Том 48, номер 12, 2022

Конкуренция термодинамических и кинетических факторов при образовании стереоизомеров <i>бис</i> -хелатных комплексов Ni(II) на основе (N,O(S,Se))-бидентатных азометинов. Квантово-химическое исследование	
Н. Н. Харабаев, В. И. Минкин	711
Комплексы Cu(II) с CF ₃ -замещенными спин-мечеными пиразолами	
А. С. Богомяков, Г. В. Романенко, С. В. Фокин, Э. Т. Чубакова, Е. В. Третьяков, В. И. Овчаренко	718
Спиновое состояние клатрохелата железа(II) в продуктах сокристаллизации с 2-аминопиридином и 2-гидроксипиридином	
Г. Л. Денисов, А. С. Белов, Е. Г. Лебедь, Ю. В. Нелюбина	730
Антиканцерогенные свойства комплексов Au(III)	
И. А. Луценко, О. В. Лосева, А. В. Иванов, И. А. Мальянц, В. О. Шендер, М. А. Кискин, И. Л. Еременко	739
Гидротермальный синтез и кристаллическая структура [{Ag ₃ (Bipy) ₃ (CN)} ₂ Re ₆ Se ₈ (CN) ₆] <i>А. В. Ермолаев, Ю. В. Миронов</i>	745
<i>Бис-о</i> -семихиноновые комплексы кобальта(III) с <i>n</i> -толилзамещенными формазановыми лигандами: синтез, строение и магнитные свойства	
Н. А. Протасенко, Е. В. Баранов, И. А. Якушев, А. С. Богомяков, В. К. Черкасов	752
Синтез и строение комплексных солей с катионами 3-арилиден-1-пирролиния	
Ю. К. Воронина, Е. Н. Зорина-Тихонова, Д. О. Блинов, О. В. Зверева,	
Е. Ю. Пешкова, А. В. Смолобочкин, И. Л. Еременко	760



<u>Специальный выпуск</u> <u>журнала,</u> посвященный биологически активным координационным соединениям

Форма публикации Оригинальные статьи, обзоры

> <u>Срок подачи</u> до 02.2023 г.

Выпускающий редактор Милаева Е.Р.

УЛК 541.54

КОНКУРЕНЦИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ СТЕРЕОИЗОМЕРОВ бис-ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Ni(II) НА ОСНОВЕ (N,O(S,Se))-БИДЕНТАТНЫХ АЗОМЕТИНОВ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

© 2022 г. Н. Н. Харабаев^{1,} *, В. И. Минкин¹

¹НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

*e-mail: nkharabaev@mail.ru Поступила в редакцию 06.07.2022 г. После доработки 25.08.2022 г. Принята к публикации 26.08.2022 г.

Методом теории функционала плотности рассчитаны молекулярные структуры и относительные энергии *транс-* и цис-изомеров низкоспиновых бис-хелатных комплексов Ni(II) на основе (N,O(S,Se))-бидентатных азометинов. Механизм реакции образования комплексов NiL₂ изучен в рамках модели их постадийного формирования $(Ni^{++} + (L)^{-} \rightarrow (NiL)^{+}, (NiL)^{+} + (L)^{-} \rightarrow \tilde{N}iL_{2})$. Показано, что формирование структуры координационных узлов NiN₂O₂, NiN₂S₂, NiN₂Se₂ комплексов определяется не только энергетической предпочтительностью одной из возможных конфигураций, но также и величинами активационных барьеров изомеризации образующихся на начальной стадии первичных продуктов взаимодействия исходных компонентов.

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, бис-хелатные комплексы никеля, стереоизомеризация, азометины

DOI: 10.31857/S0132344X22700049

Молекулярное строение, спектральные, магнитные и другие физико-химические свойства бис-хелатных комплексов 3d-переходных металлов с азометиновыми лигандами главным образом определяются составом и конфигурацией координационного узла MN_2X_2 (X = O, S, Se) и структурными особенностями лигандов. Наиболее детально эти закономерности экспериментально [1-3] и теоретически [4-6] изучены на примерах бис-хелатных комплексов Ni(II) на основе (N,O)-, (N,S)- и (N,Se)-бидентатных азометинов, в которых центральный ион способен принимать транс-, цис-планарную или псевдотетраэдрическую конфигурации. Установлено, что для азометиновых комплексов NiL₂ с координационным узлом NiN2O2 характерно *транс*строение [1, 7–11], в то время как для комплексов с координационными узлами NiN₂S₂ и NiN₂Se₂ характерно цис-строение [1, 12-16]. Для теоретической интерпретации данного стереоэффекта в настоящей работе проведено квантово-химическое исследование относительной устойчивости и реакционных путей формирования транс- и цис-планарных изомеров в зависимости от состава ближайшего окружения центрального иона на примере низкоспиновых бис-хелатных азометиновых комплексов никеля IIa (NiL₂ (X = O)), IIb $(NiL_2 (X = S)), IIc (NiL_2 (X = Se)).$

CH₂





LH

NiL₂ (*транс*-структура)

Ia (X = O), Ib (X = S), Ic (X = Se)

NiL₂ (*цис*-структура)

IIa $(NiL_2 (X = O))$, IIb $(NiL_2 (X = S))$, IIc $(NiL_2 (X = Se))$

Теоретический поиск наиболее предпочтительных транс- или иис-планарных стереоизомеров осушествлен с использованием предложенного ранее подхода [17], основанного на определении с помощью DFT-расчетов энергетически наиболее выгодного стереоизомера и оценке доступности (вероятности образования) этого стереоизомера в ходе реакции комплексообразования с применением постадийной модели механизма реакции образования металлокомплексов ML₂:

$$M^{++} + (L)^{-} \to (ML)^{+}, \ (ML)^{+} + (L)^{-} \to ML_{2}.$$
 (1)

Основной в определении наиболее вероятного в процессе комплексообразования изомера является вторая стадия этой реакции, т.е. стадия связывания катионом (ML)⁺ аниона второго лиганда (L)⁻. Если наиболее кинетически доступный стереоизомер представляет также его энергетически предпочтительную форму, то он может быть предсказан как ожидаемый продукт реакции (1). В противном случае такой изомер рассматривается как исходный для возможных последующих реакций изомеризации, направленных в сторону более устойчивых изомерных структур, что требует дополнительной оценки энергетических барьеров соответствующих реакций стереоизомеризации.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Квантово-химические расчеты проведены методом теории функционала плотности (DFT) [18] по программе Gaussian09 [19]. Учитывая известную зависимость результатов DFT-расчетов от типа использованного функционала [20-22], вычисления проведены с использованием трех вариантов гибридных функционалов: B3LYP [23, 24], PBE0 [25] и TPSSh [26] в сочетании с базисом 6-311++G(d,p). В расчетах транс- и иис-стереоизомеров комплексов Ni(II) учтено их низкоспиновое (синглетное) состояние. Локализация и анализ стационарных точек на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) проведены путем полной оптимизации геометрии молекул стереоизомеров комплексов Ni(II) в сопровождении с расчетом колебательных спектров для основных состояний стереоизомеров и структур связывающих их переходных состояний. При изучении спин-запрещенных механизмов реакции цистранс-изомеризации в бис-хелатных комплексах Ni(II) нахождение минимальных по энергии точек пересечения (minimum energy crossing point (МЕСР)) синглетной и триплетной ППЭ проведено по методике Харви [27]. Графические изображения молекулярных структур построены по программе ChemCraft [28].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Квантово-химическое моделирование реакции $(NiL)^{+} + (L)^{-} \rightarrow NiL_{2}$ (при стартовом расстоянии (равном 5 Å) между атомом никеля катиона $(NiL)^+$ и донорными атомами N и X (O, S, Se) аниона второго лиганла (L)⁻ соответственно, с учетом стартового взаимно-ортогонального расположения плоскостей катиона (NiL)⁺, с одной стороны, и "клешни" аниона второго лиганда (L)⁻, с другой) позволило определить кинетически наиболее доступные при комплексообразовании изомеры для каждого из рассмотренных комплексов никеля IIa (X = O), IIb (X = S), IIc (X = Se), представленные на схеме 1.

Модельная реакция $(ML)^+ + (L)^- \rightarrow ML_2$ формирования молекулярной структуры (DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)) бис-хелатных комплексов NiL₂ (X = = O, S, Se) представлена на схеме 1. Продуктом этой реакции для комплекса NiL₂ (X = O) определен *транс*-планарный изомер, а для комплексов NiL₂ (X = S) и NiL₂ (X = Se), соответственно, цисизомер в конформации "ступенька" (схема 1).



Полученный результат интерпретирован на основе пошагового анализа прохождения реакции $(NiL)^+ + (L)^- \rightarrow NiL_2$ для каждого из комплексов никеля IIa (X = O), IIb (X = S) и IIc (X = Se), который показал, что при связывании катионом (NiL)⁺ аниона второго лиганда (L)⁻ происходит образование связи атома никеля Ni сначала с атомом X, а затем с атомом N второго лиганда при последующем уплощении координационного узла NiN_2X_2 (X = O, S, Se), характерном для низкоспиновых комплексов никеля(II). При этом выбор прелпочтительного направления лвижения атома Х второго лиганда в сторону либо атома Х, либо атома N катиона (NiL)⁺, определяющий формирование либо цис-, либо транс-структуры комплекса, происходит в соответствии с соотношением электроотрицательности атомов Х (X = O, S, Se) и атома N. Так, для O-содержащего комплекса Па движение атома О второго лиганда предпочтительнее в сторону атома N, чем в сторону атома О первого лиганда (результат – *транс*-структура), а для S- и Se-содержащих комплексов IIb и IIс, соответственно, движение атома S (Se) второго лиганда предпочтительнее в сторону атома S (Se), чем в сторону атома N первого лиганда (ре-



транс-ступенька

зультат — *цис*-структура). Таким образом, в рамках предлагаемой модели формируются кинетически наиболее доступные при комплексообразовании *транс*-изомер комплекса никеля IIa (X = O) и *цис*-изомеры комплексов никеля IIb (X = S) и IIc (X = Se), что отображено на схеме 1.

Наиболее выгодные (по полной энергии) стереоизомеры для каждого из рассматриваемых комплексов никеля определяются величинами относительной энергии конкурирующих mpanc-и иис-изомеров низкоспиновых комплексов IIa, IIb, IIс (табл. 1). Энергии конкурирующих стереоизомеров определены относительно кинетически наиболее доступного при комплексообразовании изомера, т.е. исходного для возможного последующего превращения. Для комплекса IIa (X = O) энергетически наиболее выгодным является планарный *транс*-изомер (схема 1), для комплекса IIb (X = S) – *транс*-изомер в конформации "зонтик", а для комплекса IIс (X = Se) – *цис*-изомер в конформации "ступенька" (схема 1). Рассчитанные (DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)) молекулярные структуры конформеров "транс-ступенька" и "трансзонтик" комплекса NiL₂ (X = S) представлены на схеме 2.



транс-зонтик



На схеме 2 приведены молекулярные структуры *транс*-изомеров S-содержащего комплекса никеля IIb в конформациях "ступенька" и "зонтик", которые являются (судя по полной энергии (табл. 1)) конкурентными по отношению к кинетически наиболее доступному при образовании этого комплекса *цис*-изомеру в конформации "ступенька" (схема 1). Рассчитанные структуры аналогичных изомеров Se-содержащего комплекса IIс визуально почти совпадают со структурами, приведенными на схеме 2. Геометрические параметры координационных узлов NiN₂X₂ (X = O, S, Se) рассчитанных молекулярных структур *транс*- и *цис*-изомеров комплексов никеля IIa, IIb, IIc собраны в табл. 2.

Следует отметить, что для О-содержащего комплекса никеля IIa реализация конкурентной по отношению к планарному *транс*-изомеру (схема 1) *цис*-структура комплекса стерически затруднена из-за межлигандных взаимодействий заместителей при азометиновых атомах азота. В сравнении с О-содержащим комплексом никеля IIa для S-, Se-содержащих комплексов IIb и IIc (схема 1) наряду с *транс*-структурой стерически доступна и *цис*-структура комплекса, что обусловлено значительными перегибами (на угол β) металлоциклов по линии атомов S–N или Se–N

	1			())	())	
Стереоизомеры комплексов	DFT/B3LYP		DFT/PBE0		DFT/TPSSh	
$\operatorname{NiL}_2(X = O, S, Se)$	ΔE	$\Delta E_{\rm ZPE}$	ΔE	$\Delta E_{\rm ZPE}$	ΔE	$\Delta E_{\rm ZPE}$
IIa (X = O), <i>транс</i> -плоскость*	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
IIa (X = O), <i>цис</i> -ступенька	13.3	12.6	13.2	12.5	12.8	12.0
IIb (X = S), <i>транс</i> -зонтик	-1.6	-1.3	-1.7	-1.4	-1.1	-0.9
IIb (X = S), <i>транс</i> -ступенька	1.4	1.5	1.1	1.2	1.7	1.7
IIb (X = S), <i>цис</i> -ступенька*	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
IIc (X = Se), <i>транс</i> -зонтик	0.3	0.5	0.3	0.6	1.1	1.3
IIс ($X = Se$), <i>транс</i> -ступенька	2.9	3.2	2.5	2.7	3.3	3.6
IIc (X = Se), <i>цис</i> -ступенька*	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Таблица 1. Рассчитанные относительные энергии без учета (ΔE , ккал/моль) и с учетом нулевых колебаний (ΔE_{ZPE} , ккал/моль) стереоизомеров низкоспиновых комплексов никеля IIa (X = O), IIb (X = S), IIc (X = Se)

* Кинетически наиболее доступный при комплексообразовании изомер (схема 1).

(табл. 2). Как было отмечено ранее [29], эти перегибы металлоциклов связаны с характерными для атомов серы и селена (в отличие от атомов кислорода) малыми валентными (внутрициклическими) углами α (табл. 2).

В случае О-содержащего комплекса никеля IIа кинетически наиболее доступный при комплексообразовании *транс*-планарный изомер, т.е. продукт модельной реакции (1), представленной на схеме 1, является также и энергетически предпочтительным (табл. 1). При этом эта предпочтительность *транс*-изомера по сравнению с *цис*изомером превышает 12 ккал/моль (табл. 1), что предопределяет высокобарьерность для реакции стереоизомеризации от исходного *транс*-изомера к конкурирующему с ним *цис*-изомеру (согласно проведенному расчету DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) величина барьера этой реакции составляет 39.3 ккал/моль).

Вывод о высокобарьерности межконфигурационного перехода в комплексе никеля IIa (X = O) от кинетически наиболее доступного mpanc-изомера к конкурирующему иис-изомеру следует также и при использовании альтернативной модели механизма реакции стереоизомеризации [30], учитывающей возможное в бис-хелатных азометиновых комплексах Ni(II) пересечение синглетной и триплетной ППЭ. В рамках этой модели реакция *транс-цис*-изомеризации комплекса никеля IIa (X = O) может быть представлена в виде двух последовательных спин-запрещенных переходов *"транс*-планарный изомер (синглет) → псевдотетраэдр (триплет)" и "псевдотетраэдр (триплет) → → цис-изомер в конформации ступенька (синглет)". Для оценки величины барьеров этих спинзапрещенных переходов рассчитаны по методике Харви [27] молекулярные структуры комплекса

никеля IIa (X = O) в минимальных по энергии точках пересечения синглетной и триплетной ППЭ. Точки MECP 1 и MECP 2 (табл. 2) характеризуют, соответственно, первый и второй из двух последовательных спин-запрещенных переходов в комплексе никеля IIa (X = O). Согласно расчетам (DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)), точка MECP 1 (переход "*mpaнc*-планарный изомер \rightarrow псевдотетраэдр") отстоит по полной энергии от локального минимума комплекса никеля IIa (X = O) в стартовой *mpaнc*-планарной конфигурации на 9.4 ккал/моль, а точка MECP 2 (переход "псевдотетраэдр \rightarrow *цис*-ступенька") отстоит от локального минимума комплекса на триплетной ППЭ (конфигурация "псевдотетраэдр") на 13.8 ккал/моль.

Высокобарьерность реакции *транс-цис-*изомеризации в комплексе никеля IIa (X = O), установленная как в модели механизма этой реакции с учетом одной синглетной ППЭ, так и в альтернативной модели с учетом двух пересекающихся (синглетной и триплетной) ППЭ, позволяет заключить о предпочтительности исходного в этой реакции изомера, т.е. кинетически наиболее доступного при комплексообразовании *транс*-планарного изомера, как продукта модельной реакции (NiL)⁺ + (L)⁻ \rightarrow NiL₂ (X = O, схема 1).

В отличие от О-содержащего комплекса никеля IIa, в случае S-содержащего комплекса никеля IIb кинетически наиболее доступный при комплексообразовании *цис*-изомер в конформации "ступенька" (схема 1) не является наиболее устойчивой формой (табл. 1). Кроме того, важно отметить, что для S-содержащего комплекса IIb конкурирующие между собой *цис*- и *транс*-изомеры отличаются по полной энергии всего лишь на величину порядка 1 ккал/моль (табл. 1). Поэтому, в соответствии с постадийной моделью

Стереоизомеры комплексов	Ni–X,	Ni–N,	∠NNiX,	∠XNiX,	∠NNiN,	α,	β,
$\operatorname{NiL}_2(X = O, S, Se)$	Å	Å	град	град	град	град	град
IIa (X = O), <i>транс</i> -плоскость	1.855	1.943	92.8	179.9	179.9	130.9	0.0
IIa (X = O), <i>цис</i> -ступенька	1.869	1.917	91.7	85.0	94.9	125.7	25.7
ПС (IIa, " <i>транс</i> -плоскость \rightarrow	1.823	1.853	95.9	123.0	111.1	128.5	3.0
<i>→ цис-</i> ступенька")*	1.981	2.158	86.0			134.8	3.0
MECP 1 (IIa, $X = O$)	1.905	1.966	92.2	150.5	167.3	124.3	24.6
MECP 2 (IIa, X = O)	1.898	1.945	92.6	91.6	97.5	127.3	16.3
IIb (X = S), <i>транс</i> -зонтик	2.246	1.930	91.3	163.7	170.4	105.0	39.8
IIb ($X = S$), <i>транс</i> -ступенька	2.254	1.944	88.2	180.0	180.0	102.4	49.8
IIb ($X = S$), <i>цис</i> -ступенька	2.207	1.957	91.9	85.7	93.2	105.5	37.6
ПС (IIb, <i>"цис</i> -ступенька \rightarrow	2.165	1.872	96.7	112.1	124.4	111.3	10.0
\rightarrow <i>транс</i> -зонтик")*	2.246	2.158	92.7			114.6	3.0
MECP 1 (IIb, $X = S$)	2.219	1.980	96.1	92.6	97.2	110.2	14.1
MECP 2 (IIb, $X = S$)	2.264	2.000	94.0	143.4	164.0	107.6	31.0
IIс (X = Se), <i>транс</i> -зонтик	2.371	1.926	90.6	162.7	170.8	99.3	44.3
IIс ($X = Se$), <i>транс</i> -ступенька	2.386	1.937	87.0	180.0	180.0	95.5	55.7
IIc (X = Se), <i>цис</i> -ступенька	2.319	1.966	91.4	86.1	93.4	100.5	41.1
ПС (IIc, " <i>цис</i> -ступенька \rightarrow	2.290	1.875	96.8	110.4	127.2	107.6	7.0
\rightarrow <i>транс</i> -зонтик")*	2.357	2.132	94.1			109.3	5.8
MECP 1 (IIc, $X = Se$)	2.333	1.988	96.0	94.0	96.3	106.0	17.5
MECP 2 (IIc, $X = Se$)	2.385	2.008	93.3	142.4	162.5	101.8	36.0

Таблица 2. Рассчитанные (DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)) геометрические параметры координационных узлов NiN₂X₂ в *транс*- и *цис*-изомерах комплексов NiL₂ (X = O, S, Se), в переходных состояниях (**ПС**) *цис-транс*-изомеризации и в точках MECP 1, MECP 2

* Двойные значения геометрических параметров металлоциклов в ПС *цис-транс*-изомеризации в комплексах IIb (X = S) и IIc (X = Se) отражают неэквивалентность строения металлоциклов.

механизма образования бис-лигандных комплексов [17], наиболее доступный при комплексообразовании *цис*-изомер комплекса IIb (X = S) в конформации "ступенька" (схема 1) принимается только в качестве исходного для возможной изомеризации в сторону энергетически более выгодного транс-изомера в конформации "зонтик" (табл. 1) с последующей оценкой величины барьера реакции цис-транс-изомеризации. Согласно DFT-расчету переходного состояния реакции изомеризации "*цис*-ступенька \rightarrow *транс*-зонтик" (табл. 2), найденного при моделировании механизма этой реакции в комплексе никеля IIb (X = S) на синглетной ППЭ, включающей стартовый и финишный изомеры, величина барьера цистранс-изомеризации превышает 20 ккал/моль (24.3 (B3LYP), 26.8 (PBE0), 25.1 (TPSSh) ккал/моль).

