. // Aldrichimica Acta. 2000. V. 33. P. 3.
3. Nugent W.A., Ovenall D.W., Holmes S.J. // Organometallics. 1983. V. 2. P. 162.
4. Eisenberger P., Ayinla R.O., Lauzon J.M.P., Schafer L.L. // Angew. Chem., Int. Ed. 2009. V. 48. P. 8361.
5. Ahmed K.J., Chisholm M.H., Foltling K., Huffman J.C. // Chem. Commun. 1985. P. 152.
6. Cai H., Chen T., Wang X. et al. // Chem. Commun. 2002. P. 230.
7. Wang H., Wang Y., Chan H.-S., Xie Z. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 5675.
8. Zhang F., Song H., Zi G. // Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 1547.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. (Gordon A., Ford R., The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References, N.Y.: Wiley, 1972).
10. Fulmer G.R., Miller A.J.M., Sherden N.H. et al. // Organometallics. 2010. V. 29. P. 2176.
11. Петров П.А., Рогачев А.В., Компаньков Н.Б. и др. // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 10. С. 617 (Petrov P.A., Rogachev A.V., Kompankov N.B. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. P. 652).
<https://doi.org/10.1134/S1070328417100074>
12. APEX2 (version 1.08), SAINT (version 7.03), SADABS (version 2.11), SHELXTL (version 6.12). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
13. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
14. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
15. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
16. Velde G.T., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J. et al. // J. Comput. Chem. 2001. V. 22. P. 931.
17. ADF 2017. SCM. Theoretical Chemistry. Amsterdam (The Netherlands): Vrije Universiteit. <http://www.scm.com>.
18. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. // Can. J. Phys. 1980. V. 58. P. 1200.
19. Becke A.D. // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3098.
20. Perdew J.P. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. P. 8822.
21. Perdew J.P. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 7406.
22. Lenthe E.V., Ehlers A.E., Baerends E.J. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 8943.
23. Bradley D.C., Gitlitz M.H. // Chem. Commun. 1965. P. 289.
24. Bradley D.C., Gitlitz M.H. // J. Chem. Soc. A. 1969. P. 1152.
25. Most K., Möscher-Zanetti N.C., Vidovic D., Magull J. // Organometallics. 2003. V. 22. P. 5485.
26. Bader R.F.W. Atoms in Molecules. A Quantum Theory. Clarendon, Oxford, 1990.
27. Popelier P. Atoms in Molecules. An Introduction. Harlow: Prentice Hall, 2000.
28. Abramov Yu.A. // Acta Crystallogr. A. 1997. V. 53. P. 264.

УДК 546.302;54.022

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ Ni(II) С ТИОФЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2021 г. В. А. Дубских¹, А. А. Лысова¹, Д. Г. Самсоненко¹, А. Н. Лавров¹,
Д. Н. Дыбцев¹*, В. П. Федин¹

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

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

Поступила в редакцию 15.03.2021 г.

После доработки 09.04.2021 г.

Принята к публикации 12.04.2021 г.

Два новых металл-органических координационных полимера $[\text{Ni}(\text{Btdc})(\text{Bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (I) и $[\text{Ni}(\text{azobipy})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{Btdc})$ (II) (H_2Btdc = 2,2'-битиофен-5,5'-дикарбоновая кислота, Bipy = 4,4'-бипиридил, azobipy = 4,4'-азобипиридил) были получены в сольватотермальных условиях. Структура и состав соединений установлены с помощью монокристалльного рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2068945 (I), 2068946 (II)) и подтверждены методами рентгенофазового, элементного и термогравиметрического анализов и ИК-спектроскопией. Структура I представляет собой редкий пример взаимного переплетения сетчатых мотивов в двух независимых направлениях. Соединение II имеет ионную природу и состоит из чередующихся катионных $[\text{Ni}(\text{azobipy})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и анионных Btdc^{2-} фрагментов. Для соединения I были проведены измерения магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента в диапазоне температур 1.77–300 К в магнитных полях до 10 кЭ. Значение $\mu_{\text{эфф}}$ составляет 3.08 μ_{B} при 300 К, что близко к чисто спиновому значению для изолированного высокоспинового иона Ni^{2+} с $S = 1$ (2.83 μ_{B}) с учетом вклада орбитального момента. При температурах $T < 10$ К наблюдается слабые антиферромагнитные взаимодействия между ионами Ni^{2+} .

Ключевые слова: металл-органические координационные полимеры, рентгеноструктурный анализ, магнитные свойства

DOI: 10.31857/S0132344X21100029

Интерес к химии металл-органических координационных полимеров (МОКП) в последние несколько десятилетий обусловлен наличием у этого класса соединений уникальных функциональных свойств, которые можно тонко настраивать за счет комбинирования различных органических лигандов и ионов (или кластеров) металлов [1–4]. Один из способов функционализации МОКП — это использование мостиковых лигандов, содержащих гетероатом, в частности атом серы. Было показано, что относительно высокая электронная плотность и поляризуемость атома серы улучшает сорбционные и люминесцентные характеристики таких координационных полимеров [5–10]. Кроме того, представляет интерес исследование магнитных свойств МОКП на основе таких лигандов [11] и парамагнитных катионов металлов, в частности Ni(II). На данный момент опубликовано всего несколько работ, в которых обсуждаются магнитные свойства МОКП на основе ионов Ni^{2+} и тиофен-2,5-дикарбоновой кислоты (H_2Tdc). В ряде работ [12–14] сообщается об антиферромагнитных обменных взаимодействиях между ионами Ni^{2+} в

тиофенсодержащих координационных полимерах внутри строительных блоков $\{\text{Ni}_2\}$ или $\{\text{Ni}_3\}$, и дальнейшего магнитного упорядочения в этих соединениях не наблюдается. В [15] сообщается об одномерном координационном полимере $[\text{Ni}(\text{Tdc})(\text{Pen})_2]$ (Pen = 1,3-диаминопропан) со значением эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}}$) при 300 К равным 2.62 μ_{B} . В [16] синтезирован трехмерный каркас с изолированными атомами никеля. Падение $\mu_{\text{эфф}}$ при $T < 25$ К говорит о наличии антиферромагнитных взаимодействий, которые, по словам авторов, происходят через карбоксилатные лиганды. О соединениях с более длинными гетероциклическими лигандами тиофенового ряда с исследованными магнитными свойствами не сообщалось.

В настоящей работе впервые синтезированы никель(II)-органические координационные полимеры с использованием 2,2'-битиофен-5,5'-дикарбоновой кислоты (H_2Btdc), установлено их кристаллическое строение и изучены магнитные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез H_2Btdc проводили по методике, описанной в [17]. Остальные исходные вещества и растворители использовали в виде коммерчески доступных реактивов без дополнительной очистки.

Синтез $[Ni(Btdc)(Bipy)(H_2O)_2]$ (I). 29.1 мг (0.1 ммоль) $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 25.4 мг (0.1 ммоль) H_2Btdc и 15.6 мг (0.1 ммоль) 4,4'-бипиридила (**Bipy**), 2.5 мл N,N-диметилформамида (**ДМФА**), 2.5 мл воды и 5.5 мкл ледяной уксусной кислоты герметизировали в реакторе из тефлона и нагревали в стальном автоклаве при 110°C в течение 48 ч. Полученные кристаллы зеленого цвета промывали ДМФА (3 × 5 мл) и сушили на воздухе. Выход 23 мг (46%). Состав и структура продукта определяли с помощью РСА.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3639 сл, 3391 ш.сл, ($\nu_s(O-H)$); 1609 ср, 1547 ср ($\nu_{as}(C=O)$), 1512 ср ($\gamma(C-C)$); 1435 ср, 1414 ср, 1372 с $\nu_s(C=O)$; 1217 ср, 1121 сл, 1100 сл, 1070 сл, 1038 сл, 1009 сл, 887 сл, 814 с, 777 с ($\delta_{oop}(C-H)$); 752 сл, 733 сл, 671 сл, 648 ср, 633 ср, 600 ср, 567 ср, 519 с, 471 сл, 438 ср.

Найдено, %: C 47.4; H 3.1; N 5.7.
Для $C_{20}H_{16}N_2O_4S_2Ni$
вычислено, %: C 47.7; H 3.2; N 5.6.

Синтез $[Ni(azobipy)(H_2O)_4](Btdc)$ (II). 58.2 мг (0.2 ммоль) $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 50.8 мг (0.2 ммоль) H_2Btdc и 36.8 мг (0.2 ммоль) 4,4'-азобипиридила (**azobipy**), 2.5 мл ДМФА, 2.5 мл воды и 22 мкл ледяной уксусной кислоты герметизировали в реакторе из тефлона и нагревали в стальном автоклаве при 110°C в течение 48 ч. Полученные кристаллы красного цвета промывали ДМФА (3 × 5 мл) и сушили на воздухе. Выход 108 мг (81%). Состав и структура продукта определяли с помощью РСА.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3291 ш.ср ($\nu_s(O-H)$); 1603 ср, 1564 с $\nu_{as}(C=O)$; 1514 ср ($\gamma(C-C)$); 1439 с ($\nu_s(C=O)$); 1420 ср, 1366 с $\nu_s(C=O)$; 1225 сл, 1190 сл, 1117 сл, 1038 ср, 1038 ср, 1022 сл, 885 ср, 845 ср, 827 ср, 781 с $\delta_{oop}(C-H)$; 696 ср, 648 ср, 575 с, 554 ср, 532 сл, 521 сл, 498 сл, 461 сл.

Найдено, %: C 42.2; H 3.6; N 9.9.
Для $C_{20}H_{20}N_4O_8S_2Ni$
вычислено, %: C 42.3; H 3.6; N 9.9.

ИК-спектры в диапазоне 4000–400 cm^{-1} регистрировали в таблетках с KBr на Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000. Термогравиметрический анализ (**TGA**) проводили на термоанализаторе NETZSCH TG 209 F1 при линейном нагревании образцов в атмосфере He со скоростью 10 град min^{-1} . Элементный анализ (**ЭА**) выполняли на

CHN-анализаторе VarioMICROcube. Данные РФА получали на порошковом дифрактометре Shimadzu XRD 7000S ($CuK\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ (I) и $CoK\alpha$, $\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$ (II)).

Измерения намагниченности поликристаллических образцов проводили с помощью магнитометра Quantum Design MPMS-XL SQUID в диапазоне 1.77–300 К при магнитных полях до 10 кЭ. Температурные зависимости намагниченности ($M(T)$) измеряли при нагреве образца после его охлаждения либо в нулевом магнитном поле, либо в заданном магнитном поле, а также при охлаждении образца. Для определения парамагнитной составляющей молярной магнитной восприимчивости ($\chi_p(T)$) температурно-независимый диамагнитный вклад (χ_d) и возможную намагниченность ферромагнитных микропримесей ($\chi_{FM}(T)$) оценивали и вычитали из измеренных значений суммарной молярной восприимчивости ($\chi = M/H$). В то время как χ_d вычисляли с использованием аддитивной схемы Паскаля, ($\chi_{FM}(T)$), если таковая имеется, определяли по измеренным изотермическим зависимостям $M(H)$ и данным $M(T)$, взятым при различных магнитных полях. Для определения $\mu_{эфф}$ ионов Ni^{2+} парамагнитную восприимчивость $\chi_p(T)$ анализировали с использованием зависимости Кюри–Вейса $\chi_p(T) = N_A \mu_{эфф}^2 / 3k_B(T - \theta)$, где N_A и k_B – числа Авогадро и Больцмана соответственно. Влияние на магнитную восприимчивость расщепления в нулевом поле уровней ионов Ni^{2+} оценивали с использованием подходов, описанных в [18].

РСА. Дифракционные данные для монокристалла I получены при 100 К на синхротронной станции “БЕЛОК” Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”, используя двухкоординатный детектор Rayonix SX165 CCD ($\lambda = 0.79313 \text{ \AA}$, ω -сканирование с шагом 1.0°). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием пакета программ XDS [19]. Дифракционные данные для монокристалла II получены при 140 К на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащенный двухкоординатным детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор, $\lambda(MoK\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, ω -сканирование с шагом 0.25°). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием пакета программ CrysAlisPro [20]. Структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT [21] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием программы SHELXL [22]. Позиции атомов водорода органических лигандов рассчитаны геометрически и уточнены по модели “наездника”. Кристаллографические данные и детали дифракционных

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

Параметр	Значение	
	I	II
<i>M</i>	503.18	567.23
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	<i>C2</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> , Å	19.623(3)	6.6198(2)
<i>b</i> , Å	11.197(2)	12.8425(5)
<i>c</i> , Å	14.907(2)	26.0359(8)
α , град	90	90
β , град	103.80(3)	93.747(3)
γ , град	90	90
<i>V</i> , Å ³	3180.8(9)	2208.70(13)
<i>Z</i>	6	4
ρ (выч.), г/см ³	1.576	1.706
μ , мм ⁻¹	1.548	1.126
<i>F</i> (000)	1548	1168
Размер кристалла, мм	0.07 × 0.05 × 0.03	0.17 × 0.11 × 0.10
Область сканирования по θ , град	1.57–31.00	3.14–28.98
Диапазон индексов <i>hkl</i>	–25 ≤ <i>h</i> ≤ 25, –14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, –17 ≤ <i>l</i> ≤ 19	–8 ≤ <i>h</i> ≤ 9, –9 ≤ <i>k</i> ≤ 15, –33 ≤ <i>l</i> ≤ 32
Число измеренных/независимых отражений	23003/7131	5115/2442
<i>R</i> _{int}	0.0299	0.0124
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	7014	2271
GOOF	1.086	1.050
<i>R</i> -факторы (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0380, <i>wR</i> ₂ = 0.1076	<i>R</i> ₁ = 0.0284, <i>wR</i> ₂ = 0.0724
<i>R</i> -факторы (по всем отражениям)	<i>R</i> ₁ = 0.0387, <i>wR</i> ₂ = 0.1088	<i>R</i> ₁ = 0.0310, <i>wR</i> ₂ = 0.0736
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	0.566/–0.675	1.562/–0.243

экспериментов приведены в табл. 1. Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 2068945 (I), 2068946 (II); <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Монокристаллы соединения [Ni(Btdc)(Vipy)(H₂O)₂] (I) были получены нагреванием Ni(NO₃)₂ · 6H₂O, H₂Btdc и Vipy в смеси растворителей ДМФА–вода (1 : 1 по объему) с небольшим добавлением ледяной уксусной кислоты при 110°C. Согласно данным РСА, соединение I кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой симметрии *C2* с *Z* = 6. Независимая часть структуры содержит один катион Ni²⁺, один анион Btdc²⁻, одну молекулу Vipy и две

молекулы воды. Атом Ni(1) находится в октаэдрическом окружении, создаваемым двумя атомами азота двух лигандов Vipy в аксиальных положениях, двумя атомами кислорода двух карбоксильных групп двух лигандов Btdc²⁻ и двумя атомами кислорода координированных молекул воды в экваториальных положениях (рис. 1a). Для катиона Ni(1) КЧ равно 6. Длины связей Ni–N составляют 2.069(6) и 2.090(6) Å, а Ni–O находятся в интервале от 2.043(3) до 2.086(3) Å. Каждый катион никеля(II) соединен с четырьмя другими катионами через две мостиковые молекулы Vipy и два мостиковых аниона Btdc²⁻, что приводит к образованию двухмерных сетчатых структур (рис. 1б) с квадратной топологией и размерами ячеек 7 × 9 Å. Расстояния между плоскостями соседних параллельных сеток соответствуют ~9.7 Å. Интересно, что данные сетки расположены в трех разных ориентациях, параллельных оси *c*, что приводит к

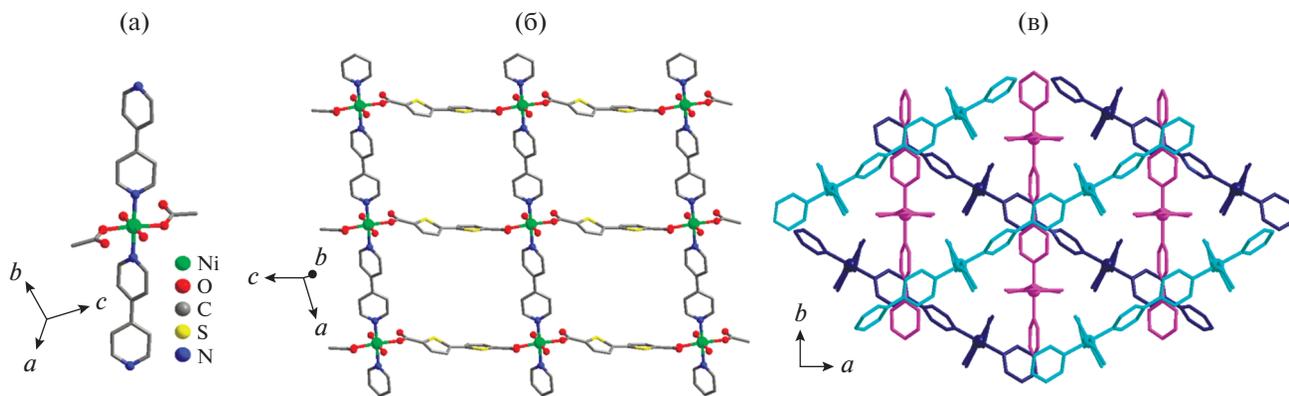


Рис. 1. Структура координационного полимера I: строение вторичного строительного блока (а); фрагмент слоя (б); схема взаимного переплетения координационных сеток в структуре супрамолекулярного каркаса (в). Атомы водорода не показаны для ясности.

взаимному переплетению всех сеток координационного полимера с образованием супрамолекулярного каркаса (рис. 1в). Таким образом, кристаллическая структура I, построенная на основе слоистых мотивов, не может быть разрушена без разрыва химических связей и является трехмерным поликатенаном. Следует отметить, что взаимопрорастание по типу поликатенанов в слоистых МОКП встречается достаточно редко и представляет интерес с точки зрения направленного дизайна координационных и супрамолекулярных соединений [23–25].

Соединение $[\text{Ni}(\text{azobipy})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{Btdc})$ (II) было синтезировано нагреванием эквимольной смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_2Btdc и azobipy в смеси растворителей ДМФА–вода (1 : 1 по объему) с небольшим добавлением ледяной уксусной кислоты при 110°C . По данным РСА, соединение II кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой симметрии $C2/c$ с $Z = 4$. Независимая часть структуры содержит один катион Ni^{2+} , одну молекулу azobipy , четыре молекулы воды и один анион Btdc^{2-} (рис. 2а). Атом $\text{Ni}(1)$ находится в окружении, создаваемым двумя атомами азота двух лигандов azobipy в аксиальных положениях и четырьмя атомами кислорода четырех координированных молекул воды в экваториальных положениях. Для катиона $\text{Ni}(1)$ КЧ равно 6, а координационный полиэдр имеет форму октаэдра. Длины связей $\text{Ni}-\text{N}$ составляют 2.0971(15) и 2.0972(15) Å, а $\text{Ni}-\text{O}$ находятся в интервале от 2.0443(13) до 2.1144(13) Å. С помощью молекул azobipy атомы $\text{Ni}(1)$ соединяются в положительно заряженные полимерные цепочки, тянущиеся вдоль кристаллографической оси c . Анионы Btdc^{2-} служат в качестве противоионов. В результате цепочки $[\text{Ni}(\text{azobipy})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ образуют положительно заряженные слои, параллельные плоскости ac , которые чередуются с отрицательно заряженными слоями, состоящими

из анионов Btdc^{2-} , что обеспечивает общий нейтральный заряд кристаллического соединения (рис. 2б).

Данные РФА для порошковых образцов I и II полностью соответствуют теоретически рассчитанным дифрактограммам и подтверждают фазовую чистоту полученных соединений (рис. 3). По данным ТГА, соединение I стабильно до $T \approx 100^\circ\text{C}$, далее происходит небольшая потеря массы (~8%), связанная с удалением двух координированных молекул воды. Масса координационного полимера остается постоянной вплоть до $T \approx 340^\circ\text{C}$, после чего происходит его термолит. Соединение II имеет ступень потери массы (~12%) в диапазоне $140\text{--}180^\circ\text{C}$, также связанную с удалением четырех координированных молекул воды. При температуре выше 230°C происходит постепенное разложение координационного полимера (рис. 4).

ИК-спектр соединения I содержит полосы, характерные для деформационных внеплоскостных колебаний связи $\text{C}-\text{N}$ при 777 см^{-1} , а также полосы валентных симметричных и асимметричных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ в карбоксилатных группах при 1372 и 1547 см^{-1} соответственно. Широкая полоса при 3391 см^{-1} относится к валентным колебаниям связи $\text{O}-\text{H}$ в молекуле воды. В ИК-спектре соединения II имеется полоса при 781 см^{-1} , относящаяся к деформационным внеплоскостным колебаниям связи $\text{C}-\text{N}$, а также полосы, характерные для валентных симметричных и асимметричных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ в карбоксилатных группах при 1439 и 1564 см^{-1} соответственно. Широкая полоса средней интенсивности при 3291 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи $\text{O}-\text{H}$ в молекуле воды.

Температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости ($\chi_p(T)$) соединения I были измерены в диапазоне $1.77\text{--}300\text{ К}$ при магнитных полях до 10 кЭ . Магнитная восприимчивость

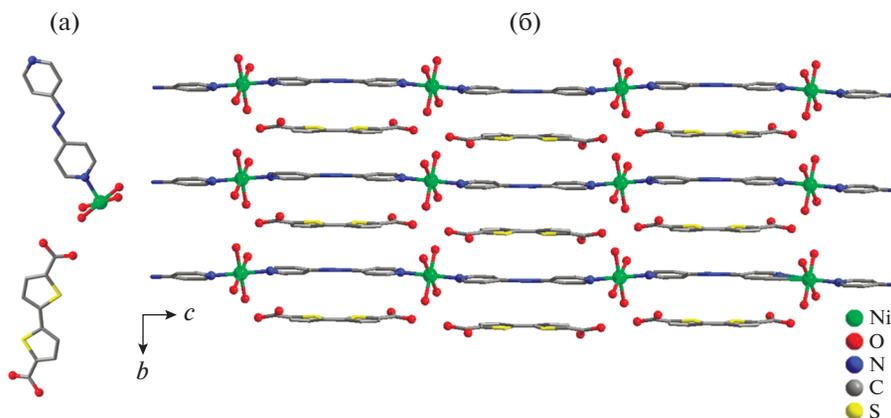


Рис. 2. Структура координационного полимера II: строение независимой части (а); вид кристаллической упаковки (б). Атомы водорода не показаны для ясности.

координационного полимера постепенно увеличивалась с понижением температуры до минимальной доступной температуры 1.77 К, что вполне ожидаемо для парамагнитного соединения, содержащего ионы Ni^{2+} . После вычитания диамагнитного вклада, χ_d , рассчитанного с использованием аддитивной схемы Паскаля, из общей магнитной восприимчивости оставшийся парамагнитный компонент $\chi_p(T)$ был нанесен на график как $1/\chi_p$ в зависимости от температуры (рис. 5). Практически во всем температурном диапазоне кривая $1/\chi_p(T)$ близка к линейной, следуя парамагнитной зависимости Кюри–Вейса $\chi_p(T) = N_A \mu_{\text{эфф}}^2 / 3k_B(T - \theta)$ с $\theta \approx 1-1.5$ К. Рассчитанный $\mu_{\text{эфф}}$ для соединения I составляет $3.08 \mu_B$ при 300 К, что близко к чисто спиновому значению ($2.83 \mu_B$) для изолированного высоко-

спинового иона Ni^{2+} с $S = 1$. Избыток величины обусловлен вкладом орбитального момента в магнитный момент иона никеля. Резкое снижение значения $\mu_{\text{эфф}}$ при температурах $T < 10$ К может быть связано как с расщеплением уровней ионов в нулевом поле, ожидаемым для ионов Ni^{2+} со спином $S = 1$, так и с наличием слабого антиферромагнитного обменного взаимодействия между ионами. Следующий по важности после обменного диполь-дипольный механизм межионного взаимодействия не оказывает в данном случае определяющего влияния. Диполь-дипольное взаимодействие имеет характерный масштаб энергий $(g\mu_B)^2/r^3$ (r = расстояние между магнитными ионами), который для ионов Ni^{2+} с $S = 1$ при имеющихся в структуре МОКП расстояниях в десятки раз меньше наблюдающихся значений θ . Попытки численного описания температурной зависимости $\mu_{\text{эфф}}$ с использованием подходов, описанных в

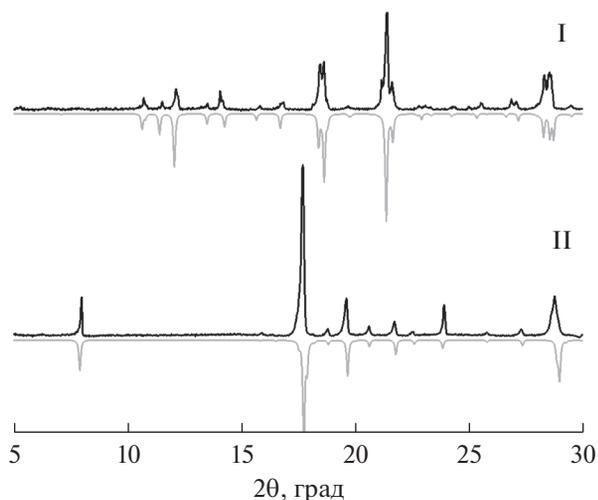


Рис. 3. Сравнение экспериментальной (черный) и теоретической (серый) порошковых дифрактограмм для соединений I и II.

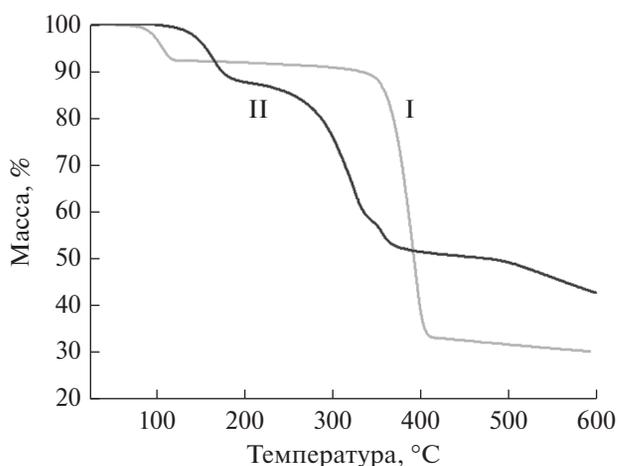


Рис. 4. Термогравиметрические кривые для соединений I (серый) и II (черный).

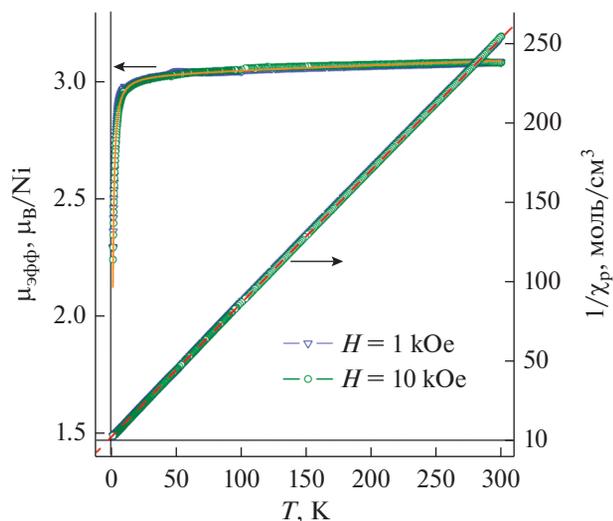


Рис. 5. Температурная зависимость $1/\chi_p$ и $\mu_{\text{эфф}}$ на один ион никеля для соединения I. Магнитное поле $H = 1$ и 10 кЭ. Прерывистой линией показано формальное описание кривой $1/\chi_p(T)$ зависимостью Кюри–Вейса, тонкой сплошной линией изображены результаты аппроксимации зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ с учетом расщепления уровней ионов Ni^{2+} в нулевом поле и межионного обменного взаимодействия.

[18], показали, что хорошее согласие с экспериментом можно получить только при учете обоих факторов: расщепления в нулевом поле и антиферромагнитного обменного взаимодействия. На рис. 5 тонкой сплошной линией показаны результаты аппроксимации со значениями коэффициента расщепления $D/k_B \approx 4.8$ К и обменного межмолекулярного взаимодействия $zJ \approx -0.16$ К, где z – магнитное координационное число ионов Ni^{2+} . Полученное значение D характерно для комплексов Ni(II) [18].

Механизмы обменного взаимодействия в соединении I не очевидны. Внутри слоя парамагнитные центры разделены длинными органическими лигандами Vtdc^{2-} и Vпу на расстояния 14.9 и 11.3 Å соответственно, что делает невозможным обменное взаимодействие между ионами Ni^{2+} в рамках одного слоя. Но поскольку координационный полимер I является взаимопроросшим, то расстояние между ионами Ni^{2+} , относящимися к разным слоям, сокращается до 6.9 Å, что, по-видимому, приводит к формированию путей для слабого антиферромагнитного взаимодействия.

Таким образом, синтезированы и полностью охарактеризованы два новых металл-органических координационных полимера на основе ионов Ni^{2+} . Для соединения I проведены измерения магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 18-13-00203, <https://rscf.ru/project/18-13-00203/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhou H.-C., Kitagawa S. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 5415.
2. Yuan S., Feng L., Wang K. et al. // Adv. Mater. 2018. P. 1704303.
3. Schneemann A., Bon V., Schwedler I. et al. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 6062.
4. Stock N., Biswas S. // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 933.
5. Demakov P.A., Volynkin S.S., Samsonenko D.G. et al. // Molecules. V. 25. 4396.
6. Bolotov V.A., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 5074.
7. Lysova A.A., Samsonenko D.G., Dorovatovskii P.V. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 17260.
8. Hua C., D'Alessandro D.M. // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. P. 6262.
9. Zhao J., Shi X., Li G. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2012. V. 383. P. 185.
10. Ding B., Hua C., Kepert C. et al. // Chem. Sci. 2019. V. 10. P. 1392.
11. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko, D.G. et al. // Molecules. 2021. V. 26. 1269.
12. Demessence A., Mesbah A., François M. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. V. 25. P. 3713.
13. Lu K., Ma D.-Y., Sakiyama H. // Inorg. Chem. Commun. 2018. V. 91. P. 39.
14. Alexander D.S., Robert L.L. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2016. V. 642. P. 966.
15. Yeşilel O.Z., İlker İ., Şahin E. // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2011. V. 21. P. 103.
16. Dong J.-L., Zhu P.-Y., Du J.-Q. et al. // RSC Adv. 2019. V. 9. P. 17560.
17. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G. et al. // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. P. 1800.
18. Boča R. // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248. P. 757.
19. Kabsch W. // Acta Crystallogr. D. 2010. V. 66. P. 125.
20. CrysAlisPro Software system. Version 1.171.40.84a. 2020.
21. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
22. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
23. Batten S.R., Robson R. // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. P. 1460.
24. Wang K., Lv B., Wang Z. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 411.
25. Verma G., Butikofer S., Kumar S. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 12. P. 18715.