Вывод о высокобарьерности межконфигурационного перехода в комплексе никеля IIb (X = S) от кинетически наиболее доступного *цис*изомера в конформации "ступенька" (схема 1) к энергетически более выгодному *транс*-изомеру в конформации "зонтик" (табл. 1) следует также и при использовании альтернативной модели механизма реакции стереоизомеризации [30], учитывающей возможное пересечение синглетной и триплетной ППЭ. В рамках этой модели реакция *цис-транс*-изомеризации комплекса никеля IIb (X = S) может быть представлена в виде двух последовательных спин-запрещенных переходов, а именно "*цис*-ступенька (синглет) → псевдотетраэдр (триплет)" и "псевдотетраэдр (триплет) → *транс*зонтик (синглет)". Согласно DFT-расчетам, проведенным для комплекса никеля IIb (X = S), точка МЕСР 1, характеризующая спин-запрещенный переход "uuc-ступенька \rightarrow псевдотетраэдр" (табл. 2, схема 3), отстоит по полной энергии от локального минимума комплекса в стартовой конфигурации "*цис*-ступенька" на 4.3 (B3LYP), 4.1 (PBE0), 6.2 (TPSSh) ккал/моль, а точка MECP 2, характеризующая второй их двух последовательных спинзапрещенных переходов ("псевдотетраэдр → транс-зонтик" (табл. 2, схема 3)), отстоит от локального минимума комплекса на триплетной ППЭ, соответственно, на 8.2 (B3LYP), 9.5 (PBE0), 6.0 (TPSSh) ккал/моль.



IIb (Ni₂L (X = S)) **Cxema 3.**

Высокобарьерность *цис-транс*-изомеризации в комплексе никеля IIb (X = S), установленная как в модели этой реакции с учетом одной синглетной ППЭ, так и в альтернативной модели с учетом двух пересекающихся (синглетной и триплетной) ППЭ, позволяет заключить о предпочтительности исходного в этой реакции изомера, т.е. кинетически наиболее доступного при комплексообразовании *цис*-изомера в конформации "ступенька", как продукта реакции (NiL)⁺ + (L)⁻ \rightarrow NiL₂ (X = S, схема 1).

В случае Se-содержащего комплекса никеля Ис кинетически наиболее доступный при комплексообразовании иис-изомер в конформации "ступенька" (схема 1) является, кроме того, энергетически наиболее выгодным изомером (табл. 1). Однако, следует учесть, что, как и в случае S-содержащего комплекса IIb, конкурирующие между собой цис-и транс-изомеры отличаются по полной энергии всего лишь на величину ~1 ккал/моль. Поэтому кинетически наиболее доступный при комплексообразовании цис-изомер комплекса никеля IIс (X = Se) в конформации "ступенька" (схема 1) может быть принят в качестве предпочтительного только при условии значительного по величине барьера реакции изомеризации "*цис*-ступенька → → *транс*-зонтик". Локализация переходного состояния для этой реакции при моделировании ее механизма на синглетной ППЭ (табл. 2) позволила оценить энергетический барьер величиной близкой к полученной для S-содержащего комплекса никеля IIb, т.е. величиной более 20 ккал/моль (24.3 (B3LYP), 26.5 (PBE0), 24.8 (TPSSh) ккал/моль).

Вывод о высокобарьерности межконфигурационного перехода в комплексе никеля IIc (X = Se) от кинетически наиболее доступного *цис*-изомера в конформации "ступенька" (схема 1) к конкурентному *транс*-изомеру в конформации "зонтик" (табл. 1) следует также и при использовании альтернативной модели механизма реакции стереоизомеризации [30], учитывающей возможное пересечение синглетной и триплетной ППЭ. В рамках этой модели реакция цис-транс-изомеризации комплекса никеля IIc (X = Se) может быть представлена (как и для комплекса IIb (X = S)) в виде двух последовательных спин-запрещенных переходов "иис-ступенька (синглет) → псевдотетраэдр (триплет)" и "псевдотетраэдр (триплет) \rightarrow → *транс*-зонтик (синглет)". Согласно DFT-расчетам, проведенным для комплекса никеля Пс (X = Se), точка MECP 1, характеризующая спинзапрещенный переход "цис-ступенька → псевдотетраэдр" (табл. 2), отстоит по полной энергии от локального минимума комплекса в стартовой конфигурации "цис-ступенька" на 4.8 (ВЗЦҮР), 4.7 (PBE0), 6.5 (TPSSh) ккал/моль. Точка MECP 2, характеризующая второй их двух последовательных спин-запрещенных переходов ("псевдотетраэдр \rightarrow *транс*-зонтик" (табл. 2)), отстоит, согласно расчетам, от локального минимума комплекса на триплетной ППЭ, соответственно, на 8.7 (B3LYP), 10.3 (PBE0), 6.8 (TPSSh) ккал/моль. Заметим, что рассчитанные молекулярные структуры комплекса никеля IIc (X = Se) в точках МЕСР 1 и МЕСР 2 визуально практически не отличаются от приведенных на схеме 3 соответствующих структур комплекса никеля IIb (X = S).

MEPC 2

Таким образом, в комплексе никеля IIс (X = Se), как и в комплексе IIb (X = S), установлена высокобарьерность реакции *цис-транс*-изомеризации, что позволяет заключить о предпочтительности исходного в этой реакции изомера, т.е. кинетически наиболее доступного при комплексообразовании *цис*изомера в конформации "ступенька", как продукта модельной реакции (NiL)⁺ + (L)⁻ \rightarrow NiL₂ (X = = Se, схема 1).

Сделанные в рамках теоретического анализа заключения о предпочтительности *транс*-планарного изомера для О-содержащего комплекса никеля IIa (X = O) и *цис*-изомера в конформации "ступенька" для S- и Se-содержащих комплексов никеля IIb (X = S) и IIc (X = Se), соответственно, находятся в согласии с результатами экспериментальных исследований [1, 7–16].

Таким образом, как следует из проведенного исследования, для всех рассмотренных О-, S- и Se-содержаших низкоспиновых азометиновых комплексов никеля IIa, IIb и IIс предпочтительный стереоизомер соответствует продукту реакции $(NiL)^+ + (L)^- \rightarrow NiL_2 (X = O, S, Se, cxema 1).$ Moделирование этой реакции для комплексов никеля IIa (X = O), IIb (X = S) и IIc (X = Se) позволило воспроизвести экспериментально документированную для низкоспиновых азометиновых комплексов никеля(II) закономерность реализации *транс*-структуры координационного узла NiN₂O₂ и *цис*-структуры координационных узлов NiN₂S₂ и NiN₂Se₂. Следовательно, формирование структуры координационных узлов NiN₂O₂, NiN₂S₂, NiN₂Se₂ низкоспиновых бис-хелатных азометиновых комплексов никеля(II) определяется не только термодинамическими (энергетической предпочтительностью одной из возможных конформаций) факторами, но также и кинетикой лежащих в основе метода получения реакций (величинами активационных барьеров изомеризации образующихся на начальной стадии первичных продуктов взаимодействия исходных компонентов).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0852-2020-0031).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Garnovskii A.D., Nivorozhkin A.L., Minkin V.I.* // Coord. Chem. Rev. 1993. V. 126. № 1. P. 1.
- 2. Bourget-Merle L., Lappert M.F., Severn J.R. // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 6. P. 3031.
- Garnovskii A.D., Vasilchenko I.S., Garnovskii D.A., Kharisov B.I. // J. Coord. Chem. 2009. V. 62. № 2. P. 151.
- 4. *Kharabaev N.N., Starikov A.G., Minkin V.I. //* Dokl. Chem. 2014. V. 458. P. 181.
- Kharabayev N.N., Starikov A.G., Minkin V.I. // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. № 7. P. 421. https://doi.org/10.1134/S1070328415070039
- 6. *Kharabayev N.N., Starikov A.G., Minkin V.I.* // J. Struct. Chem. 2016. V. 57. № 3. P. 431.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 12 2022

- Lacroix P.G., Averseng F., Malfant I., Nakatani K. // Inorg. Cnim. Acta. 2004. V. 357. P. 3825.
- Song X., Wang Z., Zhao J., Hor T.S.A. // Chem. Commun. 2013. V. 49. P. 4992.
- 9. Chen L., Zhong Z., Chen C. et al. // J. Organomet. Chem. 2014. V. 752. P. 100.
- 10. Chandrakala M., Bharath S., Maiyalagan T., Arockiasamy S. // Mater. Chem. Phys. 2017. V. 201. P. 344.
- 11. *Conejo M., Cantero J., Pastor A. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 470. P. 113.
- 12. Nivorozhkin A.L., Nivorozhkin L.E., Minkin V.I. et al. // Polyhedron. 1991. V. 10. P. 179.
- 13. *Mistryukov A.E., Vasil'chenko I.S., Sergienko V.S. et al.* // Mendeleev Commun. 1992. V. 2. № 1. P. 30.
- 14. Fierro C.M., Murphy B.P., Smith P.D. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2006. V. 359. P. 2321.
- Orysyk S.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I. et al. // Polyhedron. 2012. V. 38. P. 15.
- Bredenkamp A., Zenq X., Mohr F. // Polyhedron. 2012. V. 33. P. 107.
- Kharabayev N.N. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. N
 № 8. P. 673. https://doi.org/10.1134/S1070328419080050
- Parr R., Yang W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. N.Y.: Oxford University Press, 1989. 333 p.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09. Revision D.01. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2013.
- 20. Sousa S.F., Fernandes P.A., Ramos M.J. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. № 42. P. 10439.
- 21. *Burke K., Wagner L.O.* // Int. J. Quantum Chem. 2013. V. 113. № 2. P. 96.
- 22. Tsipis A.C. // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 272. P. 1.
- 23. Becke A.D. // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3098.
- 24. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
- 25. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
- Tao J., Perdew J.P., Staroverov V.N., Scuseria G.E. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. P. 146401.
- 27. Harvey J.N., Aschi M., Schwarz H., Koch W. // Theor. Chem. Acc. 1998. V. 99. № 2. P. 95.
- 28. *Zhurko G.A., Zhurko D.A.* Chemcraft. Version 1.6. URL: http://www.chemcraftprog.com
- 29. *Харабаев Н.Н.* // Коорд. химия. 1991. Т. 17. № 5. С. 579.
- 30. Starikov A.G., Minyaev R.M., Minkin V.I. // Mendeleev Commun. 2009. V. 19. P. 64.

УЛК 547.772:547.024:541.572.52:546.562:548.737:541.49

КОМПЛЕКСЫ Си(II) С СF₃-ЗАМЕЩЕННЫМИ СПИН-МЕЧЕНЫМИ ПИРАЗОЛАМИ

© 2022 г. А. С. Богомяков^{1,} *, Г. В. Романенко¹, С. В. Фокин¹, Э. Т. Чубакова¹, Е. В. Третьяков², В. И. Овчаренко¹

¹Институт "Международный томографический центр", Новосибирск, Россия ²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия *e-mail: bus@tomo.nsc.ru Поступила в редакцию 22.06.2022 г. После доработки 06.07.2022 г.

Принята к публикации 06.07.2022 г.

Синтезированы CF₃-замещенные пиразолилнитроксилы L^{R/CF₃} и комплексы Cu(II) с ними. Методом PCA исследована молекулярная и кристаллическая структура полученных соединений (CCDC № 2180506—2180521). Установлено, что введение в пиразольный цикл акцепторной группы СГ₃ сни-

жает донорную способность атома N и координация нитронилнитроксилов L^{R/CF3} в гетероспиновых комплексах осуществляется только посредством атомов О нитронилнитроксильных фрагментов. Маг-

нетохимические исследования цепочечно-полимерных комплексов $[Cu(Hfac)_2L^{R/CF_3}]_n$ (Hfac = reксафторацетилацетонат-анион) в области 2-300 К обнаружили для них наличие ферромагнитного упорядочения при температуре ниже 5 К. Термически индуцированные магнитно-структурные фазовые переходы зарегистрированы в двух полиморфных модификациях молекулярного комплекса

 α -[Cu(Hfac)₂(L^{Me/CF₃})₂] и β-[Cu(Hfac)₂(L^{Me/CF₃})₂]. Данные модификации представляют собой новые примеры молекулярных гетероспиновых комплексов, способных претерпевать термически индуцированные магнитно-структурные фазовые переходы без разрушения кристаллов.

Ключевые слова: нитронилнитроксилы, пиразолы, комплексы меди, гетероспиновые комплексы, молекулярные ферромагнетики

DOI: 10.31857/S0132344X22600242

В ходе систематического исследования дышащих кристаллов на основе цепочечно-полимерных гетероспиновых комплексов бис-(гексафторацетилацетонато)меди Cu(Hfac)₂ со спин-мечеными алкилзамещенными пиразолами (L^R) (схема 1) состава [Cu(Hfac)₂ L^{R}], а также их сольватов $[Cu(Hfac)_2L^R] \cdot x$ Solv были зарегистрированы на термомагнитных кривых разнообразные магнитные аномалии, присущие природе данного класса соединений [1-5]. Было установлено, что наблюдаемые аномалии чувствительны даже к незначительным изменениям в упаковке соединений [3, 5]. Аналогичные магнитные эффекты проявляли и многоспиновые соединения [Cu(Hfac)₂L^{R/R'}] с диалкилзамещенными пиразолами (L^{R/R'}) (схема 1), исследование которых позволило не только существенно расширить круг магнитноактивных соединений, но и обнаружить комплексы, в кристаллах которых при изменении температуры реализуются обратимые топохимические реакции

полимеризации-деполимеризации и деполимеризации-полимеризации (single crystal to single crystal transformation, SC \leftrightarrow SC), сопровождающиеся гистерезисными эффектами на кривых зависимости эффективного магнитного момента (µ_{эфф}) от температуры [6-8]. Были также обнаружены ациклические олигомерные молекулярные комплексы Cu(II) со спин-мечеными пиразолами необычного состава 5:4 и циклические биядерные комплексы, способные претерпевать спиновые переходы [9].

Поскольку одним из благоприятных факторов для возникновения механической активности в кристаллах служит присутствие фторированных компонентов [10], мы предприняли попытку получения и исследования гетероспиновых комплексов, содержащих наряду со стехиометрически нежесткой фторированной акцепторной матрицей [Cu(Hfac)₂], фторированное производное

спин-меченого пиразола ($\mathbf{L}^{\mathbf{R}/\mathbf{CF}_3}$) (схема 1).

В настоящей работе мы описываем методики синтеза нитронилнитроксилов L^{R/CF3}, комплексов Cu(Hfac)₂ с этими радикалами и результаты исследования строения и магнитных свойств полученных соединений.





R = Me, Et, n-Pr, i-Pr, n-Bu

R, R' = Me, Et, n-Pr, n-BuCxema 1.

R = Me, Et, n-Pr

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрат сульфата 2,3-*бис*(гидроксиамино)-2,3диметилбутана [11] и 4-формил-3-трифторметил-1*H*-пиразол [12] синтезированы по описанным в литературе методикам. Коммерческие реактивы и растворители использовали без дополнительной очистки. ТСХ выполняли на пластинках Siliса Gel 60 F_{254} с закрепленным слоем сорбента на алюминиевой фольге. Для колоночной хроматографии применяли силикагель с размером зерен 0.063–0.200 мм (Merck). Элементный анализ выполнен на микроанализаторе Euro EA 3000. ИКспектры образца в таблетках КВг записывали на спектрофотометре Bruker Vector-22.

Синтез 2-(3-трифторметил-1*H*-пиразол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3оксид-1-оксил (L^{H/CF_3}). К 4-формил-3-трифторме-

тил-1*H*-пиразолу (0.67 г, 4.0 ммоль) прибавляли раствор гидрата сульфата 2,3-бис-гидроксиламино-2,3-диметилбутана (1.30 г, 4.8 ммоль) в 13 мл воды, реакционную смесь перемешивали 2 ч и обрабатывали NaHCO₃ до прекращения выделения СО₂. Выделившийся 2-(3-трифторметил-1*H*-пиразол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-имидазолидин-1,3диол (диол) отфильтровывали, промывали водой и ацетоном, сушили и перекристаллизовывали из смеси EtOAc с гексаном (3:1). Выход 0.85 г (74%). К перемешиваемому раствору диола (0.85 г, 2.9 ммоль) в CH₃OH (18 мл) прибавляли порциями MnO₂ (4.2 г, 49 ммоль) в течение 10 мин, затем реакционную смесь перемешивали в течение 1.5 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь фильтровали, осадок промывали CH₃OH. Фильтрат упаривали, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем (1.5 × 15 см). Фракцию бирюзового цвета, выходившую первой, упаривали, остаток кристаллизовали из смеси эфира с гексаном и получали нитрозопроизводное – N-(2,3-диметил-3-

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 12 2022

нитрозобутан-2-ил)-1-(3-(трифторметил)-1*H*-пиразол-4-ил)метанимин-оксид (L*) (схема 2), строение которого установлено методом РСА. Выход 44 мг (5.3%), $T_{пл} = 134 - 135^{\circ}$ С.

ИК-спектр (v, см⁻¹): 3130, 3072, 2998, 2924, 2361, 1604, 1563, 1480, 1396, 1369, 1321, 1259, 1182, 1127, 1062, 937, 919, 838, 759, 724, 669, 636.

Найдено, %: С 45.3; Н 4.5; N 19.2; F 20.2. Для С₁₁Н₁₄N₄O₂F₃

вычислено, %: С 45.4; H 4.8; N 19.2; F 19.6.





Вторую основную фракцию фиолетового цве-

та также упаривали и выделяли нитроксил L^{H/CF_3} . Выход 770 мг, 91%, $T_{IIJ} = 182 - 183^{\circ}C$ (эфир-гексан).

ИК-спектр (v, см⁻¹): 3113, 2990, 2362, 1597, 1510, 1460, 1403, 1359, 1279, 1222, 1169, 1122, 1083, 1051, 940, 805, 739, 649.

Найдено, %: С 44.9; Н 5.1; N 19.4; F 19.4. Для С₁₁Н₁₄F₃N₄O₂ вычислено, %: С 45.4; H 4.8; N 19.2; F 19.6.

Синтез 2-(1-метил-3-трифторметил-1H-пиразол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил (L^{Me/CF_3}). NaH (60% в минеральном масле, 34 мг, 0.86 ммоль) прибавляли в атмосфере аргона к перемешиваемому при ком-

натной температуре раствору L^{H/CF_3} (245 мг, 0.86 ммоль) в ДМФА (3 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин, прибавляли диметилсульфат (102 мкл, 1.0 ммоль) и перемешивали еще 30 мин. Растворитель отгоняли в вакууме при температуре бани ~70°С, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем $(1.5 \times 18 \text{ см})$, продукт элюировали этилацетатом. Фракцию фиолетового цвета упаривали, остаток кристаллизовали из смеси CH_2Cl_2 с гексаном (1 : 5). Выход 160 мг (62%), $T_{\pi\pi} = 110 - 111^{\circ}$ C.

ИК-спектр (v, см⁻¹): 3139, 3034, 2993, 2947, 1597, 1498, 1480, 1457, 1412, 1399, 1375, 1359, 1306, 1285, 1243, 1222, 1070, 1151, 1136, 1080, 1059, 1020, 870, 838, 768, 739, 645, 616, 588.

Найдено, %: C 46.7; H 5.1; N 18.1; F 18.4. Для C₁₂H₁₆N₄O₂F₃ вычислено, %: С 47.2; H 5.3; N 18.3; F 18.7.

Синтез 2-(1-этил-3-трифторметил-1Н-пиразол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1Н-имидазол-З-оксид-1-оксил (L^{Et/CF3}) выполняли по аналогичной методике с использованием EtBr (0.11 мл, 1.4 ммоль). Выход 0.19 г (85%), *T*_{пл} = 128-129°C.

ИК-спектр (v, см⁻¹): 3095, 2985, 2944, 1604, 1508, 1484, 1452, 1404, 1371, 1324, 1251, 1238, 1176, 1129, 1106, 1089, 1062, 1025, 962, 861, 828, 767, 741, 656.

Найдено, %: C 48.5; H 5.3; N 17.5: F 18.2. Для C₁₃H₁₈F₃N₄O₂ вычислено, %: C 48.9; H 5.7; N 17.5; F 17.8.

Синтез 2-(1-пропил-3-трифторметил-1Н-пиразол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1Н-имидазол-З-оксид-1-оксил (L^{Pr/CF3}) выполняли по аналогичной методике с использованием PrBr (0.073 мл, 0.80 ммоль). Выход 0.15 г (82%), T_{пп} = $= 106 - 107^{\circ}C.$

ИК-спектр (v, см⁻¹): 3126, 2990, 2943, 2878, 1604, 1509, 1490, 1450, 1406, 1370, 1327, 1281, 1240, 1220, 1143, 1061, 1017, 901, 863, 831, 741, 653.