ГИДРАТЫ *трет*-БУТИЛПЕРОКСИДОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ: КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

© 2021 г. А. Г. Медведев¹, М. Ю. Шарипов¹, А. А. Михайлов¹, Д. А. Гришанов¹,
А. В. Чураков¹, П. В. Приходченко¹, *

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

*e-mail: prikhman@gmail.com

Поступила в редакцию 05.05.2021 г.

После доработки 17.05.2021 г.

Принята к публикации 18.05.2021 г.

Получены гидраты *трет*-бутилпероксидов натрия $2\text{Na}^+ \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2^- \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (I) и калия $2\text{K}^+ \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2^- \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II). Согласно результатам рентгеноструктурного анализа (CIF files CCDC № 2081025 (I), 2081024 (II)), исследуемые соединения являются координационными полимерами, в которых атомы щелочного металла имеют КЧ(На) 6 и КЧ(К) 6 и 8. Кристаллические упаковки представлены слоями с явно выраженными гидрофобными поверхностями, состоящими из углеводородных групп, и внутренними гидрофильными областями, включающими молекулы воды, катионы щелочного металла и пероксогруппы анионов *трет*-бутилпероксида. Соединения охарактеризованы методами колебательной спектроскопии, спектроскопии ЯМР (¹H, ¹³C), термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии.

Ключевые слова: органические пероксиды, координационные полимеры, рентгеноструктурный анализ, водородные связи, *трет*-бутилгидропероксид, пероксокомплексы

DOI: 10.31857/S0132344X21100042

Методы получения и свойства несольватированных органических пероксидов металлов первой группы Li, Na, K (солей органических гидропероксидов) были подробно рассмотрены в обзоре [1]. Органические пероксиды щелочных металлов используются как эффективные окислители [2, 3], в частности для асимметричного эпоксилирования олефинов [4–6], а также как исходные соединения для синтеза органических пероксидов элементов других групп [7–9]. Нередко в синтезах пероксиды щелочных металлов получают *in situ*. Использование исходных жидких органических гидропероксидов в некоторых реакциях ограничено их низкой стабильностью.

Ранее были синтезированы органические пероксиды щелочных металлов, в том числе получены соли щелочных металлов (лития, натрия, калия) *трет*-бутилгидропероксида, не содержащие сольватных молекул [10–12]. Однако такие соединения гигроскопичны и вследствие этого не устойчивы [1]. По-видимому, этим объясняется отсутствие данных РСА для не содержащих других органических молекул *трет*-бутилпероксидов натрия и калия. К настоящему времени в Кембриджском банке структурных данных имеются сведения лишь о

двух кристаллических структурах, содержащих *трет*-бутилпероксиды калия и натрия, которые стабилизированы NNNN-макроциклами [13] (рефкоды DERKET и DERXAC соответственно). В этой связи представляется актуальным синтез и характеристика гидратов *трет*-бутилпероксидов натрия и калия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений проводили с использованием коммерческих реагентов и растворителей без дополнительной очистки: амид натрия (95%, Acros Organics), *трет*-бутилгидропероксид (70%-ный раствор в воде, Acros Organics), калия гидроксид (“ч. д. а.”, Химмед), толуол (“ос. ч.”, Химмед), этанол (95%, Acros Organics), диэтиловый эфир (“ч. д. а.”, Химмед). Приготовление раствора *трет*-бутилгидропероксида в диэтиловом эфире осуществляли из водного раствора.

Синтез $2\text{Na}^+ \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2^- \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (I). К раствору 0.234 г (6 ммоль) NaNH₂ в 10 мл толуола добавляли при перемешивании 1.081 г (6 ммоль) 50%-го раствора *трет*-бутилгидропероксида в диэтиловом

эфире. Реакционную смесь упаривали в вакууме на роторном испарителе при постепенном повышении температуры водяной бани до 50°C. Продукт растворяли в 5 мл этанола (95%) при нагревании и отфильтровывали. Через час образовывались бесцветные призматические кристаллы, которые отделяли от маточного раствора фильтрованием и сушили на воздухе. Выход I 0.70 г (67%).

Найдено, %: C 27.34; H 9.27.

Для $C_8H_{32}O_{11}Na_2$ (I)

вычислено, %: C 27.42; H 9.21.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3498 с, 3200 с. ш, 3065 с. ш, 2978 с, 2932 с, 2286 сл. ш, 1722 сл, 1680 ср, 1633 ср, 1472 ср, 1440 ср, 1384 ср, 1358 с, 1326 сл, 1253 ср, 1241 ср, 1195 с, 1085 сл. ш, 920 сл, 895 ср, 841 ср, 755 сл, 575 с. ш, 526 с. ш, 473 ср.

Спектр ПМР (CD_3OD ; δ , м.д.): 1.23 с. (9H, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3OD ; δ , м.д.): 25.06 м. (CH_3), 79.13 (C).

Синтез $2K^+ \cdot 2C_4H_9O_2^- \cdot 4H_2O$ (II). К раствору 0.975 г (7.58 ммоль) 70%-ного водного раствора *трет*-бутилгидропероксида добавляли при перемешивании раствор 0.5 г (7.58 ммоль) гидроксида калия в 5 мл этанола. Реакционную смесь упаривали в вакууме на роторном испарителе. Кристаллический продукт промывали сухим этанолом и сушили на воздухе. Выход II 0.85 г (68%).

Найдено, %: C 29.32; H 8.07.

Для $C_8H_{26}O_8K_2$ (II)

вычислено, %: C 29.25; H 7.98.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3491 с, 3216 с. ш, 2970 с, 2929 с, 2877 с, 1670 ср. ш, 1634 ср. ш, 1472 сл, 1443 сл, 1383 сл, 1358 с, 1303 ср, 1241 ср, 1193 с, 1027 сл, 921 сл, 896 ср, 840 ср, 750 сл, 562 ср. ш, 524 ср, 472 сл.

Спектр ПМР (CD_3OD ; δ , м.д.): 1.23 с. (9H, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3OD ; δ , м.д.): 25.10 м. (CH_3), 79.13 (C).

ИК-спектры соединений регистрировали на ИК-спектрофотометре с Фурье преобразованием Jasco FT/IR-4600LE методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в области 400–4000 cm^{-1} .

Элементный анализ выполняли на автоматическом C, H, N-анализаторе EuroVector EA3000.

Термическую стабильность соединений исследовали методом термогравиметрии (ТГА) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на Shimadzu DSC-60 и DTG-60, соответственно, в атмосфере аргона в интервале температур 25–350°C при скорости нагрева образца 5°C/мин.

Спектры ПМР и ЯМР ^{13}C записывали на спектрометре Bruker Avance 600 (14.1 T), рабочая частота 600.03 (1H) и 150.90 (^{13}C) МГц, внутренний стандарт – ТМС.

Рентгенограммы порошков I и II записывали при комнатной температуре на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием CuK_{α} -излучения ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Рентгенограммы получали в диапазоне 2θ 5°–60° при следующих условиях съемки: рабочее напряжение на рентгеновской трубке 40 кВ, сила анодного тока 40 мА, радиус гониометра 280 мм, шаг гониометра по углу 0.02°, время накопления 0.5 с/шаг. Анализ полученных дифрактограмм проводили в программном пакете DiffraSuite.

РСА I и II выполнен на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture, оборудованном детектором Photon II (MoK_{α} -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ графитовый монохроматор, ω -сканирование) при температуре 150 К. Учет поглощения введен по измерениям интенсивностей эквивалентных отражений [14]. Структуры I и II расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным анизотропным МНК по F^2 для всех неводородных атомов [15]. Все атомы водорода найдены из разностных рядов Фурье и уточнены изотропно. Кристаллографические данные и детали уточнения структур I и II приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Структуры I и II депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2081025 и 2081024 соответственно; deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Бесцветные кристаллы гидрата натриевой соли *трет*-бутилпероксида $2Na^+ \cdot 2C_4H_9O_2^- \cdot 7H_2O$ (I) были получены перекристаллизацией из 95%-ного этанола продукта, образовавшегося при взаимодействии растворов *трет*-бутилгидропероксида в диэтиловом эфире с раствором амида натрия в толуоле. Соединение кристаллизуется в пространственной группе $C2/c$ (табл. 1). Катион натрия имеет искаженное октаэдрическое окружение, состоящее из атомов кислорода шести молекул воды с расстояниями Na–O от 2.3246(5) до 2.4943(8) \AA (рис. 1). Значения углов ONaO, образованных атомами кислорода в *транс*-положениях лежат в интервале 160.08(2)–166.74(3)°. При этом две молекулы воды в координационном окружении катиона выступают как мостиковые лиганды между соседними катионами натрия, образуя при этом бесконечные полимерные цепи $[Na(H_2O)_6]_n^+$ вдоль оси b с расстояниями Na...Na 3.499(1) и 3.501(1) \AA . Третья молекула воды выступает как мостиковый лиганд между катионами

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

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	$C_8H_{32}O_{11}Na_2$	$C_8H_{26}O_8K_2$
M	350.31	328.49
Размер образца, мм	$0.40 \times 0.40 \times 0.20$	$0.15 \times 0.05 \times 0.01$
Температура, К	150	150
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	$C2/c$	$P\bar{1}$
a , Å	27.0861(11)	5.988(2)
b , Å	6.0315(2)	10.621(4)
c , Å	11.3877(5)	13.448(5)
α , град	90	70.631(11)
β , град	98.1531(14)	87.984(11)
γ , град	90	85.981(11)
V , Å ³	1841.60(13)	804.9(5)
Z	4	2
ρ (выч), г/см ³	1.263	1.355
μ (MoK α), мм ⁻¹	0.152	0.61
$F(000)$	760	352
Область θ , град	3.04–30.48	2.91–30.77
Всего отражений	14306	7636
Независимых отражений (R_{int})	2692 (0.0323)	3029 (0.0565)
Число уточняемых параметров	160	267
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0284	0.0526
wR_2 (все данные)	0.0769	0.0937
GOOF	1.045	1.086
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$, e/Å ³	-0.162/0.401	-0.377/0.533

Таблица 2. Избранные длины связей (Å) и углы (град) для I и II*

Связь	d , Å	Связь	d , Å
I			
Na(1)–O	2.3246(5)–2.4943(8)	O(11)–O(12)	1.4807(8)
II			
K(1)–O	2.591(2)–2.896(2)	O(11)–O(12)	1.477(2)
K(2)–O	2.672(2)–3.144(2)	O(21)–O(22)	1.483(2)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
I			
ONa(1)O(цис)	84.18(2)–106.00(3)	C(1)O(11)O(12)	110.41(6)
ONa(1)O(транс)	160.08(2)–166.74(3)		
II			
OK(1)O(цис)	68.62(7)–128.71(7)	OK(2)O(транс)	130.12(7)–157.88(7)
OK(1)O(транс)	144.35(7)–168.58(7)	C(11)O(11)O(12)	110.8(2)
OK(2)O(цис)	31.11(5)–110.05(6)	C(21)O(21)O(22)	110.8(2)

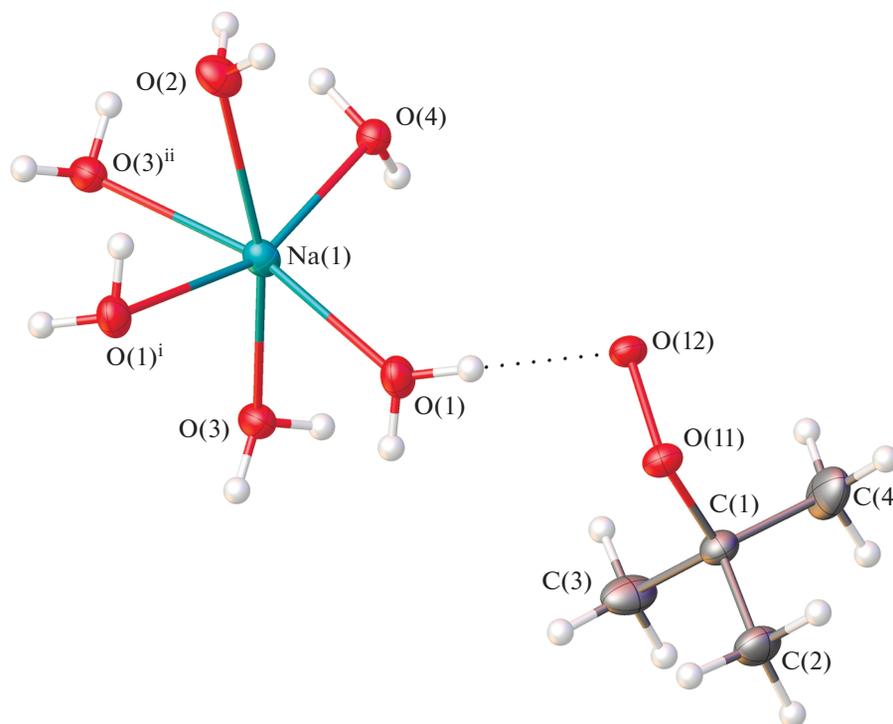


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры I. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Н-связи показаны пунктиром. Симметрические преобразования, использованные для генерации эквивалентных атомов: ⁱ $1 - x, 1 - y, 1 - z$; ⁱⁱ $1 - x, -y, 1 - z$.

натрия соседних цепей, объединяя цепи в 2D-слои в плоскости *bc* (рис. 2), с расстоянием Na...Na 3.990 Å.

Расстояние O—O пероксогруппы в анионе $C_4H_9O_2^-$ составляет 1.4807(8) Å, что соответствует аналогичным расстояниям для органических пероксидов. Атомы кислорода аниона выступают в качестве акцептора водородной связи с соседними молекулами воды (рис. 3). Атом O(12) участвует в образовании четырех водородных связей средней силы с контактами O...O 2.6994(9)—2.7570(9) Å, атом O(11) — в образовании двух более слабых Н-связей (2.9992(10)—3.0515(9) Å). Насколько нам известно, соединение I является первым примером структуры, в которой анион органического пероксида не координируется с атомом металла.

Кристаллическая упаковка I состоит из двойных слоев, перпендикулярных оси *a*, с гидрофобными поверхностями, сформированными углеводородными фрагментами анионов $C_4H_9O_2^-$, и гидрофильными внутренними областями, включающими пероксогруппы анионов и слои $[Na(H_2O)_6]^+$ (рис. 4). Соседние слои формируют трехмерные структуры за счет слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Взаимодействие *трет*-бутилгидропероксида с гидроксидом калия в воде приводит к образованию гидрата калиевой соли *трет*-бутилпероксида $2K^+ \cdot 2C_4H_9O_2^- \cdot 4H_2O$ (II). Соединение II кристаллизуется в пространственной группе $P\bar{1}$ (табл. 1). Кристаллографически независимая область включает два катиона калия, четыре молекулы воды и два аниона *трет*-бутилпероксида, один из которых координирован с катионами калия (тип координации $\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-OO'Vu}$ [16]) и участвует в образовании одной Н-связи как акцептор протона, второй участвует только в образовании водородных связей с молекулами воды (табл. 2, рис. 5). Катион K(1) имеет окружение из шести атомов кислорода, два из которых принадлежат координированному аниону *трет*-бутилпероксида $C_4H_9O_2^-$ (O(11)ⁱ и O(12)), остальные — четырем координированным молекулам воды O(2), O(3), O(4) и O(2)^{iv}. Катион K(2) имеет окружение из восьми атомов кислорода, два из которых также принадлежат аниону ((O(11) и O(12)), шесть — молекулам воды. При этом атомы кислорода O(2)^{iv} и O(3) молекул воды и аниона O(12) являются мостиковыми между катионами калия K(1) и K(2) с расстояниями K(1)...K(2), равными 3.638(1) и 3.731(1) Å, что приводит к образованию цепей вдоль оси *a*. Два катиона калия K(1) из соседних цепей, как и

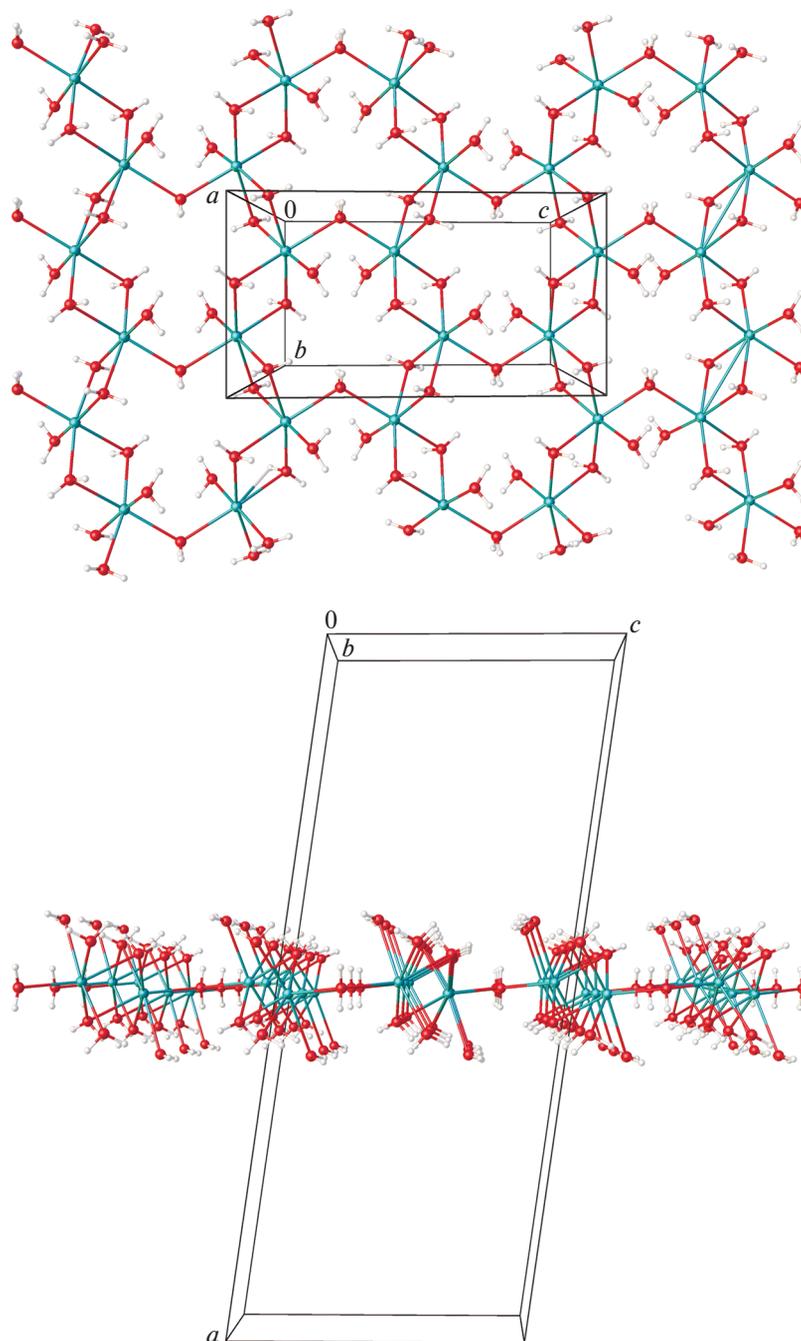


Рис. 2. Слои в структуре I в плоскости bc , образованные субъединицами $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$.

$\text{K}(2)$, объединены двумя мостиковыми молекулами воды, формируя при этом слои, лежащие в плоскости ab (рис. 6), с расстояниями $\text{K}(1)\dots\text{K}(1)$ и $\text{K}(2)\dots\text{K}(2)$, равными 3.484(2) и 4.345(2) Å соответственно (табл. 2).

Расстояние $\text{O}(11)\text{—O}(12)$ для пероксогруппы в анионе $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2^-$, координированном к катиону, составляет 1.477(2) Å, а в анионе, атомы кислорода которого участвуют в образовании только Н-связей,

$\text{O}(21)\text{—O}(22)$ 1.483(2) Å. Оба расстояния аналогичны таковому, найденному в структуре I. Атом $\text{O}(22)$ выступает в роли акцептора четырех водородных связей, в то время как атом $\text{O}(21)$ — двух (рис. 7). Расстояния $\text{O}\dots\text{O}$ для Н-связей с участием атома $\text{O}(22)$ составляют 2.699(3)—2.849(3) Å, в то время как для $\text{O}(21)$ —2.791(3) и 3.042(3) Å. Атом $\text{O}(11)$ участвует в образовании короткой Н-связи с молекулой воды 2.554(3) Å.

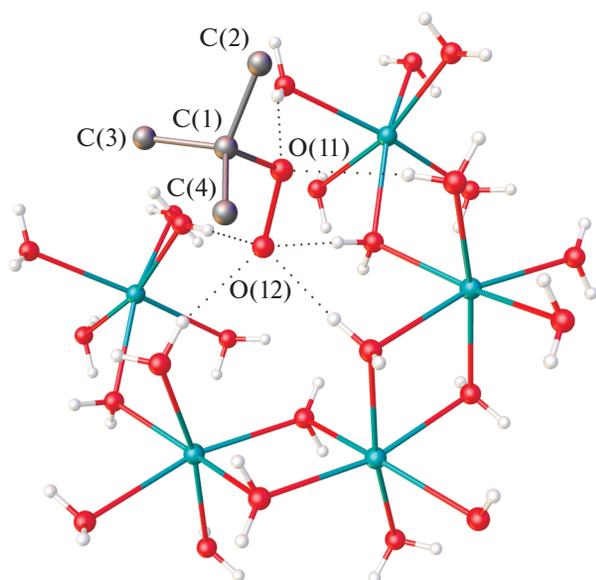


Рис. 3. Шесть водородных связей (показаны пунктиром), образуемых анионом органического пероксида в структуре I.

Кристаллическая структура II, как и I, состоит из двойных слоев, параллельных плоскости *ab* и имеющих гидрофобные поверхности и гидрофильные внутренние области (рис. 8).

Рентгенограммы порошков I и II соответствуют теоретическим рентгенограммам, рассчитанным по данным РСА в программе Mercury [17], и не содержат дополнительных рефлексов.

По данным ТГА, потеря массы образцами при нагревании до 350°C в атмосфере аргона составила 71.4 и 61.4% для порошков I и II соответственно. Нагрев образцов сопровождается плавлением с последующим испарением воды в интервале 60–100°C, что ранее наблюдалось для гидратов пероксокомплекса германия [18, 19] и теллура [20]. По данным ДСК, ряд экзотермических эффектов, соответствующих разложению пероксогрупп с выделением кислорода и, возможно, последующим реакциям с его участием, регистрируется в области 100–130°C. Для сравнения температура плавления безводного *трет*-бутилпероксида лития [(LiOOCMe₃)₂(HOOCMe₃)₂] составляет 67°C [12], что близко к найденным значениям для I и II,

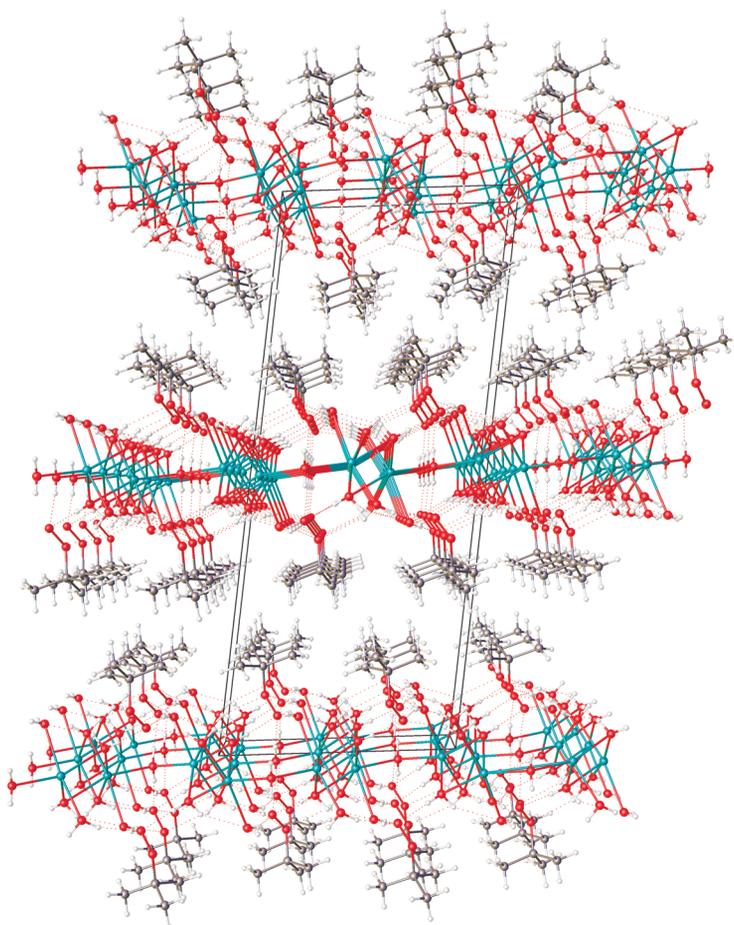


Рис. 4. Кристаллическая упаковка I. Н-связи показаны пунктиром.

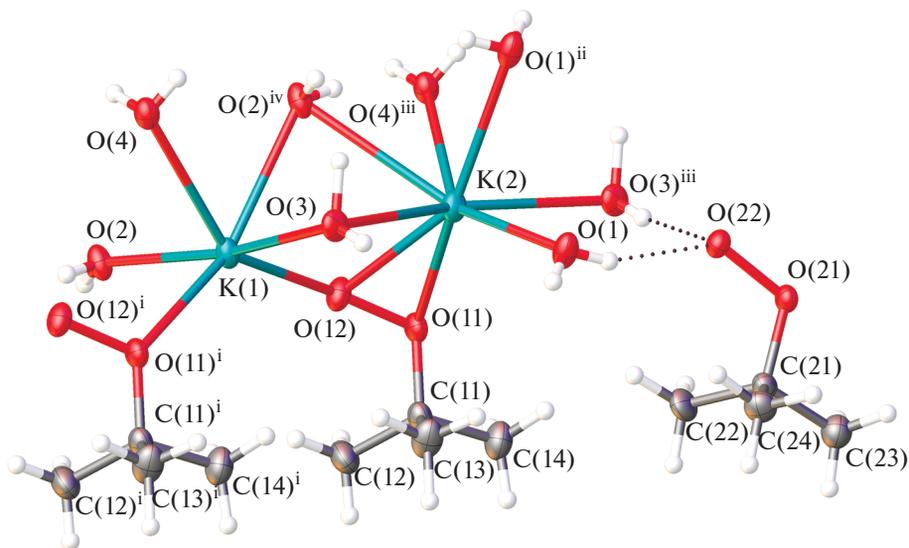


Рис. 5. Фрагмент кристаллической структуры II. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Н-связи показаны пунктиром. Симметрические преобразования, использованные для генерации эквивалентных атомов: ⁱ $1 + x, y, z$; ⁱⁱ $1 - x, 1 - y, 1 - z$; ⁱⁱⁱ $-1 + x, y, z$; ^{iv} $2 - x, -y, 1 - z$.

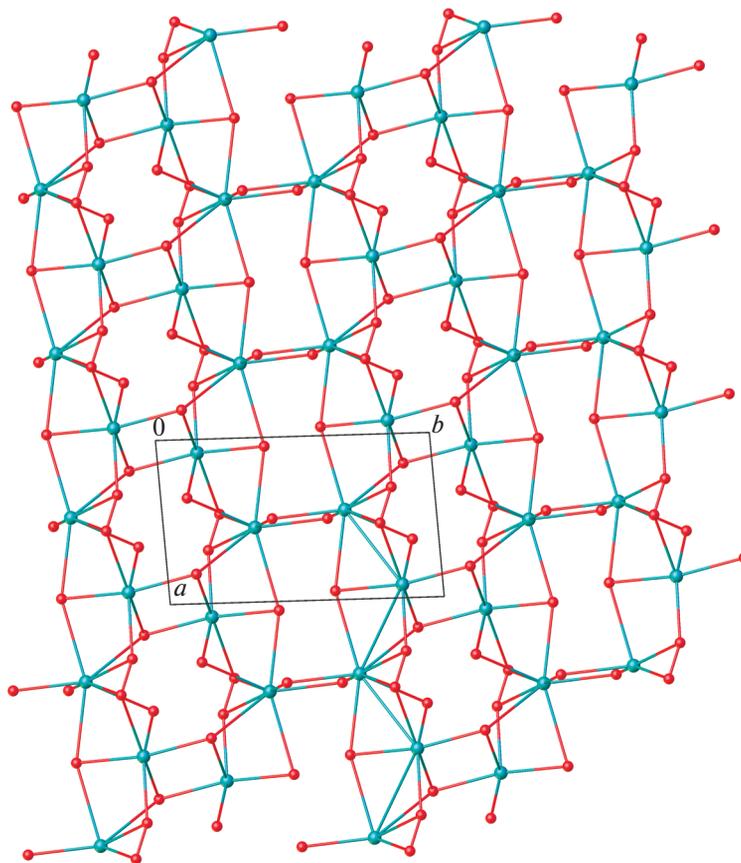


Рис. 6. Слои в структуре II в плоскости ab , образованные координированными к атомам калия молекулами воды и анионами $C_4H_9O_2^-$. Атомы углерода и водорода не представлены для ясности.

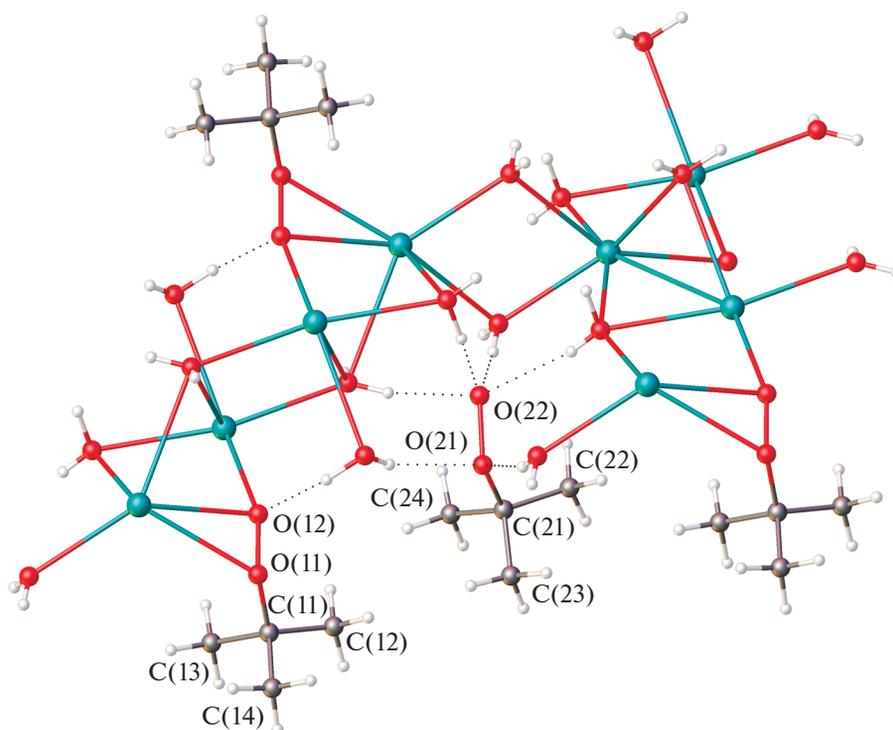


Рис. 7. Водородные связи с участием анионов *трет*-бутилпероксида в структуре II. Н-связи показаны пунктиром.