Найдено, %: C 50.4; N 17.1; F 18.2. H 5.3; Для C₁₄H₂₀N₄O₂F₃ вычислено, %: С 50.4: H 6.0; N 16.8; F 17.1.

Синтез [Cu(Hfac)₂ L^{Me/CF_3}]_n (I). К раствору L^{Me/CF_3} (0.0300 г, 0.1 ммоль) в 2 мл CH₂Cl₂ прибавляли раствор Cu(Hfac)₂ (0.0477 г, 0.1 ммоль) в 2 мл гексана, при этом реакционная смесь приобретала

интенсивный коричнево-красный оттенок. Реакционную смесь выдерживали при -18°C в течение ~130 ч. Образовавшиеся кристаллы темнокоричневого цвета в форме призм отфильтровывали, промывали охлажденным гексаном и сушили на воздухе. Выход 0.070 г (90%).

Найдено, %:	C 33.2;	H 2.8;	N 7.3;	F 36.3.
Для C ₂₂ H ₁₈ N ₄ O	₆ F ₁₅ Cu			
вычислено, %:	C 33.7;	Н 2.3;	N 7.2,	F 36.4.

Синтез [Cu(Hfac)₂ L^{Et/CF_3}], (II). Смесь Cu(Hfac)₂ (0.0674 г, 0.14 ммоль) и $L^{\rm Et/CF_3}$ (0.0313 г, 0.1 ммоль) растворяли в 2 мл толуола. Часть растворителя медленно отдували током воздуха до объема ~1 мл, после чего реакционную смесь выдерживали при -18°С в течение 40 ч. Кристаллы коричневого цвета отфильтровывали, промывали охлажденным гексаном и высушивали на воздухе. Выход 0.039 г (50%).

Найдено, %: C 35.1; H 2.7; N 6.7; F 35.7. Для C₂₃H₂₀N₄O₆F₁₅Cu вычислено, %: С 34.7; H 2.5; N 7.0; F 35.8.

Синтез [Cu(Hfac)₂ L^{Pr/CF_3}]_{*n*} (III). Смесь Cu(Hfac)₂ (0.0472 г, 0.1 ммоль) и L^{Pr/CF3} (0.0301 г, 0.1 ммоль) растворяли в 4 мл гексана. Часть растворителя медленно отдували током воздуха до объема ~1 мл, раствор выдерживали при -18°C в течение 48 ч. Кристаллы коричневого цвета отфильтровывали, промывали охлажденным гексаном и сушили на воздухе. Выход 0.028 г (36%).

Найдено, %:	C 35.6;	H 2.6;	N 7.0;	F 35.3.
Для C ₂₄ H ₂₂ CuF	$_{15}N_4O_6$			
вычислено, %:	C 35.5;	Н 2.7;	N 6.9;	F 35.1.

Синтез α -[Cu(Hfac)₂(L^{Me/CF₃})₂] (IV). Навеску Си(Hfac)₂ (0.0300 г, 0.06 ммоль) растворяли в 1.5 мл Еt₂O. Навеску L^{Me/CF₃} (0.0200 г, 0.07 ммоль) растворяли в 3 мл Et₂O. К раствору L^{Me/CF₃} прибавляли раствор Cu(Hfac)2, при этом реакционная смесь приобретала интенсивный красно-коричневый оттенок. После тщательного перемешивания к реакционной смеси прибавляли 2 мл толуола и выдерживали ее при -18°C в течение ~17 сут. Образовавшиеся кристаллы темно-винного цвета отфильтровывали, промывали охлажденным гек-

КОМПЛЕКСЫ Сu(II)

-	Значение						
Параметр	L ^{H/CF3}	L ^{Me/CF3} -a	L ^{Me/CF3} -b	L ^{Me/CF3} -c	L^{Et/CF_3}	L^{Pr/CF_3}	
М	291.26		305.29		319.32	333.34	
<i>Т</i> , К	296		296		296	296	
Пр. группа, Z	$P2_{1}/c, 4$	$P\overline{1},2$	$P2_{1}/c, 4$	$P2_{1}/c, 8$	$P2_{1}/c, 4$	$P2_1/c, 8$	
a, Å b, Å c, Å	10.3659(9) 10.1986(8) 13.1267(13)	7.4217(7) 10.1430(10) 10.1759(9)	10.2998(11) 20.745(2) 7.2967(8)	7.1341(14) 11.872(2) 35.062(7)	10.492(4) 13.397(5) 11.253(4)	7.7542(11) 17.776(2) 12.2262(18)	
α, град		93.043(6)					
β, град У град	110.696(6)	100.238(6) 107.590(6)	102.072(7)	90.00(3)	100.50(3)	90.998(12)	
$V, Å^3$	1298.2(2)	713.91(12)	1524.6(3)	2969.6(10)	1555.3(10)	1685.0(4)	
ρ(выч.) г/см ³	1.490	1.420	1.330	1.366	1.364	1.314	
θ _{max} , град	45.234	28.335	66.075	23.245	28.502	28.409	
I _{hkl} измеренных/ независимых R _{int}	3798/1061 0.042	11870/3519 0.0491	7619/2459 0.0308	7124/2617 0.0341	13771/3850 0.1168	15 197/4176 0.1697	
<i>I_{hkl}</i> наблюдаемых (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))/ <i>N</i>	921/186	1765/195	2201/218	1900/488	882/227	1054/208	
GOOF	1.027	0.916	1.026	0.989	0.645	0.971	
$R_1/wR_2 \ (I \ge 2\sigma(I))$	0.0358/0.0816	0.0404/0.0944	0.0515/0.1520	0.0546/0.1469	0.0425/0.0661	0.0741/0.1296	
R_1/wR_2	0.0539/0.0905	0.0928/0.1085	0.0555/0.1570	0.0724/0.1596	0.2624/0.0918	0.3133/0.1894	
CCDC	2180506	2 180 509	2180516	2180511	2 180 520	2 180 519	

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур нитроксилов L^{R/CF3}

саном и сушили на воздухе. Выход 0.014 г (39%). $T_{\text{пл}} = 116 - 117^{\circ}\text{C}.$

Найдено, %: С 39.2; Н 3.2; N 10.4; F 30.6. Для С₃₄Н₃₄N₈O₈F₁₈Cu вычислено, %: С 37.5; Н 3.1; N 10.3; F 31.4.

Синтез β-[Cu(Hfac)₂(L^{Me/CF_3})₂] (V). Смесь навесок Cu(Hfac)₂ (0.0318 г, 0.07 ммоль) и L^{Me/CF_3} (0.0400 г, 0.13 ммоль) растворяли в 2 мл толуола. Реакционную смесь энергично перемешивали, затем полученный раствор выдерживали при -30°C в течение ~20 сут. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывали, промывали охлажденным гексаном и сушили на воздухе. Выход 0.008 г (11%).

РСА. Наборы отражений для монокристаллов соединений получены на автоматических дифрактометрах производства Bruker AXS – SMART APEX (Мо K_{α} -излучение) с гелиевым охладителем открытого потока Helix (Oxford Cryosystems) и Apex Duo (Си K_{α} -излучение) с криосистемой Cobra (Oxford Cryosystems) по стандартной методике. Структуры расшифрованы прямыми методами и

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 12 2022

уточнены полноматричным методом наименьших квадратов анизотропно для неводородных атомов. Атомы Н были частично локализованы при синтезе разностной электронной плотности (остальные — рассчитаны геометрически) и включены в уточнение в модели наездника. Все расчеты проводили с использованием пакета программ SHELX [13]. Кристаллографические характеристики исследованных соединений и детали экспериментов представлены в табл. 1–3.

Полные наборы рентгеноструктурных данных депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2180506–2180521, http://www. ccdc.cam.ac.uk).

Магнитные измерения проводили на СКВИДмагнитометре MPMSXL (Quantum Design) в интервале температур 2–300 К в магнитном поле до 5 кЭ. Парамагнитные составляющие магнитной восприимчивости (χ) определяли с учетом диамагнитного вклада, оцененного по схеме Паскаля. Эффективный магнитный момент ($\mu_{эф\phi}$) вычисляли по формуле $\mu_{э\phi\phi} = [3k\chi T/(N_A\mu_B^2)]^{1/2} \approx (8\chi T)^{1/2}$, где N_A , μ_B и k – число Авогадро, магнетон Бора и постоянная Больцмана соответственно.

-	Значение					
Параметр	L*	$[Cu(Hfac)_2 L^{Me/CF_3}] (I)$	$[Cu(Hfac)_2 L^{Et/CF_3}] (II)$	$[Cu(Hfac)_2 L^{Pr/CF_3}] (III)$		
М	292.27	782.94	796.97	810.99		
<i>Т</i> , К	296	296	296	296		
Пр. группа, Z	$P2_{1}/c, 4$	<i>P</i> 1,2	Pbca, 8	Pbca, 8		
a, Å b, Å c, Å	9.552(2) 10.951(3) 13.308(4)	10.2987(5) 12.4776(6) 13.0064(6)	19.0454(5) 16.0497(5) 20.6628(6)	18.878(4) 16.199(4) 21.179(5)		
α, град		80.128(2)	90	90		
β, град	100.27(2)	84.107(2)	90	90		
ү, град		69.199(2)	90	90		
$V, Å^3$	1369.8(6)	1537.70(13)	6316.1(3)	6477(3)		
ρ(выч.) г/см ³	1.417	1.691	1.676	1.663		
θ _{max} , град	28.371	28.469	55.696	45.211		
I _{hkl} измеренных/ независимых R _{int}	12379/3409 0.0584	17865/6995 0.0563	36473/4031 0.0921	51 137/2626 0.1062		
<i>I_{hkl}</i> наблюдаемых (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))/ <i>N</i>	1163/237	3038/536	2884/595	1643/452		
GOOF	0.721	1.013	0.867	1.027		
$R_1/wR_2 \ (I \ge 2\sigma(I))$	0.0398/0.0782	0.0524/0.1084	0.0385/0.0966	0.0689/0.1779		
R_1/wR_2	0.1452/0.1020	0.1483/0.1412	0.0569/0.1050	0.1151/0.2182		
CCDC	2 180 507	2 180 510	2 180 512	2 180 517		

Таблица 2. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур L*, I-III

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез 2-(1-*R*-3-трифторметил-1*H*-пиразол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксилов (L^{*R*/CF₃}) включал конденсацию 4-формил-3-трифторметил-1*H*-пиразола с *бис*(гидроксиламином), приводящую к образованию дигидрокси-производного, его окисление в нитронилнитроксил L^{H/CF_3} и последующее алкилирование L^{H/CF_3} (схема 3).



 $RA = Me_2SO_4$, EtBr или PrBr

Схема 3.

Реакция алкилирования замещенного пиразо-

ла L^{H/CF_3} протекала региоселективно с образованием только одного изомера, содержащего CF_3 -группу в положении 3 ароматического цикла. Об

этом свидетельствуют данные рентгеноструктурного исследования монокристаллов L^{R/CF_3} . Длины связей N–O во всех L^{R/CF_3} находятся в интервале 1.273(4)–1.289(4) Å, типичном для нитронилнит-

КОМПЛЕКСЫ Сu(II)

	Значение						
Параметр	α -[Cu(Hfac) ₂	$(L^{Me/F_3})_2]$ (IV)		β -[Cu(Hfac) ₂	$(L^{Me/F_3})_2]$ (V)		
М	108	8.23		108	8.23		
Т, К	296	120	296	240	150	120	
Пр. группа, Z	$P\overline{1}$,2		$P\overline{1}$,2		
a, Å b, Å c, Å	10.3895(2) 10.7909(2) 12.1712(2)	10.3149(3) 10.5119(3) 12.0415(3)	9.9143(13) 10.3735(13) 12.4117(17)	9.8761(5) 10.3715(5) 12.3466(6)	9.8143(3) 10.3698(3) 12.2101(3)	9.8144(3) 10.3851(6) 12.1083(4)	
α, град β, град γ, град И Å ³	114.9670(10) 95.5240(10) 107.4420(10) 1140_32(4)	114.6410(10) 96.652(2) 107.010(2) 1091.54(5)	71.403(9) 68.312(8) 82.932(9) 1124 2(3)	71.292(3) 67.635(3) 82.894(3) 1107 74(10)	71.068(2) 66.787(2) 82.912(2) 1080 26(6)	103.196(3) 113.618(2) 97.311(3) 1067 29(8)	
и, л О(выч.) г/см ³	1.585	1.656	1.607	1.631	1.673	1.693	
θ _{max} , град	28.028	28.484	51.763	28.534	28.404	28.368	
I_{hkl} измеренных/ независимых R_{int}	19717/5494 0.0501	19535/5394 0.0711	10752/2352 0.0318	18983/5450 0.0500	17944/5296 0.0760	18246/5264 0.0920	
<i>I_{hkl}</i> наблюдаемых (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))/ <i>N</i>	3749/385	4018/386	2055/367	3256/367	2980/368	2516/342	
GOOF	0.953	0.894	1.037	0.925	0.841	0.863	
$R_1/wR_2 (I \ge 2\sigma(I))$	0.0356/0.0879	0.0378/0.0885	0.0376/0.1028	0.0402/0.0929	0.0429/0.0772	0.0473/0.0947	
R_1/wR_2	0.0579/0.0954	0.0564/0.0950	0.0425/0.1071	0.0792/0.1031	0.0849/0.0865	0.7782/0.1231	
CCDC	2180508	2 180 521	2 180 518	2 180 515	2180514	2 180 513	

Таблица 3. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур IV и V

роксильных радикалов [14]. В структуре L^{H/CF_3} , в отличие от L^{R/CF_3} , молекулы образуют цепи за счет H-связей между иминной группой пиразола и одним из атомов O_{NO} (рис. 1). Для L^{Me/CF_3} удалось выделить три полиморфные модификации со-



Рис. 1. Строение цепи L^{H/CF_3} .

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 12 2022

единения ($\mathbf{L}^{\text{Me/CF}_3}$ -**a**-**c**), в которых молекулы различаются значениями углов между плоскостями пиразольного цикла и парамагнитного фрагмента { CN_2O_2 } (табл. 4), упаковкой молекул и характером межмолекулярных контактов (рис. 2). Кратчайшие расстояния между парамагнитными центрами (**ПМЦ**) – атомами O_{NO} соседних молекул во всех $\mathbf{L}^{\text{R/CF}_3}$ превышают 3.5 Å.

Температурные зависимости $\mu_{3\phi\phi}$ для нитроксилов L^{R/CF3} (R = H, Me, Et, Pr) представлены на рис. 3. Значения $\mu_{3\phi\phi}$ при 300 К близки к теоретической чисто спиновой величине 1.73 μ_B для монорадикала. При понижении температуры $\mu_{3\phi\phi}$ сначала постепенно, а ниже 100 К резко уменьшается, что указывает на доминирование антиферромагнитных обменных взаимодействий между спинами нитроксилов. Экспериментальные зависимости $\mu_{3\phi\phi}(T)$ хорошо описываются выражением, полученным при суммировании вкладов от обменно-связанных димеров (спин-Гамильтониан $H = -2JS_1S_2$) и монорадикалов, магнитная восприимчивость χ которых подчиняется закону Кюри-Вейсса:

Соединение	N-О, Å	∠CN ₂ O ₂ -Рz, град
L ^{H/CF3}	1.283(3), 1.290(3)	40.3
L^{Me/CF_3} -a	1.281(2), 1.270(2)	34.9
L ^{Me/CF₃-b}	1.275(5), 1.284(5) 1.276(4), 1.267(4)	64.8 68.6
L^{Me/CF_3} -c	1.276(2), 1.281(2)	63.1
L^{Et/CF_3}	1.277(3), 1.287(3)	46.9
L^{Pr/CF_3}	1.273(4), 1.289(4)	50.0

Таблица 4. Стереохимические характеристики нитроксилов L^{R/CF3}

$$\chi = (1 - p)\chi_{\text{димер}} + p \frac{g^2 0.375}{4(T - \theta)}, \quad \text{где} \quad \chi_{\text{димер}} = \frac{3N\mu_B^2 g^2}{3kT} \frac{1}{3 + e^{-2J/kT}}$$

Оптимальные значения параметров обменного взаимодействия J, доли p и постоянной Вейсса θ составляют -24.7 см⁻¹, 3.4% и 0 К (фикс.) для L^{H/CF3}; -12.0 см⁻¹, 31% и 0 К (фикс.) для L^{Me/CF3}; -13.9 см⁻¹, 2.3% и 0 К (фикс.) для L^{Et/CF3} и -19.1 см⁻¹, 90% и 0.1 К для L^{Pr/CF3}. В случае L^{Me/CF3} образец, по-видимому, является смесью модификаций, в одной из которых нитроксилы образуют обменно-связанные димеры (69%), тогда как во второй обменные взаимодействия между спинами радикалов пренебрежимо малы (31%). Хотя для L^{Pr/CF_3} полиморфные молификации не были обнаружены, магнетохимическое исследование показало, что в образце, по-видимому, присутствует примесь модификации L^{*Pr/CF3} (10%), имеющей другую кристаллическую структуру, в которой реализуются достаточно сильные антиферромагнитные взаимодействия. Основная же масса образца представляет собой фазу со слабыми ферромагнитными обменными взаимодействиями между спинами нитроксилов, что согласуется с данными PCA о строении кристаллов L^{Pr/CF₃}.

При взаимодействии эквимольных количеств $Cu(Hfac)_2 c L^{R/CF_3} (R = Me, Et, Pr)$ были получены близкие по строению цепочечно-полимерные координационные соединения $[Cu(Hfac)_2 L^{R/CF_3}]_n$ (I–III). В качестве примера на рис. 4 представлен фрагмент цепочки $[Cu(Hfac)_2 L^{Me/CF_3}]_n$. Парамагнитные лиганды выполняют бидентатно-мостиковую функцию за счет координации атомов O_{NO} нитронилнитроксильного фрагмента соседними фрагментами $Cu(Hfac)_2$. Такой способ координации нехарактерен для моно- и диалкилпиразолил

замещенных нитроксилов L^R и $L^{R/R'}$, но реализовывался в комплексах гексафторацетилацетонатов 3*d*-металлов с алкил-, изоксазолил- и фенилзамещенными нитронилнитроксилами [15–22].

Геометрические характеристики центросимметричных координационных узлов CuO₆ в комплексах I–III близки: плоско-квадратное окружение ионов Cu(II) из четырех атомов O_{Hfac} дополняется до искаженно-октаэдрического атомами O_{NO} двух нитроксилов. Расстояния Cu–O_{NO} велики – 2.344(2)–2.669(6) Å, значения углов \angle CuO_{NO}N лежат в интервале 129.6(2)–152.0(2) (табл. 5).

Экспериментальные зависимости $\mu_{abb}(T)$ для комплексов I-III имеют сходный характер (рис. 5). При 300 К значения $\mu_{
m ob\phi}$ лежат в интервале 2.7-2.8 µ_в и при понижении температуры сначала постепенно, а ниже 100 К резко возрастают, что указывает на наличие ферромагнитных обменных взаимодействий между спинами парамагнитных цен-TDOB. Это соответствует данным РСА об аксиальной координации нитроксильных фрагментов ионами Cu²⁺ с расстояниями 2.3–2.4 Å. В соответствии с данными теоретических исследований [23, 24], подобная геометрия координационных узлов обеспечивает ортогональность магнитных орбиталей в обменных кластерах {>N-•О-Cu-O·-N<}. Анализ экспериментальных зависимостей $\mu_{abb}(T)$ проводили с использованием выражения магнитной восприимчивости для ферромагнитно связанных цепей [25] с учетом межцепочечных взаимодействий *zJ* в приближении молекулярного поля. Оптимальные значения параметров обменного взаимодействия J и zJ' coставляют 6.5 см⁻¹ и -0.28 см⁻¹ для комплекса I, 2.7 см⁻¹ и -0.22 см⁻¹ для II и 2.4 см⁻¹ и -0.17 см⁻¹ для III. Следует отметить, что уменьшение энергии

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 12 2022



Рис. 2. Кратчайшие контакты и упаковки молекул в модификациях L^{Me/CF_3} : L^{Me/CF_3} -a (a); L^{Me/CF_3} -b (б, в); L^{Me/CF_3} -c (г, д).

межцепочечных обменных взаимодействий коррелирует с увеличением размера алкильного заместителя в L^{R/CF₃}.

В области низких температур зависимости намагниченности от напряженности внешнего магнитного поля для комплексов I–III нелинейны (рис. 6). При 2 К в магнитных полях выше 20 кЭ намагниченность выходит на насыщение ~2 µ_B, что указывает на ферромагнитное упорядочение спинов. Значение намагниченности насыщения хорошо согласуется с теоретической величиной 2.08 μ_B для двух парамагнитных центров на формульную единицу – иона Cu(II) со спином S = 1/2 при g = 2.15 и нитроксила со спином S = 1/2 при g = 2.00. При 5 К намагниченность приближается к насыщению в магнитных полях выше 40 кЭ. Таким образом, для комплексов I–III можно оценить температуру Кюри как $T_C \leq 3$ К.

Для L^{Me/CF₃} помимо цепочечно-полимерного комплекса в результате варьирования соотноше-



Рис. 3. Зависимости $\mu_{3\phi\phi}(T)$ для L^{R/CF3} (R = H, Me, Et, Pr). Точки – экспериментальные значения, сплошные линии – теоретические кривые.

ния реагентов удалось выделить две полиморфные модификации центросимметричного молекулярного комплекса [Cu(Hfac)₂(L^{Me/CF_3})₂]. Синтетические сложности не позволили выделить чистые фазы в необходимых для их полной характеризации количествах. По этой причине магнитные свойства были исследованы только для одного полиморфа – α -[Cu(Hfac)₂(L^{Me/CF_3})₂] (IV). Структуру же удалось решить как для как α -, так и для β -модификции (V).

Молекулы α - и β -модификаций различаются длинами связей Cu $-O_{NO}$, равными 2.469(2) Å в IV и 2.317(2) Å в V, значениями межплоскостных углов \angle CN₂O₂-Pz (рис. 7) и межмолекулярными расстояниями между некоординированными атомами O_{NO} (табл. 6). Рентгеноструктурное исследование в области 300–120 К показало, что для

 α -фазы изменение длин связей Cu–O_{NO} незначительно ($\Delta = 0.041$ Å), но при этом заметно – на 0.148 Å – сокращаются межмолекулярные расстояния O_{NO}...O_{NO}. В структуре β-фазы при охлаждении до 120 К длины связей Cu–O_{NO} укорачиваются на 0.262 Å при соответствующем удлинении одной из осей O_{Hfac}–Cu–O_{Hfac} ($\Delta = 0.250$ Å), т.е. в бипирамиде {CuO₆} происходит смена направления удлиненной ян-теллеровской оси. Такое сокращение расстояний в трехспиновых кластерах {-•O–Cu–O•–} приводит к смене характера обменных взаимодействий со слабого ферромагнитного на сильный антиферромагнитный.

На рис. 8а приведена экспериментальная зависимость $\mu_{\rm эф\phi}(T)$ для α -модификации IV. Значение $\mu_{\rm эф\phi}$ при 300 K, равное 3.12 $\mu_{\rm B}$, согласуется с теоретическим значением 3.0 $\mu_{\rm B}$ для трех невзаимодействующих ПМЦ со спинами S = 1/2 при g = 2. При понижении температуры ниже 100 K значение $\mu_{\rm эф\phi}$ резко уменьшается, достигая при 19 K значения 1.84 $\mu_{\rm B}$, что соответствует одному ПМЦ со спином S = 1/2 при среднем значении g = 2.12и свидетельствует о возникновении антиферромагнитных обменных взаимодействий, характерных для экваториальной координации нитроксилов. Дальнейшее уменьшение $\mu_{\rm эф\phi}$ до 1.57 $\mu_{\rm B}$ при 5 K связано с межмолекулярными обменными взаимодействиями между ПМЦ.

Следовательно, в твердых фазах обоих полиморфов IV и V и реализуются термически индуцируемые фазовые переходы, для α -фазы, по данным магнетохимических измерений, переход происходит в области температур 100–20 К, тогда как для β -фазы основные структурные изменения происходят в температурном интервале 250–120 К. Для сравнения на рис. 86 показаны изменения доли высокотемпературной фазы при понижении температуры для IV и V, рассчитанные по экспериментальным данным. Доля кластеров ω , в которых произошел структурный переход, для α -модификации оценивалась из анализа зависимости



Рис. 4. Фрагмент цепочки в структуре [Cu(Hfac)₂L^{Me/CF₃}]_{*n*} при 295 К. Здесь и далее серым цветом показан углеродный скелет, желто-зеленым – атомы F, голубым – Cu, красным – O, синим – N; атомы H, CF₃-группы Hfac и Me-группы тетраметильного фрагмента не показаны.

КОМПЛЕКСЫ Сu(II)

	Значение						
Параметры	араметры $[Cu(Hfac)_2(L^{Me/CF_3})]$ (I) $[Cu(Hfac)_2(L^{Et/CF_3})]$ (II)		$[Cu(Hfac)_2(L^{Me/CF_3})] (I) \qquad [Cu(Hfac)_2(L^{Me/CF_3})] (I)$		L^{Et/CF_3}] (II)	[Cu(Hfac) ₂ (]	L^{\Pr/CF_3})] (III)
Cu-O _{NO}	2.496(2)	2.513(2)	2.344(2)	2.649(3)	2.368(6)	2.669(6)	
Cu–O _{Hfac}	1.927(2) 1.931(2)	1.932(2) 1.946(2)	1.926(2)-1.937(2)		1.926(2)-1.937(2) 1.920(5)-1.9		-1.951(5)
∠CuON	152.0(2)	129.6(2)	131.2(2)	145.4(2)	132.7(5)	147.2(6)	
N–O	1.278(3)	1.279(3)	1.290(3)	1.279(3)	1.292(7)	1.266(7)	
$\angle CN_2O_2$ -Pz	37.4		38.1		39.6		

Таблица 5. Значения избранных длин связей (Å) и углов (град) в полимерно-цепочечных комплексах I–III

Таблица 6. Избранные значения длин связей (Å) и углов (град) в комплексах IV и V

-	Значение							
Параметр	α -[Cu(Hfac) ₂ (L ^{Me/CF₃}) ₂] (IV)			β -[Cu(Hfac) ₂ (L ^{Me/CF₃}) ₂] (V)				
<i>Т</i> , К	296	120	296	240	150	120		
Cu–O _{NO}	2.469(1)	2.428(1)	2.316(2)	2.280(2)	2.175(2)	2.054(2)		
N-O	1.286(2) 1.271(2)	1.287(2) 1.277(2)	1.292(3) 1.273(3)	1.288(2) 1.266(2)	1.300(2) 1.266(2)	1.303(3) 1.263(3)		
Cu–O _{Hfac}	1.934(1) 1.940(1)	1.940(1) 1.940(1)	1.959(2) 1.975(2)	1.968(1) 1.992(1)	1.973(2) 2.073(2)	1.975(2) 2.225(2)		
$\angle CN_2O_2Pz$	39.2	39.6	27.0	25.5	24.7	25.3		
-•00•-	3.706(2)	3.558(2)	4.707(4)	4.765(3)	4.786(3)	4.758(3)		

 $\mu_{a\phi\phi}(T)$ с использованием выражения $\mu_{a\phi\phi}^2 = (1 - \omega)(\mu_{LT})^2 + \omega(\mu_{HT})^2$, где $\mu_{LT} = 1.84 \,\mu_B$, $\mu_{HT} = 3.12 \,\mu_B - 3$ начения $\mu_{a\phi\phi}$ для низкоспиновых и высокоспиновых модификаций соответственно). Для β -мо-



Рис. 5. Зависимости $\mu_{2\phi\phi}(T)$ для [Cu(Hfac)₂L^{R/CF3}]_{*n*}, R = Me (**I**), Et (**0**), Pr (**A**). Точки – экспериментальные значения, сплошные линии – теоретические кривые.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 12 2022

дификации уменьшение доли высокоспиновых кластеров оценивалось по относительному изменению расстояний Cu– O_{NO} , в предположении, что расстояние Cu– O_{NO} 2.469(1) Å (как в α -фазе) соответствует 100% содержанию высокоспиновых, а 1.99 Å – 100% низкоспиновых кластеров. Фактически полиморфы IV и V представляют собой новые примеры молекулярных гетероспиновых комплексов, способных претерпевать термически индуцированные магнитно-структурные фазовые переходы без разрушения кристаллов (single-crystal-to-single-crystal transformation).

Таким образом, в результате проведенного исследования синтезированы и охарактеризованы

 CF_3 -замещенные спин-меченые пиразолы L^{R/CF_3} . Установлено, что введение CF_3 -группы в пиразольный цикл снижает донорную способность атома N пиразольного цикла, что приводит к координации только атомов O_{NO} парамагнитного фрагмента нитроксила. При бидентантно-мостиковой координации парамагнитного лиганда происходит образование цепочечно-полимерных комплексов $[Cu(Hfac)_2 L^{R/CF_3}]_n$, для которых обнару-

жено ферромагнитное упорядочение при температуре ниже 5 К. При монодентантной координации нитронилнитроксила образуется моноядерный мо-



Рис. 6. Зависимости M(H) для [Cu(Hfac)₂L^{R/CF₃}]_{*n*} (R = Me (a), Et (б), Pr (в)) при 2 K (■) и 5 K (●). Температурная зависимость намагниченности [Cu(Hfac)₂L^{Pr/CF₃}]_{*n*} в поле $H = 50 \Im$ (г).



Рис. 7. Сравнение строения молекул α - и β -[Cu(Hfac)₂(L^{Me/CF₃})₂] при 296 K (а) и 120 K (б) (синим цветом выделена молекула α -модификации, желтым — β -модификации).



Рис. 8. Зависимость $\mu_{\Rightarrow \varphi \varphi}(T)$ для α -[Cu(Hfac)₂(L^{Me/CF₃})₂] (а) и температурные зависимости доли высокотемпературной фазы для α - (•) и β - (•) модификаций [Cu(Hfac)₂(L^{Me/CF₃})₂] (б).

лекулярный комплекс [Cu(Hfac)₂(L^{Me/CF₃})₂], существующий в виде двух полиморфных модификаций, для каждой из которых зафиксированы термически индуцированные магнитно-структурные фазовые переходы.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 18-13-00380).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ovcharenko V.I., Maryunina K.Y., Fokin S.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2004. V. 53. № 11. P. 2406.
- 2. Ovcharenko V. // Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds / Ed. Hicks R. Chichester (UK): John Wiley & Sons, Ltd., 2010. P. 461.
- Ovcharenko V., Bagryanskaya E. // Spin-Crossover Materials: Properties and Applications / Ed. Halcrow M.A. Oxford, UK: John Wiley & Sons Ltd., 2013. P. 239.
- 4. Ovcharenko V.I., Romanenko G.V., Maryunina K.Y. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 20. P. 9537.
- 5. Romanenko G.V., Maryunina K.Y., Bogomyakov A.S. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. № 14. P. 6597.
- 6. *Romanenko G.V., Fokin S.V., Chubakova E.T. et al.* // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. № 1. P. 87.
- Ovcharenko V.I., Fokin S.V., Kostina E.T. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 22. P. 12188.
- Ovcharenko V., Fokin S., Chubakova E. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 12. P. 5853.

- 9. *Fokin S.V., Kostina E.T., Tret'yakov E.V. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. № 3. P. 661.
- 10. *Naumov P., Chizhik S., Panda M.K. et al.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 22. P. 12440.
- 11. Ovcharenko V.I., Fokin S.V., Romanenko G.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 1999. V. 48. № 8. P. 1519.
- 12. Gallagher M.G., Jamieson C.C., Lyons A.J. et al. Pat. US 2009/0131455A1 USA. US, 2009. P. 18.
- 13. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
- 14. Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I. // Russ. Chem. Rev. 2009. V. 78. № 11. P. 971.
- 15. *Caneschi A., Gatteschi D., Laugier J., Rey P.* // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 7. P. 2191.
- 16. *Ressouche E., Boucherle J.X., Gillon B. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 9. P. 3610.
- 17. Onguchi T., Fujita W., Yamaguchi A. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1997. V. 296. № 1. P. 281.
- Caneschi A., Gatteschi D., Sessoli R. et al. // J. Mater. Chem. 1992. V. 2. № 12. P. 1283.
- Caneschi A., Gatteschi D., Renard J.P. et al. // Inorg. Chem. 1989. V. 28. № 17. P. 3314.
- 20. Koreneva O.V., Romanenko G.V., Shvedenkov Y.G. et al. // Polyhedron. 2003. V. 22. № 14–17. P. 2487.
- 21. Fokin S.V., Tolstikov S.E., Tretyakov E.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. № 12. P. 2470.
- 22. Sherstobitova T., Maryunina K., Tolstikov S. et al. // ACS Omega. V. 4. № 17. P. 17160.
- 23. De Panthou F.L., Luneau D., Musin R. et al. // Inorg. Chem. 1996. V. 35. № 12. P. 3484.
- 24. Musin R.N., Schastnev P.V., Malinovskaya S.A. // Inorg. Chem. 1992. V. 31. № 20. P. 4118.
- 25. Baker G.A., Rushbrooke G.S., Gilbert H.E. // Phys. Rev. A. 1964. V. 135. № 5. P. A1272.

УДК 541.6;541.49;54.057;544.176

СПИНОВОЕ СОСТОЯНИЕ КЛАТРОХЕЛАТА ЖЕЛЕЗА(II) В ПРОДУКТАХ СОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ С 2-АМИНОПИРИДИНОМ И 2-ГИДРОКСИПИРИДИНОМ

© 2022 г. Г. Л. Денисов¹, А. С. Белов¹, Е. Г. Лебедь¹, Ю. В. Нелюбина^{1, *}

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

*e-mail: unelya@ineos.ac.ru Поступила в редакцию 29.04.2022 г. После доработки 18.05.2022 г. Принята к публикации 19.05.2022 г.

Сокристаллизацией ранее описанного карбоксисодержащего клатрохелата железа(II) (I) с 2-гидроксипиридином и 2-аминопиридином получено два новых кристаллических продукта: соль и сокристалл данного комплекса соответственно, образованные двухточечным гетеросинтоном кислота-пиридин, который часто встречается в многокомпонентных кристаллах ароматических кислот и *орто*-замещенных пиридинов. Нейтральная природа продукта сокристаллизации с 2-гидроксипиридином нарушает правило р K_a , выполняющееся в случае 2-аминопиридина, что вызвано смещением равновесия в кристаллической фазе в сторону *кето*-формы 2-гидроксипиридина – пиридона-2. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, комплекс I в соли и сокристалле находится в низкоспиновом состоянии и не претерпевает температурно-индуцированного спинового перехода в диапазоне температур 100–298 К.

Ключевые слова: клатрохелаты, рентгеноструктурный анализ, сокристаллизация, спиновое состояние, супрамолекулярные синтоны, температурно-индуцированный спиновый переход **DOI:** 10.31857/S0132344X22700025

Интерес к комплексам переходных металлов, способных существовать в двух спиновых состояниях (низко- и высокоспиновом, **HC** и **BC**), вызван возможностью обратимого перехода между ними при приложении подходящего внешнего воздействия (например, температуры или давления), которым можно управлять методами молекулярного и супрамолекулярного дизайна [1]. Подобный спиновый переход, сопровождающийся резким изменением магнитных, оптических и других свойств соответствующих комплексов, позволяет создавать на их основе разнообразные устройства и материалы [2, 3], включая сенсоры [4], элементы устройств молекулярной спинтроники [5] и "мягкой" робототехники [6].

Одним из классов соединений, претерпевающих спиновый переход под действием температуры [7, 8], являются макробициклические *mpuc*-диоксиматные клеточные комплексы (клатрохелаты [9]) кобальта(II) [8, 10, 11], выгодно отличающиеся от других классов координационных соединений высокой термической и химической стабильностью, простотой получения и широкими возможностями химической модификации [9]. Хотя изоструктурные им комплексы железа(II) сохраняют свои состояния HC или BC в растворах и кристаллах [12–14], введением второго компонента (растворителя) в кристаллическую решетку одного из представителей данного ряда нам недавно удалось обеспечить его существование в разных спиновых состояниях [15]. Аналогичный подход, подразумевавший сокристаллизацию (псевдо)октаэдрических комплексов железа(II) с органическими соединениями (4,4'-бипиридилом и его аналогами), приводил к образованию сокристаллов, в которых выбранный НС-комплекс претерпевал температурно-индуцированный спиновый переход [16].

В настоящей работе мы синтезировали ранее описанный [17, 18] клатрохелат железа(II) (I), находящийся в состоянии НС и содержащий две карбоксильные группы в *мета*-положениях обоих фенильных колец (схема 1), что делает его похожим на дикарбоновые ароматические кислоты, например фталевую или терефталевую. Это открывает широкие возможности для получения на его основе двухкомпонентных систем за счет образования супрамолекулярных синтонов кислота-пиридин [19] с различным числом водородных связей [20–22].





В качестве производных пиридина для сокристаллизации с комплексом I мы выбрали 2-гидроксипиридин (2-OH-Py) и 2-аминопиридин (2-NH₂-Py), которые способствуют преимущественному возникновению синтона кислота-пиридин по сравнению с конкурирующим синтоном кислота-кислота в сокристаллах/солях с карбоновыми кислотами [22]. Гомосинтон кислотакислота (А) и одноточечный (Б), двухточечный (В) гетеросинтоны кислота-пиридин представлены на схеме 2. Полученные при этом кристаллические продукты и спиновое состояние I в них изучены при помощи рентгеноструктурного анализа. Для одного из них нам даже удалось получить рентгенодифракционные данные при двух разных температурах (100 и 298 K), чтобы сделать однозначный вывод о наличии или отсутствии температурно-индуцированного спинового перехода.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции выполняли на воздухе с использованием коммерчески доступных реагентов, органических растворителей и сорбентов. Анализ на углерод, азот и водород проводили на микроанализаторе Carlo Erba, модель 1106. Содержание железа определяли спектрофотометрическим методом. Спектры ЯМР ¹Н и ¹³C{¹H} раствора комплекса I в ДМСО- d_6 регистрировали на спектрометре Bruker Avance 600. Измерения химических сдвигов проводили относительно остаточного сигнала этого растворителя.

Синтез С₃₂H₃₄B₂N₆O₁₀Fe (I). FeCl₂ · 4H₂O (0.65 г, 3.26 ммоль), ниоксим (1.62 г, 11.4 ммоль) и *мета*-

карбоксифенилборную кислоту (1.35 г, 8.1 ммоль) растворяли/суспендировали в метаноле (30 мл) и полученную реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали метанолом (15 мл, 3 порции), диэтиловым эфиром (15 мл, 3 порции) и гексаном (15 мл, 3 порции) и высушивали в вакууме с образованием целевого продукта в виде оранжевого мелкокристаллического порошка. Выход 2.20 г (90%).

SMP ¹H (ДМСО- d_6 ; δ, м.д.): 1.75 (c., 12H, β-CH₂), 2.85 (c., 12H, α-CH₂), 7.43 (м., 2H, *mema*-Ph), 7.79 (м., 2H, Ph), 7.87 (м., 2H, Ph), 8.18 (c., 2H, Ph), 12.75 (c., 2H, OH). SMP ¹³C{¹H} (ДМСО- d_6 ; δ, м.д.): 21.25 (с., β -CH₂), 26.34 (с., α -CH₂), 127.81, 129.11, 129.91, 132.97, 136.51 (все с., Ph), 152.78 (с., C=N), 168.46 (с., C=O).

Найдено, %: С 51.70; Н 4.55; N 11.22; Fe 7.70. Для С₃₂Н₃₄N₆O₁₀B₂Fe вычислено, %: С 51.90; Н 4.59; N 11.35; Fe 7.57.

Сокристаллизация $C_{32}H_{34}B_2FeN_6O_{10} \cdot 2C_5H_5NO \cdot C_2H_3N$ (II). К раствору I (0.0374 г, 0.05 ммоль) в 1.5 мл ацетонитрила добавляли раствор 2-гидроксипиридина (0.094 г, 0.1 ммоль) в 0.3 мл ацетонитрила. Полученную смесь нагревали до полного растворения I и выдерживали в закрытой стеклянной виале при комнатной температуре, при этом происходило частичное выпадение оранжевого порошка I. Виалу визуально осматривали каждые 3–4 сут на предмет образования кристаллических продуктов в течение 7 мес., по истечении которых на поверхности оранжевого порошка I появилось несколько красных призматических кристаллов II.

Сокристаллизация $[C_{32}H_{33}B_2FeN_6O_{10}][C_5H_6N_2]$ · $C_5H_7N_2$ (III). К раствору I (0.0075 г, 0.01 ммоль) в 1.0 мл метанола добавляли раствор 2-аминопиридина (0.00188 г, 0.02 ммоль) в 0.5 мл метанола. Полученную смесь нагревали до полного растворения I и выдерживали в закрытой стеклянной виале при комнатной температуре, при этом происходило частичное выпадение оранжевого порошка I. Виалу визуально осматривали каждые 3–4 сут на предмет образования кристаллических продуктов в течение 2 мес., по истечении которых на поверхности оранжевого порошка I появилось несколько красных призматических кристаллов III.

РСА монокристаллов II и III, полученных в описанных выше условиях сокристаллизации, проведен на дифрактометре Bruker Quest D8 (Мо K_{α} -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование) при 100 К; для III также были получены данные при комнатной температуре. Структуры расшифрованы с использованием программы ShelXT [23] и уточнены в полноматричном MHK с помощью программы Olex2 [24] в анизотропном приближении по F_{hkl}^2 . Атомы водорода в группах NH и OH локализованы в разностном Фурьесинтезе, положения остальных атомов водорода рассчитаны геометрически, и все они уточнены в изотропном приближении по модели наездника. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1.