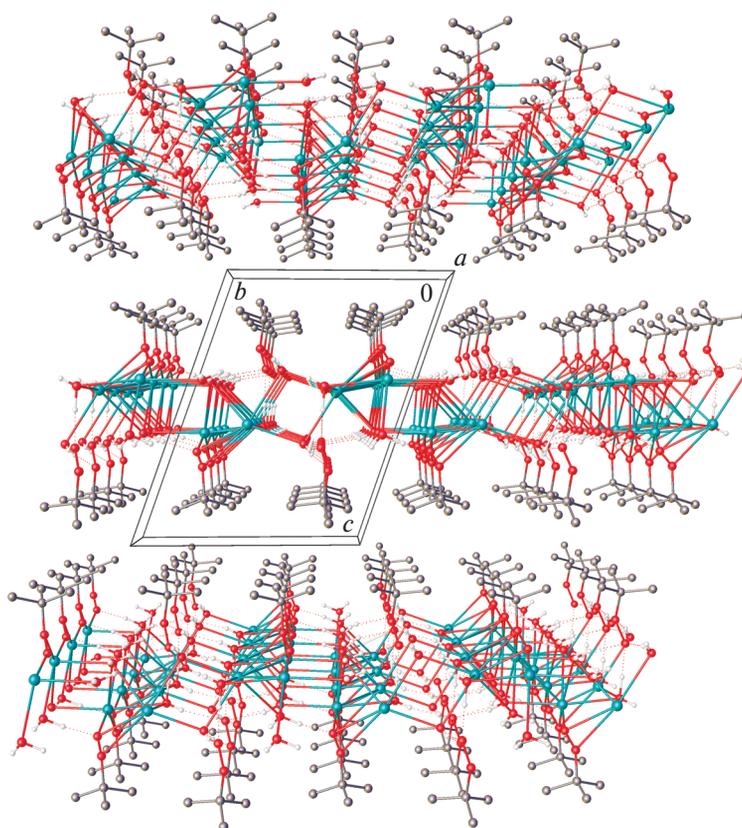


Рис. 8. Кристаллическая упаковка II. Н-связи показаны пунктиром.

а растворы в ТГФ *трет*-бутилпероксидов калия и натрия, которые стабилизированы NNNN-макроциклами, устойчивы только при нагревании до 60°C [13], в то время как термические исследования твердых продуктов не проводились.

Таким образом, впервые получены и охарактеризованы методом РСА кристаллические гидраты *трет*-бутилпероксидов натрия $2\text{Na}^+ \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2^- \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (I) и калия $2\text{K}^+ \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2^- \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II). Показано, что амфифильность *трет*-бутилгидропероксида обуславливает формирование слоистых структур I и II, в которых чередуются лиофильные и лиофобные области.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА выполнен с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10208).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов Н.А., Александров Ю.А. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 2. С. 307 (Sokolov N.A., Aleksandrov Yu.A. // Russ. Chem. Rev. 1978. V. 47. № 2. P. 172). <https://doi.org/10.1070/RC1978v047n02ABEH002210>
2. Minko Y., Marek I. // Org. Biol. Chem. 2014. V. 12. № 10. P. 1535. <https://doi.org/10.1039/C3OB42349B>
3. Möller M., Husemann M., Boche G. // J. Organomet. Chem. 2001. V. 624. № 1–2. P. 47. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)00596-9](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)00596-9)
4. Xia Q.-H., Ge H.-Q., Ye C.-P. et al. // Chem. Rev. 2005. V. 105. № 5. P. 1603. <https://doi.org/10.1021/cr0406458>
5. Porter M.J., Skidmore J. // Chem. Commun. 2000. № 14. P. 1215. <https://doi.org/10.1039/B001780I>
6. Elston C.L., Jackson R.F.W., MacDonald, S.J.F. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 1997. V. 36. № 4. P. 410. <https://doi.org/10.1002/anie.199704101>
7. Razuvaev G.A., Shushunov V.A., Dodonov V.A. Brilkina T.G. Organic Peroxides. V. III. New York: Wiley-Intersci, 1972. P. 141.
8. Rieche A., Dahlmann J., List D. // Justus Liebigs Ann. Chem. 1964. V. 678. № 1. P. 167. <https://doi.org/10.1002/jlac.19646780118>
9. Rieche A., Dahlmann J. // Justus Liebigs Ann. Chem. 1964. V. 675. № 1. P. 19. <https://doi.org/10.1002/jlac.19646750104>
10. Sosnovsky G., Brown J.H. // Chem. Rev. 1966. V. 66. № 5. P. 529. <https://doi.org/10.1021/cr60243a003>
11. Boche G., Möbus K., Harms K. et al. // Chem. Eur. J. 1996. V. 2. № 5. P. 604. <https://doi.org/10.1002/chem.19960020521>
12. Uhl W., Halvagar M.R., Claesener M. // Chem. Eur. J. 2009. V. 15. № 42. P. 11298. <https://doi.org/10.1002/chem.200900746>
13. Osseili H., Truong K.-N., Spaniol T. P. et al. // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. № 68. P. 17213. <https://doi.org/10.1002/chem.201704758>
14. SADABS. Version 2016/2. Bruker AXS Area Detector Scaling and Absorption Correction Program. Madison, WI (USA): Bruker AXS Inc., 2006.
15. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
16. Berry R.E. Comprehensive Coordination Chemistry II. Pergamon, 2003. P. 625. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043748-6/01161-0>
17. Macrae C.F., Sovago I., Cottrell S.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2020. V. 53. P. 226. <https://doi.org/10.1107/S1600576719014092>
18. Medvedev A.G., Mikhaylov A.A., Churakov A.V. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 16. P. 8058. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01293>
19. Grishanov D.A., Churakov A.V., Mikhaylov A.A. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 3. P. 1905. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02747>
20. Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Churakov A.V. et al. // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. № 9. P. 2980. <https://doi.org/10.1002/chem.201503614>

ЛИГАНДНЫЙ ОБМЕН И ДЕПРОТОНИРОВАНИЕ ПИРАЗОЛА В РЕАКЦИИ ТРЕХЪЯДЕРНОГО АЦЕТАТА ПАЛЛАДИЯ(II) С БИЯДЕРНЫМ ПИВАЛАТ-ПИРАЗОЛ-ПИРАЗОЛАТОМ ЦИНКА

© 2021 г. М. Н. Варгафтик¹, С. Е. Нефедов^{1, *}

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

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

Поступила в редакцию 12.04.2021 г.

После доработки 13.05.2021 г.

Принята к публикации 27.05.2021 г.

Обнаружено, что реакция $\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6$ с $\text{Zn}_2(\mu\text{-Dmpz})_2(\text{HDmpz})_2(\text{OOC}^t\text{Bu})_2$ (HDmpz-3,5-диметилпиразол) в хлористом метиле при комнатной температуре приводит к лигандному обмену, сопровождающемуся депротонированием координированного атомами цинка пиразола с образованием гетерокарбоксилатного 1D-координационного полимера $[\text{Zn}_2(\mu\text{-OOCMe})(\mu\text{-OOC}^t\text{Bu})_3]_n$ (I) и трехъядерного комплекса, сольватированного 1,4-диоксаном $\text{Pd}_3(\mu\text{-Dmpz})_6 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (II). Соединения I, II исследованы методами химического анализа, ИК-спектроскопии и РСА (CIF files CCDC № 2076508 (I), 2076509 (II) соответственно).

Ключевые слова: трехъядерный пиразолат палладия(II), пиразолат, палладий(II), цинк, пивалат-ацетатный координационный полимер, обмен лигандов, депротонирование пиразола, 3,5-диметилпиразол, синтез, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X2110008X

Реакции обмена лигандов достаточно традиционны для координационной химии и направление таких реакций, а также состав конечных продуктов в первом приближении определяются теорией жесткости–мягкости Пирсона [1, 2].

В то же время одним из направлений реакций лигандного обмена является перенос протона с образованием новых типов анионов и выделением в реакционный раствор более устойчивого основания с протоном. В частности, пиразол и его аналоги способны связываться с атомом металла пиридиновым атомом азота гетероцикла и давать анион в результате депротонирования пиррольного NH-фрагмента. Образование аниона приводит к тому, что такой двуатомный трехэлектронодонорный пиразолат-анион становится мостиковым, формируя би-, полиядерные комплексы и кластеры. Такие соединения были получены практически для всех 3d-металлов: биядерные: $\text{M}_2(\mu\text{-Dmpz})_2(\text{HDmpz})_2(\text{OOCR})_2$ (M = Zn, Cu, Co) [3], полиядерные металлоциклы: $[\text{Zn}_4(\mu\text{-Dmpz})_6(\mu\text{-OH})_2]_2$ и $[\text{Zn}_4(\mu\text{-Dmpz})_6(\mu\text{-OH})_2]_4$ [4]; $\text{Cu}_8(\mu\text{-Dmpz})_8(\mu\text{-OH})_8$ [5], $\{\text{Cu}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Pz})\}_n$ (n = 6, 8, 9, 12, 14 [6, 7], $\{\text{Cu}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Pz})\}_n$ (n = 28, 31) [8]; $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}_8(\mu_4\text{-OH})_6(\mu\text{-Pz})_{12}](\text{CH}_8\text{CN})_4$ [9]; $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Co}_3^{\text{III}}(\mu_3\text{-O})-$

$(\mu\text{-4-NO}_2\text{-Pz})_6(\text{NO}_2)_3]$ [10], $\text{Co}_4^{\text{II}}(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Dmpz})_6$ [11], $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Co}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-4-NO}_2\text{-Pz})(\mu\text{-Dmpz})_{10}(\text{NO}_2)_2]$ [10]; $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Co}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-4-NO}_2\text{-Pz})(\mu\text{-Dmpz})_{12}(\text{NO}_2)_2]$ [10]; комплексы железа(III) на основе кубана $\text{Fe}_4\text{O}_4 - \text{Fe}_8(\mu_4\text{-O})_4(\mu\text{-Pz})_{12}\text{Cl}_4$ [12], $\text{Fe}_8(\mu_4\text{-O})_4(\mu\text{-Pz})_{12}\text{X}_4$ (Pz = 4-Cl-Pz, 4-Me-Pz; X = Br) [13]; комплексы марганца(III) на основе кубанового мотива – $\text{Mn}_8(\mu_3\text{-O})_4(\mu\text{-Pz})_8(\mu\text{-OMe})_4(\text{OMe})_4$ [14]. Отметим также, что есть несколько примеров, когда пиразолат-анион формирует гетерометаллические кластеры на основе Pt(II): $\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-Ph}_2\text{Pz})_6$, $\text{Pt}_2\text{Ag}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{Pz})_4(\text{Ph}_2\text{PzH})_2$, $\text{Pt}_2\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{Pz})_4(\text{Ph}_2\text{PzH})_2$, $[\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Dmpz})(\mu\text{-Ph}_2\text{Pz})_6, \text{Pt}_2\text{Ag}_4(\mu\text{-Dmpz})_2(\mu\text{-Ph}_2\text{Pz})_6]$ [15], $\text{Pt}_2\text{M}_4(\mu\text{-Dmpz})_8$ (M = Ag, Cu) [16].

В настоящей работе сообщается о строении продуктов реакции ацетата палладия и биядерного пиразолат-пиразол-пивалата цинка, сопровождающейся лигандным обменом и депротонированием пиразола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные комплексы получали согласно методикам, опубликованным в [17, 18].

Синтез $\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-OOC}'\text{Bu})_3](\mu\text{-OOCMe})\}_n$ (I) и $\text{Pd}_3(\mu\text{-Dmpz})_6 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = 1,4\text{-диоксан}$) (II). К оранжевому раствору 0.2 г (0.089 мм) ацетата палладия в 5 мл хлористого метилена медленно по каплям добавляли бесцветный раствор 0.64 г (0.089 мм) $\text{Zn}_2(\mu\text{-Dmpz})_2(\text{HDmpz})_2(\text{OOC}'\text{Bu})_2$ в 5 мл хлористого метилена. Полученную смесь перемешивали магнитной мешалкой при комнатной температуре в течение 1 ч. Цвет раствора постепенно менялся с оранжевого на желтый. К полученному раствору добавляли 3 мл гексана и по одной капле бензола и 1,4-диоксана. Раствор концентрировали при нагревании в вакууме водоструйного насоса до 5 мл и выдерживали в холодильнике при 5°C в течение 2 суток. Выпавшие при этом бесцветные и палевые кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным бензолом (2 × 5 мл), гексаном (5 мл) и сушили в токе аргона.

Крупные бесцветные (I) и палевые (II) кристаллы отделяли из смеси механически под микроскопом. Выход 0.12 г (28%).

Найдено, %: C 40.75; H 6.21.

Для $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{Zn}_2$ (I)

вычислено, %: C 41.40; H 6.13.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3434 сл, 2964 ср, 2920 ср, 1629 ср, 1582 с, 1562 оч.с, 1557 оч.с, 1485 с, 1428 с, 1301 сл, 1228 ср, 1049 сл, 897 сл, 789 сл, 764 сл, 726 сл, 648 сл, 606 сл, 574 сл, 518 сл, 476 сл. Выход 0.09 г (32%).

Найдено, %: C 42.24; H 4.55; N 17.44.

Для $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_{12}\text{OPd}_3$ (II)

вычислено, %: C 42.41; H 4.64; N 17.58.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2996 ср, 2820 ср, 1992 сл.ш, 1682 ср, 1570 с, 1552 с, 1483 ср, 1444 ср, 1308 сл, 1228 ср, 860 ср.

ИК-спектры соединений регистрировали на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Perkin-Elmer Spectrum 65 методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 400–4000 cm^{-1} .

РСА I, II выполнен по стандартной методике на автоматическом дифрактометре Bruker SMART Apex II, оборудованном CCD-детектором (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Уточнение структур выполнено с использованием комплекса программ SHELXTL PLUS (PC версия) [19–22]. Кристаллографические данные и детали уточнения структур I, II приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Структурные данные для комплексов депонируются в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2076508 (I), 2076509 (II); <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаружено, что реакция ацетата палладия(II) с $\text{Zn}_2(\mu\text{-Dmpz})_2(\text{HDmpz})_2(\text{OOC}'\text{Bu})_2$ в хлористом метилена при комнатной температуре приводит к образованию комплексов: бесцветного 1D-координационного полимера (КП) $\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-OOC}'\text{Bu})_3](\mu\text{-OOCMe})\}_n$ (I, выход 28%) и трехядерного пирозолат мостикового комплекса $\text{Pd}_3(\mu\text{-Dmpz})_6 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (II, выход 32%). Полученные результаты вполне соответствуют теории жесткости–мягкости Пирсона, когда мягкий катион Pd^{2+} связывается с мягким анионом Dmpz^- , а промежуточный Zn^{2+} – с жестким OOCR^- [2]. Отметим, однако, что реакция сопровождается депротонированием пирозола, причем атом водорода связывается с анионом карбоновой кислоты, что приводит в растворе к равновесию в связи с близкими значениями показателей кислотности ($R = \text{Me}, 'Bu$; $pK_a = 4.76, 5.05$ при 25°C в H_2O соответственно [23]) образующихся кислот.

По данным РСА, в КП комплекса I (табл. 1, 2) биядерные фрагменты $\text{Zn}_2(\mu\text{-OOC}'\text{Bu})_3$ ($\text{Zn}\dots\text{Zn}$ 3.211(1) Å), имеющие три пивалатных мостика ($\text{Zn}-\text{O}$ 1.913(9)–1.952(9) Å), связаны в полимер через ацетатный мостик ($\text{Z}-\text{O}$ 1.941(8)–1.942(8) Å), при этом атом металла находится в искаженном тетраэдрическом окружении. Заметим, что близлежащие димеры в полимере находятся под углом 85.9° и через один они параллельны (рис. 1, 2) с расстояниями между атомами металлов близлежащих димеров в 1D-линии 4.455 Å, а расстояние между близлежащими атомами металлов соседних слоев составляет 8.774 Å.

Необходимо отметить, что 1D-КП, имеющие в своем составе фрагменты $\text{Zn}_2(\mu\text{-OOCR})_3$, связанные мостиком OOCR^- , известны. Однако, в отличие от I, все они формируются за счет одинаковых карбоксилат-анионов. Так, например, были получены КП с $R = \text{Ph}$ [24], *изо*-Pr [25], Mes [26], $\text{CH}_2'\text{Bu}$ [25], CF_3 [27], 2-Cl-Ph [28].

Вторым продуктом реакции оказался трехядерный пирозолат-мостиковый комплекс $\text{Pd}_3(\mu\text{-Dmpz})_6$ (II). По данным РСА, в II (табл. 1, 2) три атома металла находятся на расстояниях длиной $\text{Pd}(1)\dots\text{Pd}(2)$ 2.9766(6) и $\text{Pd}(2)\dots\text{Pd}(2)$ 3.0059(10) Å и соединены попарно двумя Dmpz-мостиками ($\text{Pd}(1)-\text{N}(1)$ 2.026(4), $\text{Pd}(1)-\text{N}(3)$ 2.010(4), $\text{Pd}(2)-\text{N}(2)$ 1.970(4), $\text{Pd}(2)-\text{N}(4)$ 1.962(4), $\text{Pd}(2)-\text{N}(5)$ 1.957(4), $\text{Pd}(2)-\text{N}(6)$ 1.960(4) Å). В итоге каждый атом металла оказывается в плоско-квадратном окружении четырех атомов азота, принадлежащих мостиковым анионам (рис. 3). Геометрия полученного пирозолата II мало отличается от известных трехядерных комплексов Pd_3 с пирозолатными мостиками, имеющими разные заместители R в анионах. Так, исходя из $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, HPz и 4-MePz или $\text{Pd}(\text{HPz})_4\text{Cl}_2$, триэтиламина в ацетонитриле были получены и структурно охарактеризованы

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

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	C ₁₇ H ₃₀ O ₈ Zn ₂	C ₃₄ H ₄₄ N ₁₂ OPd ₃
<i>M</i>	493.15	956.01
Цвет	Бесцветный	Палевый
<i>T</i> , К	150(2)	150(2)
Сингония	Моноклинная	Ромбическая
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>I</i> bat
<i>a</i> , Å	9.644(6)	24.7898(15)
<i>b</i> , Å	12.911(7)	15.6505(10)
<i>c</i> , Å	19.776(11)	19.320(2)
α , град	90	90
β , град	98.511(9)	90
γ , град	90	90
<i>V</i> , Å ³	2435(2)	7495.7(11)
<i>Z</i>	4	8
ρ (выч.), мг/м ³	1.345	1.694
μ , мм ⁻¹	2.003	1.469
<i>F</i> (000)	1024	3824
Размеры кристалла, мм	0.20 × 0.18 × 0.16	0.26 × 0.24 × 0.22
θ -Область сканирования, град	2.08–26.00	2.61–28.00
Интервалы индексов отражений	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, –15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, –24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	–32 ≤ <i>h</i> ≤ 32, –20 ≤ <i>k</i> ≤ 19, –25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Число отражений	18069	33616
Число независимых отражений (<i>R</i> _{int})	4758 (0.1590)	4634 (0.0366)
GOOF	1.233	1.095
<i>R</i> (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0997, <i>wR</i> ₂ = 0.2230	<i>R</i> ₁ = 0.0494, <i>wR</i> ₂ = 0.1520
<i>R</i> (по всем рефлексам)	<i>R</i> ₁ = 0.2233, <i>wR</i> ₂ = 0.2697	<i>R</i> ₁ = 0.0590, <i>wR</i> ₂ = 0.1688
Электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	1.521/–1.086	1.614/–2.054

комплексы Pd₃(μ-Pz)₆ (Pd...Pd 3.0270(4), 3.0607(4), 3.0460(3) Å, Pd–N 1.985(3)–2.020(3) Å); Pd₃(μ-Pz)₆ · 2MeCN (Pd...Pd 3.0293(4), 3.0559(3), 3.0560(3) Å, Pd–N 2.011(3)–2.024(3); Pd₃(μ-4-MePz)₆ · 2MeCN (в двух независимых молекулах) (Pd...Pd 3.0486(4)–3.0727(4), Pd–N 1.999(3)–2.029(3) Å) [29]. Показано, что реакция *cis*-PdCl₂(3-Ph-PzH)₂ со стехиометрическим количеством Et₃N на первой стадии дает трехъядерный комплекс Pd₃(μ-3-Ph-Pz)₄(3-Ph-Pz-H)₂Cl₂ (Pd...Pd 3.95 Å), дальнейшее добавление основания приводит к треугольнику Pd₃(μ-3-Ph-Pz)₆ (Pd...Pd 2.997(1), 3.079(1), 3.087(1) Å, Pd–N 1.963(9)–2.027(8) Å) [30]. Заметим, что в комплексе II из-за наличия двух донорных метильных групп, т.е. наиболее сильного из рассмотренных соединений основания Dmpz[–], расстояния Pd...Pd и Pd–N заметно укорочены.

Согласно предложению Р.Ж. Раптиса [30], сравнивая химическое поведение и особенности геометрии трехэлектронодонорных двухатомных пиразолат-анионов и трехатомных карбоксилат-анионов в однотипных полиядерных комплексах и кластерах для Pd₃(μ-OOCR)₆, обнаружено: R = Me (Pd...Pd 3.105(1)–3.203(1) Å, Pd–O 1.973(9)–2.014(9) Å [31]; R = Et (Pd...Pd 3.135(1)–3.191(1) Å, Pd–O_{средн} 1.993(9) Å) [32]; R = ^tBu (Pd...Pd 3.131(1)–3.132(1) Å, Pd–O_{средн} 1.980(8) Å) [32–34]; R = CF₃ (Pd...Pd 3.244(1)–3.266(1) Å, Pd–O 1.980(8) Å) и R = 2,4,6-C₆H₂(CH₃)₃ (Pd...Pd 3.131(1)–3.132(1) Å, Pd–O_{средн} 1.980(8) Å) [32]; R = CH₂Cl (Pd...Pd 3.2036(9), 3.1588(9), 3.2311(9) Å, Pd–O 1.987(6)–2.015(6) Å) [34]; R = *цикло*-C₆H₁₁ (Pd...Pd 3.1350(3), 3.2166(4), 3.2166(4) Å, Pd–O 1.9809(19)–1.987(2) Å) [34].

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

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
I			
Zn(2)–O(1)	1.930(9)	Zn(2)–O(3)	1.930(8)
Zn(2)–O(7)	1.941(8)	Zn(2)–O(5)	1.952(9)
Zn(1)–O(6)	1.913(9)	Zn(1)–O(2)	1.920(8)
Zn(1)–O(4)	1.927(8)	Zn(1)–O(8) ^{#1}	1.942(8)
O(8)–Zn(1) ^{#2}	1.942(8)		
II			
Pd(1)–N(3)	2.010(4)	Pd(1)–N(3) ^{#1}	2.010(4)
Pd(1)–N(1) ^{#1}	2.026(4)	Pd(1)–N(1)	2.026(4)
Pd(1)–Pd(2) ^{#1}	2.9766(6)	Pd(1)–Pd(2)	2.9766(6)
Pd(2)–N(5)	1.957(4)	Pd(2)–N(6)	1.960(4)
Pd(2)–N(4)	1.962(4)	Pd(2)–N(2)	1.970(4)
Pd(2)–Pd(2) ^{#1}	3.0059(10)	N(1)–N(2)	1.348(5)
N(3)–N(4)	1.373(5)	N(5)–N(5) ^{#1}	1.342(10)
N(6)–N(6) ^{#1}	1.369(10)		
Угол	ω, град	Угол	ω, град
I			
O(1)Zn(2)O(3)	121.4(4)	O(1)Zn(2)O(7)	109.9(4)
O(3)Zn(2)O(7)	106.1(4)	O(1)Zn(2)O(5)	106.4(4)
O(3)Zn(2)O(5)	107.0(4)	O(7)Zn(2)O(5)	104.9(4)
O(6)Zn(1)O(2)	114.3(4)	O(6)Zn(1)O(4)	115.6(4)
O(2)Zn(1)O(4)	113.5(4)	O(6)Zn(1)O(8) ^{#1}	102.6(3)
O(2)Zn(1)O(8) ^{#1}	105.5(4)	O(4)Zn(1)O(8) ^{#1}	103.3(4)
C(1)O(1)Zn(2)	137.5(9)	C(1)O(2)Zn(1)	129.3(9)
C(6)O(3)Zn(2)	136.7(9)	C(6)O(4)Zn(1)	126.6(8)
C(11)O(5)Zn(2)	132.3(11)	C(11)O(6)Zn(1)	136.6(11)
C(16)O(7)Zn(2)	109.8(7)	C(16)O(8)Zn(1) ^{#2}	132.0(8)
II			
N(3)Pd(1)N(3) ^{#1}	93.0(2)	N(3)Pd(1)N(1) ^{#1}	172.99(15)
N(3) ^{#1} Pd(1)N(1) ^{#1}	83.97(15)	N(3)Pd(1)N(1)	83.97(15)
N(3) ^{#1} Pd(1)N(1)	172.98(15)	N(1) ^{#1} Pd(1)N(1)	98.3(2)
N(3)Pd(1)Pd(2) ^{#1}	107.57(11)	N(3) ^{#1} Pd(1)Pd(2) ^{#1}	64.49(11)
N(1) ^{#1} Pd(1)Pd(2) ^{#1}	65.41(11)	N(1)Pd(1)Pd(2) ^{#1}	110.36(11)
N(3)Pd(1)Pd(2)	64.49(11)	N(3) ^{#1} Pd(1)Pd(2)	107.57(11)
N(1) ^{#1} Pd(1)Pd(2)	110.36(11)	N(1)Pd(1)Pd(2)	65.41(11)
Pd(2) ^{#1} Pd(1)Pd(2)	60.65(2)	N(5)Pd(2)N(6)	84.66(18)
N(5)–Pd(2)N(4)	96.32(17)	N(6)Pd(2)N(4)	170.53(18)
N(5)Pd(2)N(2)	178.22(18)	N(6)Pd(2)N(2)	94.37(17)
N(4)Pd(2)N(2)	84.39(16)	N(5)Pd(2)Pd(1)	112.60(14)
N(6)Pd(2)Pd(1)	103.20(13)	N(4)Pd(2)Pd(1)	67.70(11)
N(2)Pd(2)Pd(1)	66.14(11)	N(5)Pd(2)Pd(2) ^{#1}	64.84(14)
N(6)Pd(2)Pd(2) ^{#1}	65.33(14)	N(4)Pd(2)Pd(2) ^{#1}	106.54(11)
N(2)Pd(2)Pd(2) ^{#1}	113.39(12)	Pd(1)Pd(2)Pd(2) ^{#1}	59.673(10)

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

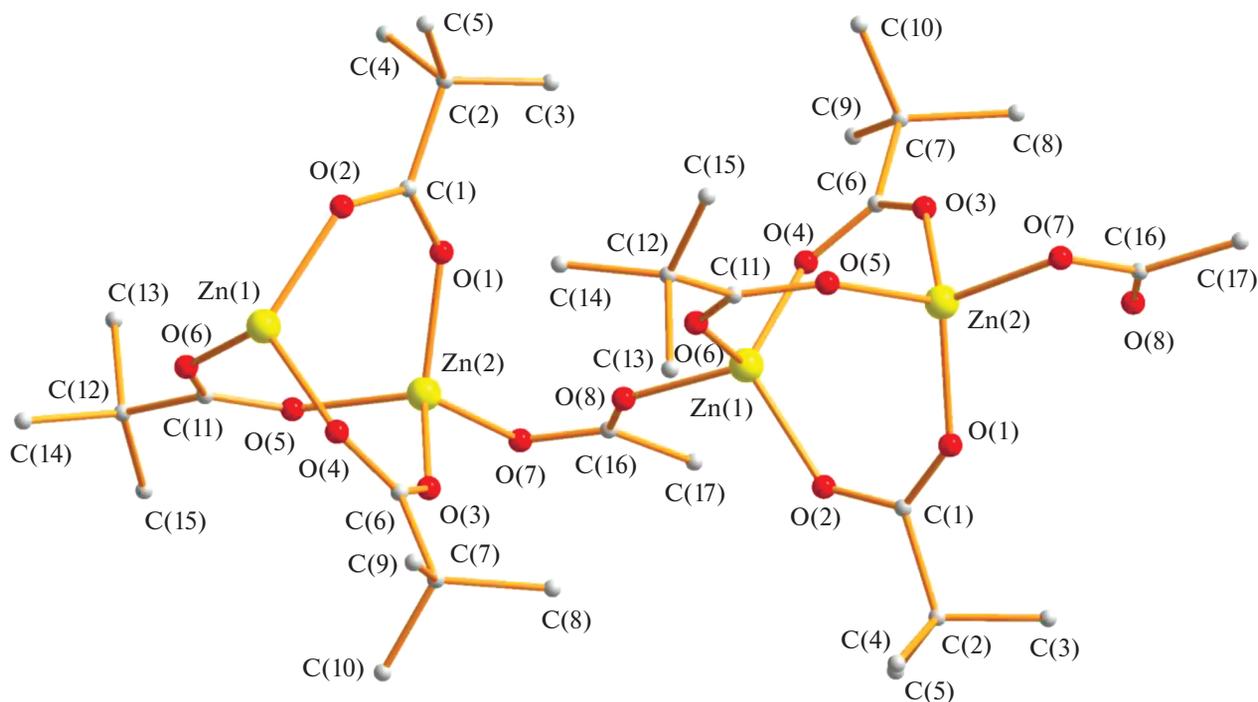


Рис. 1. Строение комплекса I.