Структурные данные для II и III при 100 К и для III при комнатной температуре депонированы в Кембриджском банке структурных данных (ССDС № 2168570, 2168571 и 2168572 соответственно; http://www.ccdc.cam.ac.uk/).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез клатрохелата железа(II) (I), содержащего в апикальных положениях карбоксильные группы, проводили по описанной ранее методике [18] прямой темплатной реакцией ниоксима, *мета*-карбоксифенилборной кислоты и водного хлорида железа(II) (схема 1). Комплекс I выделен в индивидуальном виде (получен оранжевый мелкокристаллический порошок) и охарактеризован при помощи элементного анализа и спектроскопии ЯМР.

Полученный комплекс I сокристаллизовали с двумя *орто*-замещенными пиридинами 2-OH-Ру и 2-NH₂-Ру в соотношении 1 : 2 в подходящем растворителе (ацетонитриле и метаноле соответственно), обеспечивающем хорошую растворимость обоих компонентов. При этом происхолило частичное выпадение оранжевого порошка исходного комплекса I, длительное выдерживание которого в маточном растворе в закрытых стеклянных виалах при комнатной температуре с регулярным (раз в 3-4 сут) визуальных осмотром привело к появлению нескольких красных монокристаллов, которые были изучены при помощи рентгеноструктурного анализа. К сожалению, малое количество полученного в обоих случаях продукта не позволило нам применить другие популярные методы характеризации структуры и электронного строения систем на основе комплексов железа(II), включая Мёссбауэровскую спектроскопию, порошковую рентгеновскую дифракцию или спектроскопию ЯМР парамагнитных соединений. Попытки оптимизации условий сокристаллизации при использовании других соотношений компонентов (1:1 и 2:1) или других растворителей (ДМФА, хлористый метилен) приводили к образованию порошка исходного комплекса I, его монокристаллов или монокристаллов орто-замещенных пиридинов.

Согласно данным РСА, продукт сокристаллизации комплекса I с 2-OH-Ру представлял собой сокристалл I \cdot 2C₅H₅NO \cdot C₂H₃N (II) с двумя молекулами пиридона-2, который соответствует предпочтительной таутомерной формой 2-ОН-Ру в кристаллической фазе [25, 26] (рис. 1а), и одной сольватной молекулой ацетонитрила. Напротив, при его сокристаллизации с 2-NH₂-Ру образуется соль $[C_5H_7N_2]^+[I]^- \cdot C_5H_6N_2$ (III) за счет переноса протона от одной из карбоксильных групп комплекса I к 2-аминопиридину, который переходит в катионную форму (рис. 1б). Присутствие в кристалле еще и нейтральной молекулы 2-NH₂-Ру согласуется с величиной $\Delta p K_a$ (табл. 2) двух компонентов при использовании в качестве изоструктурного аналога комплекса I бензойной или изофталевой кислот (табл. 2).

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 12 2022

Парамотр	Значение				
параметр	II	III (100 K)	III (RT)		
Брутто формула	$\mathrm{C}_{44}\mathrm{H}_{47}\mathrm{B}_{2}\mathrm{FeN}_{9}\mathrm{O}_{12}$	C ₄₂ H ₄₆ B ₂ FeN ₁₀ O ₁₀	$C_{42}H_{46}B_2FeN_{10}O_{10}$		
Молекулярная масса	971.37	928.36	928.36		
Т, К	100	100	298		
Кристаллическая система	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная		
Пр. группа	$P\overline{1}$	$P2_{1}/c$	$P2_{1}/c$		
Ζ	2	4	4		
<i>a</i> , Å	11.0256(5)	9.3082(2)	9.3939(5)		
b, Å	14.1914(6)	18.6468(4)	18.7352(10)		
<i>c</i> , Å	14.6082(6)	24.6575(6)	24.7326(13)		
α, град	101.489(2)	90	90		
β, град	90.061(2)	95.9810(10)	95.961(3)		
ү, град	106.841(2)	90	90		
<i>V</i> , Å ³	2139.65(16)	4256.46(17)	4329.3(4)		
ρ(выч.), г/см ⁻³	1.508	1.449	1.424		
μ, см ⁻¹	4.30	4.26	4.19		
<i>F</i> (000)	1012	1936	50		
2θ _{max} , град	54	54	50		
Число измеренных отражений	23334	48745	104553		
Число независимых отражений	9176	9284	7617		
Число отражений с <i>I</i> > 3 σ (<i>I</i>)	6731	6166	5125		
Количество уточняемых параметров	614	624	632		
R_1	0.0608	0.0572	0.0451		
wR_2	0.1278	0.1493	0.1302		
GOOF	1.025	1.028	1.014		
Остаточная электронная плотность (max/min), е $Å^{-3}$	0.847/-0.694	0.676/-0.409	0.401/-0.313		

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для сокристалла II и соли III при 100 К и комнатной температуре (RT)

Таблица 2. Предполагаемые значения $\Delta p K_a$ для компонентов сокристалла II и соли III на основе данных для изоструктурных ароматических кислот

Компонент (р <i>K</i> _a *)	Бензойная кислота (3.98)	Изофталевая кислота (3.70)	Теория	Эксперимент
2-OH-Py (12.02)	8.32	8.04	Соль	Сокристалл
2-NH ₂ -Py (6.67)	2.97	2.69	Возможно образование	Сокристалл и соль
			сокристалла и соли	

* Значения р K_a взяты из базы данных Sci-Finder.

Действительно, в зависимости от выбора карбоновой кислоты и органического основания при их сокристаллизации возможно образование двухкомпонентной системы как нейтральной, так и ионной природы [27]. Согласно правилу р K_a [28, 29] при $\Delta p K_a > 3$ образуется соль, а при $\Delta p K_a < -1 -$ сокристалл. Если это значение попадает в промежуточный диапазон $\Delta p K_a$, то молекулярная и ионная формы равновероятны, что и наблюдается в случае соли III (табл. 2). Образование же сокристалла II вместо предсказанной соли обусловлено существованием 2-OH-Ру в виде *кето*-таутомера [25,



Рис. 1. Общий вид комплекса I в сокристалле II (а) и соли III (б) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний (p = 50%). Атомы водорода на атомах углерода не показаны для ясности, как и сольватная молекула ацетонитрила в II и минорная компонента разупорядоченного комплексного аниона в III. Нумерация приведена только для гетероатомов.

26], который препятствует переносу протона с карбоксильной группы комплекса I на атом азота пиридина.

Независимо от природы указанных кристаллических продуктов одна карбоксильная/карбоксилатная группа комплекса I образует двухточечный вариант классического супрамолекулярного гетеросинтона кислота-пиридин [19] (схема 2), встречающегося в двухкомпонентных системах карбоновых кислот с различными пиридинами [22, 27, 30], а вторая группа связывается только с орто-заместителем нейтральной молекулы пиридона-2 или 2-NH₂-Ру (рис. 1). В обоих случаях орто-заместитель в выбранном пиридине выполняет роль либо донора водородной связи, как в соли III (N...O 2.812(4) и 2.906(4) Å, NHO 167.5(2)° и 153.9(2)° при 100 K), либо акцептора, как в сокристалле II (O...O 2.568(4) и 2.589(3) Å, OHO 161.18(15)° и 166.72(16)°). Эта водородная связь приводит к ослаблению связи N–H...O/O–H...N в двухточечном гетеросинтоне кислота-пиридин (N...O 2.835(4) и 2.705(4) Å, NHO 167.86(18)° и

734



Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки соли III, иллюстрирующий образование водородно-связанных зигзагообразных цепочек из анионов комплекса I вдоль кристаллографической оси *b*. Атомы водорода на атомах углерода, минорная компонента разупорядоченного комплексного аниона, а также катионы и нейтральные молекулы 2-NH₂-Py не показаны.

174.7(2)° при 100 К для в II и III соответственно) по сравнению с его одноточечным аналогом (схема 2), например в серии сокристаллов и солей одноосновной ароматической кислоты с пиридинами, не замещенными по орто-положению (N...O 2.653 и 2.575(4) Å, NHO 170.9° и 173.3° в среднем соответственно) [22]. Она, однако, увеличивает вероятность возникновения гетеросинтона кислота-пиридин по сравнению с конкурирующим гомосинтоном кислота-кислота (схема 2), характерным для одно- или двухосновных ароматических кислот, например бензойной [31], терефталевой и изофталевой [19]. При этом перенос протона с карбоксильной группы комплекса I на одну из молекул 2-NH₂-Ру в кристалле соли III способствует образованию не только гетеро- [20, 21], но и гомосинтона (рис. 2). Соответствующие водородные связи О-Н...О между карбоксилатной и карбоксильной группами (О...О 2.582(4) Å, ОНО 169.66(17)°) объединяют комплексные анионы в бесконечные зигзагообразные цепочки вдоль кристаллографической оси b. Второй атом кислорода карбоксилатной группы, который не участвует в образовании гомосинтона, дополнительно связан с аминогруппой нейтральной молекулы 2-NH₂-Ру (N...O 3.152(4) Å, NHO 175.8(2)°).

Вместо описанного выше гомосинтона кислота-кислота в сокристалле II присутствуют центросимметричные димеры пиридона-2, образованные водородными связями N–H...O (N...O 2.771(4) Å, NHO 174.09(19)°) (рис. 3), в результате чего основным супрамолекулярным мотивом является ассоциат, в состав которого входят четыре молекулы 2-O-РуН и две молекулы комплекса I (рис. 3). Такие ассоциаты объединяются друг с другом стекинг-взаимодействиями между модекулами пиридона-2 и фенильными группами соседних молекул комплекса I с расстоянием между центроидами соответствующих ароматических колец 3.701(2)-3.9107(18) Å и углом между ними 160.02(11)°-175.04(11)°. Напротив, кристаллическая упаковка соли III представляет собой трехмерный водородно-связанный каркас (рис. 4), дополнительно стабилизированный водородными связями N-H...N, попарно объединяющими молекулы и катионы 2-NH₂-Ру (N...N 3.063(5) Å, NHN 175.8(3)°) (рис. 2). Кроме того, эти катионы образуют стекинг-взаимодействия друг с другом и с карбоксифенильными группами анионов (расстояния между центроидами ароматических колец и углы между ними составляют 3.756(2)-3.977(3) Å и 0.00(3)°-9.91(12)° соответственно).

Несмотря на разную природу продукта сокристаллизации комплекса I с выбранными орто-замещенными пиридинами и образованные им разные комбинации гомо- и гетеросинтонов, молекулярная геометрия данного комплекса в сокристалле II и соли III различается незначительно (рис. 5). Основное отличие касается разворота карбоксифенильных групп относительно реберных фрагментов клеточного лиганда, угол которого относительно ближайшего такого фрагмента в среднем составляет 27.2(3)° и 16.9(4)°. В обоих случаях координационное окружение иона железа(II) в комплексе I близко к тригональной призме (ТП), в том числе и при комнатной температуре (рис. 1). Так, угол искажения ϕ , равный 0° для идеальной TП и 60° для идеальной тригональной антипризмы (ТАП),



Рис. 3. Фрагмент кристаллической упаковки сокристалла II, иллюстрирующий образование молекулами пиридона-2 центросимметричных водородно-связанных димеров и стекинг-взаимодействий с фенильными группами комплекса I (выделены розовым цветом), связанных между собой стекинг-взаимодействиями. Атомы водорода на атомах углерода и сольватные молекулы ацетонитрила не показаны.



Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки соли III, иллюстрирующий образование стекинг-взаимодействий между ароматическими фрагментами комплексного аниона и катионами пиридиния (выделены розовым цветом). Атомы водорода на атомах углерода, минорная компонента разупорядоченного комплексного аниона и молекулы пиридина не показаны.



Рис. 5. Общий вид комплекса I в сокристалле II (а) и соли III (б) при 100 К вдоль нормали к плоскостям, образованным двумя наборами атомов азота клеточного лиганда (выделены розовым и зеленым цветом). Атомы водорода на атомах углерода и минорная компонента разупорядоченного комплексного аниона в III не показаны.

в II и III составляет около 19°, что лишь немногим отличается от аналогичного значения (табл. 3) для ранее описанного [32] сольвата комплекса I с ДМСО. Более точно форму координационного полиэдра характеризуют так называемые "меры симметрии" [33], описывающие ее отклонение от идеального многогранника. Чем эти значения меньше, тем лучше форма полиэдра описывается соответствующим многогранником. В сокристалле II и соли III, как и в сольвате комплекса I с ДМСО [32], минимальные значения "меры симметрии", оцененные на основе рентгенодифракционных данных при помощи программы Shape 2.1, соответствуют ТП (табл. 3).

Хотя тригонально-призматическое искажение (псевдо)октаэдрического окружения иона металла характерно для комплексов железа(II) в состоянии ВС [1], длины связей Fe–N комплекса I в

сокристалле II и соли III соответствуют значениям, ожидаемым для HC иона железа(II) [1] даже при комнатной температуре (табл. 3). Об отсутствии в этих кристаллических продуктах температурно-индуцированного спинового перехода в ВС состояние также свидетельствует красный цвет их кристаллов, который сохранялся при охлаждении/нагревании в диапазоне температур 100-298 К. Аналогичная ситуация наблюдалась ранее [32] и для кристаллосольвата комплекса I с ДМСО (табл. 3), молекулы которого образовывали водородные связи с обеими карбоксильными группами (О...О 2.588(6) Å, ОНО 169.8(3)°), из-за чего в нем отсутствовали ожидаемые супрамолекулярные гомосинтоны кислота-кислота. ТПформа координационного полиздра иона железа(II) в перечисленных кристаллических продуктах обусловлена жесткостью клеточного лиганда,

Параметр	Значение					
Параметр	II	III (100 K)	III (RT)	$I \cdot (DMSO)_2$		
Fe–N, Å	1.886(4)-1.924(4)	1.886(4)-1.924(4)	1.884(4)-1.932(4)	1.908(4)-1.916(4)		
ф, град	19.44(17)	19.6(2)	18.8(2)	21.94(3)		
h, Å	2.3542(18)	2.355(3)	2.359(3)	2.349(5)		
S(TΠ)	1.982	2.050	1.957	2.554		
S(TAП)	7.959	7.815	7.996	6.924		

Таблица 3. Основные геометрические параметры* для комплекса I в сокристалле II, соли III** и в описанном ранее [32] кристаллосольвате I · (DMSO)₂

* ϕ – угол ТП-ТАП искажения координационного полиэдра иона железа(II), h – высота этого полиэдра, S(TП) и S(ТАП) – отклонения формы полиэдра FeN₆ от идеальной тригональной призмы (TП) и идеальной тригональной антипризмы (ТАП) соответственно. ** Значения приведены для мажорной компоненты разупорядоченного комплексного аниона в кристалле соли III при 100 К и RT.

препятствующей развороту его реберных фрагментов в сторону ТАП геометрии, которая стабилизирует состояние ВС клатрохелатов железа(II) [15].

Таким образом, сокристаллизацией ранее описанного карбоксисодержащего клатрохелата железа(II) с двумя орто-замещенными пиридинами нами получены его новые двухкомпонентные кристаллы нейтральной и ионной природы: сокристалл с 2-гидроксипиридином в виде его предпочтительного изомера пиридона-2 и соль 2-аминопиридина. Согласно результатам проведенного рентгенодифракционного исследования (в первую очередь – длинам связей Fe–N), ион железа(II) указанного комплекса сохраняет в них свое состояние НС и не претерпевает спиновый переход в диапазоне температур от 100 К до комнатной. Нейтральная природа продукта сокристаллизации с 2-гидроксипиридином нарушает правило pK_a , что вызвано существованием последнего в виде пиридона-2. являющегося его предпочтительным таутомером в кристаллической фазе, в то время как для соли с 2-аминопиридином наблюдается образование одновременно молекулярного и ионного ассоциата в полном соответствии с правилом pK_a . Несмотря на такие различия, в основе супрамолекулярной организации соли и сокристалла лежит двухточечный гетеросинтон кислота-пиридин, часто встречающийся в многокомпонентных кристаллах ароматических кислот и орто-замещенных пиридинов.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10194).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Spin-Crossover Materials: Properties and Applications / Ed. Halcrow M.A. Chichester (United Kingdom): John Wiley & Sons, Ltd., 2013.
- Molnár G., Rat S., Salmon L. et al. // Adv. Mater. 2017. V. 30. № 5. P. 1703862.
- Senthil Kumar K., Ruben M. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. P. 176.
- Linares J., Codjovi E., Garcia Y. // Sensors. 2012. V. 12. P. 4479.
- 5. *Coronado E.* // Nature Rev. Mat. 2020. V. 5. № 2. P. 87.

- 6. Enriquez-Cabrera A., Rapakousiou A., Piedrahita Bello M. et al. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 419. P. 213396.
- Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Novikov V.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. V. 2010. № 34. P. 5401.
- 8. *Novikov V.V., Ananyev I.V., Pavlov A.A. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. № 3. P. 496.
- 9. Voloshin Y., Belaya I., Krämer R. Cage Metal Complexes: Clathrochelates Revisited. Springer, 2017.
- 10. Vologzhanina A.V., Belov A.S., Novikov V.V. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 12. P. 5827.
- 11. *Dolganov A.V., Belov A.S., Novikov V.V. et al.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 5. P. 2476.
- 12. Pavlov A.A., Savkina S.A., Belov A.S. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 12. P. 6943.
- 13. Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A. et al.// Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 9. P. 1907.
- 14. Varzatskii O.A., Penkova L.V., Kats S.V. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 6. P. 3062.
- 15. *Denisov G.L., Novikov V.V., Belova S.A. et al.* // Cryst. Growth Des. 2021. V. 21. № 8. P. 4594.
- 16. Birchall L.T., Truccolo G., Jackson L., Shepherd H.J. // Chem. Sci. 2022. V. 13. № 11. P. 3176.
- 17. *Marmier M., Wise M.D., Holstein J.J. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 8. P. 4006.
- Lebed E.G., Belov A.S., Dolganov A.V. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2013. V. 30. P. 53.
- Bis J.A., Zaworotko M.J. // Cryst. Growth Des. 2005. V. 5. № 3. P. 1169.
- Vishweshwar P., Nangia A., Lynch V.M. // J. Org. Chem. 2002. V. 67. № 2. P. 556.
- 21. *Mukherjee A., Desiraju G.R.* // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 3. P. 1375.
- 22. Denisov G.L., Nelyubina Y.V. // Crystals. 2022. V. 12. Nº 4. P. 497.
- 23. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
- 24. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
- 25. Yang H.W., Craven B.M. // Acta Crystallogr. B. 1998. V. 54. P. 912.
- 26. *De Kowalewski D.G., Contreras R.H., Díez E., Esteban A. //* Mol. Phys. 2004. V. 102. № 23. P. 2607.
- 27. *Mohamed S., Tocher D.A., Vickers M. et al.* // Cryst. Growth Des. 2009. V. 9. № 6. P. 2881.
- 28. *Cruz-Cabeza A.J.* // CrystEngComm. 2012. V. 14. № 20. P. 6362.
- 29. Lemmerer A., Govindraju S., Johnston M. et al. // CrystEngComm. 2015. V. 17. № 19. P. 3591.
- 30. *Sarma B., Nath N.K., Bhogala B.R., Nangia A.* // Cryst. Growth Des. 2009. V. 9. № 3. P. 1546.
- 31. Moragues-Bartolome A.M., Jones W., Cruz-Cabeza A.J. // CrystEngComm. 2012. V. 14. № 7. P. 2552.
- 32. *Marmier M., Wise M.D., Holstein J.J. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 8. P. 4006.
- 33. Alvarez S. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 13447.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 12 2022

УДК 546.4+546.05+546.55+546.43+544.472+544.476.2

К 90-летию академика Ю.А. Золотова

АНТИКАНЦЕРОГЕННЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Au(III)

© 2022 г. И. А. Луценко^{1, *}, О. В. Лосева², А. В. Иванов², И. А. Мальянц³, В. О. Шендер³, М. А. Кискин¹, И. Л. Еременко^{1, 4}

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия ²Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия ³Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины ФМБА, Москва, Россия ⁴4Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия *e-mail: irinalu05@rambler.ru Поступила в редакцию 26.05.2022 г. После доработки 13.06.2022 г.

Принята к публикации 16.06.2022 г.

Взаимодействием раствора H[AuCl₄] с 1,10-фенантролином (Phen) в ацетонитриле получен комплекс состава (H₂Phen)[AuCl₄]Cl (I). По данным PCA (CCDC № 2165199) в структуре I Phen представлен необычной дважды протонированной (катионной) формой (H₂Phen)²⁺. Взаимное объединение ионных структурных единиц ([AuCl₄]⁻, Cl⁻ и (H₂Phen)²⁺) водородными связями D–H…Cl (D = N, C) приводит к формированию супрамолекулярных 2D-псевдополимерных слоев. Биологическая активность I была измерена в отношении тестовой линии клеток аденокарциномы яичника человека (SKOV3). По данным МТТ-теста вычислена доза полумаксимального ингибирования, показавшая высокую избирательность I по отношению к раковым клеткам, которая сочетается с низкой токсичностью для клеток здоровых фибробластов.