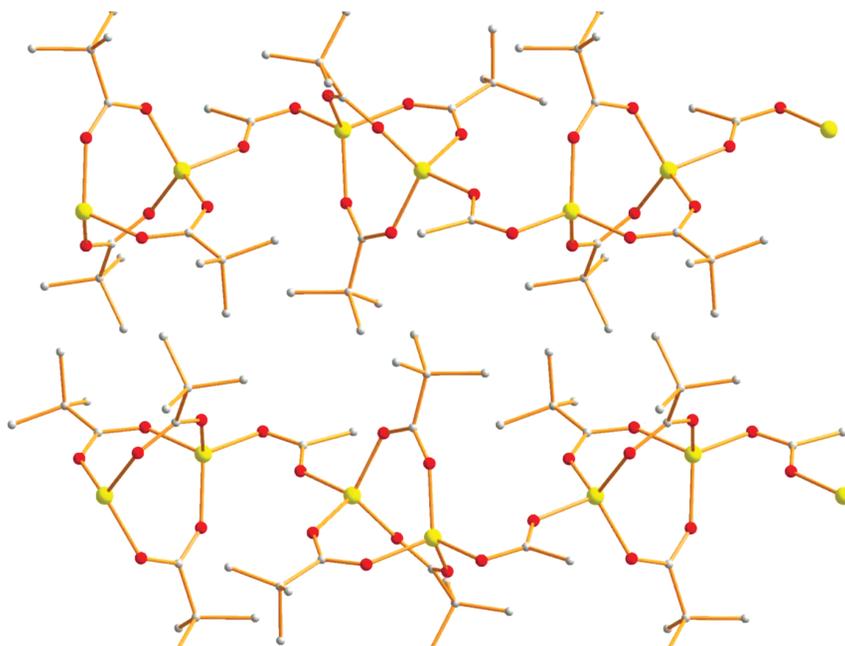


Рис. 2. Фрагмент упаковки 1D-полимера I в кристалле.

Таким образом, так же как и в пиразолах, в карбоксилатах палладия(II) сохраняется тенденция зависимости длин связей Pd...Pd и Pd—O от электронной природы заместителя R в карбоксилат-анионе, значения длин связей в карбоксилатах, образованных трехатомными мостиками, в среднем для Pd...Pd несколько больше, чем в пиразолах, а длины связей Pd—O или совпадают или укорочены.

Необходимо отметить, что ранее в лаборатории академика И.И. Моисеева были подробно изучены реакции трехъядерного ацетата палладия(II) с карбоксилатами переходных и редкоземельных металлов и на этой основе синтезирован широкий ряд гетеробиметаллических ацетатных и пивалатных комплексов палладия(II) со структурой типа “китайского фонарика” (схема 1) [35–43].

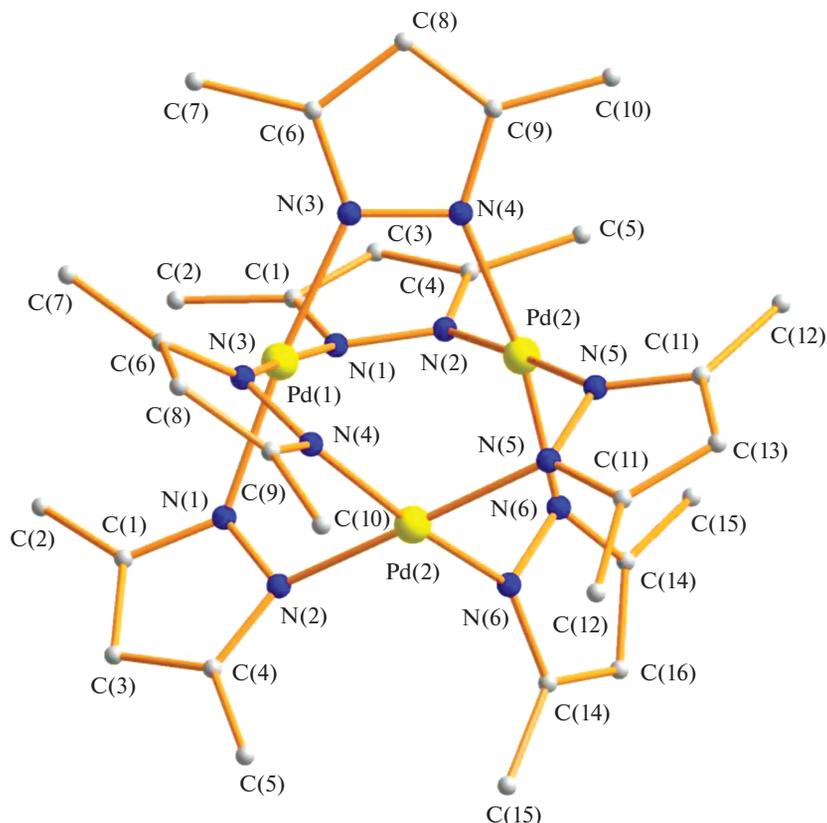


Рис. 3. Строение комплекса II.

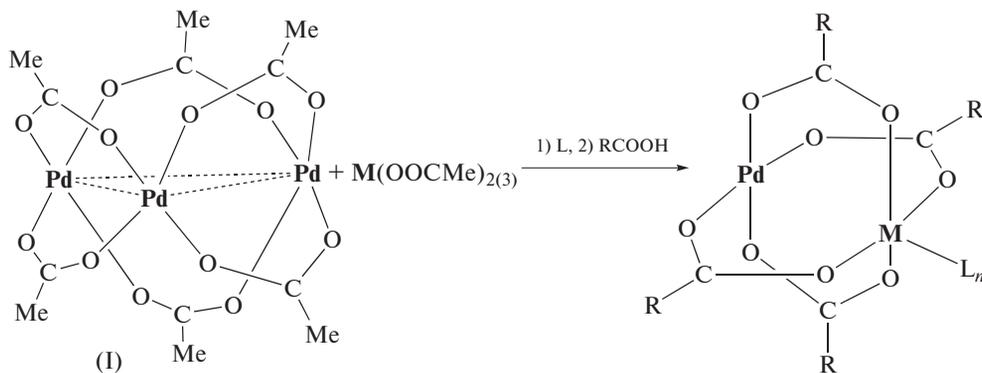


Схема 1.

Заметим, однако, что подобные реакции с использованием трехъядерного пиразолатмостикового комплекса Pd(II) пока не изучались.

Таким образом, в результате проведенных исследований обнаружено, что реакция ацетата палладия(II) с биядерным пиразол-пиразолатпивалатом цинка приводит не только к лигандному обмену, но и сопровождается депротонированием координированного пиразола с образованием трехъядерного пиразолатного комплекса палладия(II) и необычного гетерокарбоксилатного линейного 1D-КП цинка.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cotton F.A., Wilkincon G., Murillo C.A. Bochmann M. Advanced Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons, Inc., 1999. P. 493.

2. *Purson P.D.J.* // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 7. С. 1259. <https://doi.org/10.1070/RC1971v040n07ABEH003854>
3. *Nefedov S.E.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. Suppl. 1. P. S49. <https://doi.org/10.1134/S0036023606130031>
4. *Li H-X, Wu H.-Z., Zhang W.-H. et al.* // Chem. Commun. 2007. P. 5052. <https://doi.org/10.1039/b710787k>
5. *Ardizzoia G.A., Angaroni M.A., La Monica G.* // Chem. Commun. 1990. P. 1021. <https://doi.org/10.1039/c39900001021>
6. *Mezei G., Baran P., Raptis R.G.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. P. 574. <https://doi.org/10.1002/anie.200352636>
7. *Fernando R., Surmann S.A., Urech A.A. et al.* // Chem. Commun. 2012. V. 48. P. 6860. <https://doi.org/10.1039/C2CC32074F>
8. *Mezei G.* // Chem. Commun. 2015. P. 51. <https://doi.org/1034110.1039/C5CC03005F>
9. *Al Isawi W.A., Ahmed B.M., Hartman C.K. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 475. P. 65. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.08.013>
10. *Miras H.N., Chakraborty I., Raptis R.G.* // Chem. Commun. 2010. V. 46. P. 2569. <https://doi.org/10.1039/b920486e>
11. *Ehlert M.K., Rettig S.J., Storr A. et al.* // Acta Crystallogr. C. Cryst. Struct. Commun. 1994. V. 50. P. 1023. <https://doi.org/10.1107/S010827019301337X>
12. *Raptis R.G., Georgakaki I.P., Hockless D.C.R.* // Angew. Chem., Int. Ed. 1999. V. 38. P. 1632. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990601\)38:11<1632::AID-ANIE1632>3.3.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990601)38:11<1632::AID-ANIE1632>3.3.CO;2-F)
13. *Baran P., Boca R., Chakraborty I. et al.* // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 645. <https://doi.org/10.1021/ic7020337>
14. *Babic-Samardzija K., Baran P., Boca R. et al.* // Polyhedron. 2018. V. 149. P. 142. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.04.033>
15. *Akatsu S., Kanematsu Y., Kurihara T. et al.* // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 7977. <https://doi.org/10.1021/ic202663q>
16. *Umakoshi K., Kojima T., Saito K. et al.* // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 5033. <https://doi.org/10.1021/ic702310t>
17. *Stephenson T.A., Morehouse S.M., Powell A.R. et al.* // J. Chem. Soc. 1965. P. 3632. <https://doi.org/10.1039/JR9650003632>
18. *Амельченкова Э.В., Денисова Т.О., Неведов С.Е.* // Журн. неорган. химии. 2006. V. 51. С. 1303 (*Amel'chenkova E.V., Denisova T.O., Nefedov S.E.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. P. 1218). <https://doi.org/10.1134/S0036023606080110>
19. SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
20. SAINT. Area-Detector Integration Software. Madison (WI, USA). Bruker AXS Inc., 2012.
21. *Sheldrick G.M.* SADABS. Program for Scaling and Correction of Area Detector Data. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
22. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
23. *Ингольд К.* Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973. С. 1098.
24. *Clark G.L., Kao H.* // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 2151. <https://doi.org/10.1021/ja01186a046>
25. *Boyle T.J., Raymond R., Boye D.M. et al.* // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 8050. <https://doi.org/10.1039/c002492a>
26. *Yamamura M., Nabeshima T.* // Acta Crystallogr. E. 2015. V. 71. P. m14. <https://doi.org/10.1107/S2056989014027418>
27. *Морозов И.В., Карнова Е.В., Глазунова Т.Ю. и др.* // Коорд. химия. 2016. Т. 42. С. 609 (*Morozov I.V., Karpova E.V., Glazunova T.Yu. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. P. 647). <https://doi.org/10.1134/S107032841610002X>
28. *Clegg W., Harbron D.R., Hunt P.A. et al.* // Acta Crystallogr. C. 1990. V. 46. P. 750. <https://doi.org/10.1107/S0108270189010152>
29. *Umakoshi K., Yamauchi Y., Nakamiya K. et al.* // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 3907. <https://doi.org/10.1021/ic026196g>
30. *Baran P., Marrero C.M., Perez S., Raptis R.G.* // Chem. Commun. 2002. P. 1012. <https://doi.org/10.1039/b201301k>
31. *Skapski A.C., Smart M.L.* // J. Chem. Soc. D. 1970. P. 658. <https://doi.org/10.1039/c2970000658b>
32. *Bancroft D.P., Cotton F.A., Falvello L.R., Schwotzer W.* // Polyhedron. 1988. V. 7. P. 615. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)80368-X](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)80368-X)
33. *Batsanov A.S., Timko G.A., Struchkov Yu.T. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 1989. 15. P. 688.
34. *Ефименко И.А., Подобедов Р.Е., Чураков А.В. и др.* // Коорд. химия. 2011. Т. 37. С. 625 (*Efimenko I.A., Podobedov R.E., Churakov A.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2011. 37. P. 625). <https://doi.org/10.1134/S1070328411080021>
35. *Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Dolgushin F.M. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2006. V. 359. P. 2072. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.05.002>
36. *Nefedov S.E., Yakushev I.A., Kozitsyna N.Yu. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2007. V. 10. P. 948. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2007.05.004>
37. *Nefedov S.E., Vargaftik M.N., Moiseev I.I.* // Inorg. Chem. Commun. 2006. V. 9. P. 755. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2006.04.024>
38. *Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Dolgushin F.M. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2006. V. 359. P. 2072. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.05.002>
39. *Akhmadullina N.S., Cherkashina N.V., Kozitsyna N.Y. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. P. 1943. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2008.09.042>
40. *Марков А.А., Клягина А.П., Долин С.П. и др.* // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 6. С. 950 (*Markov A.A., Klyagina A.P., Dolin S.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. P. 885). <https://doi.org/10.1134/S0036023609060114>
41. *Nefedov S.E., Kozitsyna N.Yu., Vargaftik M.N., Moiseev I.I.* // Polyhedron 2009. V. 28. P. 172. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.10.006>
42. *Нефедов С.Е., Козицына Н.Ю., Ахмадуллина Н.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 3. С. 399 (*Nefedov S.E., Kozitsyna N.Yu., Akhmadullina N.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. P. 357). <https://doi.org/10.1134/S0036023611030156>
43. *Nefedov S.E., Kozitsyna N.Yu., Akhmadullina N.S. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2011. V. 14. P. 554. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2011.01.023>

УДК 546.733:547.556.93

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА *бис-о*-СЕМИХИНОНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(III) С 1-АРИЛ-3,5-ДИФЕНИЛФОРМАЗАНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

© 2021 г. Н. А. Протасенко^{1, *}, А. И. Поддельский¹, Р. В. Румянцев¹,
И. А. Якушев^{2, 3}, В. К. Черкасов¹

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

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

³Национальный исследовательский центр Курчатовский институт, Москва, Россия

*e-mail: tessun@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.02.2021 г.

После доработки 26.04.2021 г.

Принята к публикации 27.04.2021 г.

Синтезированы и охарактеризованы новые гетеролигандные *бис-3,6-ди-трет-бутил-о-бензосемихиноновые* комплексы кобальта(III) с 1-(*n*-X-фенил)-3,5-дифенилформазаоновыми лигандами $\text{Co}(\text{3,6-SQ})_2\text{L}^X$ (X = фтор (I), хлор (II), бром (III), иод (IV), метил (V)). Молекулярное строение соединений I, II и IV установлено методом РСА (CIF files CCDC № 2060727 (I), 2052592 (II), 2060728 (IV)). Координационное окружение центрального иона кобальта в исследованных комплексах – слабоискаженный октаэдр, при этом степень искажения незначительно меняется в зависимости от заместителя. По данным РСА, магнитных и спектральных измерений установлено, что соединения I–V представляют собой комплексы низкоспинового кобальта(III), связанного с двумя анион-радикальными *о*-семихиноновыми лигандами и одним анионом формаза. Магнитное поведение комплексов I–V в интервале температур 50–300 К характеризуется преобладанием внутримолекулярных обменных взаимодействий антиферромагнитного типа, а в области ниже 50 К для комплексов II–V наблюдается ферромагнитное упорядочение, обусловленное межмолекулярными обменными взаимодействиями между парамагнитными лигандами.

Ключевые слова: комплексы кобальта(III), *о*-семихинон, формазан, рентгеноструктурный анализ, магнетохимия

DOI: 10.31857/S0132344X21100078

Создание и дизайн гетероспиновых систем на основе координационных соединений переходных металлов со стабильными органическими радикалами представляет собой одно из актуальных направлений современной химии. Наличие нескольких парамагнитных центров в молекулах обуславливает повышенный интерес к их магнитным свойствам, поскольку такие соединения – удобные объекты для изучения тонких обменных взаимодействий, характер которых может регулироваться молекулярной геометрией, природой заместителей, стерическими факторами и др. [1–10]. Комплексы переходных металлов с радикальными органическими лигандами активно исследуются в качестве потенциальных структурных элементов для построения молекулярных магнетиков. Одним из перспективных классов соединений в этой области исследований являются координационные соединения, содержащие в своем составе радикальные

редокс-активные лиганды на основе *о*-хинона. *о*-Семихиноновые комплексы переходных металлов хорошо зарекомендовали себя в качестве модельных систем для изучения тонких обменных магнитных взаимодействий металл–лиганд и лиганд–лиганд. Для них были обнаружены такие явления как редокс-изомерия (внутримолекулярный перенос электрона) и спин-кроссовер [11, 12]. Уникальные свойства такого рода комплексов определяются делокализацией или переносом электрона (заряда) между металлом и парамагнитным органическим лигандом, при этом можно влиять на распределение зарядов в системе, варьируя природу иона металла, редокс-потенциал *о*-хинонового лиганда или путем введения в координационную сферу металла дополнительных лигандов [13–19]. В качестве дополнительных лигандов в таких комплексах, как правило, используются N-донорные нейтральные лиганды, на-

пример ароматические диимины (2,2'-дипирил [11], 1,10-фенантролин [20, 21] и их аналоги [19]), алифатические диамины [18, 22] и производные пиридина [23–25]. В данной работе в качестве N-донорных лигандов выступают хелатирующие анионные лиганды класса формазанов. Недавно было установлено, что формазаны, находясь в координационной сфере металла, с одной стороны, способны обратимо восстанавливаться с образованием стабильной дианион-радикальной формы, а с другой, — подвергаться окислению до формазанильного радикала [26, 27]. Таким образом, формазаны подобно *о*-хинонам могут выступать в качестве редокс-активных лигандов, что открывает новые возможности для их применения в координационной химии и дизайне магнитоактивных соединений [28]. В ранее опубликованных нами работах представлена методика синтеза формазанатных производных переходных металлов из соответствующих карбониллов, приведены первые примеры гетеролигандных моно- и *бис-о*-семихинон-формазанатных комплексов кобальта на основе 1,3,5-трифенилформазанового лиганда, изучено их строение, магнитные и электрохимические свойства [29, 30].

В настоящей работе представлены результаты синтеза, спектральных, магнитных и структурных исследований пяти новых *бис-о*-семихиноновых комплексов кобальта(III) с 1-(*n*-X-фенил)-3,5-дифенилформазановыми лигандами (X = фтор, хлор, бром, йод, метил).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в настоящей работе 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон [31], 1,3,5-триарилформазановые [32] лиганды и *трис*-(3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензосемихинолят)кобальта(III) [33] синтезировали согласно известным методикам. Растворители, необходимые для проведения экспериментов, очищали и обезвоживали согласно стандартным процедурам [34]. Коммерчески доступный карбонил кобальта ($\geq 90\%$ (Co), Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

ИК-спектры соединений регистрировали на Фурье-ИК-спектрометре ФСН-1201 (400–4000 см^{-1} , вазелиновое масло). Элементный анализ (С, Н, N) проводили на элементном анализаторе Elementar Vario EL cube. Магнетохимические измерения выполняли в Международном томографическом центре СО РАН на SQUID-магнетометре MPMSXL (Quantum Design) в интервале 2–310 К в магнитном поле 5 кЭ. Парамагнитные составляющие магнитной восприимчивости (χ) определяли с учетом диамагнитного вклада, оцененного из констант

Паскаля. Эффективный магнитный момент ($\mu_{\text{эфф}}$) вычисляли по формуле $\mu_{\text{эфф}} = [3k\chi T / (N_A \mu_B^2)]^{1/2}$, где N_A , μ_B и k — число Авогадро, магнетон Бора и постоянная Больцмана соответственно.

Синтез комплекса $\text{Co}(3,6\text{-SQ})_2\text{L}^{\text{F}}$ (I). К раствору 0.136 г (0.1 ммоль) *трис*-(3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензосемихинолята)кобальта(III) в 10 мл толуола приливали раствор 0.060 г (0.18 ммоль) 1-(*n*-фторофенил)-3,5-дифенилформазана в 5 мл толуола. Реакционную смесь перемешивали при 50°C в течение суток. Цвет раствора становился темно-синим. После этого растворитель удаляли полностью, а оставшийся темный осадок перекристаллизовывали из диэтилового эфира при 4°C. В результате образуются сине-фиолетовые кристаллы в виде ромбов, которые отфильтровывали и сушили в вакууме (выход 85%).

Найдено, %: С 68.85; Н 6.70; N 6.63.
Для $\text{C}_{47}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_4\text{FCo}$
вычислено, %: С 69.10; Н 6.66; N 6.86.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1597 сл, 1551 сл, 1500 с, 1428 с, 1414 с, 1356 ср, 1343 ср, 1331 ср, 1308 с, 1279 с, 1233 ср, 1198 с, 1150 ср, 1026 сл, 993 ср, 976 ср, 957 ср, 916 сл, 831 с, 806 сл, 756 с, 721 ср, 692 с, 679 ср, 652 с, 598 сл, 563 ср, 528 с, 484 сл.

Синтез комплексов $\text{Co}(3,6\text{-SQ})_2\text{L}^{\text{Cl}}$ (II), $\text{Co}(3,6\text{-SQ})_2\text{L}^{\text{Br}}$ (III) и $\text{Co}(3,6\text{-SQ})_2\text{L}^{\text{I}}$ (IV) выполняли из карбонила кобальта по методике, описанной в [29].

II: мелкие темно-синие призматические кристаллы из смеси гексан– CH_2Cl_2 (5 : 1) (выход 81%).

Найдено, %: С 67.78; Н 6.61; N 6.70.
Для $\text{C}_{47}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_4\text{ClCo}$
вычислено, %: С 67.74; Н 6.53; N 6.72.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1657 сл, 1601 ср, 1551 ср, 1480 ср, 1424 ср, 1414 ср, 1366 ср, 1358 ср, 1343 ср, 1329 ср, 1306 с, 1280 с, 1196 с, 1090 ср, 1026 сл, 1015 сл, 991 сл, 976 ср, 957 ср, 914 сл, 829 с, 762 с, 721 с, 694 с, 677 ср, 652 ср, 636 сл, 567 сл, 547 сл, 505 сл, 482 сл.

III: мелкие темно-синие призматические кристаллы из пентана (выход 83%).

Найдено, %: С 64.47; Н 6.31; N 6.18.
Для $\text{C}_{47}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_4\text{BrCo}$
вычислено, %: С 64.31; Н 6.20; N 6.38.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1601 сл, 1551 сл, 1424 с, 1358 ср, 1345 ср, 1331 ср, 1308 с, 1281 с, 1194 с, 1071 сл,

1026 сл, 1013 сл, 991 сл, 976 ср, 959 ср, 914 сл, 897 сл, 827 с, 810 сл, 760 с, 721 сл, 694 с, 675 сл, 652 ср, 632 сл, 565 сл, 544 сл, 503 сл, 484 ср.

IV: сине-фиолетовые игольчатые кристаллы из смеси гексан–пентан (1 : 1) (выход 85%).

Найдено, %: C 61.15; H 6.06; N 5.86.
Для $C_{47}H_{54}N_4O_4Co$
вычислено, %: C 61.04; H 5.89; N 6.06.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1601 ср, 1565 сл, 1551 с, 1424 с, 1358 с, 1348 с, 1331 с, 1279 с, 1198 с, 1171 сл, 1155 сл, 1101 сл, 1078 сл, 1055 сл, 1028 ср, 1007 с, 991 с, 976 с, 957 с, 914 ср, 897 сл, 827 с, 810 ср, 760 с, 719 ср, 694 с, 683 с, 673 ср, 652 с, 632 сл, 574 сл, 563 сл, 542 ср, 528 сл, 503 ср, 482 ср.

Синтез комплекса $Co(3,6-SQ)_2L^{Me}$ (V) выполняли по методике, аналогичной для комплекса I.

V: мелкие темно-фиолетовые кубические кристаллы из смеси толуол–гексан (1 : 1) (выход 86%).

Найдено, %: C 71.03; H 7.15; N 6.67.
Для $C_{48}H_{57}N_4O_4Co$
вычислено, %: C 70.92; H 7.07; N 6.89.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1680 сл, 1657 ср, 1603 сл, 1551 ср, 1503 сл, 1424 с, 1358 с, 1345 с, 1329 ср, 1306 с, 1280 с, 1269 с, 1198 с, 1169 сл, 1111 сл, 1080 сл, 1072 сл, 1026 сл, 993 ср, 978 ср, 959 с, 939 сл, 918 сл, 827 с, 760 с, 721 сл, 695 с, 679 с, 652 с, 563 сл, 530 сл, 503 сл, 480 ср.

РСА. Сбор дифракционных данных кристаллов соединений I и IV проведен на монокристалльном рентгеновском дифрактометре Oxford Xcalibur Eos (ω -сканирование, графитовый монохроматор, MoK_{α} -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Экспериментальные наборы интенсивностей для I и IV интегрированы с помощью программы CrysAlisPro [35]. Учет поглощения проведен с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [35]. Структуры I и IV решены по программе SHELXT [36] и уточнены полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с помощью программы SHELXL [37]. Все водородные атомы в структурах I и IV, за исключением H(1SA) и H(1SB) в комплексе IV, помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно. В свою очередь, атомы H(1SA) и H(1SB) в комплексе IV локализованы объективно из разностного Фурье-синтеза и уточнены в изотропном приближении. В кристалле IV на каждую молекулу комплекса приходится 0.2 молекулы во-

ды. Для уточнения разупорядоченных фрагментов в комплексах I и IV использовались инструкции EADP, ISOR, DFIX.

Сбор дифракционных данных кристаллов соединения II проведен на дифрактометре Bruker D8 Venture Photon в режиме φ и ω -сканирования в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН при температуре 150 К ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, микрофокусный источник рентгеновского излучения Incoates I μ S 3.0). Первичное индентирование, уточнение параметров элементарной ячейки и интегрирование отражений произведен с использованием пакета программ Bruker APEX3 [38]. Поправка на поглощение интенсивности отражений произведена по программе SADABS [38]. Структура расшифрована прямыми методами и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов, кроме сильно разупорядоченной части молекулы соединения II, атомы углерода которой уточнены в изотропном приближении. Для создания адекватной модели разупорядоченности в уточнении структуры II применены инструкции EADP, FLAT, SADI. Атомы водорода помещены в рассчитанные положения и уточнены в модели “наездника” с $U_{\text{изо}}(H) = 1.5U_{\text{экр}}(C)$ для атомов водорода метильных групп и $1.2U_{\text{экр}}(C)$ для остальных атомов водорода. Расчеты выполнены с помощью программного пакета SHELXTL [37] в среде визуализации и обработки структурных данных OLEX2 [39].

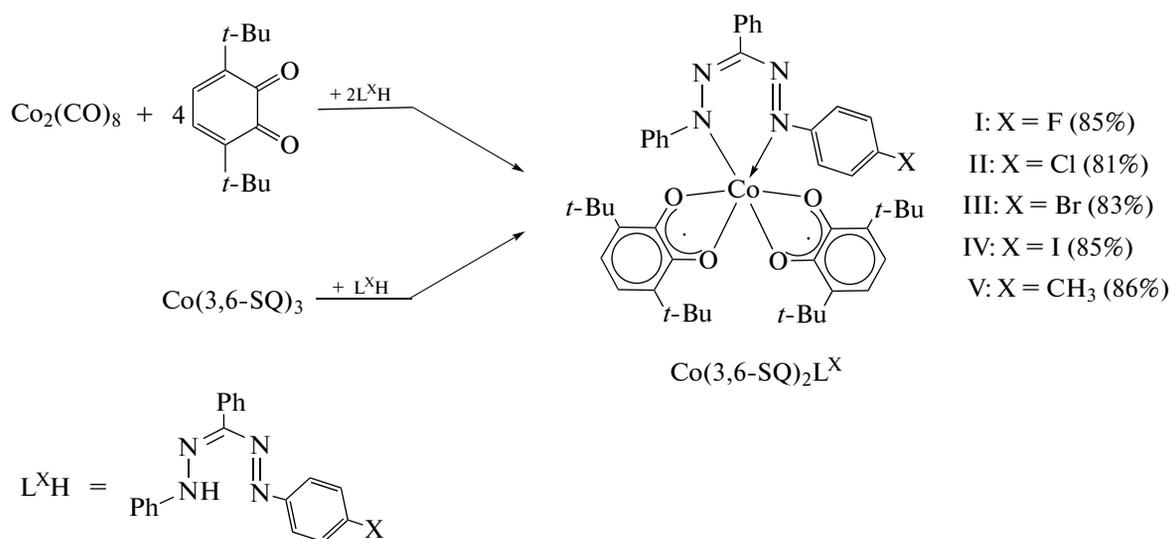
Кристаллографические данные и параметры уточнения структур I, II и IV приведены в табл. 1, значения избранных длин связей – в табл. 2. Структурные данные депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC № 2060727 (I), 2052592 (II), и 2060728 (IV); <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По реакциям, представленным на схеме 1, синтезирована серия гетеролигандных шестикоординационных бис-*о*-семихинон-формазанатных комплексов кобальта(III). Полученные комплексы I–V в кристаллическом виде устойчивы к действию кислорода и влаги воздуха, легко растворимы в большинстве органических растворителей.

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

Комплекс	I	II	IV
<i>T</i> , К	100(2)	150(2)	100(2)
Кристаллическая система	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	11.40191(19)	11.2996(10)	11.49220(10)
<i>b</i> , Å	12.3023(2)	14.3044(13)	12.31140(10)
<i>c</i> , Å	16.3713(3)	14.7495(13)	17.3415(2)
α , град	80.5542(15)	80.230(4)	107.5340(10)
β , град	79.0584(14)	76.916(3)	103.2140(10)
γ , град	72.9732(16)	71.776(3)	97.4910(10)
<i>V</i> , Å ³	2141.38(7)	2193.0(3)	2224.54(4)
<i>Z</i>	2	2	2
ρ (выч.), мг/м ³	1.267	1.262	1.386
μ , мм ⁻¹	0.452	0.499	1.126
θ , град	2.938–28.000	2.083–27.157	2.968–27.999
Число наблюдаемых отражений	39595	22028	40151
Число независимых отражений	10326	9623	10706
R_{int}	0.0435	0.0452	0.0395
$S(F^2)$	1.026	1.040	1.044
$R_1, wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0403, 0.0930	0.0589, 0.1122	0.0339, 0.0851
R_1, wR_2 (по всем параметрам)	0.0579, 0.0994	0.0924, 0.1239	0.0454, 0.0897
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}, e \text{ \AA}^{-3}$	0.354/–0.391	0.469/–0.504	1.128/–0.566


Схема 1.

Состав и строение соединений I–V установлены по данным ИК-спектроскопии и элементного анализа. ИК-спектры полученных соединений характеризуются набором полос, характерных для лигандов, входящих в состав комплексов. Так, в ИК-спектре комплексов I–V, помимо ин-

тенсивных полос, обусловленных валентными колебаниями связей С–О *o*-семихиноновых лигандов (1350–1450 см⁻¹), в области 1610–1540 см⁻¹ наблюдаются полосы, соответствующие валентным колебаниям связей С=N и N=N координированных формазановых лигандов.

Таблица 2. Избранные длины связей (Å) и углы (град) в комплексах I, II и IV

Связь	I	II	IV
Co(1)–O(1)	1.8923(11)	1.8738(19)	1.8804(14)
Co(1)–O(2)	1.9066(12)	1.909(2)	1.9015(15)
Co(1)–O(3)	1.9198(12)	1.9039(19)	1.9024(15)
Co(1)–O(4)	1.9024(11)	1.8981(19)	1.9143(14)
Co(1)–N(1)	1.9021(14)	1.898(2)	1.9145(17)
Co(1)–N(4)	1.9084(14)	1.911(2)	1.8969(18)
O(1)–C(1)	1.3058(19)	1.302(3)	1.323(3)
O(2)–C(2)	1.2958(19)	1.292(3)	1.293(3)
O(3)–C(15)	1.2909(19)	1.293(3)	1.297(3)
O(4)–C(16)	1.302(2)	1.298(3)	1.313(3)
N(1)–N(2)	1.2924(19)	1.292(3)	1.296(2)
N(2)–C(35)	1.344(2)	1.346(3)	1.345(3)
N(3)–C(35)	1.345(2)	1.347(3)	1.352(3)
N(3)–N(4)	1.2895(19)	1.282(3)	1.282(2)
F(1)–C(32)	1.333(3)		
Cl(1)–C(32)		1.733(3)	
I(1)–C(32)			2.103(2)
Угол	I	II	IV
O(1)Co(1)O(2)	85.33(5)	85.48(8)	85.80(6)
O(3)Co(1)O(4)	84.52(5)	84.73(8)	84.88(6)
N(1)Co(1)N(4)	85.69(6)	85.24(10)	85.26(8)
N(1)Co(1)O(3)	177.48(6)	177.52(9)	175.11(7)
O(1)Co(1)O(4)	171.95(5)	171.02(9)	169.73(7)
O(2)Co(1)N(4)	175.15(5)	173.09(9)	175.37(7)

Молекулярное строение комплексов I, II и IV в кристаллическом состоянии установлено с помощью метода РСА. Как показано на рис. 1, молекулярное строение всех трех соединений схоже, окружение центрального атома кобальта – слабо искаженный октаэдр. Геометрические характеристики O, O'-хелатирующих диоксоленовых лигандов типичны для анион-радикальной *o*-бензо-семихиноновой формы: длины связей C–O лежат в интервале 1.291(2)–1.323(3) Å (табл. 2), для связей C–C фенильного кольца наблюдается хиноидный тип искажения [40, 41]. Значения длин связей Co–O в комплексах I, II и IV лежат в интервале 1.8738(19)–1.9198(12) Å, что хорошо соотносится с аналогичными значениями для известных шестикоординационных *o*-семихиноновых комплексов низкоспинового кобальта(III) (1.8–1.9 Å, [33, 42]) и на ~0.1–0.2 Å короче, чем аналогичные связи в *o*-семихиноновых комплексах высокоспинового кобальта(II) (2.0–2.1 Å) [42–44].

Двугранный угол между плоскостями *o*-семихиноновых лигандов уменьшается в ряду соединений I, II и IV и составляет 80.47°, 77.91° и 74.24°

соответственно. При этом величина аналогичного угла в *bis-o*-семихиноновом комплексе с незамещенным формазаном составляет 77.90°.

Связи N–N и N–C внутри хелатного цикла формазаганатного лиганда делокализованы, что свидетельствует об анионной форме лиганда [29, 45–47]. Значения длин связи N–N лежат в интервале 1.282(3)–1.296(2) Å, а связи N–C – 1.344(2)–1.352(3) Å (табл. 2). Сам хелатный цикл N(1)N(2)C(35)N(3)N(4)Co(1) не плоский и изогнут по линии N(1)...N(4) так же, как и в *bis-o*-семихиноновом комплексе кобальта с незамещенным 1,3,5-трифенилформазаганом [29]. Отметим, что вследствие взаимного отталкивания заместителей угол изгиба металлоцикла в комплексах I, II и IV с 1-(*n*-X-фенил)-3,5-дифенилформазагановыми лигандами на несколько градусов больше, чем в аналогичном комплексе с незамещенным формазаганом, и составляет 37.73° для I, 39.88° для II и 39.89° для IV соответственно. Фенильные заместители при атомах N(1) и N(5) формазаганового лиганда в I и II повернуты относительно плоскости азогидразонной цепи на угол ~45°. Для соеди-

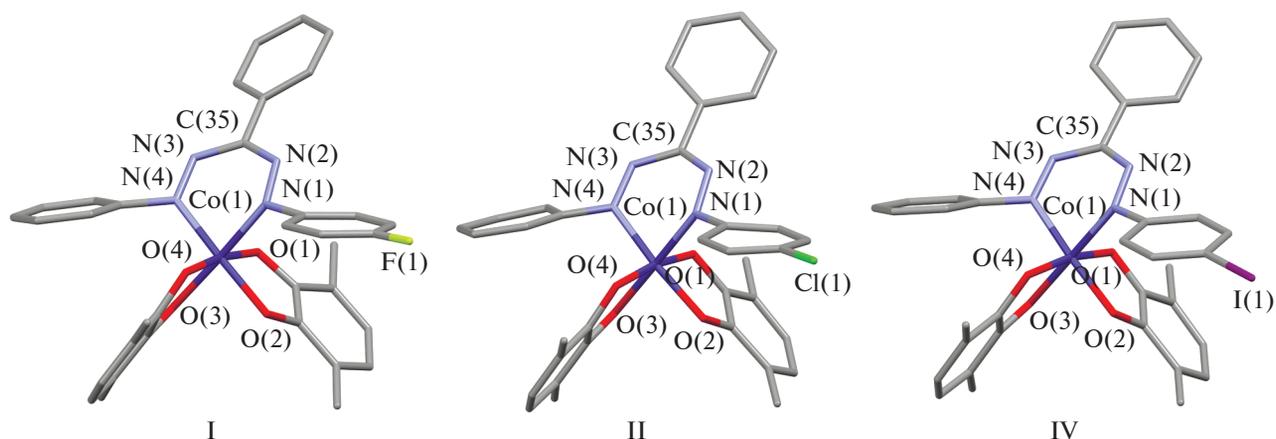


Рис. 1. Молекулярное строение комплексов I, II и IV по данным РСА. Метилы *трет*-бутильных групп и атомы водорода не показаны.

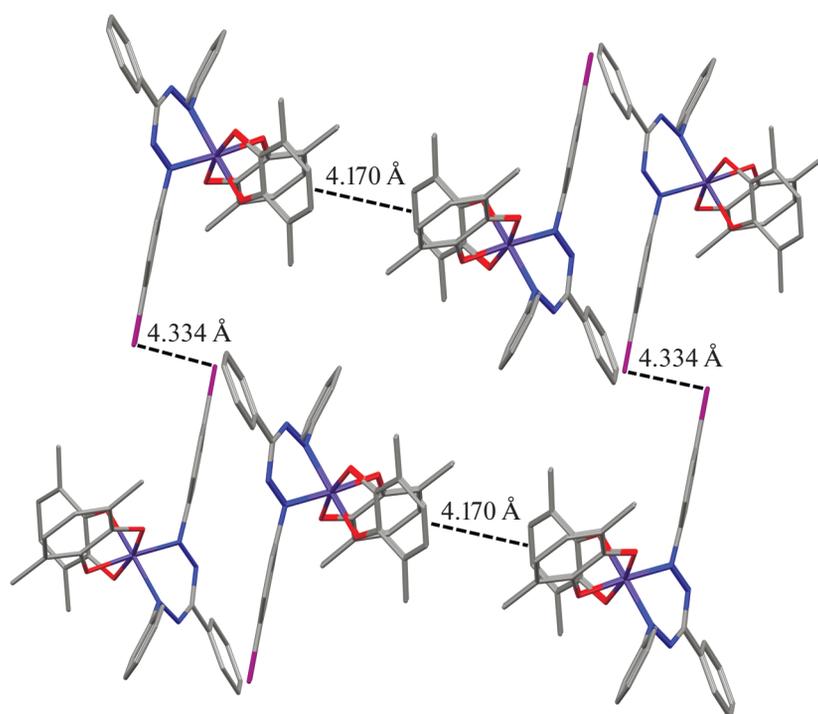


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса IV. Метилы *трет*-бутильных групп и атомы водорода не показаны.

нения IV наблюдается асимметрия в расположении указанных заместителей: так, незамещенное фенильное кольцо при атоме N(4) располагается под углом 46.64° к плоскости формазанатного остова, тогда как фенильное кольцо при атоме N(1) с иодным заместителем в *пара*-положении повернуто на 33.01° , что может быть связано с упаковкой молекул в кристалле и наличием межмолекулярных взаимодействий между атомами иода соседних молекул комплекса. Соответствующее расстояние I—I составляет 4.334 \AA (рис. 2),

что лишь незначительно превышает сумму ван-дер-ваальсовых радиусов двух атомов иода (4.2 \AA [48]).

Таким образом, введение атома галогена в *пара*-положение фенильного заместителя при атоме N(1) формазанатного лиганда незначительно влияет на молекулярное строение и геометрию образующихся смешанолигандных комплексов.

Были исследованы магнитные свойства комплексов I–V в интервале температур 2–300 К. Тем-

пературные зависимости эффективного магнитного момента для данных комплексов представлены на рис. 3. Высокотемпературное значение $\mu_{\text{эфф}}$ для комплекса I составляет $2.68 \mu_B$ (300 К), что незначительно выше чисто спинового значения $2.45 \mu_B$, рассчитанного для системы из двух радикальных центров с $S = 1/2$ для каждого центра. Такое состояние системы возможно в случае комплекса Co(III), связанного с двумя анион-радикальными *o*-семихиноновыми лигандами и одним формаза-нат-анионом. С понижением температуры значение магнитного момента сначала плавно убывает в интервале 300–100 К и затем более резко снижается до $0.66 \mu_B$ при 2 К, что указывает на антиферромагнитный характер обмена между радикальными центрами. Аналогичное поведение наблюдается и для *bis*-*o*-семихинонового комплекса кобальта(III) с незамещенным 1,3,5-трифенилформаза-натом [29].

Высокотемпературное значение эффективно-го магнитного момента (300 К) для комплексов II–V также близко к таковому для спиновой системы из двух радикальных центров с $S = 1/2$. С понижением температуры значение $\mu_{\text{эфф}}$ для данных комплексов плавно убывает в интервале 300–50 К. Такое поведение характерно для бирадикальных систем с антиферромагнитным типом внутримолекулярных обменных взаимодействий. При дальнейшем понижении температуры, в отличие от комплекса I, наблюдается некоторое увеличение $\mu_{\text{эфф}}$. Так для комплексов II и III небольшой рост эффективного магнитного момента отмечается только при температурах ниже 25 К, а для соединений IV и V рост начинается уже после 50 К. При этом нужно отметить, что максимальный скачок значения $\mu_{\text{эфф}}$ наблюдается для комплекса IV (рис. 3, кривая \blacktriangledown). Для него $\mu_{\text{эфф}}$ плавно уменьшается с понижением температуры с $2.37 \mu_B$ при 300 К до $1.31 \mu_B$ при 50 К, затем его значение увеличивается до $1.9 \mu_B$ при 25 К, а при дальнейшем охлаждении резко уменьшается до $0.48 \mu_B$ при 2 К. Такое поведение комплексов при низких температурах, вероятно, может быть связано с ферромагнитным упорядочением спинов радикальных *o*-семихиноновых лигандов соседних молекул в кристаллической упаковке комплекса. Анализ имеющихся на данный момент структурных данных показывает, что в кристаллах молекулы этих комплексов упакованы в скошенные стопки, при этом парамагнитные *o*-семихиноновые лиганды из соседних стопок обращены друг к другу и располагаются параллельно (рис. 2). Для комплекса IV с наибольшим скачком магнитного момента наименьшее расстояние между *o*-семихиноновыми лигандами соседних молекул самое короткое и составляет 4.170 \AA , а для комплекса I, где такого скачка вообще не наблюдается, – самое большое 4.661 \AA . В комплексе II, где наблюдается незначительный рост магнитного момента

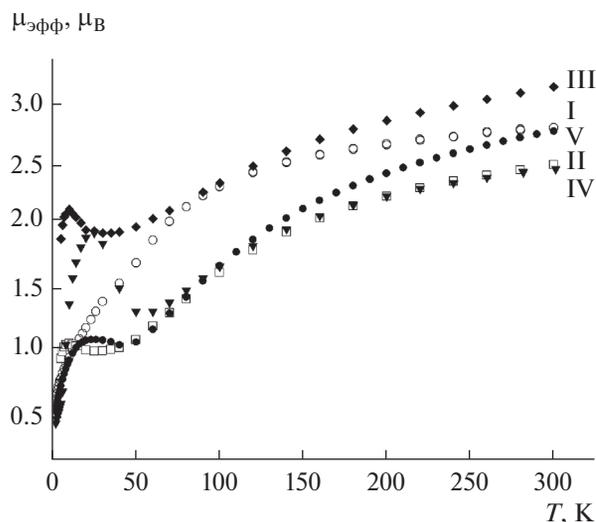


Рис. 3. Температурные зависимости эффективных магнитных моментов комплексов I (○), II (□), III (◆), IV (▼), V (●).

при низких температурах, эта величина составляет 4.299 \AA , а в ранее опубликованном комплексе с незамещенным 1,3,5-трифенилформаза-натом [29], где ферромагнитного упорядочения не наблюдается, данное расстояние составляет 4.556 \AA .

Таким образом, проведенное исследование показало, что введение заместителя в *para*-положение фенильного кольца при атоме N(1) формаза-натного лиганда в *bis*-*o*-семихинон-формаза-натных комплексах кобальта(III) оказывает влияние на кристаллическую упаковку молекул комплекса, что, в свою очередь, сказывается на характере межмолекулярных обменных взаимодействий и магнитном поведении данных комплексов при низких температурах. Более детальное изучение магнитных свойств такого рода комплексов станет предметом дальнейшего исследования.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность А.С. Богомякову (Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск) за выполнение магнетохимических измерений. Элементный анализ и ИК-спектроскопия соединений I–V, а также рентгеноструктурные исследования комплексов I, IV выполнены с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН.

Исследование структуры комплекса II проводилось при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-73-00157).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pierpont C.G.* // *Coord. Chem. Rev.* 2001. V. 219–221. P. 415.
2. *Khusniyarov M.M., Harms K., Burghaus O. et al.* // *Dalton Trans.* 2008. P. 1355.
3. *Poddel'sky A.I., Cherkasov V.K., Abakumov G.A.* // *Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. P. 291.
4. *Shultz D.A.* // *Comments Inorg. Chem.* 2010. V. 23. № 1. P. 1.
5. *Kaim W., Beyer K., Filippou V. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2018. V. 355. P. 173.
6. *Старикова А.А., Минкин В.И.* // *Успехи химии.* 2018. Т. 87. № 11. С. 1049 (*Starikova A.A., Minkin V.I.* // *Russ. Chem. Rev.* 2018. V. 87. № 11. P. 1049).
7. *Ершова И.В., Пискунов А.В., Черкасов В.К.* // *Успехи химии.* 2020. Т. 89. № 11. С. 1157 (*Ershova I.V., Piskunov A.V., Cherkasov V.K.* // *Russ. Chem. Rev.* 2020. V. 89. № 11. P. 1157).
8. *Protasenko N.A., Poddel'sky A.I.* // *Theor. Exp. Chem.* 2020. V. 56. № 5. P. 338.
9. *Perfetti M., Caneschi A., Sukhikh T.S. et al.* // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. № 22. P. 16591.
10. *Starikova A.A., Chegerev M.G., Starikov A.G.* // *Chem. Phys. Lett.* 2021. V. 762. P. 138128.
11. *Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Бубнов М.П. и др.* // *Докл. РАН.* 1993. Т. 328. С. 332.
12. *Sato O., Tao J., Zhang Yu.-Z.H.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 2152.
13. *Pierpont C.G.* // *Coord. Chem. Rev.* 2001. V. 216–217. P. 99.
14. *Jung O.-S., Jo D.H., Lee Y.-A. et al.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 1996. V. 35. P. 1694.
15. *Jung O.-S., Lee Y.-A., Park S. H. et al.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2001. V. 74. P. 305.
16. *Attia A.S., Bhattacharya S., Pierpont C.G.* // *Inorg. Chem.* 1995. V. 34. P. 4427.
17. *Imaz I., Maspoch D., Rodriguez-Blanco C. et al.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 1857.
18. *Hui L., Young Mee N., In Sung C. et al.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2007. V. 80. P. 916.
19. *Bin-Salomon S., Brewer S.H., Depperman E.C. et al.* // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. P. 4461.
20. *Adams D.M., Dei A., Rheingold A.L. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 8221.
21. *Бубнов М.П., Скородумова Н.А., Богомяков А.С. и др.* // *Изв. АН Сер. хим.* 2011. № 3. С. 440 (*Bubnov M.P., Skorodumova N.A., Bogomyakov A.S. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* V. 60. P. 449).
22. *Jung O.-S., Jo D.H., Lee Y.-A. et al.* // *Inorg. Chem.* 1998. V. 37. P. 5875.
23. *Kiriya D., Chang H.-C., Nakamura K. et al.* // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. P. 1980.
24. *Schmidt R.D., Shultz D.A., Martin J.D. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. P. 6261.
25. *Witt A., Heinemann F.W., Sproules S. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2014. V. 20. P. 11149.
26. *Chang M.-C., Dann T., Day D.P. et al.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2014. V. 53. P. 4118.
27. *Maar R.R., Barbon S.M., Sharma N. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2015. V. 21. P. 15589.
28. *Gilroy J.B., Otten E.* // *Chem. Soc. Rev.* 2020. V. 49. P. 85.
29. *Protasenko N.A., Poddel'sky A.I., Bogomyakov A.S. et al.* // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 6078.
30. *Protasenko N.A., Poddel'sky A.I., Bogomyakov A.S. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2019. V. 489. P. 1.
31. *Белостоцкая И.С., Комиссарова Н.Л., Джуарян З.В. и др.* // *Изв. АН СССР Сер. хим.* 1972. № 7. С. 1594.
32. *Ashley J.N., Davis B.M., Nineham A.W. et al.* // *J. Chem. Soc.* 1953. P. 3881.
33. *Lange C.W., Couklin B.J., Pierpont C.G.* // *Inorg. Chem.* 1994. V. 33. P. 1276.
34. *Гордон А., Форд Р.* *Спутник химика.* М.: Мир, 1976. 543 с. (*Gordon A.J., Ford R.A.* *The Chemist's Companion.* N.Y.: Wiley Intersci. Publ., 1972. 537 p.).
35. *Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlis Pro software system. Version 1.171.37.35.* Wroclaw (Poland): Rigaku Corporation, 2014.
36. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3.
37. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
38. *APEX3. SAINT and SADABS.* Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2016.
39. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339.
40. *Brown S.N.* // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. № 3. P. 1251.
41. *Pavlova N.A., Poddel'sky A.I., Bogomyakov A.S. et al.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2011. V. 14. № 10. P. 1661.
42. *Dai J., Kanegawa S., Li Z., Kang S., Sato O.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013. P. 4150.
43. *Protasenko N.A., Poddel'sky A.I., Bogomyakov A.S. et al.* // *Polyhedron.* 2013. V. 49. P. 239.
44. *Zolotukhin A.A., Bubnov M.P., Arapova A.V. et al.* // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. P. 14751.
45. *Dale D.* // *J. Chem. Soc. A.* 1967. P. 278.
46. *Siedle A.R., Pignolet L.H.* // *Inorg. Chem.* 1980. V. 19. P. 2052.
47. *Gilroy J.B., Patrick B.O., McDonald R. et al.* // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. P. 1287.
48. *Бацанов С.С.* // *Неорган. материалы.* 2001. Т. 37. № 9. С. 1031 (*Batsanov S.S.* // *Inorg. Mater.* 2001. V. 37. № 9. P. 871).

Памяти выдающегося ученого Ильи Иосифовича Моисеева посвящается

ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ НОРБОРНАДИЕНА

© 2021 г. В. В. Замалютин¹, *, Е. А. Кацман¹, В. Я. Даниюшевский¹, В. Р. Флид¹, **,
В. В. Подольский¹, А. В. Рябов¹

¹МИРЭА – Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*e-mail: zamalyutin@mail.ru

** e-mail: vitaly-flid@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.03.2021 г.

После доработки 12.05.2021 г.

Принята к публикации 13.05.2021 г.

Исследовано газо- и жидкофазное гидрирование бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диена (норборнадиена) (НБД) в присутствии промышленного палладиевого катализатора Pd/ γ -Al₂O₃ (ПК-25) в среде *n*-гептана при 75–200°C. Идентифицированы продукты реакции, установлены основные маршруты ее протекания, изучен материальный баланс. Подтвержден эффект предпочтительной адсорбции НБД по сравнению с остальными компонентами системы на активном палладиевом центре. Рассмотрена связь между возможными способами координации НБД и строением продуктов. На основании совокупности экспериментальных и теоретических данных предложена параллельно-последовательная схема механизма процесса.

Ключевые слова: НБД и продукты его гетерогенного гидрирования, параллельно-последовательный механизм, палладиевый катализатор, активный центр, теории гетерогенного катализа

DOI: 10.31857/S0132344X21100091

Теория адсорбции И. Ленгмюра [1, 2] создала условия для качественного понимания и количественного описания кинетики гетерогенно-каталитических химических реакций (ГКХР), а также многих ее закономерностей, включая конкурентное торможение субстратами или продуктами [3–6]. Необходимость адекватной количественной интерпретации кинетических результатов для некоторых сложных ГКХР привела к допущению о множественной адсорбции молекул реагентов на одном активном центре (АЦ) [7]. Такое предположение способно придать кинетическим моделям большую степень гибкости, чем они имели до этого на основе классических положений о механизмах ГКХР.

Одной из общеизвестных систем взглядов на механизмы ГКХР является рассмотрение их особенностей, основанных на аналогиях с гомогенным катализом. Они включают сходные черты по промежуточным продуктам реакции, по характеру связывания реагентов активным центром (например, координация–адсорбция), по роли среды (например, растворитель или поверхность) и т.п. Большой вклад в развитие таких представлений

внесли классические работы И.И. Моисеева с сотрудниками по гомогенному катализу на гигантских кластерах металлов, близких по размеру и каталитическим свойствам к частицам металла на поверхности носителя [4, 8–10].

С другой стороны, адекватными примерами реализации множественной адсорбции являются работы по квантово-химическому моделированию взаимодействия фенилацетилена с Pd-поверхностью (111) [11, 12], а также экспериментальные исследования кинетики и особенностей механизма селективного гидрирования фенилацетилена в присутствии Pd/C [13]. Это явление наблюдается при деоксигенации жирных кислот в жидкой фазе на нанесенных палладиевых и никелевых катализаторах [14–16].

Реакции селективного гидрирования широко применяются в нефтехимической промышленности для очистки этилена и стирола от примесей ацетилена и фенилацетилена в газовой и жидкой фазах соответственно [17–19].

Несмотря на наличие значительного количества публикаций по ГКХР, имеющих данные

далеко не всегда достаточно для глубокого понимания строения и функционирования АЦ гетерогенного катализатора (ГК) и направленного подбора условий гидрирования, что необходимо при построении адекватных кинетических моделей.

Понимание закономерностей гетерогенного гидрирования бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диена (норборнадиена) (НБД) может стимулировать не только развитие представлений о множественной адсорбции субстратов на одном АЦ ГК, но и создать предпосылки для селективного получения напряженных насыщенных карбоциклических структур с сохранением углеродного каркаса.

Двойные связи в НБД обладают повышенной реакционной способностью из-за особенностей пространственного строения и наличия гомосопряжения. Соединения, получаемые на основе НБД, в том числе продукты гидрирования, — перспективные полупродукты в органическом синтезе, в частности компоненты новых перспективных полимерных материалов или топлив с высокими удельными энергетическими показателями [20].

Практическая целесообразность разработки катализаторов и условий проведения реакций жидкофазного гидрирования напряженных полициклических соединений определяется необходимостью сохранения структуры углеродного каркаса, что актуально для НБД и его производных. Поэтому действие катализатора и условия гидрирования должны быть достаточно мягкими. Разработка таких катализаторов и изучение механизма их действия осуществляется на основе систематических структурных и кинетических исследований. Результаты предварительных экспериментов по газофазному гидрированию НБД при 100–200°C позволяют высказать качественные аналогии, наблюдаемые для некоторых реакций с участием ацетиленов и диенов на нанесенных палладиевых ГК. Несмотря на сравнительно большую технологичность гидрирования в газовой фазе, эти процессы приемлемы только для первых представителей рядов — НБД и бицикло[2.2.1]гепт-2-ен (норборнен, НБЕН). Более тяжелые норборненовые производные, такие как дициклопентадиен, 5-винилнорборнен, пента- и гексациклические димеры НБД и многие другие, могут участвовать только в жидкофазных процессах [21].

Цель настоящего исследования — изучение особенностей жидкофазного гидрирования НБД в реакторах периодического и проточного типов, а также создание предпосылок для разработки кинетической модели, адекватно описывающей превращение НБД в бицикло[2.2.1]гептан (норборнан, НБАН) в присутствии палладиевого катализатора корочкового типа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали НБД, который перед опытами сушили над натриевой проволокой и перегоняли, а также растворители *n*-гептан (эталонный, ХИММЕД) и *n*-нонан — внутренний стандарт (для хроматографии “х. ч.”, РЕАХИМ) — без дополнительной очистки. Газообразные водород марки А чистотой 99.99% ГОСТ 3022-80 и азот марки “ос. ч.” (1 сорт, чистотой 99.999%) применяли без дополнительной очистки.

В качестве ГК использовали промышленный катализатор ПК-25 (ТУ 38.102178-96) (ЗАО “Промкатализ”), применяющийся для селективного гидрирования (удаления) примесей ацетилена и диеновых углеводородов в жидких и газообразных продуктах пиролиза [22].

Методика восстановления катализатора ПК-25 в токе H_2 и анализ продуктов гидрирования НБД в проточном реакторе 1 и в реакторе периодического действия 2. Реакторы 1 (объем рабочей зоны 3 см³) или 2 (объем 100 см³) продували водородом (25°C, 20 мин). Навеску катализатора ПК-25 (0.50–1.50 г) восстанавливали в токе водорода (4 л/ч) в течение 180 мин при температурах опытов (100–200°C) в 1 или 75°C в 2. Визуально наблюдали почернение гранул катализатора.

Для идентификации всех компонентов смеси использовали хроматомасс-спектрометр Agilent 5973N с приставкой Agilent 6890 (тип ионизации — электронный удар, колонка Agilent 122-5536 DB-5ms).

Анализ реакционных проб проводили на хроматографе Кристалл 2000 (колонка VS-101 50 м × 0.2 мм, фаза 100%-ный диметилполисилоксан). Время анализа 27 мин; температура детектора и испарителя 180°C; начальная температура колонки 70°C; температурный режим колонки 70°C (10 мин) — 15°C (мин) — 250°C (3 мин); газ-носитель гелий; поток 0.8 мл/мин; деление потока 1 : 125. ГЖХ (газо-жидкостная хроматография)-анализ исходного НБД показал наличие в нем ~5% НБЕН. Эти данные учитывали при анализе проб, отобранных в ходе эксперимента. Обработку результатов анализа проводили с помощью программы Хроматэк-аналитик методом внутреннего стандарта по *n*-нонану.

Методика проведения кинетических экспериментов в реакторе 1. Проточный кварцевый реактор (реакционный объем 3 см³) состоит из нескольких частей. В верхнюю часть, снабженную электрообогревом, загружали катализатор. Вторая и третья части реактора представляют собой шариковый холодильник и холодильник-сепаратор. В нижней части находится колба-приемник, помещенная в ледяную баню.

В верхнюю часть реактора непрерывно подавали смесь водорода и жидких реагентов с помощью перистальтического насоса. В колбе-приемнике в те-

Таблица 1. Условия газофазного гидрирования НБД в проточном реакторе

Условия опыта	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Опыт 4	Опыт 5
Температура реактора, °С	200	155	100	125	100
Время опыта, мин	150	150	120	120	120
Расход по Н ₂ (25°С), л/ч	2.4	2.4	2.4	4.86	4.86
Расход по исходной смеси, мл/ч	9.52	9.52	9.52	17.6	24.1

чение опыта собирается жидкая фракция, содержащая продукты гидрирования. Собранный катализат в конце эксперимента анализировали методом ГЖХ.

Методика проведения кинетических экспериментов в реакторе 2. При изучении кинетики жидкофазного гидрирования НБД для обеспечения интенсивного перемешивания использовали вибростенд, на который устанавливался термостатируемый реактор периодического действия объемом 100 мл с обратным холодильником и пробоотборником в нижней части реактора. Реактор соединяли с газометром, наполненным водородом. Контроль за ходом экспериментов осуществляли методами ГЖХ-анализа реакционных проб и волюмометрически по поглощению водорода. По результатам анализа для каждого эксперимента рассчитывали полный материальный баланс. Отбор проб осуществляли без нарушения реакционного режима. Их количество определяли условиями статистической обработки результатов с целью получения адекватной информации. Конверсия реагентов в кинетических экспериментах достигала 100%.

Специальными опытами подобраны режимы перемешивания. При интенсивности встряхивания выше 380 мин⁻¹ обеспечивается протекание процесса без заметных диффузионных ограничений. С этой же целью оптимизировали форму и размеры гранул катализатора (0.1–0.2 мм).

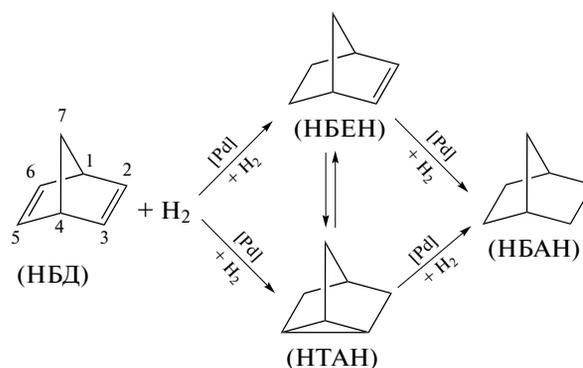
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для подбора условий полного гидрирования НБД в среде *n*-гептана в проточном реакторе и стабильности катализатора проведена серия опытов в токе водорода в интервале температур 100–200°С при варьировании расхода водорода и реагентов (табл. 1). Время контакта реакционной смеси составляло 0.1–0.3 ч. Результаты ГЖХ-анализа на выходе из реактора приведены в табл. 2. Основными продуктами являются НБАН (84–92%) и трицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептан (нортрициклан, НТАН) (8–10%), а также некоторое количество НБЕН (1.5–5%) или его полное отсутствие. Другие соединения не обнаружены. Катализатор после 20-кратного использования не теряет своей активности. Таким образом, подобранные условия и режимы гидрирования позволяют полностью избежать деструкции углеродного каркаса в норборнанных структурах и сохранять актив-

ность катализатора на протяжении длительного времени.