Ключевые слова: золото(III), 1,10-фенантролин, молекулярная структура, биологическая активность, аденокрцинома яичника, цитотоксичность **роц.** 10, 21857 (2012) 244X 27700062

DOI: 10.31857/S0132344X22700062

Известно, что в медицинской практике широко используются металлосодержащие препараты, в первую очередь, содержащие платину, которые демонстрируют высокие противораковые свойства. Однако в последние два десятилетия химики, биологи, медики и другие исследователи стали направлять свои усилия на развитие синтетических путей и различного рода биологических исследований "неплатиновых" противоопухолевых агентов на основе биоэссенциальных (жизненно важных) металлов Cu, Zn, Fe, Co и др. [1–7]. Такой поворот в поисковых работах исследователей связан с несколькими причинам, во-первых, с поиском более дешевых препаратов, а во-вторых, с уменьшением токсических свойств лекарств. (Конечно, здесь следует учитывать также технологические проблемы производства, способы выбора и свойства органических лигандов для получения таких соединений.) С другой стороны, в настоящее время становятся актуальными соединения на основе Ru, Ga, Au, обладающие хорошими антипролиферативными (направлены на подавление избыточного размножения клеток)

свойствами [8-10]. Золото, в многообразии его форм, используется в медицине на всем протяжении истории цивилизации - от архаичных "эликсира жизни, киновари" [11, 12] до вполне реальных терапевтических средств, например против ревматоидного артрита (тиолаты золота [13, 14]). Но именно в XX веке радиоактивное золото-198 стало применяться в противоопухолевой терапии оно химически инертно, ингибирует формирование внутриполостной жидкости и имеет относительно короткий период полураспада (2-7 сут) [15]. Изоэлектронное строение Au(III) и Pt(II) (d^8) , обусловливающее формирование плоско-квадратных комплексов и относительно низкую кинетику лигандного обмена, создает предпосылки для разработки и тестирования комплексов на основе золота в качестве потенциальных противоопухолевых препаратов. Ранее в [16-18] при исследовании комплексов золота(III) с разнообразными N-донорными лигандами было установлено, что эти соединения проявляют стабильность в физиологических условиях, показывая высокую цитотоксическую активность в отношении клеток рака яичника (А2780), а также способны преодолевать явления резистентности. Поэтому целью настоящей работы явился синтез комплекса золота(III) с 1,10-фенантролином (**Phen**) (H₂Phen)[AuCl₄]Cl (**I**), установление его структуры и определение биологической активности в отношении клеток аденокарциномы яичника человека (**SKOV3**) для комплекса I и ранее описанных дитиокарбаматно-хлоридных комплексов золота(III) состава [Au(S₂CNR₂)Cl₂] (R = CH₃, ${}^{i}C_{3}H_{7}$) [19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплекса проводили на воздухе с использованием дистиллированной воды, 1,10-фенантролина (98%, Acros), ацетонитрила ("ос. ч.", Химмед), соляной ("х. ч.", Химмед) и азотной (65%, "х. ч.", Химмед) кислот.

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

Синтез (H₂Phen)[AuCl₄]Cl (I). Навеску Phen (0.18 г, 1 ммоль) растворяли в 20 мл MeCN. В полученный раствор добавляли 2 мл AuCl₃ (в 2 M HCl), содержащего 22 мг золота и выдерживали при постоянном перемешивании 40 мин (60°C). Раствор отфильтровывали и оставляли испаряться при комнатной температуре. Через сутки образовались кристаллы соломенного цвета, которые отделяли от маточного раствора декантацией и сушили на воздухе. Выход I 0.25 г (76%).

Найдено, %:	C 44.23;	H 3.06;	N 4.41.
Для C ₂₄ H ₁₈ O ₁₂ N ₂	$Cu_2(I)$		
Вычислено, %:	C 44.11;	H 2.88;	N 4.29.

ИК (НПВО; v, см⁻¹): 3141 сл, 3130 о.сл, 3061 о.сл, 2656 у.сл, 2579 у.сл, 2043 о.сл, 1672 о.с, 1582 ср, 1468 о.с, 1426 ср, 1383 ср, 1365 сл, 1297 о.с, 1235 ср, 1191 о.с, 1143 о.сл, 1125 ср, 1104 сл, 1258 сл, 1076 ср, 1017 о.с, 992 ср, 930 с, 885 сл, 851 сл, 803 о.сл, 753 о.с, 698 ср, 592 ср, 547 ср.

РСА комплекса I проводили при 150 К на дифрактометре Bruker Арех II (ССD-детектор, Мо K_{α} , $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор). Проведен полуэмпирический учет поглощения с помощью программы SADABS [20]. Структура расшифрована с использованием программы ShelXT [21] и уточнена в полноматричном МНК с помощью программы SHELXL-2018/3 [22] в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атом водорода при атоме азота локализован из разностных Фурье-синтезов, положения атомов водорода при атомах углерода рассчитаны геометрически. Все они уточнены в изотропном приближении в модели "наездника". Основные кристаллографические данные и параметры уточнения следующие: $C_{12}H_{10}AuCl_5N_2$, M = 556.44 г/моль, моноклинная пространственная группа C2/c, a = 22.1986(13), b = 9.7043(5), c = 7.1404(5) Å, $\beta = 94.404(2)^\circ$, V = 1533.66(16) Å³, ρ (выч.) = 2.410 г/см³, Z = 4, угол сканирования 2.29° < θ < 30.61°, μ (Mo) = 10.452 мм⁻¹, измерено 9145 отражений, 2057 из которых с $I \ge 2\sigma$, $R_{int} = 0.0386$, $R_1 = 0.0244$ и $wR_2 = 0.0717$ по наблюдаемым рефлексам с $F > 2\sigma(F^2)$ и $R_1 = 0.0285$ и $wR_2 = 0.0754$ по всем отражениям, число уточняемых параметров – 96.

Полный набор рентгеноструктурных параметров депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2165199; deposit@ccdc.cam.uk).

МТТ-тест. Цитотоксический эффект различных концентраций комплекса I и комплекса состава $[Au(S_2CNR_2)Cl_2]$ на клеточной линии аденокарциномы яичника человека (SKOV3) и первичной культуре дермальных фибробластов человека (HDF) был измерен с помощью МТТ-теста. Данный тест основан на измерении активности митохондриального фермента сукцинатдегидрогеназы и широко используется для оценки противоопухолевой активности потенциальных препаратов in vitro. По ланным МТТ-теста была вычислена доза полумаксимального ингибирования (ІС50) для обоих веществ. Клетки SKOV3 получены из коллекции АТСС, первичная культура HDF была ранее получена от здорового донора. Клетки SKOV3 и HDF культивировались в среде DMEM (10% FBS, 2 mM глутамин, 1% гентамицин). Культивирование клеток осуществлялось в пластиковых флаконах в стерильных условиях, клетки инкубировались при 37°C в условиях 5% CO₂.

Стоковые растворы (50 mM) соединений I, $[Au{S_2CN(CH_3)_2}Cl_2]$ и $[Au{S_2CN(^iC_3H_7)_2}Cl_2]$ [19] были приготовлены в ДМСО в соответствии с методикой [6]. Конечный объем среды в лунках составлял 100 мкл. Через 48 ч с момента добавления препаратов жизнеспособность клеток измеряли с помощью реагента МТТ (Sigma). В лунки с клетками (к 100 мкл среды) добавляли по 10 мкл рабочего раствора МТТ (7 мг/мл), инкубировали в течение 3 ч, после чего среду заменяли на раствор ДМСО. С помощью планшетного спектрофотометра (TECAN Infinite M Plex) определяли оптическую плотность каждой лунки при 570 нм с последующим вычитанием фонового поглощения. Значение концентрации, вызывающее 50% ингибирования роста популяции клеток (IC50), определено на основе дозозависимых кривых.

Тип контакта	Расстояние, Å			D-Н А град	Преобразование
	D-H	HA	DA	• • • • • • • • • • • • • • • • • • •	симметрии
N(1)-HCl(3)	0.93(4)	2.11(4)	3.015(3)	166(3)	
C(1)-HCl(2)	0.95	2.75	3.634(4)	156	x, 1-y, 1/2+z
C(6)-HCl(2)	0.95	2.876	3.759(4)	155	x, 1-y, 1/2+z
C(6)-HCl(3)	0.95	2.849	3.505(4)	127	x, -1 + y, z

Таблица 1. Параметры Н-контактов в кристалле І

Таблица 2. Дозы (IC₅₀) воздействия комплекса I и цисплатина (СР) на SKOV3 и HDF

Комплекс	IС ₅₀ , мн	Питература	
KOMILICKC	SKOV3	HDF	литература
Ι	27	>150	Настоящая работа
$[Au\{S_2CN(CH_3)_2\}Cl_2]$	0.7	1.42	[19]
$[Au{S_2CN(^iC_3H_7)_2}Cl_2]$	1.56	0.45	[19]
СР	6.5	22	

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным PCA, ионное соединение I, включающее плоско-квадратный анион [AuCl₄]⁻ (Au-Cl 2.2800(11), 2.2875(6) Å, ClAuCl 89.63(3)°, 90.37(3)°, 180°), анион хлора и дважды протонированную форму фенантролина $(H_2Phen)^{2+}$, кристаллизуется в моноклинной пространственной группе C2/c. В кристалле атом Au располагается на центре инверсии, через дискретный атом хлора Cl(3) и катион $(H_2Phen)^{2+}$ (между парами атомов C(5) и С(5А), С(6) и С(6А)) проходит ось второго порядка. Атомы Н при атомах азота N(1) и углерода C(6) катиона $(H_2Phen)^{2+}$ участвуют в образовании Н-связей с атомом Cl(3), формируя бесконечную супрамолекулярную ленту вдоль оси 0b (рис. 1a, основные параметры Н-связей приведены в табл. 1). Соседние цепочки связаны в псевдополимерный слой (hkl = 1, 0, -1) за счет контактов C–H...Cl, образуемых двумя диагонально ориентированными атомами хлора Cl(2) аниона $[AuCl_4]^-$ и четырьмя атомами Н при атомах углерода в четырех ближайших катионах (H₂Phen)²⁺ (рис. 1а, табл. 1).

Биологические испытания были проведены в отношении аденокарциномы яичника SKOV3 для I и ранее структурно охарактеризованных дитио-карбаматно-хлоридных комплексов состава $[Au\{S_2CN(CH_3)_2\}Cl_2], [Au\{S_2CN({}^iC_3H_7)_2\}Cl_2]$ [19]. Цитотоксичность соединений была определена в отношении клеток аденокарциномы яичника человека SKOV3 и первичной культуры фибробластов человека линии HDF в качестве неопухоле-

вого контроля. Перспективными считаются препараты, которые вызывают гибель опухолевых клеток при минимальных концентрациях, при этом в меньшей степени нарушая жизнеспособность нормальных клеток. Комплекс I более токсичен для опухолевых клеток, чем для здоровых фибробластов (рис. 2). IC50 для SKOV3 и HDF составляет 27 мкМ и >150 мкМ соответственно. Комплекс I менее токсичен для клеток аденокарциномы яичника, чем цисплатин (СР), но при этом значительно безопаснее для здоровых фибробластов (величина токсичности почти в 7 раз меньше, чем у СР) (табл. 2). Таким образом, І может рассматриваться для дальнейшего изучения в качестве потенциального противоопухолевого средства.

В [18] для комплекса золота с координированным фенантролином [Au(Phen)Cl₂]Сl была исследована цитотоксичность в отношении нескольких раковых линий CCRF-CEM (лейкемия) и А2780 (рак яичника). Анализ полученных профилей цитотоксичности показывает схожесть с СР, однако преодолевает устойчивость к СР, показывая эффективность в отношении резистентной линии. Для сравнения противоопухолевой эффективности комплексов на основе Au(III) были исследованы ранее структурно охарактеризовандитиокарбаматно-хлоридные комплексы ные $[Au{S_2CN(CH_3)_2}Cl_2]$ и $[Au{S_2CN(iC_3H_7)_2}Cl_2]$ [19]. Однако в отличие от I, они характеризуются повышенной токсичность не только для опухолевых, но и для здоровых клеток (рис. 3; табл. 2), что существенно усложняет (но не исключает) воз-



Рис. 1. Фрагменты супрамолекулярной ленты (а) и 2D-псевдополимерного слоя (б) в кристалле І.

можность их использования в терапевтических целях.

Таким образом, в работе получен и структурно охарактеризован ионный комплекс золота(III) состава (H_2 Phen)[AuCl₄]Cl (I), включающий плоскоквадратный анион [AuCl₄]⁻ и редкую дважды протонированную форму фенантролина (H_2 Phen)²⁺. За счет системы водородных связей D–H···Cl (D = N, C) чередующиеся внешнесферные катионы $(H_2Phen)^{2+}$ и анионы Cl^- выстраивают псевдополимерные ленты, которые объединяются анионами золота(III) в 2D-супрамолекулярные слои. Для исследованного соединения I экспериментально выявлена высокая противоопухолевая активность в отношении клеток аденокарциномы яичника человека (SKOV3), которая сочетается с низкой токсичностью для здоровых клеток пер-



Рис. 2. Результаты цитотоксичности для I. Выживаемость клеток HDF (1) и SKOV3 (2), инкубированных с различными концентрациями I или ДМСО в качестве контроля. (Представлено среднее значение MTT-индекса ± стандартное от-клонение, рассчитанное по данным 3 измерений.)



Puc. 3. Результаты исследования цитотоксичности $[Au{S_2CN(CH_3)_2}Cl_2]$ (a) и $[Au{S_2CN({}^iC_3H_7)_2}Cl_2]$ (б). Выживаемость клеток HDF (*1*) и SKOV3 (*2*), инкубированных с различными концентрациями или ДМСО в качестве контроля. (Представлено среднее значение MTT-индекса ± стандартное отклонение, рассчитанное по данным 3 измерений.)

вичной культуры дермальных фибробластов человека.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенодифракционные исследования, элементный анализ и ИК-спектроскопия выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22–13–00175).

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 12 2022

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Barry N.P.E., Sadler P.J. // Chem. Commun. 2013. V. 49. P. 5106.
- Ott I., Gust R. // Arch. Pharm. Chem. Life Sci. 2007. V. 340. P. 117.
- 3. *Ndagi U., Mhlongo N., Soliman M. //* Drug Des. Devel. Ther. 2017. V. 11. P. 599.
- Perontsis S., Geromichalou E., Perdih F. et al. // J. Inorg. Biochem. 2020. P. 111213.
- Луценко И.А., Никифорова М.Е., Кошенскова К.А. и др. // Коорд. химия. 2022. Т. 48. С. 83 (Lutsenko I.A., Nikiforova M.E., Koshenscova K.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. P. 881). https://doi.org/10.1134/S1070328421350013

- 6. *Ngwane A.H., Petersen R.-D., Baker B.* // IUBMB Life. 2019. P. 1.
- El-Ayaan U., Abdel-Aziz A.M. // Eur. J. Med. Chem. 2005. V. 40. P. 1214.
- Deo K.M., Pages B.J., Ang D.L. // Inter. J. Mol. Sci. 2016. V. 17. P. 1818.
- Eryazici I., Moorefield C.N., Newkome G.R. // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 1834.
- 10. Ott I. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. P. 1670.
- 11. *Kauffman G.B.* // Gold Bulletin. 1985. V. 18. № 1. P. 31.
- Mahdihassan S. // Am. J. Chin. Med. 1985. V. 13. № 3. P. 93.
- Menard H.A., Beaudet F., Davis P. et al. // J. Rheumatol. Suppl. 1982. V. 8. P. 179.
- 14. *Silver S.* Radioactive Isotopes in Medicine and Biology Medicine. Philadelphia: Lea & Febiger, 1962. 347 p.

- 15. Parish R.V. // Gold Bulletin. 1987. V. 20. № 1. P. 3.
- Calamai P., Carotti S., Guerri A. et al. // Anticancer. Drug. Des. 1998. V. 13. P. 67.
- Marcon G., Carotti S., Coronello M. et al. // J. Med. Chem. 2002. V. 45. P. 1672.
- Messori L., Abbate F., Marcon G. et al. // J. Med. Chem. 2000. V. 43. P. 3541.
- Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов А.В. и др. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. С. 303 (Loseva O.V., Rodina T.A., Ivanov A.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 604). https://doi.org/10.1134/S107032841810007x
- 20. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
- 21. Sheldrick G. M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
- 22. Sheldrick G. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.

УДК 546.719:546.22:546.571:547.828.1:548.736:54.057:661.664.2

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $[{Ag_3(Bipy)_3(CN)}_2Re_6Se_8(CN)_6]$

© 2022 г. А. В. Ермолаев^{1, *}, Ю. В. Миронов¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия *e-mail: ermolaev@niic.nsc.ru Поступила в редакцию 06.05.2022 г. После доработки 10.06.2022 г. Принята к публикации 23.06.2022 г.

Супрамолекулярный ансамбль [{Ag₃(Bipy)₃(CN)}₂Re₆Se₈(CN)₆] (I) получен реакцией Cs_{2.75}K_{1.25}[Re₆Se₈(CN)₄(OH)₂] · H₂O с K[Ag(CN)₂] и 2,2'-бипиридином (Bipy) в условиях гидротермального синтеза. Кристаллическая структура состоит из полимерных слоев [{Ag₃(Bipy)₃-(CN)}₂Re₆Se₈(CN)₆]. Внутри слоя каждое кластерное ядро {Re₆Se₈}²⁺ соединено с шестью атомами Ag через CN-мостик. Завершают формирование слоя аргентофильные взаимодействия Ag···Ag 2.9035(6)–2.9697(5) Å. Наблюдаются π - π -стекинг-взаимодействия как внутри слоя, так и между полимерными слоями. Полученное соединение охарактеризовано методами PCA (CCDC № 2170365), ИК и элементного анализа.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, рений, октаэдрический кластерный комплекс, серебро, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0132344X22600175

Среди множества известных разнообразных кластерных соединений рения наиболее представительными являются октаэдрические кластерные халькоцианидные комплексы $[Re_6Q_8(CN)_6]^{4-}$ (O = S, Se, Te) [1-9]. В результате развития химии кластеров рения данный ряд соединений был дополнен смешанолигандными кластерными анионами *транс*- $[\operatorname{Re}_{6}Q_{8}(\operatorname{CN})_{6-n}(\operatorname{OH})_{n}]^{4-}$ (Q = S, n = 2, 4 [10, 11]; Q = Se, n = 2 [12]). Подобные соединения интересны тем, что включают в состав как относительно лабильные лиганды ОН-, которые можно заместить на неорганические или органические [10, 11], так и амбидентатные лиганды СМ-, способные формировать полимерные соединения с переходными металлами различной размерности за счет мостиков –СN–М–СN– [13]. В то же время встречающиеся у одновалентных монетных металлов взаимодействия металл-металл можно рассматривать как способ увеличения размерности или обогащения супрамолекулярной топологии [14-16]. Такие взаимодействия обладают прочностью, сравнимой с прочностью водородных связей. что дает возможности для укрепления желаемых каркасов [17, 18]. Эти взаимодействия (для серебра обычно называемые аргентофильными взаимодействиями) встречаются во многих многоядерных комплексах Ag(I) [19-22]. Широкое использование Ag(I) обусловлено его высоким сродством к лигандам-донорам наряду с гибким координационным

числом и геометрией [23–25]. Недавно нами были получены первые примеры соединений на основе анионных октаэдрических кластерных халькогенидных комплексов рения и одновалентных комплексных катионов переходных металлов (Cu⁺ и Ag⁺) [26–31].

В настоящей работе в продолжение этих исследований изучено взаимодействие $Cs_{2.75}K_{1.25}$ - $[Re_6Se_8(CN)_4(OH)_2] \cdot H_2O c K[Ag(CN)_2] и Віру.$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходную кластерную соль $Cs_{275}K_{125}$ - $[Re_6Se_8(CN)_4(OH)_2] \cdot H_2O$ получали по ранее описанной методике [10]; остальные реагенты коммерческие (чистота 99.5+%). Порошковые дифрактограммы регистрировали в интервалах углов 2θ 5°- 60° на автоматическом дифрактометре Philips PW 1700 (Cu*K*_α-излучение, $\lambda = 1.54056$ Å, графитовый монохроматор, внутренний кремниевый стандарт). Соотношение тяжелых элементов определяли методом энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDAX) с помощью анализатора химического состава Bruker QUANTAX 70 на настольном сканирующем электронном микроскопе Hitachi ТМ3000. ИК-спектры в диапазоне 4000-400 см⁻¹ записывали для образцов в виде таблеток с KBr на Фурье-спектрометре Bruker Vertex 80. Элементный анализ на С, Н, N проводили на приборе Euro EA 3000 analyzer.