Из результатов газофазного гидрирования НБД в проточном реакторе следует, что при полной конверсии НБД наблюдается высокая селективность по НБАН, которая возрастает с уменьшением температуры (табл. 2, опыты 1–3). При увеличении расхода по сырью (табл. 2, опыт 5) выход НБЕН как промежуточного продукта гидрирования НБД в конечной смеси повышается и достигает 5%. Во всех опытах наблюдается образование НТАН (до 10%), выход которого повышается с ростом температуры и не зависит от скорости подачи сырья (табл. 1, 2).

Несмотря на то что НТАН является минорным продуктом, механизм его образования представляет интерес с точки зрения вариативности способов координации НБД на активном центре катализатора. Теоретически можно допустить, что НТАН образуется при присоединении атомов водорода в положения 2 и 6 молекулы НБД, а также при изомеризации НБЕН. Возможные превращения НБД в ходе газофазного гидрирования представлены на схеме 1.

**Схема 1.**

Для проверки этих гипотез проведен квантово-химический анализ вероятных превращений НБД и продуктов его гидрирования. При оптимизации геометрии и расчета термодинамических характеристик всех компонентов реагирующей системы использовали пакет квантово-химических программ Gaussian 09W (метод MP2/6-311G(d,p)). Для всех реакций рассчитаны величины ΔG° в газовой фазе (табл. 3).

Таблица 2. Результаты газофазного гидрирования НБД в проточном реакторе

Состав исходной смеси, % (по данным ГЖХ-анализа)					
Компонент	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Опыт 4	Опыт 5
НБД	95.06	95.38	95.37	95.37	95.42
НБЕН	4.94	4.62	4.63	4.63	4.58
Состав конечной реакционной смеси, % (по данным ГЖХ-анализа)					
НБД	0.69	0	0	0	1.09
НБЕН	2.10	0	0	1.52	4.94
НТАН	8.80	10.14	7.68	8.90	9.63
НБАН	88.41	89.86	92.32	89.58	84.34
Количественные технологические показатели					
	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Опыт 4	Опыт 5
Температура реактора, °С	200	155	100	125	100
Степень превращения, %					
X _{НБД}	99.3	100	100	100	98.8
X _{НБЕН}	57.8	100	100	64.9	9.10
Селективность по НБД, %					
Ф _{НБАН}	88.3	89.7	92.2	90.8	85.0
Ф _{НБЕН}	9.44	0	0	0	9.92
Ф _{НТАН}	2.26	10.3	7.80	9.20	5.08

Результаты квантово-химических расчетов подтверждают, что изомеризация НБЕН в НТАН в исследуемых условиях термодинамически возможна, но маловероятна. Для проверки этой гипотезы были проведены модельные эксперименты. В проточный реактор при 200°C в токе азота и при отсутствии водорода подавали смесь, состоящую из 40% НБЕН и 60% *n*-гептана по массе. На выходе из реактора НТАН обнаружен не был. Таким образом, образование НТАН происходит только в результате одностадийного гидрирования НБД.

Таблица 3. Результаты расчета ΔG° в газовой фазе для превращений с участием НБД и продуктов его гидрирования

Реакция	ΔG° , кДж/моль
НБД + H ₂ → НБЕН	-123.57
НБЕН + H ₂ → НБАН	-101.44
НБД + H ₂ → НТАН	-138.35
НБЕН → НТАН	-14.78
НТАН → НБЕН	14.78
НТАН + H ₂ → НБАН	-86.67

Для изучения особенностей кинетики гидрирования НБД проведена серия из шести опытов в реакторе периодического действия при одинаковой температуре. С целью проверки адекватности получаемых кинетических данных, каждый эксперимент дублировался. Условия некоторых опытов и результаты жидкофазного гидрирования НБД представлены в табл. 4 и 5 соответственно.

На рис. 1–3 представлены характерные кинетические кривые, получаемые при жидкофазном гидрировании НБД (76°C, растворитель *n*-гептан). Для каждой реакционной пробы методом внутреннего стандарта сводили материальный баланс (суммарная погрешность не более 5%). Во всех опытах в ходе гидрирования НБД наблюдали значительные количества промежуточного продукта – НБЕН. Время достижения максимальной концентрации НБЕН зависит от начальной концентрации НБД (рис. 2, 3) и практически совпадает с временем его полного расходования. Очевидно, при наличии в системе НБД промежуточный продукт в малой степени вступает во вторую стадию с образованием НБАН. После исчерпания НБД скорость образования НБАН значительно увеличивается. Кинетический порядок по НБД и НБЕН близок нулю в широком временном интервале. Этот факт подтверждает, что подобно

Таблица 4. Условия некоторых опытов жидкофазного гидрирования НБД в реакторе периодического действия

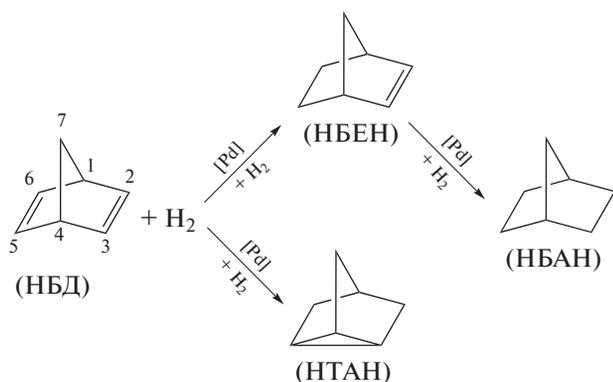
Условия опытов	Опыт 6	Опыт 7	Опыт 8	Опыт 9
Температура реактора, °С	76			
Масса катализатора ПК-25, г	1.4750	0.5050	0.5049	0.5070
Форма катализатора	Гранулы 0.1–0.2 мм			
Скорость встряхивания реактора, мин ⁻¹	380			

Таблица 5. Результаты жидкофазного гидрирования НБД в реакторе периодического действия

Состав исходной смеси, % (по данным ГЖХ-анализа)				
Компонент	Опыт 6	Опыт 7	Опыт 8	Опыт 9
НБД	95.49	95.63	48.06	95.92
НБЕН	4.51	4.37	51.94	4.08
Состав конечной реакционной смеси, % (по данным ГЖХ-анализа)				
НБД	0.00	0.00	0.00	0.00
НБЕН	0.00	0.00	0.00	0.00
НТАН	1.58	1.77	0.70	1.87
НБАН	98.42	98.23	99.30	98.13

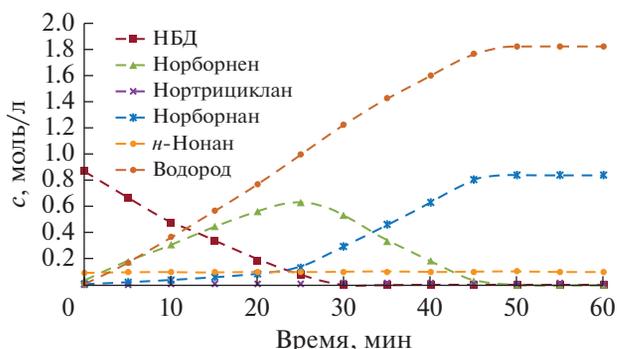
ацетиленовым соединениям НБД связан с активным палладиевым центром значительно прочнее, чем НБЕН и остальные компоненты реакции.

Анализ полученных кинетических кривых позволяет конкретизировать механизм этого процесса. Механизм гидрирования НБД (катализатор ПК-25) на основании экспериментальных и теоретических данных представлен на схеме 2. Реакция имеет выраженный трехстадийный параллельно-последовательный характер.

**Схема 2.**

Как в статической, так и в проточной системах реакция протекает с высокими показателями конверсии НБД и селективности по НБАН. Характерной особенностью процесса является наличие минорного продукта – НТАН (до 2%), образующегося непосредственно из НБД и не расходующегося на последующих этапах (рис. 4). На выход НТАН, очевидно, влияет только температура.

Характер кинетических кривых указывает на существенное торможение стадии гидрирования НБЕН в присутствии НБД. Это явление, вероятно, носит термодинамический характер из-за сильного связывания активного центра катализатора молекулой НБД. Аналогичный эффект наблюдается при гидрировании ацетиленов и диенов [4] и подтверждается сравнительными данными по энергиям адсорбции для фенилацетилена и стирола на Pd/C. Разница в значениях ΔG° адсорбции, полученных квантово-химическими методами для различных поверхностей палладия, составляет от 21 до 42 кДж/моль в пользу фенилацетилена [11, 12].

**Рис. 1.** Характерные кинетические кривые поглощенного водорода, НБД и продуктов его гидрирования (здесь и на рис. 2–4 76°С, *n*-гептан) (табл. 5).

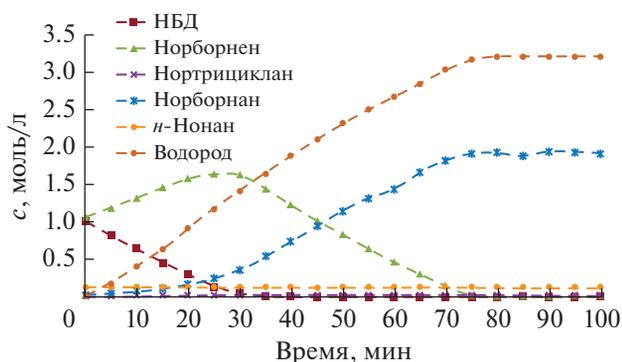


Рис. 2. Кинетические кривые поглощенного водорода, НБД и продуктов его гидрирования при одинаковой начальной концентрации НБД и НБЕН в опыте 8 (табл. 5).

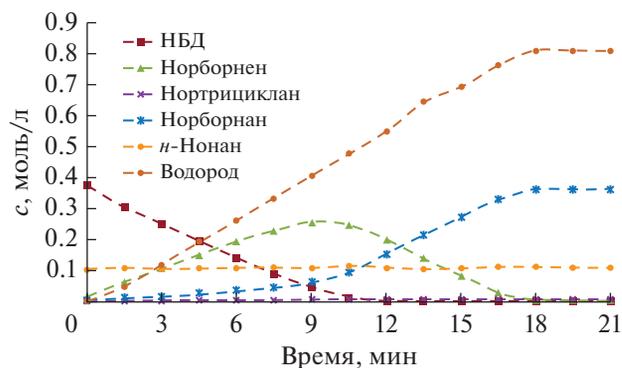


Рис. 3. Кинетические кривые поглощенного водорода, НБД и продуктов его гидрирования при уменьшенной в два раза концентрации НБД относительно опытов 6 и 7 (табл. 5, опыт 9).

Вариативность форм координации (адсорбции) НБД (моно-/бидентатной, экзо/эндо) приводит к образованию различных продуктов, в частности хелатный характер его координации

подтверждается образованием незначительных количеств НТАН. Возможные способы координации НБД на поверхности палладиевого катализатора представлены на схеме 3.

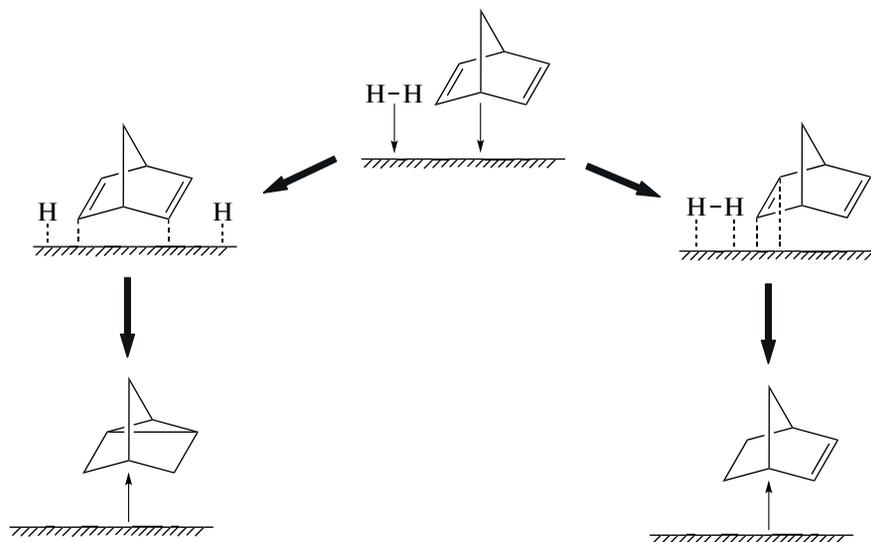


Схема 3.

Для более обоснованных выводов о характере координации НБД на активных палладиевых центрах и стерических особенностях процессов гидрирования норборненовых производных требуются дополнительные систематические исследования. Учитывая большой диапазон структурных особенностей соединений этого класса, в том числе связанных с пространственным экранированием двойных связей, для каждого объекта требуется специфический подход к разработке

структуры катализатора и условий проведения процесса.

Более подробные выводы о деталях механизма изучаемой реакции, в дальнейшем, предполагается сделать на основе структурной кинетической модели, построенной по данным специально спланированного эксперимента.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

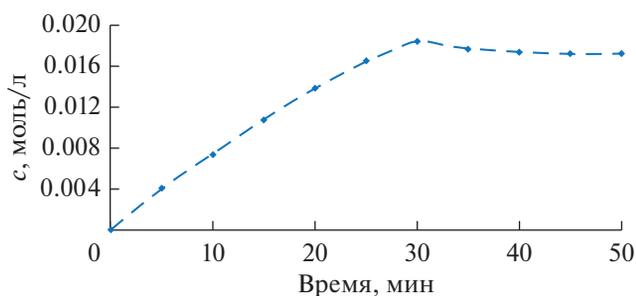


Рис. 4. Закономерности образования НТАН (табл. 5).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Langmuir I.* // J. Am. Chem. Soc. 1918. V. 40. P. 1361.
2. *Masel R.* Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces. N.Y.: John Wiley and Sons, Inc., 1996.
3. *Nishimura S.* Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis. N.Y.: John Wiley and Sons, Inc., 2001.
4. *Berenblyum A.S., Danyushevsky V.Ya., Katsman E.A.* // Kinetics and Catalysis. 2019. V. 60. № 4. P. 381.
5. *Berenblyum A.S., Al-Wadhaf H.A., Katsman E.A., Flid V. R.* // Kinetics and Catalysis. 2011. V. 52. № 2. P. 296.
6. *Tagandurdyeva N., Maltseva N.V., Vishnevskaya T.A. et al.* // Fine Chem. Technol. 2020. V. 15. P. 7.
7. *Кацман Е.А., Данюшевский В.Я., Шамсиев Р.С., Флид В.Р.* Теория и практика гетерогенных катализаторов и адсорбентов / Под ред. Койф-мана О.И. М.: URSS, 2020. С. 15.
8. *Moiseev I.I., Vargaftik M.N.* Catalysis with giant palladium clusters // Perspectives in Catalysis / Eds. Thomas J.M., Zamaraev K.I. Oxford: Blackwell. 1991. P. 91.
9. *Moiseev I.I., Vargaftik M.N.* // Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Complexes. N.Y.: Wiley-VCH, 1998. № 4. P. 395.
10. *Moiseev I.I., Gekhman A.E., Tsodikov M.V. et al.* // Multimetallic Catalyst in Organic Synthesis / Eds. Shibasaki M., Yamamoto Y. Weinheim: Wiley-VHS, 2004. P. 249.
11. *Shamsiev R.S., Danilov F.O., Morozova T.A.* // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 3. P. 401.
12. *Shamsiev R.S., Danilov F.O., Flid V.R., Shmidt E.Yu.* // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 12. P. 2234.
13. *Беренблум А.С., Аль-Вадхав Х.А., Кацман Е.А.* // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 2. С. 125.
14. *Berenblyum A.S., Podoplelova T.A., Katsman E.A. et al.* // Kinetics and Catalysis. 2012. V. 53. № 5. P. 595.
15. *Katsman E.A., Danyushevsky V.Ya., Kuznetsov P.S. et al.* // Kinetics and Catalysis. 2017. V. 58. № 2. P. 147.
16. *Katsman E.A., Danyushevsky V.Ya., Kuznetsov P.S.* // Petroleum Chemistry. 2017. V. 57. № 12. P. 1190.
17. *Басимова Р.А., Павлов М.Л., Мячин С.И.* // Нефтехимия. 2009. Т. 5. № 5. С. 360.
18. *Назаров М.В., Ласкин А.И., Ильясов И.Р. и др.* // Катализ в промышленности. 2013. № 2. С. 39.
19. *Стыценко В.Д., Мельников Д.П.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 5. С. 691.
20. *Flid V.R., Gringolts M.L., Shamsiev R.S., Finkelshstein E.Sh.* // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. P. 1169.
21. *Shorunov S.V., Zarezin D.P., Samoilov V.O. et al.* // Fuel. 2021. V. 283. P. 118935.
22. Каталог. Редкинский катализаторный завод. <http://www.recatalys.ru/katalog/>.

УДК 546.98:544.171.44

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ *o*-ФЕНИЛЕНДИИМИНАМИ

© 2021 г. Т. М. Иванова^{1, *}, М. А. Кискин^{1, **}, А. А. Сидоров¹,
К. И. Маслаков², С. В. Савилов^{1, 2}, И. Л. Еременко^{1, 3}

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

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

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

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

Поступила в редакцию 25.03.2021 г.

После доработки 02.04.2021 г.

Принята к публикации 05.04.2021 г.

Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проведено исследование электронной структуры и характера перераспределения электронной плотности в комплексах палладия с редокс-активными лигандами в окисленной и не окисленной формах. По данным РФЭС, в результате окислительно-восстановительного процесса, протекающего “по лиганду”, редокс-активные лиганды находятся в различных состояниях. Показано, что процесс перехода из нейтральной в окисленную семихинонную форму, от $[\text{Pd}(\text{L}_{\text{Me}})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ к $[\text{Pd}(\text{L}_{\text{Ph}}^{\text{ISQ}})_2]$, происходит в лиганде без участия ионов палладия, степень окисления которого остается неизменной – Pd(II). Значительное различие рентгеноэлектронных характеристик, полученных для окисленного *транс*-комплекса при 298 и 153 К, свидетельствует о специфичной электронной лабильности этого комплекса.

Ключевые слова: РФЭС, пивалатные комплексы, палладий(II), энергия связи, электронная плотность, атомная концентрация

DOI: 10.31857/S0132344X21100030

Комплексы металлов являются уникальными объектами, проявляющими функциональные полезные свойства, такие как оптические, электрохимические, магнитные, каталитические и др. Активные исследования в области координационных и металлургических соединений, содержащих в своем составе редокс-активные лиганды, обусловлены интересом исследователей к управлению химическими и магнитными свойствами, в которых наблюдается редокс-изомерия (внутримолекулярный перенос электрона) [1–3]. Это определяется тем, что орбитали переходных металлов и граничные орбитали лигандов близки по энергии. При этом происходит сильное смешивание этих орбиталей, и в некоторых случаях отнесение состояния окисления отдельных компонентов, металла и лиганда, затруднительно. Из числа органических лигандов, формирующих подобные металлоциклы с ионами переходных металлов, можно выделить *o*-бензохиноны, *o*-бензоиминохиноны и *o*-бензохинондиимины, электронные и геометрические свойства которых в процессе переноса электрона могут существенно изменяться. *o*-Бен-

зосемихинондииминовые системы, продукт одноэлектронного окисления *o*-фенилендиаминов, представлены в литературе ограниченным кругом работ, хотя интерес к таким комплексам довольно высок из-за перспективы их использования в электрокатализе, в качестве биоактивных добавок или элементов молекулярных электронных устройств за счет сравнительно легкого переноса электронов [4–6]. При синтезе комплексов переходных металлов с *o*-фенилендиамином и его производными могут образовываться комплексы с продуктами окисления соответствующих диаминов. Если при окислительно-восстановительных процессах, протекающих в комплексе, процессы восстановления (окисления) идут с участием “лигандов”, то рассматриваемые лиганды могут находиться в различных состояниях (редокс-активные лиганды), редокс-орбитали металла в этих процессах принимают слабое участие и состояние металла мало изменяется. Совокупность основных факторов, электронная форма лиганда, степень окисления металла определяют строение и физико-химические свойства комплекса [7].

Интерпретация электронного строения комплексов с фенилендиамином в не окисленной форме, образующихся на начальной стадии процесса, не вызывает особых сложностей. Последующий переход к семихинондииминовым производным может сопровождаться сложностью интерпретации данных физических методов, что наблюдалось на примере неверной интерпретации строения производных палладия(II) и платины(II), справедливо отмеченной в [8, 9]. Серьезным сдерживающим фактором развития этого направления являются проблемы понимания электронной структуры комплексов (или металлофрагментов), что требует дополнительных исследований. Одним из таких эффективных для данного случая методов является рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), определяющая прямую зависимость между энергией связи и эффективным зарядом атома, формирующая “карту” распределения электронной плотности в молекуле, электронов между орбитами и изменений числа некомпенсированных *d*-электронов.

Цель настоящей работы – исследование электронной структуры методом РФЭС комплексов палладия с редокс-активными лигандами в окисленной и не окисленной формах, т.е. формах с неоднозначной интерпретацией, и определение роли природы заместителя при иминном атоме азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

РФЭС-спектры получали на спектрометре AxisUltraDLD (Kratos Analytical, Великобритания). Образцы исследовали в виде тонкого слоя порошка, впрессованного в двухстороннюю адгезионную ленту. Спектры регистрировали при постоянной энергии пропускания анализатора, равной 160 эВ для обзорного спектра и 40 эВ для спектров высокого разрешения. Размер анализируемой области составлял $\sim 300 \times 700$ мкм². Проведенная предварительно калибровка шкалы энергии

спектрометра отвечала следующим значениям пиков стандартов (очищенных ионным распылением поверхностей металлов): Au $4f_{7/2}$ – 83.96 эВ, Cu $2p_{3/2}$ – 932.62 эВ, Ag $3d_{5/2}$ – 368.21 эВ. Для устранения эффекта зарядки образцов съемку спектров проводили с использованием нейтрализатора. Измерения проводили не менее двух раз при давлении $\sim 10^{-9}$ Торр. Точность определения энергий связи составляла 0.1 эВ. Спектры снимали при 298 и 153 К. Полученные спектры калибровали по энергии связи линии 1s электронов углерода, адсорбированного на поверхности образцов, которая отвечает связям C–C/C–H и принята равной 285.0 эВ. Разделение спектров на компоненты проводили по программе Casa XPS (версия 2.3.23, www.casaxps.com).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Впервые методом РФЭС проведено изучение: а) электронной структуры и характера перераспределения электронной плотности в комплексах палладия с редокс-активными лигандами, производными *o*-фенилендиамина; б) зависимости структуры спектров Pd3d от природы лиганда. В работе были исследованы следующие комплексы палладия(II): с координированными диаминами в составе бис-хелатного катионного комплекса с *N*-метил-*o*-фенилендиамином $[\text{Pd}(\text{L}_{\text{Me}})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) и с окисленной формой производного *o*-фенилендиамина, *N*-фенил-*o*-фенилендиамина, в составе комплекса с лигандом $\text{L}_{\text{Ph}} - [\text{Pd}(\text{L}_{\text{Ph}}^{\text{ISQ}})_2]$ (II) с двумя хелатно связанными анион-радикалами *N*-фенил-*o*-бензосемихинондиимина. Строение структур I и II представлено на схеме 1. В качестве репера использовали $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ (III) [10]. Данные элементного анализа комплексов I, II, в пределах чувствительности метода РФЭС, соответствуют их брутто-формуле.

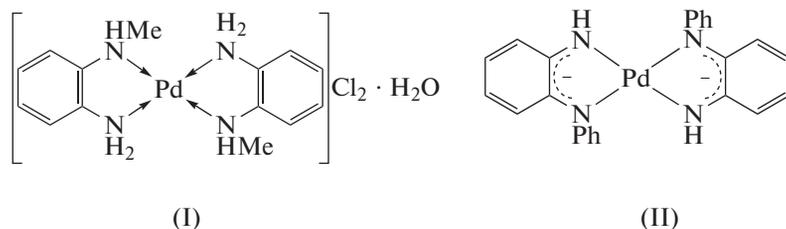


Схема 1.

Строение комплекса I было установлено ранее при комнатной температуре [11]. Соединение I является бис-хелатным дикатионным комплексом. Комплекс II – продукт окисления аналогичного I катионного комплекса, но содержащего *N*-фе-

нил-*o*-фенилендиаминовые лиганды, в результате которого координированный диамин переходит в семихинондииминовую форму. На примере окисленной формы $\text{L}_{\text{Ph}}^{\text{ISQ}}$ можно сравнить электронные структуры и характер перераспреде-

Таблица 1. РФЭ-характеристики комплексов палладия

Комплекс (T, K)	$E_{св}$, эВ	ПШПВ	$E_{св}$, эВ	
	Pd3d _{5/2} (AC%)*		N1s (AC%)	C1s (AC%)
I (153)	338.8(2.3)	1.16	400.5(16.0)	C–H 285.0 (37.9) C–N 285.9 (26.2) (C–C) [–] 284.4(1.5)
II (153)	338.6 (1.4)	0.72	399.9 (4.7) 398.7 (4.6)	C–H 285.0 (51.2) C–N 285.9 (19.1) (C–C) [–] 284.4 (9.5)** C–OH 286.9 (4.7)
I (298)	338.8 (1.0)	1.16	400.5 (15.0)	C–H 285.0 (39.4) C–N 286.0 (25.5)
II (298)	338.2 (1.6)	0.86	398.2 (5.0) 399.3 (1.3) 400.4 (1.5)	C–H 285.0 (52.4) C–N 286.3 (9.8) (C–C) [–] 284.2 (23.6)
III (298)	339.1		400.5	[Pd(NH ₃) ₄]Cl ₂ [10]

* Атомная концентрация.

** (C–C)[–] – “отрицательно заряженная” группа.

ния электронной плотности в комплексах Pd(II). Для II было зафиксировано два полиморфа II-A и II-B [12, 13]. В рамках эксперимента было установлено, что комплексы I, II устойчивы к рентгеновскому излучению в высоком вакууме. Баланс атомов в комплексах сохранился как при 298 К, так и при 153 К. Определены энергии связи ($E_{св}$) для линий C1s, Pd3d, N1s уровней и атомные концентрации (AC%). Изменение температуры съемки спектров от комнатной 298 до 153 К (при охлаждении жидким азотом) дало возможность исследовать влияние структурных преобразований комплекса на формирование фотоэлектронных спектров и в результате на свойства вновь синтезированных комплексов. Эти данные подразумевают определение взаимосвязи между свойствами донорно-акцепторных редокс-активных комплексов и характеристиками фотоэлектронных спектров. Все полученные результаты приведены в табл. 1. РФЭ-спектры комплексов I, II, зарегистрированные при двух температурах (298 и 153 К), приведены на рис. 1.

Линии палладия Pd3d в спектрах комплексов I, II представляют собой дублет (рис. 1а). Значения $E_{св}$ основной линии Pd3d_{5/2} для этих комплексов находится в диапазоне 338.2–339.2 эВ, а спин-орбитального расщепления (Δ) Pd3d_{5/2}–Pd3d_{3/2} составляют 5.18–5.22 эВ; ширина линии на полувысоте (ПШПВ) для линии Pd3d_{5/2} находится в диапазоне 0.72–1.16 (табл. 1). Дополнительные линии в спектрах Pd3d представляют собой сателлиты встряски основных линий. Из энергетических характеристик, полученных нами для спектров палладия Pd3d, следует, что в комплексах I, II ионы

палладия находятся в степени окисления Pd(II), что согласуется с данными для реперного образца III и с литературными данными [10, 14–16].

Для комплекса I при 298 и 153 К выявлена одна энергетически однородная симметричная линия палладия Pd(II) с $E_{св}$ = 338.8 эВ и со значением ПШПВ, равным 1.16, свидетельствующим об энергетической однородности атомов палладия в этом комплексе (рис. 1а). Отличительной особенностью этого комплекса при обеих температурах является наличие в спектре синглетной линии азота с $E_{св}$ = 400.5 эВ, относящейся как к (CH₃)NH-, так и к H₂N-группам (рис. 1в) [15]. В спектре углерода C1s имеется две линии, относящиеся к C–H- и C–N-группам (рис. 1б). Слабоинтенсивный широкий пик в спектрах C1s при энергии связи около 292 эВ обусловлен π – π^* -сателлитом линии sp^2 -гибридизованных атомов ароматического кольца.

В комплексе II внутримолекулярный перенос заряда обусловлен перегруппировкой π -сопряженной системы макроциклического кольца и образованием хиноидной структуры. При 298 К в спектре азота основная синглетная линия N1s (рис. 1в) соответствует $E_{св}$ 398.2 эВ и составляет 64% от общего содержания азота. Это может свидетельствовать о делокализации π -электронной плотности по органической молекуле и о вовлечении в процесс одноэлектронного окисления комплекса II атомов азота с двумя внутримолекулярными “антиферромагнитно-спаренными” иминосемихинонатыми лигандами [17, 18]. Существенное изменение состояния атомов азота (табл. 1) при окисле-

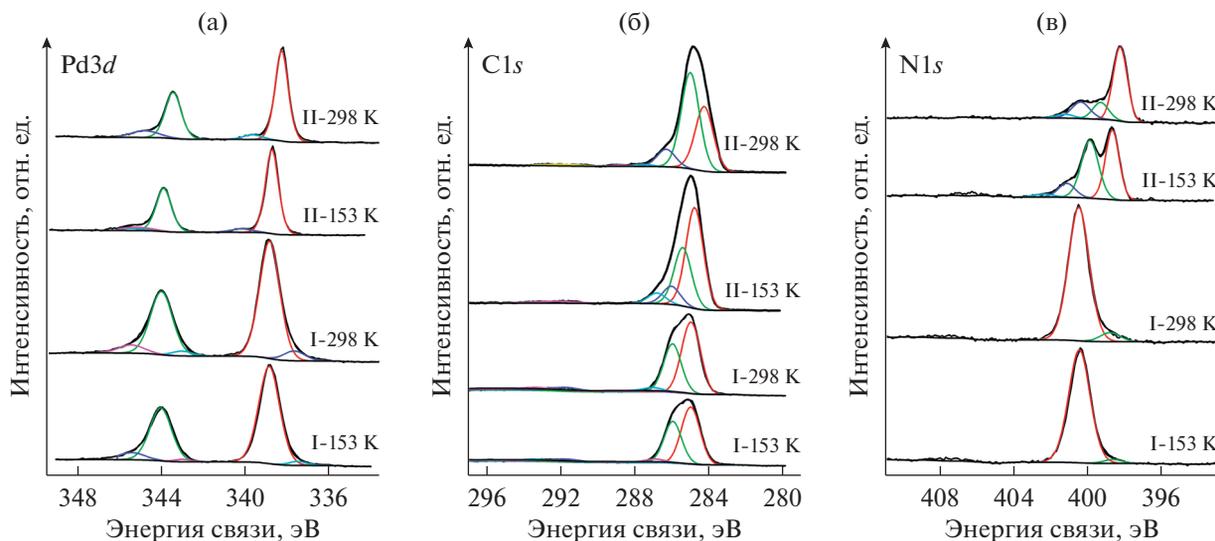


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры палладия Pd3d (а), углерода C1s (б) и азота N1s (в) для комплексов I, II.