Синтез [{Ag₃(Bipy)₃(CN)}₂Re₆Se₈(CN)₆] I. Запаянную стеклянную ампулу, заполненную смесью 50.0 мг Cs_{2.75}K_{1.25}[Re₆Se₈(CN)₄(OH)₂] · H₂O (0.022 ммоль), 25.7 мг K[Ag(CN)₂] (0.129 ммоль), 20.2 мг 2,2'-бипиридила (0.129 ммоль) и 0.5 мл дистиллированной воды, нагревали до 150°С, выдерживали 48 ч, затем охлаждали в течение 12 ч. Выделенный продукт представлял собой оранжевые ромбовидные кристаллы. Выход 61.1 мг (80%). EDAX показал соотношение элементов в образце Ag : Re : Se = 5.81 : 6 : 7.89.

ИК-спектр (v, см⁻¹): 3086 сл, 3074 сл, 3059 сл, 3032 сл, 2124 с, 2077 с, 1589 с, 1576 с, 1564 с, 1483 ср), 1469 с, 1435 с, 1311 ср, 1279 ср, 1244 ср, 1213 сл, 1151 ср, 1097 сл, 1055 сл, 1039 пл, 977 сл, 895 сл, 758 с, 735 с, 650 ср, 619 ср.

Найдено, %:	C 23.2;	H 1.4;	N 8.0.
Для C ₆₈ H ₄₈ N ₂₀ Se ₈	Ag ₆ Re ₆		
вычислено, %:	C 23.06;	H 1.37;	N 7.91.

РСА монокристала I проведен на дифрактометре Bruker D8 Venture, оснащенном CMOS РНОТОМ III детектором и источником IµS 3.0 (фокусирующие зеркала Монтеля, МоК_α-излучение, $\lambda = 0.71073$ Å) при 150(2) К. Поглощение учтено эмпирически по интенсивностям эквивалентных отражений (SADABS) [32]. Кристаллическая структура расшифрована прямым методом. Положения атомов водорода молекул Віру рассчитаны геометрически и уточнены по модели "наездника". Окончательное уточнение проведено полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-2018/3 [33], рисунки – в программе DIAMOND [34]. Кристаллографические данные, детали экспериментов и уточнения приведены в табл. 1.

Координаты атомов и величины тепловых параметров депонированы в Кембриджском банке структурных данных (ССDC 2170365; https:// www.ccdc.cam.ac.uk/structures/) и могут быть получены у авторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе исследовано взаимодействие анионного октаэдрического кластерного комплекса рения [Re₆Se₈(CN)₄(OH)₂]^{4–} с K[Ag(CN)₂] и 2,2'-бипиридином (Bipy). Методики синтеза, использованные нами при изучении реакций октаэдрических кластерных комплексов рения, например с Ni²⁺ [35–37], в данном случае привели к получению рентгеноаморфного порошка. Недавно реакцией с участием Cs_{2.75}K_{1.25}[Re₆Se₈(CN)₄(OH)₂] · H₂O с AgCN и Віру в гидротермальных условиях синтезировано (и охарактеризовано) соединение $[{Ag(Bipy)}{Ag_4(Bipy)_4(\mu-CN)}{Re_6Se_8(CN)_6}], \text{ пред$ ставляющее собой трехмерный каркас, построенный из кластерных анионов [Re₆Se₈(CN)₆]⁴⁻ и двух различных типов Ag(I)-содержащих катионов, моноядерного {Ag(Bipy)}⁺ и четырехъядерного $\{Ag_4(Bipy)_4(\mu-CN)\}^{3+}$, все из которых связаны между собой цианидными мостиками [27]. Супрамолекулярная структура поддерживается аргентофильными взаимодействиями Ад…Ад, но неожиданно демонстрирует очень ограниченное π - π -стекингвзаимодействие пиридиновых колец. Гидротермальный синтез с использованием К[Ag(CN)₂] вместо AgCN в аналогичных условиях приводит к получению соединения І. Процедура этого метола состоит в следующем: стеклянную ампулу заполняют реагентами и запаивают, затем нагревают и выдерживают при заданной температуре.

В ИК-спектре соединения I преобладают полосы поглощения характерные для хелатных лигандов Віру. Относительно слабые полосы поглощения 3086, 3074, 3059, 3032, 1483, 1469, 1435 см⁻¹ обусловлены колебаниями С-Н с участием ароматических атомов водорода. Полосы поглощения переменной интенсивности около 1589, 1576, 1564, 1244, 1151, 894, 650 см⁻¹ соответствуют колебаниям ароматических колец лигандов Віру. Полосы колебаний между 1213 и 977 см⁻¹ указывают на присутствие Віру. Кроме того, полосы в области 758-619 см⁻¹ можно рассматривать как характерные колебания координированных лигандов Віру. Очень сильная полоса при 2124 см⁻¹ относится к частотам валентных колебаний мостикового (Ag-CN-Re) лиганда CN⁻. К валентным колебаниям координированного к атому Ад лиганда CN⁻ относится очень сильная полоса при 2077 см⁻¹ [38].

Соединение I кристаллизуется в пр. гр. $P\overline{1}$ (триклинная сингония). В независимой части элементарной ячейки содержится два фрагмента координационного слоистого полимера $[{Ag_3(Bipy)_3(CN)}_2Re_6Se_8(CN)_6].$ Координационный полимер формируется из кластерного аниона [Re₆Se₈(CN)₆]⁴⁻ (рис. 1) и мостиковых катионных комплексов {Ag₃(Bipy)₃(CN)}²⁺ (рис. 2). Пространственное строение кластерного аниона в І аналогично тому, что и в других родственных комплексах [10, 27, 39]. Атомы рения образуют октаэдр, атомы селена координированы к его граням по µ₃-типу, при этом каждый атом рения дополнительно координирован лигандом CN- через атом углерода. Значение длин связей в кластерном ядре сравнимы с данными для других комплексов, содержащих кластерное ядро $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$ (табл. 2). В структуре есть два кристаллографически независимых мостиковых катионных ком-

СТУРА

Габлица	1. Kp	исталлогра	фические	данные и	параметр	ы уточнения	структуры І
---------	-------	------------	----------	----------	----------	-------------	-------------

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{68}H_{48}N_{20}Se_8Ag_6Re_6$
M	3541.36
Сингония	Триклинная
Пр. гр.	$P\overline{1}$
<i>a,</i> Å	13.8161(3)
<i>b</i> , Å	14.3229(3)
<i>c,</i> Å	19.0861(4)
α, град	86.955(1)
β, град	84.297(1)
ү, град	88.279(1)
<i>V</i> , Å ³	3751.7(2)
Ζ	2
ρ(выч.), г см ⁻³	3.135
$\mu(\mathrm{Mo}K_{lpha}),$ мм $^{-1}$	15.099
Размер кристалла, мм	0.10 imes 0.08 imes 0.04
Область сбора данных θ, град	2.375-36.293
Диапазоны h, k, l	$-23 \le h \le 23,$
	$-23 \le k \le 23,$
n v	$-31 \le l \le 31$
Число измеренных отражении	93083
Число независимых отражении (R_{int})	36205 (0.0475)
Число наблюдаемых отражений ($I > 2\sigma(I)$)	27915
Число уточняемых параметров	219
F(000)	3200
$R\left(F^2 \ge 2\sigma(F^2)\right)$	$R_1 = 0.0361$
	$wR_2 = 0.0721$
$R(F^2$ по всем отражениям)	$R_1 = 0.0548$
	$wR_2 = 0.0861$
GOOF	1.024
$\Delta \rho_{max} / \Delta \rho_{min}$, e Å ⁻³	2.615/-2.185

плекса $\{Ag_3(Bipy)_3(CN)\}^{2^+}$. В данном катионном комплексе к каждому атому Ag хелатно координирован лиганд Bipy. Кроме этого, каждый атом Ag соединен с кластерным ядром CN^- мостиком. Свой вклад в общую структурную стабилизацию обсуждаемого фрагмента вносят аргентофильные взаимодействия Ag-Ag (2.9035(6), 2.9233(5), 2.9312(6), 2.9697(5) Å), которые объединяют три атома Ag в цепь, формирующую полимерный слой (рис. 3). Значения длин связей хорошо согласуются с удвоенным эмпирическим ковалентным радиусом атома Ag (3.06 Å) и лишь ненамного превышают расстояние между атомами в металлическом серебре (2.886 Å). Углы AgAgAg равны 97.248(15)° и 97.341(15)°. Между этими тремя ато-

мами Ад находится терминальный лиганд CN⁻. Кратчайшие расстояния Ад–N_{CN} равны 2.118(5) и 2.150(5) Å, расстояния от крайних атомов Ад до N_{CN} равны 2.465(5)–2.591(5) Å. В структуре наблюдают-ся π - π -стекинг взаимодействия как внутри катионного фрагмента, так и между соседними ближайшими катионными фрагментами внутри полимерного слоя и между слоями (рис. 4). Расстояние между центрами ароматических колец внутри катионного фрагмента несколько длиннее (4.121–4.211 Å), чем между слоями (3.710–3.842 Å). Вместе они образуют практически прямую линию вдоль оси *b*. Расстояние между центрами ароматических колец внутри катионного внутри слоя 3.654 Å. Таким образом, за счет



Рис. 1. Строение кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$. Приведены тепловые эллипсоиды с 50%-ной вероятностью.

 π - π -стекинг-взаимодействий формируется супрамолекулярный ансамбль, состоящий из полимерных слоев, перпендикулярных оси *a*. Структура является плотноупакованной.

Таким образом, в результате взаимодействия $Cs_{2.75}K_{1.25}[Re_6Se_8(CN)_4(OH)_2] \cdot H_2Oc K[Ag(CN)_2] и Віру в условиях гидротермального синтеза происходит замещение лигандов OH⁻ на CN⁻, формирова-$



Рис. 2. Строение мостиковых катионных комплексов $\{Ag_3(Bipy)_3(CN)\}^{2^+}$. Приведены тепловые эллипсоиды с 50%-ной вероятностью.

ние катионных фрагментов и образование соединения $[{Ag_3(Bipy)_3(CN)}_2Re_6Se_8(CN)_6]$, представляющего собой супрамолекулярный ансамбль, в котором аргентофильные взаимодействия формируют полимерный слой, а π - π -стекинг- взаимодействия связывают ближайшие слои между собой. Оказалось, что замена источника Ag(I) с полимерного AgCN на анионный комплекс $[Ag(CN)_2]^-$ приводит к кардинальной разнице продуктов реакции с октаэдрическим кластерным комплексом рения.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят А.С. Сухих за предоставление данных, измеренных в рентгенодифракционном ЦКП ИНХ СО РАН.

Габлица 2. Основные геометрические характеристики в комплексе	I и некоторых известных соединениях
---	-------------------------------------

Соетицение	$d, \mathrm{\AA}$			
Сосдинение	Re-Re	Re– (μ_3-Q)	Re–C	Ag/Cu-N
Ι	2.6281(2)- 2.6421(2)	2.5076(4)- 2.5299(5)	2.100(4)- 2.123(4)	2.118(5)- 2.591(5)
$Cs_{2.75}K_{1.25}[Re_6Se_8(CN)_4(OH)_2] \cdot H_2O$ [10]	2.6160(2)- 2.6239(2)	2.518(2)- 2.532(2)	2.01(2)- 2.05(2)	
$K_4[Re_6Se_8(CN)_6] \cdot 3.5H_2O[39]$	2.624(1)- 2.642(1)	2.516(1)- 2.538(1)	2.09(2)- 2.12(2)	
$[{Cu(Bipy)(\mu-CN)Cu(Bipy)}_{2}{Cu(Bipy)}_{2}Re_{6}Se_{8}(CN)_{6}]$ [26]	2.6306(2)- 2.6420(2)	2.5107(4)- 2.5385(4)	2.106(4)- 2.110(4)	1.844(4)— 2.118(4)
$[{Ag(Bipy)}{Ag_4(Bipy)_4(\mu-CN)}Re_6Se_8(CN)_6]$ [27]	2.6285(4)- 2.6386(4)	2.5171(7)- 2.5309(7)	2.096(6)- 2.118(7)	2.111(7)– 2.577(5)

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 12 2022



Рис. 3. Фрагмент полимерного слоя І. Молекулы Віру не показаны для ясности.



Рис. 4. Фрагмент супрамолекулярного ансамбля $[{Ag_3(Bipy)_3(CN)}_2Re_6Se_8(CN)_6]$. Атомы водорода не показаны для ясности.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 12 2022

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700321-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bennett M.V., Beauvais L.G., Shores M.P. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123 P. 8022. https://doi.org/10.1021/ja0110473
- Baudron S.A., Deluzet A., Boubekeur K. et al. // Chem. Commun. 2002. P. 2124. https://doi.org/10.1039/b205241e
- Park S.-M., Kim Y., Kim S.-J. // Eur. J. Inorg. Chem. 2003. P. 4117. https://doi.org/10.1002/ejic.200300255
- Baudron S.A., Batail P., Coulon C. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 11785. https://doi.org/10.1021/ja0523385
- Ranganathan A., El-Ghayoury A., Meziere C. et al. // Chem. Commun. 2006. P. 2878. https://doi.org/10.1039/b600159a
- Xu L., Kim Y., Kim S.-J. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2007. V. 10. P. 586. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2007.02.005
- Carlsson S., Zorina L., Allan D.R. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 3326. https://doi.org/10.1021/ic302790m
- Fedorov V.E., Naumov N.G. // Struct. Bond. 2019.
 V. 180. P. 31. https://doi.org/10.1007/430 2019 33
- Агафонов М.А., Александров Е.В., Артюхова Н.А. и др. // Журн. структур. химии. 2022. Т. 63. С. 535. https://doi.org/10.26902/JSC id93211
- Naumov N.G., Ledneva A.Y., Kim S.J. et al. // J. Cluster Sci. 2009. V. 20. P. 225. https://doi.org/10.1007/s10876-009-0233-x
- Mironov Y.V., Brylev K.A., Kim S.-J. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2011. V. 370. P. 363. https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.01.110
- Mironov Y.V., Brylev K.A., Smolentsev A.I. et al. // Rsc Adv. 2014. V. 4. P. 60808. https://doi.org/10.1039/c4ra10697k
- Ермолаев А.В., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В. // Коорд. химия. 2014. Т. 40. С. 487 (Ermolaev A.V., Smolentsev A.I., Mironov Y.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. P. 558). https://doi.org/10.1134/s1070328414080028
- Liu X., Guo G.C., Fu M.L. et al. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 3679. https://doi.org/10.1021/ic0601539
- Etaiw S.E.H., El-Bendary M.M. // Inorg. Chim. Acta. 2015. V. 435. P. 167. https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.06.020
- Zheng R., Zhang H.X., Liu Y.P. et al. // J. Solid State Chem. 2017. V. 246. P. 258. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.11.037

- Yuan L., Qin C., Wang X. et al. // Dalton Trans. 2009. № 21. P. 4169. https://doi.org/10.1039/b818535b
- Zhao X., Sun X., Han Z. et al. // J. Solid State Chem. 2013. V. 207. P. 178. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.09.023
- Dai L.M., You W.S., Wang E.B. et al. // Cryst. Growth Des. 2009. V. 9. P. 2110. https://doi.org/10.1021/cg8006734
- 20. Lin Y.M., Guan Z.J., Liu K.G. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 2439. https://doi.org/10.1039/c4dt03394a
- Hau S.C.K., Mak T.C.W. // J. Organomet. Chem. 2015.
 V. 792. P. 123. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.03.013
- Gao X.M., Bigdeli F., Wang H.H. et al. // Polyhedron. 2021. V. 194. P. 114940. https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114940
- Dawn S., Salpage S.R., Smith M.D. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2012. V. 15. P. 88. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2011.09.045
- Banerjee K., Roy S., Biradha K. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 5164. https://doi.org/10.1021/cg500898c
- Emashova S.K., Titov A.A., Filippov O.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. P. 4855. https://doi.org/10.1002/ejic.201901050
- Ermolaev A.V., Smolentsev A.I., Mironov Y.V. // Polyhedron. 2015. V. 102. P. 417. https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.10.024
- Ermolaev A.V., Smolentsev A.I., Brylev K.A. et al. // J. Mol. Struct. 2018. V. 1173. P. 627. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.07.028
- Ермолаев А.В., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В. // Журн. структур. химии. 2021. Т. 62. С. 626 (Ermolaev A.V., Smolentsev A.I., Mironov Y.V. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. P. 585). https://doi.org/10.1134/s0022476621040107
- Ермолаев А.В., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В. // Журн. структур. химии. 2021. Т. 62. С. 1754 (Ermolaev A.V., Smolentsev A.I. Mironov Y.V. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. Р. 1648). https://doi.org/10.1134/s002247662110019x
- Ермолаев А.В., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В. // Коорд. химия. 2021. Т. 47. С. 424 (Ermolaev A.V., Smolentsev A.I., Mironov Y.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. P. 473). https://doi.org/10.1134/s1070328421070022
- Ермолаев А.В., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В. // Журн. структур. химии. 2022. Т. 63. С. 36 (Ermolaev A.V., Smolentsev A.I., Mironov Y.V. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. P. 75). https://doi.org/10.1134/s0022476622010085
- 32. APEX2 (version 1.08), SAINT (version 7.03), SAD-
- ABS (version 2.11). Madison (WI, USA): Bruker Advanced X-ray Solutions, 2004.
- 33. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3. https://doi.org/10.1107/s2053229614024218

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 12 2022

750

- 34. DIAMOND (version 3.2a). Bonn (Germany): Crystal Impact GbR, 2009.
- 35. Ермолаев А.В., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В. // Журн. структур. химии. 2011. Т. 52. С. 1161 (Ermolaev A.V., Smolentsev A.I., Mironov Y.V. // J. Struct. Chem. 2011. V. 52. Р. 1124). https://doi.org/10.1134/s0022476611060151
- Smolentsev A.I., Ermolaev A.V., Mironov Y.V. // J. Mol. Struct. 2012. V. 1014. P. 57. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.02.005
- 37. Ермолаев А.В., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В. // Ко-
- орд. химия. 2016. Т. 42. С. 700 (Ermolaev A.V., Smo-

lentsev A.I., Mironov Y.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. P. 730). https://doi.org/10.1134/s1070328416110026

- Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. John Wiley & Sons, Inc., 2008. P. 1.
- 39. Наумов Н.Г., Вировец А.В., Подберезская Н.В. // Журн. структур. химии. 1997. Т. 38. С. 1018 (Naumov N.G., Virovets A.V., Podberezskaya N.V. et al. // J. Struct. Chem. 1997. V. 38. P. 857). https://doi.org/10.1007/bf02763902

УДК 547.567.4:547.556.93

БИС-о-СЕМИХИНОНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА(III) С *п*-ТОЛИЛЗАМЕЩЕННЫМИ ФОРМАЗАНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2022 г. Н. А. Протасенко^{1, *}, Е. В. Баранов¹, И. А. Якушев², А. С. Богомяков³, 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 ³Международный томографический иентр СО РАН, Новосибирск, Россия

> *e-mail: nprotasenko@iomc.ras.ru Поступила в редакцию 19.04.2022 г. После доработки 13.05.2022 г. Принята к публикации 17.05.2022 г.

Синтезированы и охарактеризованы новые гетеролигандные *бис*-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензосемихиноновые комплексы кобальта(III) с *n*-толилзамещенными формазановыми лигандами Co(3,6-SQ)₂Lⁿ (L¹H = 1,5-дифенил-3-*n*-толилформазан (I), L²H = 1,3,5-три-*n*-толилформазан (II), L³H = 3-нитро-1,5-ди-*n*-толилформазан (III)). Молекулярное строение соединений I, II и III в кристаллическом виде установлено методом PCA (CCDC № 2161722 (I), 2167094 (II), 2167095 (III)). По данным PCA, магнитных и спектральных измерений установлено, что соединения I–III представляют собой комплексы низкоспинового кобальта(III), связанного с двумя анион-радикальными *о*-семихиноновыми лигандами и одним анионом формазана. Магнитное поведение комплексов в интервале температур 2–300 К характеризуется наличием внутримолекулярных обменных взаимодействий антиферромагнитного характера между *о*-семихиноновыми лигандами. Показано, что замена фенильных заместителей на *n*-толильные в положениях 1,5 диамагнитного формазанатного лиганда приводит к значительному усилению обмена между радикальными центрами.