нии (увеличение электронной плотности) должно приводить к высокой реакционной способности комплекса. Две более слабые линии в спектре N1s с $E_{св}$, равными 399.3 и 400.4 эВ, относятся к атомам азота в NH- и NPh-группах соответственно [10, 15]. Эти линии могут быть отнесены к окисленной форме (36%) комплекса с делокализацией π -электронной плотности в NCCN-фрагменте. В N1s спектрах при энергии связи 407–408 эВ наблюдаются слабые линии, обусловленные присутствием сильноокисленных форм азота, предположительно со-кристаллизующегося N-фенил-*o*-фенилендиамин.

В спектре комплекса II при 153 К наблюдаются значительные изменения, которые проявляются в наличии двух основных линий азота N1s с $E_{св} = 398.7$ и 399.9 эВ (рис. 1в) и с равным отношением атомной концентрации (табл. 1). Это может свидетельствовать об одной форме комплекса II. Значение $E_{св}$ этих линий свидетельствует о более высокой электронной плотности на атомах азота при 298 К, чем при 153 К. При этом на атомах палладия было зафиксировано понижение электронной плотности ($E_{св}$ Pd3d_{5/2} выше на 0.4 эВ, чем при комнатной температуре). В [19] было зафиксировано понижение электронной плотности на атомах палладия при низкой температуре с сохранением степени окисления. Поскольку ненасыщенный макроцикл имеет меньший размер полости при низкой температуре, длина связи Pd–N уменьшается, это приводит к более эффективному перекрыванию орбиталей азота и палладия. Орбитали переходных металлов и граничные орбитали лигандов близки по энергии и их смешивание приводит к переходу части электронной плотности с орбиталей палладия на орбитали азота.

Анализ атомных концентраций функциональных атомов углерода макроциклического лиганда выявил значительные различия при низкой и высокой температурах. Факт, заслуживающий внимания, — атомная концентрация углерода при 298 К для “отрицательно заряженной” группы C–C[–] составляет 23.6 ат. % и более чем в два раза выше значения при 153 К (всего 9.5 ат. %). Значительное различие в атомных концентрациях атомов углерода в группе C–C[–] можно объяснить существенными структурными преобразованиями комплекса II (нумерация атомов дана согласно рис. 2); для сравнения взяты средние значения длин связей: укорачивается расстояние C(1)–N(1) (с 1.345 до 1.340 Å), а C(6)–N(2) остается неизменным, увеличиваются расстояние C(1)–C(6) (с 1.437 до 1.442 Å) и другие длины связей C–C в кольце C(1)–C(6). Также стоит отметить укорочение длин связей Pd–N (Pd(1)–N 1.970 и 1.997 при 298 К и 1.961 и 1.985 при 100 К). Такие структурные изменения указывают на локализацию отрицательного заряда в хелатном узле лиганда при понижении температуры. Это служит подтверждением того, что делокализация электронной плотности по всей молекуле имеет место. В сумме атомная концентрация углерода в комплексе II равна 85.9% при 153 К и 85.8% при 298 К, что свидетельствует о стабильности комплекса во время съемки спектров (табл. 1).

Соединение II образовано двумя анион-радикалами соответствующего *o*-бензосемихинондиамин, хелатно связанными с атомом Pd(II). Диамагнетизм этого соединения свидетельствует о сильном антиферромагнитном обмене между указанными анион-радикалами. Фактически можно говорить о единой π -системе всего бис-хелатного

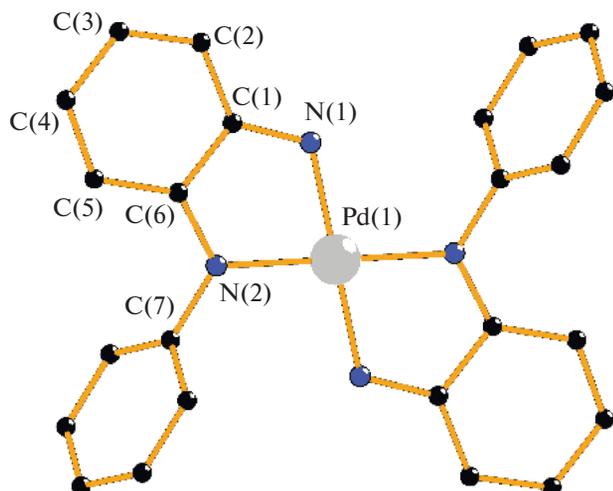


Рис. 2. Молекулярное строение комплекса II (атомы водорода не приведены) [12].

фрагмента комплекса. Структурно это проявляется в том, что связи С—С шестичленного углеродного цикла и связи С—N имеют длину, промежуточную между значениями, которые наблюдаются в хиноидной и бензоидной формах, а связи Pd—N укорочены по сравнению с одинарными связями в аминокомплексе I. Все это свидетельствует о повышении их кратности. Делокализация электронной плотности π -системы по такому фрагменту отражается и в эквивалентности атомов азота при комнатной температуре (64%). Но, кроме этого, при комнатной температуре наблюдается также и вклад состояния, при котором атомы азота не эквивалентны (36%). Понижение температуры, по-видимому, приводит к уменьшению равномерности в делокализации электронной плотности π -системы. Это проявляется в том, что в спектрах РФЭС наблюдается состояние с неэквивалентными атомами азота.

Таким образом, процесс перехода из нейтральной в окисленную семихионную форму, от $[\text{Pd}(\text{L}_{\text{Ph}})_2]\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$ к $[\text{Pd}(\text{L}_{\text{Ph}}^{\text{ISQ}})_2]$, по-видимому, происходит в лиганде без участия ионов палладия, степень окисления которого остается неизменной — Pd(II). Редокс-орбитали металла в этих процессах принимают слабое участие. Данные РФЭС показали, что в результате окислительно-восстановительного процесса, протекающего “по лиганду”, лиганды находятся в различных состояниях (редокс-активные лиганды). Значительное различие рентгеноэлектронных характеристик, полученных для окисленного *транс*-комплекса II при 298 и 153 К, свидетельствует о его специфич-

ной электронной лабильности. Это позволяет рассматривать комплекс II как перспективный катализатор для химических и редокс-активных биохимических систем.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dooley M.S., McGuirl M.A., Brown D.E. et al. // Nature. 1991. V. 349. P. 262.
2. Pierpont C.G., Lange C.W. // Prog. Inorg. Chem. 1994. V. 41. P. 331.
3. Speier G., Tyeklar Z., Toth P. et al. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. P. 5653.
4. Берберова Н.Т., Смолянинов И.В., Охлобыстин А.О. и др. // Росс. хим. журн. 2005. Т. 49. № 5. С. 67.
5. Сидоров А.А., Понина М.О., Нефедов С.Е. и др. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. С. 952.
6. Талисманова М.О., Фомина И.Г., Сидоров А.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 12. С. 2556.
7. Бутин К.П., Белоглазкина Е.К., Зык Н.В. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 586.
8. Chaudhuri P., Verani C.N., Bill E. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2001. № 123. P. 2213.
9. Ghosh P., Bill E., Weyhermueller T., Wieghardt K. // J. Am. Chem. Soc. 2003. № 125. P. 3967.
10. Нефедов В.И., Захарова И.А., Мусеев И.И. и др. // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. № 12. С. 3264.
11. Фомина И.Г., Талисманов С.М., Устынюк Ю.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. С. 494.
12. Herebian D., Bothe E., Neese F. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2003. № 125. P. 9116.
13. Eremenko I.L., Nefedov S.E., Sidorov A.A. et al. // J. Organomet. Chem. 1998. V. 551. P. 171.
14. Kumar Gobind, Blackburn J.R., Albridge R.G. et al. // Inorg. Chem. 1972. V. 11. № 2. P. 292.
15. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. С. 149, 208.
16. Mattogno G., Polsonetti G., Tauszik G.R. // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 1978. V. 14. № 3. P. 237.
17. Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Бубнов М.П. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1992. С. 2315.
18. Lange C.W., Pierpont C.G. // Inorg. Chim. Acta. 1997. V. 263. P. 219.
19. Яцимирский К.Б., Казанский Л.П., Бойко А.Н., Павлушук В.В. // Теорет. и эксперим. химия. 1982. № 4. С. 490.

УДК 546.98+547.462

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ПАЛЛАДИЯ(I) С НЕНАСЫЩЕННЫМИ ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ СО СТАБИЛЬНЫМИ ПАРАМАГНИТНЫМИ ЦЕНТРАМИ

© 2021 г. И. А. Ефименко^{1, *}, Н. Н. Ефимов¹, О. С. Ерофеева¹, Л. И. Демина²,
Н. П. Симоненко¹, А. В. Чураков¹, В. В. Минин¹

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

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 30.10.2020 г.

После доработки 17.03.2021 г.

Принята к публикации 22.03.2021 г.

Впервые осуществлен синтез координационных полимеров Pd(I) с ненасыщенными дикарбонowymi кислотами — малеиновой {[*цис*-Pd(C₄H₂O₄)(H₂O)] · (H₂O)}_n (I), цитраконовой {[*цис*-Pd(C₅H₄O₄)-(H₂O)] · 2H₂O}_n (II) и фумаровой {[*транс*-Pd(C₄H₂O₄)(H₂O)] · (H₂O)}_n (III) со стабильными парамагнитными центрами в их полимерной матрице. На основании данных ИК- и ЭПР-спектроскопии (с подсчетом количества парамагнитных центров), а также результатов термогравиметрического анализа установлено, что в I–III строительными блоками являются, как минимум, четырехъядерные кластеры Pd(I), в которых атомы палладия связаны мостиковыми карбоксилатными группами. Каждая карбоксилатная группа координирована только одним атомом O, второй ее атом кислорода связан с ближайшим атомом палладия соседнего кластера, в результате образуется многомерный координационный полимер. Координационная сфера каждого атома Pd(I) в кластере дополняется молекулой воды и связью Pd–Pd. При нагревании I–III на первом этапе происходит потеря сольватных молекул воды, а при повышении температуры выше 100°C начавшаяся потеря координированных молекул воды сопровождается полным разложением комплексов. При взаимодействии I с CH₃CN в метаноле протекает окислительно-восстановительная реакция, сопровождающаяся диспропорционированием I на комплекс Pd(II) и Pd(0) и образованием [Pd(HOOC–CH–CH(CH₃O))-(CH₃CN)₂] (IV) (CIF file CCDC № 2039147).

Ключевые слова: Pd(I) дикарбоксилатные полимеры, стабильные неспаренные электроны, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21090036

Координационные полимеры — термин, введенный в координационную химию Д.С. Бейларом в 1964 г. [1]. В последнее десятилетие появилось большое количество публикаций, касающихся координационных полимеров, которые стали в настоящее время основой нового направления в материаловедении — создании металлоорганических каркасных материалов, привлекающих внимание исследователей широким потенциалом их практического применения. Активность изучения в последние десятилетия химии координационных полимеров обуславливается как их структурным разнообразием [2], так и уникальными функциональными характеристиками [3], такими как магнетизм [4–9], проводимость [10, 11] и различные области оптоэлектроники [12], а также использование в качестве основы каталитических и био-

метрических систем [13]. Такие материалы представляют собой комбинации различных металлических центров и органических связей. В качестве связей в настоящее время широко используются алифатические и ароматические карбоксилаты. Ненасыщенные дикарбоксилаты в этом качестве изучены совсем мало. Вместе с тем в ненасыщенных макромолекулярных карбоксилатах органические связи, в дополнение к связи металл–карбоксилатная группа, содержат потенциально способные к раскрытию кратные связи, обеспечивающие возможность формирования новых структур с интересными физическими свойствами [14, 15]. Основные результаты использования в качестве связей непредельных кислот на примере комплексов щелочных, щелочноземельных и ряда переходных

металлов изложены в монографиях и обзорах [16–20].

Малеиновая, цитраконовая и фумаровая кислоты с сопряженной двойной связью, будучи полидентатными лигандами, могут рассматриваться в ка-

честве органических связок, формирующих при координации с металлом каркасные системы различной топологии, как следствие различного расположения функциональных групп в них. Строение дикарбоновых кислот представлено на схеме 1.

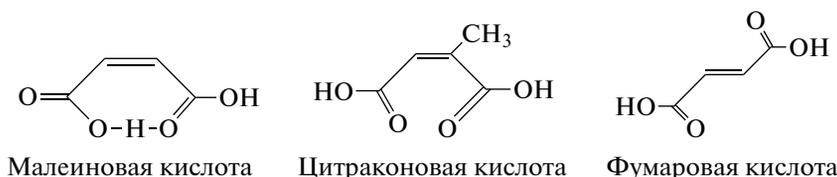


Схема 1.

Так, 2D- и 3D-полимерные малеинаты и фумараты Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Ag показали широкое разнообразие образующихся каркасов [2, 7, 13, 21–26]. Исследование дикарбоксилатов Cu(II), Mo(II), Ru(II, III), Rh(II) показали возможность создания пористых материалов, в которых величина пор и их окклюдирующая способность определяется, как природой металла, так и дикарбоновой кислоты [22, 23].

Что касается карбоксилатов палладия, то ранее в наших исследованиях показано, что при взаимодействии ацетата Pd(II) с ненасыщенными монокарбоновыми кислотами в ацетоне образуются трехядерные кластеры Pd(II) с мостиковыми карбоксилатными группами [PdL₂]₃ [27]. В реакциях с ненасыщенными дикарбоновыми кислотами (малеиновой и цитраконовой) в ацетоне при избытке кислоты образуются полимерные комплексы Pd(II) [PdL₂H₂O]_n, в которых одна молекула кислоты связана с Pd(II) обеими мостиковыми карбоксилатными группами, а вторая – только одной. Вторая депротонированная группа этой кислоты образует водородную связь с координированной молекулой H₂O ближайшего атома Pd [28].

Информации о комплексах Pd(I) с дикарбоновыми кислотами в литературе найдено не было. Первые координационные полимеры Pd(I) были получены нами при взаимодействии ацетата Pd(II) с монокарбоновыми кислотами – сорбиновой и 4-пентеновой – в метаноле, в полимерной матрице которых методом ЭПР было зафиксировано существование стабильных парамагнитных центров [29]. Авторами [30, 31] показана возможность появления неспаренных электронов только при облучении обменных цеолитов (NaX, CaX), допированных монокристаллами K₂PdCl₄ при температуре не выше 77 К. В [32] была показана высокая каталитическая активность NaPdX- и CaPdX-цеолитов при димеризации этилена в *n*-бутен. На первом этапе в процессе димеризации в системе появляются полученные *in situ* парамагнитные частицы Pd⁺C₂H₄ и Pd⁺(C₂H₄)₂, которые

по окончании процесса превращаются в парамагнитные частицы Pd⁺C₄H₈ с последующим восстановлением палладия до Pd(0).

Настоящая работа – продолжение начатых нами исследований полимерных ненасыщенных карбоксилатных комплексов Pd(I) со стабильными парамагнитными центрами Pd⁺ в их матрице, которое включало в себя разработку методов синтеза полимерных комплексов Pd(I) с дикарбоновыми кислотами (малеиновой, цитраконовой, фумаровой), изучение условий образования и стабильность парамагнитных центров и превращений в полимерной матрице Pd(I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза комплексов палладия с *цис*-малеиновой (C₄H₄O₄), *цис*-цитраконовой (C₅H₆O₄) и *транс*-фумаровой (C₄H₄O₄) кислотами в качестве исходного соединения использовали ацетат палладия Pd₃(μ-MeCO₂)₆, полученный по разработанной нами методике [27]. В работе использовали реактивы без дополнительной очистки: малеиновая, цитраконовая, фумаровая кислоты (Sigma-Aldrich), метиловый спирт CH₃OH, ацетон, ацетонитрил CH₃CN (Химмед).

Синтез {[*цис*-Pd(C₄H₂O₄)(H₂O)] · (H₂O)}_n (I). В круглодонную колбу помещали раствор Pd₃(CH₃CO₂)₆ 0.224 г (1 ммоль) в CH₃OH и 0.116 г (1 ммоль) малеиновой кислоты. Раствор перемешивали при комнатной температуре в течение ~2.5 ч до образования светло-коричневого осадка, который отфильтровали через фильтр Шотта № 16, промывали метанолом (3 × 10 мл) и высушивали в вакууме. Выход 56%.

Найдено, %:	C 18.09;	H 2.86.
Для C ₄ H ₇ O ₆ Pd		
вычислено, %:	C 18.65;	H 2.74.

Синтез $\{[\text{цис-Pd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (II) выполняли по методике, аналогичной для I, с эквимолярным соотношением $\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ 0.224 г (1 ммоль) и 0.130 мл (1 ммоль) цитраконовой кислоты в CH_3OH . Синтез вели не более ~1.5 ч до образования осадка светло-коричневого цвета. При увеличении времени проведения синтеза начинается восстановление реакционного раствора до $\text{Pd}_{\text{мет}}$. Выход 68%.

Найдено, %:	C 20.56;	H 3.39.
Для $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_7\text{Pd}$		
вычислено, %:	C 20.81;	H 3.49.

Синтез $\{[\text{транс-Pd}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$ (III). Синтез выполняли по методике, аналогичной для I, с эквимолярным соотношением $\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ 0.224 г (1 ммоль) и 0.116 г (1 ммоль) фумаровой кислоты в CH_3OH до образования осадка светло-коричневого цвета. Выход 45%.

Найдено, %:	C 19.04;	H 2.88.
Для $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6\text{Pd}$		
вычислено, %:	C 18.65;	H 2.74.

Синтез $[\text{Pd}(\text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{CN})_2)]$ (IV). В маточный раствор синтеза I после отделения осадка добавляли 0.116 г (1 ммоль) малеиновой кислоты и 5 мл CH_3CN . При этом цвет реакционной смеси из светло-коричневого становился светло-зеленым. Из полученного раствора через 5 сут сформировывался кристаллический осадок светло-зеленого цвета (с микровкраплениями металлического Pd), из которого был отобран монокристалл.

Элементный анализ проводили на анализаторе фирмы Carlo Erba Instruments CHNSOEA 1108.

ИК-спектры кристаллических образцов регистрировали в интервале 4000–550 cm^{-1} методом НПВО на ИК-Фурье спектрометре NEXUS фирмы NICOLET (однолучевой, сканирующий, светоделиитель CsI, детектор TGS-CsI, фотометрическая точность 0.1%, разрешение 2 cm^{-1}) с использованием приставки MIRacle фирмы PIKETechnologies с алмазным кристаллом. Образцы наносили непосредственно на алмазный кристалл без дополнительной пробоподготовки.

КР-спектры регистрировали на спектрометре комбинационного рассеяния in Via “Renishaw” с длиной волны лазерного излучения $\lambda = 633\text{nm}$ и мощностью менее 1 мВт.

Спектры ЭПР комплексов регистрировали с использованием спектрометра ЭПР Elexsys E680X фирмы BRUKER в X-диапазоне (рабочая частота ~9.8 ГГц) при комнатной температуре. Исследуемые вещества после синтеза помещали в кварцевые ампулы и хранили в ампулах в течение

всего срока эксперимента. Нагревание до 40°C проводили непосредственно в ампулах. Спектры исследуемых соединений корректировали с учетом спектра пустого резонатора. Концентрацию неспаренных электронов определяли двойным интегрированием спектров ЭПР и последующим анализом результатов с помощью функции Spin-Count ЭПР-спектрометра, калиброванного эталоном Alanine Spin Concentration Sample фирмы BRUKER с концентрацией неспаренных электронов $1.75 \times 10^{17} (\pm 10\%)$.

Дифференциально-термический анализ проводили на приборе синхронный термоанализатор SDT Q600 (TA Instruments) в изотермических условиях при 40°C и постоянно повышающейся температуре в интервале 25–250°C со скоростью нагревания 5°C/мин.

РСА IV выполнен на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II при 240 К (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Адсорбционная коррекция введена на основании измерений интенсивностей эквивалентных отражений [33, 34]. Структура расшифрована прямым методом; все неводородные атомы уточнены полноматричным анизотропным МНК по F^2 (SHELXTL) [33]. Все атомы водорода помещены в рассчитанные позиции и уточнены с использованием схемы “наездник”. Исследованный кристалл представлял собой рацемический двойник с соотношением компонент 0.56(5) : 0.44(5).

Параметры кристаллической структуры IV депонированы в Кембриджском банке структурных данных (КБСД) (№ 2039147; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные в работе полимерные комплексы Pd(I) $\{[\text{цис-Pd}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$ (I), $\{[\text{цис-Pd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (II) $\{[\text{транс-Pd}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$ (III) – результат реакции ацетата Pd(II) в метаноле с малеиновой, цитраконовой и фумаровой кислотами при соотношении реагентов 1 : 1, сопровождающийся восстановлением Pd(II) и образованием координационных полимеров Pd(I). В соответствии с аналитическими данными полученные соединения, характеризующиеся соотношением Pd : дикарбоксилат-ион : H_2O , равным 1 : 1 : $(\text{H}_2\text{O})_n$, где $n = 2$ (I, III) и 3 (II), практически нерастворимы в стандартных органических растворителях.

Строение I–III определяется прежде всего строением исходных кислот (схема 1), а именно расположением карбоксилатных групп относительно двойной связи: *цис*-расположением в малеиновой и цитраконовой кислотах и *транс*-расположением в фумаровой кислоте. Анализ данных о строении малеиновой и фумаровой кислот методом квантовой

химии позволил авторам [35] выявить наиболее стабильные конформеры малеиновой и фумаровой кислот. Наиболее стабильный почти плоский конформер малеиновой кислоты содержит семичлен-

ное кольцо $\text{O}=\text{CH}_3-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_3(\text{H})-\text{CH}_2-\text{OH}$, образуемое формирующейся внутримолекулярной водородной связью $-\text{OH}\dots\text{O}=\text{C}-$ между карбоксилатными группами одной молекулы малеиновой кислоты [35]. Полученные данные подтверждены расчетными и экспериментальными данными ИК-спектроскопии, а именно положением как несопряженных, так и сопряженных OH - и CO -групп. Рассматривая результаты исследования фумаровой кислоты, авторы [35] выделили три наиболее стабильных конформера с мало отличающимися ИК-спектроскопическими данными, представляющими собой широкие полосы в области $1760-1765\text{ см}^{-1}$, что является следствием сильного сопряжения в фумаровой кислоте *транс*-расположенных карбоксилатных групп по отношению к двойной связи.

Следует отметить, что представленные в [35] исследования методом ИК-спектроскопии получены на образцах мономеров кислот высокой чистоты, приготовленных по специальной методике и выполнены при температуре жидкого азота. Используемые в нашей работе кислоты не подвергались специальной очистке. Некоторое расхождение в положении полос в ИК-спектрах используемых кислот с их положением в [35] обусловлены различием методов регистрации спектров и их пробоподготовки. Тем не менее ИК-спектроскопические характеристики используемых нами кислот принципиально не отличались от данных [35]. Так, подтверждением существования семичленного цикла в используемой в настоящей работе малеиновой кислоте являются полосы внешних и входящих в семичленный цикл групп $\text{C}=\text{O}$ при 1812 и 1703 см^{-1} , аналогичные полосам этих групп при 1808 и 1722 см^{-1} в [35], а также появление полос при 2164 , 1887 см^{-1} , связанных с образованием водородной связи, формирующей семичленный цикл в малеиновой кислоте. Сложная система сопряженных связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ линейной молекулы фумаровой кислоты описывается в ИК-спектре широкой полосой при 1691 см^{-1} , в которой невозможно выделить отдельные колебания $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$. В спектре цитраконовой кислоты (CH_3 -группы у двойной связи вместо протона) наблюдаются полосы при 1691 см^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$, так и при 1640 см^{-1} $\nu(\text{C}=\text{C})$. Спектры малеиновой, цитраконовой и фумаровой кислот содержат широкую область поглощения с рядом полос в интервале $3100-2100\text{ см}^{-1}$, характеризующих образование внутри- и межмолекулярных водородных связей. На фоне широкой полосы обозначаются пики полос при 3057 (I), 3060 (II) и 3082 (III), отвечающих валентным ко-

лебаниям $\nu(\text{CH})$ и 2994 , 2961 см^{-1} (II), соответствующих колебаниям $\nu(\text{CH}_3)$. Типичные для карбоновых кислот $\delta(\text{COH})$ и $\nu(\text{COH})$ проявляются в характерных для данного класса соединений диапазонах $1450-1420$ и $1300-1200\text{ см}^{-1}$ соответственно. Такой подробный анализ спектров, используемых нами кислот, с учетом данных [35], был необходим для определения изменений в ИК-спектрах, происходящих в карбоксилатных группах при их координации палладием.

В спектрах I–III исчезают полосы сопряженных и несопряженных OH - и $\text{C}=\text{O}$ -групп кислот и появляются полосы при 1555 (I), 1539 (II) и 1516 (III) см^{-1} , характеризующие $\nu_{as}(\text{COO})$, и при 1382 (I), 1374 (II) и 1383 см^{-1} (III), обусловленные $\nu_s(\text{COO})$. Этот набор полос свидетельствует о мостиковой координации карбоксилатных групп обеих кислот. При этом в I–III при сохранении соотношения $\text{Pd} : \text{дикарбоксилат-ион} = 1 : 1$ каждый атом палладия координирует только один атом кислорода одной карбоксилатной группы дикарбоновой кислоты, а второй атом кислорода каждой мостиковой карбоксилатной группы координируется ближайшим атомом палладия соседнего кластера. Таким образом, одна молекула дикарбоновой кислоты, связывая четыре атома палладия, формирует полимерную сетку с объемными полостями (порами), что проявляется в уширении полос, соответствующих колебаниям ν_{as} , и наблюдается только в ИК-спектрах I–III.

Присутствие молекул воды в I–III проявляется в их ИК-спектрах в виде широкой полосы, отвечающей колебаниям $\nu(\text{OH})$, в области $3300-3200\text{ см}^{-1}$ [21]. Полосы $\delta(\text{HOH})$ в I–III перекрываются полосами, отвечающими колебаниям $\nu_{as}(\text{COO})$ этих комплексов. Координационная сфера каждого атома Pd(I) дополняется одной координированной молекулой воды и связью $\text{Pd}-\text{Pd}$, наличие которой подтверждается полосой при 306 см^{-1} $\nu(\text{Pd}-\text{Pd})$ в КР-спектре. С учетом изложенного выше и рентгеноструктурных данных полимерных матриц малеината и фумарата Ag(I) , основой которых является биядерный малеинат Ag(I) и четырехъядерный фумарат Ag(I) [23], было сделано заключение о четырехъядерном кластере, как строительном блоке образующихся координационных полимеров I–III. Каждая молекула дикарбоновой кислоты связывает четыре атома палладия, что и обуславливает формирование полимерной сетки I–III. Как видно из схемы 2, каркасы кластеров I и III имеют принципиально схожее строение, но за счет разного направления карбоксилатных групп в малеиновой (*цис*-расположения в I) и фумаровой кислотах (*транс*-расположения в III) координационные полимеры должны формироваться кластерными единицами с разной величиной пор в них.

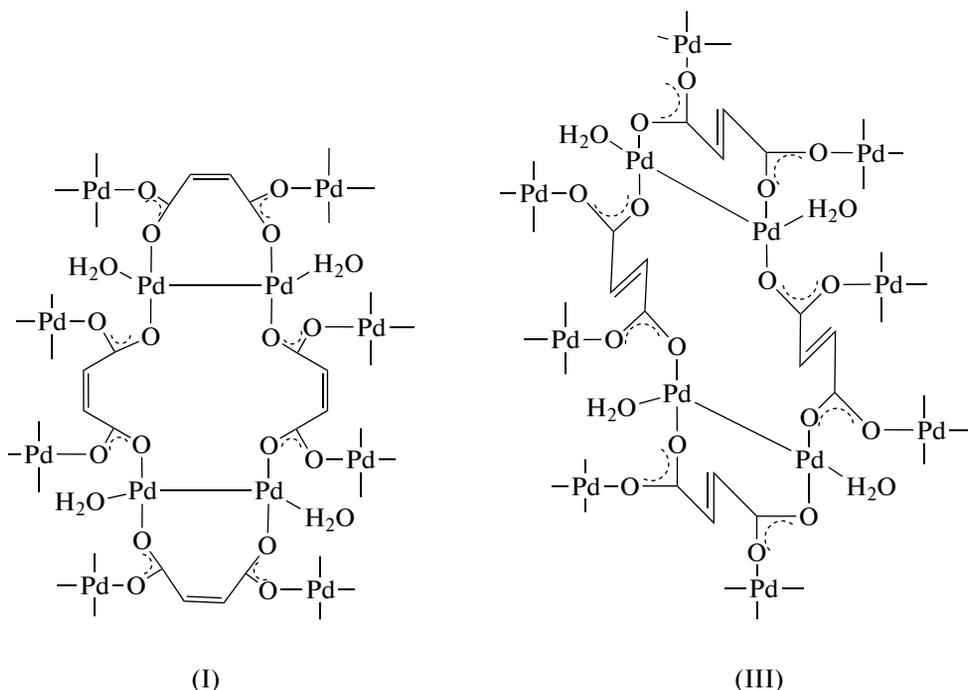


Схема 2.

Известно, что спектроскопия ЭПР является чрезвычайно чувствительным методом определения наличия неспаренных электронов в веществах и материалах различной природы, в частности в координационных соединениях [36]. На рис. 1 представлены спектры ЭПР соединений I–III при комнатной температуре, аналогичные спектрам комплексов Pd(II) с сорбиновой и 4-пентеновой кислотами [29]. Наличие неспаренных электронов в соединениях I–III, по данным ЭПР, свидетельствует о том, что на момент выделения комплекса процесс формирования связи Pd–Pd в их полимерной матрице полностью не завершается, но замедляется в твердофазной матрице при выделении комплексов I–III.

Измерение концентрации неспаренных электронов позволяет выявить влияние природы карбоксилатного лиганда на процессы формирования парамагнитных центров в их полимерной матрице. Из табл. 1 видно, что концентрация практически одинаковая в I и II с *цис*-расположенными карбоксилатными группами и почти на порядок выше в соединении III с их *транс*-расположением.

Следует заметить, что на количество парамагнитных центров в полимерных матрицах I–III может влиять изменение условий их синтеза. Так, замена метилового спирта на ацетон в синтезе цитратоната Pd(II) II приводит к увеличению количества неспаренных электронов до 2.45×10^{18} спин/г про-

тив 2.46×10^{17} спин/г при синтезе II в метаноле. Уменьшение температуры синтеза I сопровождается увеличением количества неспаренных электронов в образце до 1.05×10^{19} спин/г по сравнению с их содержанием в I, полученном при комнатной температуре (2.52×10^{17} спин/г). Изложенные выше результаты об увеличении числа неспаренных электронов при замене метанола ацетоном или

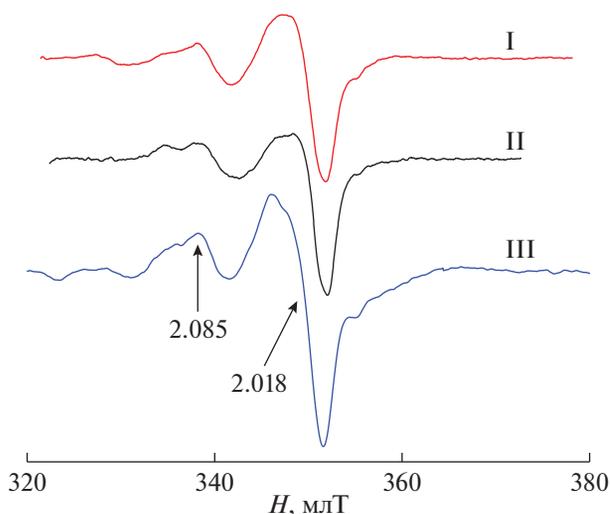


Рис. 1. Спектры ЭПР комплексов I–III при комнатной температуре.

Таблица 1. Концентрация неспаренных электронов в полимерной матрице I–III по данным ЭПР

Соединение	Концентрация неспаренных электронов, спин/г		
	после синтеза	после нагревания при 40°C, 2 ч	после хранения 4 мес.
I	2.52×10^{17}	1.57×10^{17}	1.08×10^{17}
II	2.46×10^{17}	1.18×10^{17}	5.02×10^{16}
III	1.75×10^{18}	1.16×10^{18}	8.74×10^{17}

при снижении температуры реакции свидетельствуют о замедлении процессов формирования связей Pd–Pd в полимерной матрице I и в описанных выше условиях синтеза II при сохранении брутто-формулы. В связи с изложенным выше представляет несомненный интерес изучение влияния повышения температуры на процессы, происходящие в полимерных матрицах соединений I–III.

Данные о процессах, идущих в I–III при их нагревании, были получены методом ТГ и ДТА. На первом этапе было проведено исследование весовых изменений в соединениях I–III в изотермических условиях при 40°C (2 ч) и соответствующих изменений концентрации неспаренных электронов в них при тех же условиях. Комплексы I и III теряют в массе до 6%, что несколько ниже значения потери одной сольватной молекулы воды в расчете на один атом Pd (7%) как следствия прерывания процесса при 40°C через 2 ч. Термогравимграмма II, записанная в тех же условиях, демонстрирует убыль массы в 12%, что соответствует процессу потери двух сольватных молекулы воды.

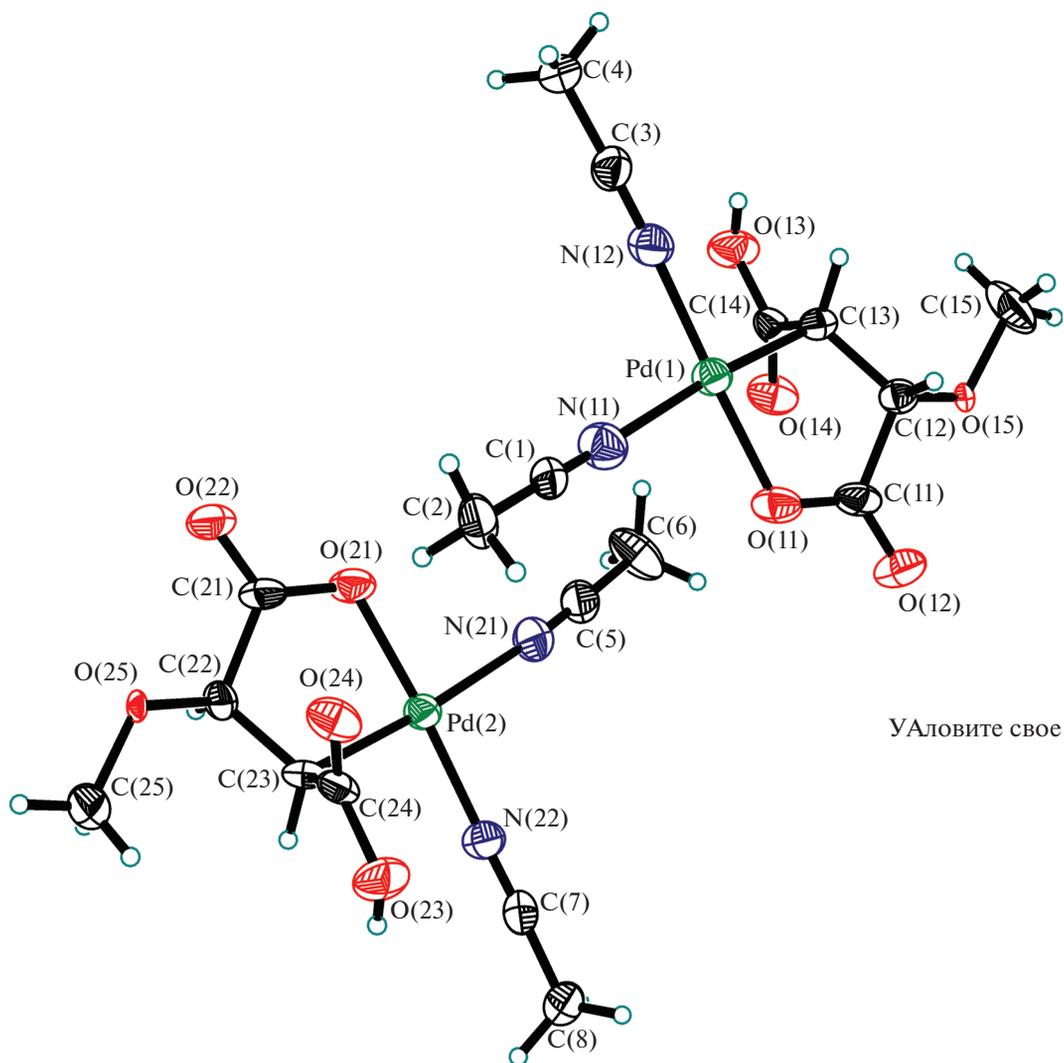
По данным спектроскопии ЭПР, после изотермической выдержки I–III (40°C, 2 ч) и последующем хранении их при комнатной температуре в течение 4 мес. наблюдается некоторое уменьшение концентрации неспаренных электронов в их полимерных матрицах (табл. 1), что, хотя и свидетельствует о продолжающемся медленном процессе формирования связей Pd–Pd, позволяет оценивать полученные дикарбоксилатные полимеры Pd(I) как координационные полимеры со стабильными парамагнитными центрами.

Термогравимграммы I–III, полученные при их нагревании в интервале 30–250°C со скоростью 5°C/мин, демонстрируют плавный ход дифференциальных кривых в интервале 35–50°C, который отвечает весовой потере по одной сольватной молекуле воды. При 90°C наблюдается эндотермический процесс, сопровождающийся увеличением потери массы по сравнению с потерей только соль-

ватных молекул (7%) и отвечающий началу процесса потери координированной молекулы воды. Однако выше 100°C эндотермический процесс непрерывно переходит в экзотермический процесс полного распада комплекса, завершающийся при 135–150°C. Масса твердого остатка соответствует содержанию Pd в исходных комплексах I и III (41%). На термогравимграмме II наблюдается потеря веса ~12%, отвечающая потере двух сольватных молекул воды. Далее, в интервале 150–175°C происходит резкая общая потеря веса ~63%, свидетельствующая о полном разложении комплекса.

Как было показано в [29], потеря координационной сферой мокарбоксилата Pd(I) – сорбата Pd(I) – координированной молекулы воды сопровождается его превращением в диамагнитный комплекс. Однако, как показало исследование дикарбоксилатов Pd(I), удаление координированной молекулы воды в I–III сопровождается полным разложением комплексов, что не позволяет получить их безводные диамагнитные аналоги, подобно сорбату Pd(I) [29].

Влияние природы образующих I–III карбоновых кислот на их реакционную способность показано при изучении взаимодействия I–III с CH₃CN. Комплекс III при взаимодействии с CH₃CN быстро восстанавливается до Pd(0) как в метаноле, так и в ацетоне. Комплекс II при реакции с CH₃CN восстанавливается в метаноле. Комплекс I в реакции с CH₃CN в ацетоне восстанавливается до Pd(0), а в метаноле образуется моноядерный комплекс Pd(II) – [Pd(НООС–СН–СН(СН₃О))(СН₃СN)₂] (IV), строение которого подтверждено данными РСА (рис. 2). Образование комплекса IV – результат проходящих в реакции двух процессов. В первом – в результате окислительно-восстановительной реакции Pd(I) в исходном комплексе диспропорционирует на образующийся комплекс Pd(II) и Pd(0), микровкрапления которого наблюдаются в кристаллической массе IV. Вторая реакция – восстановление двойной связи до оди-



УАловите свое

Рис. 2. Обе кристаллографически независимые молекулы в структуре IV. Тепловые эллипсоиды показаны с 50%-ной вероятностью.

нарной – сопровождается образованием пятичленного цикла, координируемого Pd(I) связью β -углерода восстановленной двойной связи и кислородом одной карбоксилатной группы малеиновой кислоты. Вторая протонированная карбоксилатная группа остается свободной. Координационная сфера Pd(II) дополняется двумя молекулами ацетонитрила. В табл. 2 и 3 представлены кристаллографические данные IV.

В псевдосимметричной структуре IV присутствуют две кристаллографически независимые молекулы комплекса с очень близкими геометрическими параметрами, о чем свидетельствует результат взаимного наложения молекул с использованием метода наименьших квадратов (рис. 3).

Центральные атомы палладия находятся в плоско-квадратном окружении с *cis*-углами между лигандами, лежащими в пределах $83.44(17)^\circ$ – $93.6(2)^\circ$. Как и исследовало ожидать, наименьшие значения этих углов относятся к эндоциклическим OPdC. Отклонения атомов Pd от плоскостей четырех базовых атомов не превышают 0.02 \AA . Координационное окружение атомов металла состоит из хелатирующего O,C-лиганда и двух молекул ацетонитрила в *cis*-положениях относительно друг друга. Интересно отметить, что расстояния Pd–N в обеих молекулах различаются более чем на 0.1 \AA , что, очевидно, вызвано сильно различным *транс*-влиянием противоположащих лигандов. Длины связей Pd–O близки к средней величине, найденной для немостиковых карбоксилатных комплексов пал-

Таблица 2. Кристаллографические данные и детали уточнения структуры IV

Параметр	Значение
Брутто-формула	C ₉ H ₁₂ N ₂ O ₅ Pd
<i>M</i>	334.61
Размер кристалла, мм	0.40 × 0.20 × 0.20
Сингония	Ромбическая
Пр. гр.	<i>Pna</i> 2 ₁
<i>a</i> , Å	13.3046(4)
<i>b</i> , Å	14.3496(4)
<i>c</i> , Å	12.7197(3)
<i>V</i> , Å ³	2428.39(11)
<i>Z</i>	8
ρ(выч.), г/см ³	1.830
μ(MoK _α), мм ⁻¹	1.539
<i>F</i> (000)	1328
Область θ, град	2.09–30.00
Интервалы индексов	–18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, –19 ≤ <i>k</i> ≤ 20, –17 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Всего отражений	27856
Независимых отражений (<i>R</i> _{int})	6400(0.0321)
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	5670
Число уточняемых параметров	314
<i>R</i> ₁ по <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	0.0588
<i>wR</i> ₂ (все данные)	0.1452
GOOF по <i>F</i> ²	1.125
Δρ _{min} /Δρ _{max} , e/Å ³	–0.584/3.394

Таблица 3. Длины связей (*d*) в структуре IV

Связь	Длина связи, Å
Pd(1)–N(12)	1.974(5)
Pd(2)–N(22)	1.981(4)
Pd(1)–O(11)	1.995(4)
Pd(2)–O(21)	2.000(4)
Pd(1)–C(13)	2.043(5)
Pd(2)–C(23)	2.030(5)
Pd(1)–N(11)	2.115(5)
Pd(2)–N(21)	2.122(5)

ладия по КБСД [37] – 2.043 Å (876 структур, вер. 5.40, август 2019). То же самое наблюдается и для связи Pd–C_{Алк}, средняя величина которой для плоско-квадратных комплексов палладия составляет 2.057 Å исходя из данных КБСД (по 1487 структурам). В обеих молекулах пятичленный металлоцикл принимает конформацию конверта, где в качестве клапана выступают атомы углерода C(13) и C(23), связанные с металлом. В кристалле соседние молекулы связаны в цепочки вдоль оси *a* за счет сильных водородных связей (O...O 2.649(7),

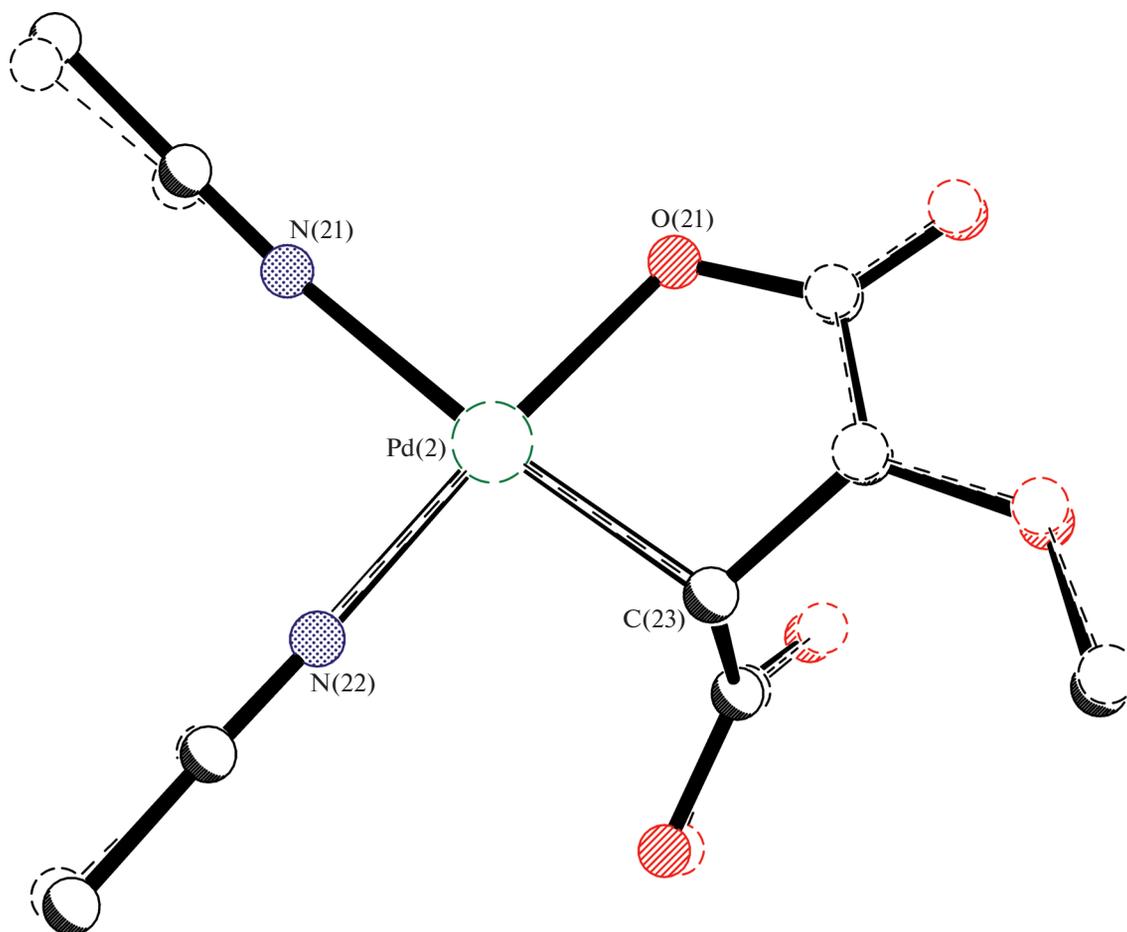


Рис. 3. Взаимное наложение независимых молекул в структуре IV с использованием МНК.

2.652(7) Å) между карбоксильными группами (рис. 4).

Таким образом, впервые осуществлен синтез координационных полимеров Pd(I) с ненасыщенными дикарбоновыми кислотами – малеиновой, цитраконовой и fumarовой – со стабильными парамагнитными центрами в их полимерной матрице. Методами ИК-, ЭПР-спектроскопии и термогравиметрического анализа установлено, что строительными блоками комплексов I–III могут являться кластеры, каркас которых состоит из четырех атомов палладия, координирующих четыре молекулы кислоты, координационная сфера, каждого атома Pd(I) в которых дополняется одной молекулой воды и связью Pd–Pd. При нагревании I–III при 40°C происходит потеря только сольватных молекул воды. В условиях записи термограмм I–III при 30–250°C после потери сольватных молекул воды начинается процесс

потери координационных молекул воды, который сопровождается полным их до Pd_{мет.}

При взаимодействии I с CH₃CN в метаноле протекающая окислительно-восстановительная реакция сопровождается диспропорционированием I на комплекс Pd(II) и Pd(0). В образовавшемся комплексе [Pd(HOOC–CH–CH(CH₃O))(CH₃CN)₂] (IV), координационная сфера Pd(II) формируется за счет координации двух молекул CH₃CN и пятичленного цикла, образовавшегося после восстановления двойной связи и связанного с Pd(II) связью Pd–β-C и атомом кислорода одной карбоксилатной группы малеиновой кислоты.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований. Частично исследования проведены на

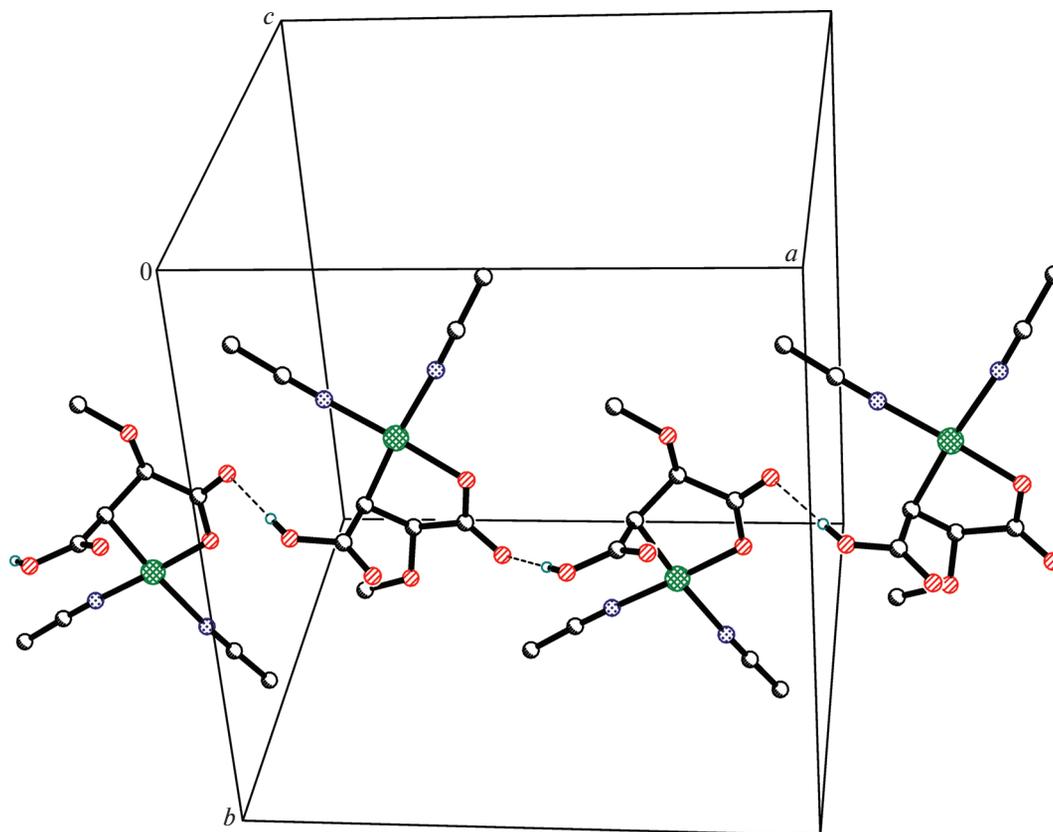


Рис. 4. Водородно-связанные цепочки молекул в структуре IV.

оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, спектры КР получены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН, рентгеноструктурные исследования выполнены в рамках государственного задания лаборатории кристаллохимии в ЦКП ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bailar J.C.* // *J.R.J. Inorg. React.* 1964. V. 1. P. 1.
2. *Robin A.Y., Fromm K.M.* // *Coord. Chem. Rev.* 2006. V. 250. P. 2127.
3. *Noro S.-I., Miyasaka H., Kitagawa S. et al.* // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. P. 133.
4. *Zaworotko M.J.* // *Chem. Soc. Rev.* 1994. P. 283.
5. *Robson R.J.* // *Dalton Trans.* 2000. P. 3735.
6. *Moulton B., Zaworotko M.J.* // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. P. 1629.
7. *Kim K.* // *Chem. Soc. Rev.* 2002. V. 31. P. 96.
8. *Miyasaka H., Matsumoto N., Okawa H. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 981.
9. *Coronado E., Gaslan-Mascaros J.R., Gomez-Garcia C.J. et al.* // *Nature.* 2000. V. 408. P. 447.
10. *Hunig S., Kemmer M., Meixner H. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 1999. P. 899.
11. *Kitagawa H., Onodera N., Sonoyama T. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. P. 10068.
12. *Hou H., Meng X., Song Y. et al.* // *Inorg. Chem.* 2002. V. 41. P. 4068.
13. *Barthelet K., Marrot J., Riou D. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. V. 41. P. 281.
14. *Kim J., Chen B., Reinke T. M. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. T. 123. 8239.
15. *Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д.* // *Успехи химии.* 2008. Т. 77. № 3. С. 270.
16. *Kickelbick G.* // *Prog. Polym. Sci.* 2003. V. 28. № 1. P. 83.
17. *Pomogailo A.D., Savostyanov V.S.* *Synthesis and Polymerization of Metal-Containing Monomers.* BocaRaton (FL): CRCPress, 1994.
18. *Порай-Кошиц М.А.* // *Итоги науки и техники. Кристаллохимия.* Т. 1 / Под ред. Гилинской Э.Ф. Москва: Изд-во ВИНТИ, 1981. С. 3.
19. *Писаревский А.П., Мартыненко Л.И.* // *Коорд. химия.* 1994. Т. 20. С. 324.
20. *Кискин М.А., Еременко И.Л.* // *Успехи химии.* 2006. Т. 75. С. 627.
21. *Porollo N.P., Aliev Z.G., Dzhardimalieva G.I. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 1997. V. 46. № 2. P. 362.
22. *Mori W., Takamizawa S.* // *J. Solid. State Chem.* 2000. V. 152. P. 120.
23. *Mori W., Sato T., Ohmura T. et al.* // *J. Solid. State Chem.* 2005. V. 178. P. 2552.

24. Bar A.K., Chakrabarty R., Mukherjee P.T. // *Organometallics*. 2008. V. 27. P. 3806.
25. Neo Y.C., Yeo J.S.L., Low P.M.N. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2002. V. 658. P. 159.
26. Fernandes R.L., Takashi P.M., Frem R.C.G. et al. // *J. Term. Analit. Calorim.* 2009. V. 97. P. 153.
27. Ефименко И.А., Анкудинова П.В., Кузьмина Л.Г. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2015. Т. 60. № 7. С. 935 (Efimenko I.A., Ankudinova P.V., Kuz'mina L.G. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 6. № 7. P. 848). <https://doi.org/10.1134/S0036023615070050>
28. Ефименко И.А., Демина Л.И., Анкудинова П.В. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2016. Т. 61. № 10. С. 1309 (Efimenko I.A., Demina L.I., Ankudinova P.V. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. № 10. P. 1252). <https://doi.org/10.1134/S0036023616100090>
29. Efimenko I.A., Erofeeva O.S., Ugolkova E.A. et al. // *Mend. Commun.* 2018. V. 28. P. 632.
30. Prakash A.M., Wasowicz T., Kevan L. // *J. Phys. Chem.* 1997. V. 101. P. 1985.
31. Stokes L.S., Murphy D.M., Farley R.D. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999. V. 1. P. 621.
32. Ghosh A.K., Kevan L. // *J. Am. Chem. Soc.* 1988. V. 110. P. 8044.
33. Sheldrick G.M. SADABS. Program for Scaling and Correction of Area Detector Data. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
34. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A*. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
35. Macoas E.M.S., Fausto R., Lundell J. et al. // *J. Phys. Chem. A*. 2001. V. 105. P. 3922.
36. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. М.: Наука, 1993.
37. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P. et al. // *Acta Crystallogr. B*. 2016. V. 72. P. 171.

ПАМЯТИ АКАДЕМИКА И.И. МОИСЕЕВА (1929–2020)

DOI: 10.31857/S0132344X21100054



10 октября 2020 г. на 92-м году жизни скончался академик РАН профессор Илья Иосифович Моисеев – выдающийся ученый, ведущий специалист в области координационной химии переходных металлов и один из основоположников металлокомплексного катализа.

Илья Иосифович Моисеев родился 15 марта 1929 г. в Москве. В 1952 г. он окончил МИТХТ им. М.В. Ломоносова по специальности “Технология основного органического синтеза”. Профессиональную деятельность начинал в проектном институте Министерства химической промышленности СССР в должности инженера (1952–1955), затем, в 1955–1960 гг., работал в Институте физической химии АН СССР (инженер, младший научный сотрудник), в 1960–1963 гг. – старший научный сотрудник ГосНИИ органической химии и технологии. С 1963 г. И.И. Моисеев – сотрудник Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова (ИОНХ РАН, Москва): зав. лабораторией, главный научный со-

трудник, научный руководитель направлений “Металлокомплексный катализ”, “Координационная химия”, с 2003 г. – профессор РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина.

Академик (с 1992 г.) И.И. Моисеев – ученый-химик с мировым именем, ведущий российский специалист в области координационной химии, кинетики и металлокомплексного катализа жидкофазных органических реакций, основатель первой в мире лаборатории металлокомплексного катализа в ИОНХ РАН. Его научные интересы: химия благородных металлов, нефтехимия, катализ в органическом синтезе, гомогенный катализ, химия кластеров и кластерный катализ, промышленное использование катализа.

И.И. Моисеев открыл катализируемую солями палладия реакцию синтеза винилацетата при окислении этилена в присутствии уксусной кислоты – реакция получила название реакции Моисеева. Его так и называли: человек, который первым “держал в руках” винилацетат, полученный из этилена. Это новое направление, новая область катализа – металлокомплексный жидкофазный катализ, термин, который ввел в научный оборот И.И. Моисеев.

Им созданы основы современных промышленных процессов производства ацетальдегида и винилацетата из этилена, аллилацетата из пропилена, муравьиной кислоты из СО и воды, 2-этил-антрахинона. И.И. Моисеевым и основанной им научной школой “Комплексы и наноразмерные структуры в катализе” сделаны важные открытия в области нефтехимии и катализа, имеющие важнейшее фундаментальное и практическое значение. В созданном им Институте фундаментальных проблем химической переработки природного газа при РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина разработаны новые эффективные катализаторы получения этилена, оксида углерода и водорода из метана (2003–2008).

Работы И.И. Моисеева заложили химические основы технологии альтернативного топлива и базовых продуктов нефтехимии из возобновляемого сырья. Под его руководством в Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева найдена новая реакция производства моторного топлива из растительного сырья – восстановительная дегидратация спиртов (2005–2007). Обнаружена каталитическая активность впервые

синтезированных И.И. Моисеевым в лаборатории металлокомплексного катализа ИОНХ РАН наноразмерных гигантских кластеров палладия в промышленно важных реакциях окислительного ацетоксилирования, карбонилирования, гидрирования, изомеризации, диспропорционирования и др. Впервые синтезированы и структурно охарактеризованы более 50 гетерометаллических комплексов палладия и платины. Разработан синтез биядерных комплексов $3d$ -переходных металлов – аналогов активной части природных металлоферментов. Найдены новые пути активации малых молекул, открывающие перспективы селективного окисления углеводородов в базовые продукты основного органического синтеза. Установлен механизм реакций гидропероксидного окисления антрацена, алкенов и перфторалкенов, молекулярного азота до закиси азота (2004–2008). Разработаны методы защиты топлив и масел от окисления с помощью металлокомплексных добавок (2003–2007). Им разработаны применяемые во всем мире оригинальные принципы конструирования каталитических систем. Он обнаружил палладиевые катализаторы, позволяющие в мягких условиях превращать дешевое сырье нефтяного происхождения в продукты тяжелого органического синтеза. И.И. Моисеевым создана отечественная технология производства муравьиной кислоты и оригинальные каталитические системы, позволяющие окислять перфторолефины. Он впервые синтезировал ряд представителей принципиально новых классов неорганических соединений.

Илья Иосифович подготовил более 20 кандидатов и 7 докторов наук. И.И. Моисеевым опубликованы две монографии и более 600 статей в на-

учных журналах, он – автор более 100 патентов и авторских свидетельств, в том числе 15 зарубежных.

Академик И.И. Моисеев входил в редколлегии многих журналов: “Успехи химии”, “Кинетика и катализ”, “Доклады РАН”, *Catalysis Letters and Topics in Catalysis*, *Mendeleev Communications*, *Chemical Technology*. Он являлся председателем Научного совета РАН по химии газа, заместителем председателя Объединенного научного совета РАН по химии нефти, газа, угля и биомассы, вице-президентом Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, членом комиссии при Президиуме РАН по присуждению премий им. А.А. Баландина и им. В.А. Коптюга, член Комиссии по присуждению медалей им. Д.И. Менделеева РАН и РХО, членом президиума ВАК РФ (1992–2000), председателем экспертного совета по химии РФФИ (1993–2000), научным руководителем Института фундаментальных проблем природного газа при РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, членом международного совета Международных симпозиумов по гомогенному катализу, Европейских конференций по металлоорганической химии и Международных конференций по металлоорганической химии, представителем Российского газового общества в рабочем комитете Международного газового союза.

Илья Иосифович был Менделеевским чтецом (Санкт-Петербургский государственный университет, Отделение РХО им Д.И. Менделеева, 1998), приглашенным профессором в Институте им. Дж. Донегани, группа EniChem (Италия), Рейн-Вестфальской высшей технической школы, Аахен (ФРГ), Делфтском техническом университете (Нидерланды).

Редколлегия