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

DOI: 10.31857/S0132344X22600138

Формазанами называют соединения, содержащие азогидразонную систему связей, общей формулы:



Наиболее изучены 1,3,5-тризамещенные формазаны. Традиционно в химии формазанов заместители при атомах азота N(1) и N(5) принято обозначать как R¹ и R⁵, а при атоме углерода в положении 3 — R³. Соединения класса формазанов благодаря простоте синтеза, наличию подвижной π -системы, конформационной гибкости и интересных окислительно-восстановительных свойств широко используются в качестве лигандов в координационной химии [1, 2]. Металлокомплексы формазанов в настоящее время интенсивно изучаются в связи с возможностью их использования в катализе [3, 4] и дизайне молекулярных магнетиков [5-7]. Кроме того, показано, что формазанатные комплексы на основе дифторида бора (BF₂) облалают уникальными оптоэлектронными свойствами и оказались хорошими флуоресцентными агентами для визуализации клеток [8, 9], эммиторами электрохемилюминесценции [10, 11] и строительными блоками для многофункциональных полимеров [12, 13]. Формазановые лиганды также могут использоваться для создания на их основе гетеролигандных металлокомплексов. Координационные соединения такого типа, содержащие в своем составе лиганды различной природы, демонстрируют больше возможностей для управления их окислительно-восстановительными и оптическими свойствами путем варьирования иона металла комплексообразователя, заместителей в формазанатной цепи, а также природы дополнительных лигандов [14-19].

Интересы нашей научной группы лежат в области исследования гетеролигандных комплексов металлов, содержащих в своем составе радикальные редокс-активные лиганды на основе *о*-хинона и различные N-донорные лиганды [20–22]. Ранее нами были получены и охарактеризованы первые примеры комплексов кобальта, содержащих одновременно два типа редокс-активных лигандов: *о*-хиноновый и формазанатный [23, 24], а также исследовано влияние электроноакцепторных групп в положении 3 формазанатного лиганда на магнитное и электрохимическое поведение смешанолигандных *о*-семихинонформазанатных комплексов кобальта [25].

В настоящей работе представлены результаты синтеза, спектральных, магнитных и структурных исследований трех новых *бис-о*-семихиноновых комплексов кобальта(III) с *n*-толилзамещенными формазановыми лигандами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в настоящей работе 3,6-ди*торил-о*-бензохинон [26], 1,5-дифенил-3-*п*толилформазан [27], 1,3,5-три-*п*-толилформазан [27], 3-нитро-1,5-ди-*п*-толилформазан [28] и *трис*-(3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензосемихинолят)кобальта(III) [29] синтезировали согласно известным методикам. Растворители, необходимые для проведения экспериментов, очищали и обезвоживали согласно стандартным процедурам [30].

ИК-спектры соединений регистрировали на Фурье-ИК-спектрометре ФСН-1201 (диапазон 400-4000 см⁻¹, вазелиновое масло). Элементный анализ (C, H, N) проводили на элементном анализаторе Elementar Vario EL cube. Магнетохимические измерения выполняли в Международном томографическом центре СО РАН на SQUIDмагнетометре MPMSXL (Quantum Design) в интервале 2-310 К в магнитном поле 5 кЭ. Парамагнитные составляющие χ определяли с учетом диамагнитного вклада, оцененного из констант Паскаля. Эффективный магнитный момент вычисляли по (μ_{abb}) формуле μ_{abb} = $\left[\frac{3k\chi T}{(N_A \mu_B^2)} \right]^{1/2}$, где N_A , μ_B и k – число Авога-дро, магнетон Бора и постоянная Больцмана соответственно.

Синтез комплекса Со $(3,6-SQ)_2L^1$ (I). К раствору 0.070 г (0.1 ммоль) *трис*-(3,6-ди-*трет*-бутил-*о*бензосемихинолята)кобальта(III) в 10 мл толуолаприлили раствор 0.031 г (0.1 ммоль) 1,5-дифенил-3-*п*-толилформазана в 5 мл толуола. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение суток. Цвет раствора становилсятемно-синим. После этого упаривали большуючасть растворителя и добавляли 10 мл гексана.Полученный раствор выдерживали в холодильникепри 4°C в течение суток. В результате образуютсямелкие темно-синие призматические кристаллы,

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 12 2022

которые отфильтровывали и сушили в вакууме (выход 80%).

Найдено, %:	C 70.79;	Н 7.35;	N 6.82.
Для C ₄₈ H ₅₇ N ₄ O ₄	Со		
вычислено, %:	C 70.92;	Н 7.07;	N 6.89.

ИК-спектр (v, см⁻¹): 1659 сл, 1592 сл, 1550 ср, 1515 ср, 1484 с, 1451 с, 1427 с, 1388 ср, 1357 с, 1335 с, 1305 с, 1276 с, 1194 с, 1153 сл, 1110 сл, 1078 сл, 1026 ср, 995 ср, 974 с, 955 с, 910 сл, 894 сл, 829 с, 822 с, 807 сл, 781 ср, 761 с, 692 с, 667 ср, 652 ср, 620 сл, 580 сл, 532 ср, 523 сл, 503 сл, 486 ср, 474 сл.

Синтез комплексов Co $(3,6-SQ)_2L^2$ (II) и Co $(3,6-SQ)_2L^3$ (III). Комплексы II, III получали по аналогичной методике, описанной для комплекса I.

II: темно-синие призматические кристаллы из гексана (выход 86%).

Найдено, %:	C 71.25;	H 7.61;	N 6.73.
Для C ₅₀ H ₆₁ CoN ₄	O ₄		
вычислено, %:	C 71.41,	Н 7.31,	N 6.66.

ИК-спектр (v, см⁻¹): 1661 сл, 1610 сл, 1599 ср, 1562 сл, 1553 ср, 1503 сл, 1433 с, 1390 с, 1359 ср, 1348 с, 1305 сл, 1287 сл, 1279 ср, 1210 ср, 1200 сл, 1183 сл, 1112 сл, 1029 ср, 978 с, 960 с, 830 с, 782 сл, 762 ср, 689 ср, 649 с, 622 сл, 577 с, 507 ср, 498 с.

III: коричневые призматические кристаллы из пентана (выход 81%).

Найдено, %:	C 64.74;	H 6.91;	N 8.95.
Для C ₄₃ H ₅₄ CoN ₅	O ₆		
вычислено, %:	C 64.89;	H 6.84;	N 8.80.

ИК-спектр (v, см⁻¹): 1681 с, 1655 с, 1603 сл, 1583 сл, 1547 сл, 1525 ср, 1502 сл, 1481 с, 1427 с, 1413 ср, 1360 с, 1287 с, 1209 сл, 1197 ср, 1168 сл, 1140 сл, 1111 сл, 1024 сл, 1015 сл, 975 ср, 958 ср, 939 с, 923 ср, 898 ср, 869 сл, 841 сл, 824 с, 813 ср, 801 ср, 784 сл, 752 сл, 734 сл, 721 сл, 693 сл, 650 с, 641 ср, 578 сл, 548 сл, 529 сл, 504 сл, 483 ср.

РСА. Данные рентгеновской дифракции монокристалла комплекса I получены на дифрактометре Bruker D8 Venture Photon в режиме φ - и ω -сканирования в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН при температуре 100 К (λ (Cu K_{α}) = 1.54178 Å, микрофокусный источник рентгеновского излучения Incoatec IµS 3.0). Первичное индицирование, уточнение параметров элементарной ячейки и интегрирование отражений производили с использованием пакета программ Bruker APEX3 [31]. Абсорбционную коррекцию интенсивности отражений производили по программе SADABS [31]. Структуру расшифровывали прямыми методами [32] и уточняли полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 [33] в анизотропном приближения для всех неводородных атомов без применения ограничений на тепловые или геометрические параметры модели. Атомы водорода помещали в рассчитанные положения и уточняли в модели "наездника" с $U_{\rm H30}({\rm H}) = 1.5 U_{\rm 3KB}({\rm C})$ для атомов водорода метильных групп и $U_{\rm H30}({\rm H}) = 1.2 U_{\rm 3KB}({\rm C})$ для остальных атомов водорода. Расчеты выполнены с помощью программного пакета SHELXTL [33] помощью программы визуализации и обработки структурных данных OLEX2 [34].

Рентгенодифракционные данные для соединений II и III собраны на монокристальных дифрактометрах Agilent Xcalibur E и Bruker D8 Quest соответственно (Мо K_{α} -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å, φ- и ω-сканирование). Сбор дифракционных данных, начальное индицирование отражений и уточнение параметров элементарной ячейки производили с использованием пакетов программ CrvsAlisPro (для II) [35] и APEX3 (для III) [36]. Экспериментальные наборы интенсивностей интегрированы с помощью программ CrysAlisPro (для II) [35] и SAINT (для III) [37, 38]. Структуры II и III решены прямыми методами по "dualspace" алгоритму в программе SHELXT [32] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно. Расчеты структур проведены с использованием программного пакета SHELXTL [33, 39]. Учет поглощения произведен в программах SCALE3 ABSPACK [40] и SADABS [41] для II и III соответственно. В молекуле комплекса II *n*-толильный заместитель при атоме N(1) разупорядочен по двум положениям. В кристалле III обнаружена сольватная молекула *н*-пентана в общем положении. Соотношение молекул *н*-пентана и комплекса кобальта составляет 1 : 1.

Кристаллографические данные и параметры уточнения структур I, II и III приведены в табл. 1, значения избранных длин связей – в табл. 2.

Полный набор рентгеноструктурных параметров депонирован в Кембриджском центре кристаллографических данных (ССDС № 2161722 (I), 2167094 (II), 2167095 (III); https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обменная реакция между *трис-о*-семихинолятом металла и нейтральным лигандом является общим методом синтеза гетеролигандных *о*-семихиноновых комплексов переходных металлов [42, 43]. С использованием данного метода нами были синтезированы новые гетеролигандные шестикоординационные *бис-о*-семихинонформазанатные комплексы кобальта(III), представленные на схеме 1. Полученные комплексы I–III в кристаллическом виде устойчивы к действию кислорода и влаги воздуха, легко растворимы в большинстве органических растворителей.



Схема 1.

ИК-спектры соединений I—III характеризуются набором полос колебаний лигандов, входящих в состав комплексов. Так, ИК-спектр данных соединений содержит интенсивные полосы валентных колебаний полуторных связей С–О *о*-семихино-новых лигандов (1350–1450 см⁻¹) и полосы средней интенсивности, соответствующие валентным

колебания связей C=N и N=N координированных формазанатных лигандов (1610–1540 см⁻¹).

Согласно данным PCA, соединения I и III кристаллизуются в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$, в отличие от комплекса II, который кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\overline{1}$. В каждой молекуле центральный

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

Поломотр	Значение					
Параметр	Ι	II	III			
Брутто-формула	C ₄₈ H ₅₇ CoN ₄ O ₄	C ₅₀ H ₆₁ CoN ₄ O ₄	C ₄₈ H ₆₆ CoN ₅ O ₆			
Μ	812.90	840.95	867.98			
<i>Т</i> , К	100(2)	298(2)	100(2)			
Кристаллическая система	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная			
Пр. группа	$P2_{1}/c$	$P\overline{1}$	<i>P</i> 2 ₁ /c			
<i>a</i> , Å	10.1605(6)	11.0609(3)	14.2129(5)			
<i>b</i> , Å	38.045(2)	11.5215(2)	30.4541(10)			
<i>c</i> , Å	11.1911(6)	19.4051(4)	11.1943(4)			
α, град	90	101.827(2)	90			
β, град	100.840(4)	103.185(2)	100.116(1)			
ү, град	90	94.836(2)	90			
<i>V</i> , Å ³	4248.8(4)	2334.25(9)	4770.0(3)			
Ζ	4	2	4			
ρ(выч.), мг/м ³	1.271	1.196	1.209			
μ, мм ⁻¹	3.546	0.414	0.411			
θ, град	2.32-67.00	2.44-25.03	2.24-28.00			
Число наблюдаемых отражений	38 2 9 9	32772	62753			
Число независимых отражений	7439	8244	11482			
<i>R</i> _{int}	0.1656	0.0330	0.0433			
$S(F^2)$	0.986	1.004	1.072			
$R_1, wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0714, 0.1519	0.0462, 0.1065	0.0518, 0.1244			
R_1 , w R_2 (по всем параметрам)	0.1426, 0.1861	0.0755, 0.1222	0.0584, 0.1272			
$\Delta \rho_{max} / \Delta \rho_{min}$, e Å ⁻³	0.369/-0.691	0.341/-0.314	1.732/-0.540			

атом кобальта находится в октаэдрическом окружении (рис. 1). Значения длин связей Со-О (1.8674(17)-1.9360(19) Å) и Co-N (1.892(4)-1.9282(19) Å) лежат в интервале, характерном для шестикоординационных комплексов низкоспинового кобальта(III) [44, 45]. Длины связей С-О и С-С внутри О,О'-хелатирующих хиноновых лигандов типичны для анион-радикальной о-бензосемихиноновой формы [46, 47]. Распределение длин связей внутри формазанатного фрагмента N(1)N(2)C(35)N(3)N(4) свидетельствует об анионной форме лиганда [48, 49]. Сам формазанатный хелатный металлоцикл неплоский и изогнут по линии N(1)...N(4), кроме того наблюдается отклонении мезо-атома углерода С(35) от плоскости N(1)N(2)N(3)N(4). Следует отметить, что для соединения II с наиболее объемными заместителями в формазанатном лиганде наблюдаются самый большой угол изгиба металлоцикла (38.13°) и самое большое отклонение атома углерода С(35)-0.158 Å. Для соединения І указанные параметры составляют 34.95° и 0.154 Å, а для соединения III 33.08° и 0.140 Å соответственно. В комплексе І фенильные заместители при атомах азота N(1) и

N(4) формазанового лиганда повернуты относительно плоскости азогидразонной цепи на угол ~50°. Для соединений II и III наблюдается асимметрия в расположении указанных заместителей: 37° и 27° в II, и 35° и 43° в III. Такое различие, вероятно, связано с различиями в кристаллической упаковке комплексов. В кристаллах комплекса I наблюдается аналогичный мотив упаковки, описанный ранее для бис-о-семихинолятов кобальта(III) с 1-арил-3,5-дифенилформазановыми лигандами [24]: молекулы комплексов упакованы в скошенные стопки таким образом, что парамагнитные о-семихиноновые лиганды из соседних стопок обращены друг к другу и располагаются параллельно (рис. 2). Расстояние между о-семихиноновыми лигандами соседних молекул для комплекса I составляет 4.651 Å. Для соединений II и III наблюдается отличный от описанного способ упаковки: параллельно расположенные стопки молекул комплексов в данном случае обращены друг к другу формазанатными фрагментами, что приводит к взаимному отталкиванию заместителей при атомах N(1) и N(4) между соседними молекулами и, как следствие, к асимметрии в распо-

ы связей (А) и углы (град) в					
Ι	II	III			
<i>d</i> , Å					
1.922(3)	1.9007(16)	1.8915(14)			
1.894(3)	1.9082(17)	1.9120(14)			
1.906(3)	1.9360(19)	1.9064(14)			
1.889(3)	1.8674(17)	1.8731(14)			
1.899(4)	1.9282(19)	1.9246(17)			
1.892(4)	1.913(2)	1.9078(17)			
1.298(5)	1.291(3)	1.292(2)			
1.312(5)	1.300(3)	1.304(2)			
1.304(6)	1.293(3)	1.290(2)			
1.303(6)	1.296(3) 1.302(2) 1.299(2) 1.279(2)				
1.296(5)	1.288(3)	1.279(2)			
1.348(6)	1.348(3)	1.331(3)			
1.355(6)	1.328(3)	1.333(3)			
1.284(5)	1.297(3)	1.277(2)			
Ι	II	III			
ω, град					
85.07(13)	84.28(7)	84.93(6)			
85.27(14)	84.50(8)	86.06(6)			
85.77(17)	86.00(9)	87.95(7)			
177.82(16)	178.12(8)	174.26(7)			
172.32(16)	170.86(7)	169.71(6)			
175.92(16)	171.20(9)	173.07(7)			
	I I 1.922(3) 1.894(3) 1.906(3) 1.889(3) 1.899(4) 1.892(4) 1.298(5) 1.312(5) 1.304(6) 1.303(6) 1.296(5) 1.348(6) 1.355(6) 1.284(5) I 85.07(13) 85.27(14) 85.77(17) 177.82(16) 175.92(16)	I II I II d, Å 1.922(3) 1.9007(16) 1.894(3) 1.9082(17) 1.906(3) 1.9360(19) 1.889(3) 1.8674(17) 1.899(4) 1.9282(19) 1.899(4) 1.9282(19) 1.899(4) 1.9282(19) 1.892(4) 1.913(2) 1.298(5) 1.291(3) 1.312(5) 1.300(3) 1.304(6) 1.293(3) 1.303(6) 1.296(3) 1.296(5) 1.288(3) 1.348(6) 1.348(3) 1.355(6) 1.328(3) 1.284(5) 1.297(3) I II Ø, град 85.07(13) 84.28(7) 85.27(14) 84.50(8) 85.77(17) 86.00(9) 177.82(16) 170.86(7) 175.92(16) 171.20(9)			

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

ложении указанных заместителей (рис. 3, 4). Расстояние между плоскостями N(1)N(2)N(3)N(4) соседних формазанатных фрагментов составляет 4.856 и 4.595 Å для соединений II и III соответственно. В кристалле III обнаружены межмолекулярные контакты нитрогрупп с атомами водорода *п*-толил (*n*-Tol) и *трет*-бутил (*t*-Bu) заместителей (рис. 4). Длины О... H(*n*-Tol) и N...H(*t*-Bu) контактов составляют 2.456 и 2.666 Å, что соответствуют обычным ван-дер-ваальсовым взаимодействиям О...Н и N...Н (2.45 и 2.64 Å соответственно [50]). Межмолекулярные укороченные ван-дер-ваальсовые контакты С...Н и Н...Н (<2.82 и 2.31 Å [50]) обнаружены между t-Bu-заместителями в стопках молекул комплекса III вдоль оси с. Длины контактов С...Н и Н...Н равны 2.732 и 2.192 Å соответственно.

Были исследованы магнитные свойства комплексов I–III в интервале температур 2–300 К. Температурные зависимости $\mu_{эф\phi}$ для данных комплексов представлены на рис. 5. Магнитное поведение комплекса I незначительно отличается от магнитного поведения аналогичного *бис-о*-семихинонового комплекса кобальта(III) с незамещенным 1,3,5-трифенилформазановым лигандом [23]. Высокотемпературное значение $\mu_{эф\phi}$ для соединения I составляет 2.52 $\mu_{\rm B}$, что близко к чисто спиновому значению 2.45 µ_в, рассчитанному для системы из двух радикальных центров с S = 1/2для каждого центра. Такое состояние системы соответствует комплексу Co(III), связанного с двумя анион-радикальными о-семихиноновыми лигандами и одним формазанат-анионом. С понижением температуры значение магнитного момента сначала плавно убывает в интервале 300-100 К и затем более резко снижается до 0.34 µ_в при 2 К, что указывает на антиферромагнитный характер обмена между радикальными центрами. Высокотемпературное значение $\mu_{\ensuremath{\scriptscriptstyle >} \varphi \varphi}$ для комплексов II, III (1.93 и 1.33 $\mu_{\rm B}$ соответственно) заметно ниже ожидаемого для спиновой системы из двух радикальных центров с S = 1/2. С понижением темпера-убывает, достигая при 5 К 0.11 µ_в и 0.45 µ_в для II и III соответственно. Нами был проведен анализ экспериментальных зависимостей $\mu_{add}(T)$ с использованием модели обменно-связанного димера $(H = -2JS_1S_2)$. Оптимальные значения параметра обменного взаимодействия Ј и д-фактора представлены в табл. 3. Для наглядности в таблицу добавлены аналогичные параметры для описанных ранее бис-о-семихинолятных комплексов кобальта(III) с фенильными заместителями в первом и пятом положениях формазанатного лиганда. Из



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



Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса І. Атомы водорода не показаны.

табл. 3 видно, что замена фенильных заместителей на n-толильные в первом и пятом положениях формазанатного лиганда в ряду комплексов общего вида Co(3,6-SQ)₂Lⁿ приводит к значительному усилению обмена между радикальными центрами, тип обмена при этом не меняется — он остается антиферромагнитным. Максимальное значение параметра обмена наблюдается для комплекса III. Мы полагаем, что наблюдаемое усиление обмена между радикальными центрами связано с тем, что при замене фенильных заместителей в положениях 1, 5 формазанатного лиганда на *n*-толильные в кристаллической структуре комплексов Co(3,6-SQ)₂Lⁿ происходит уменьшение угла между *o*-семихино-

Таблица 3. Результаты аппроксимации магнитных свойств комплексов Co(3,6-SQ)₂Lⁿ

Параметр	$R^1 = R^5 = Ph$			$\mathbf{R}^1 = \mathbf{R}^5 = n$ -Tol		
Параметр	$R^3 = Ph [23]$	$\mathbf{R}^3 = n \text{-} \mathrm{Tol} \left(\mathbf{I} \right)$	$R^3 = NO_2 [25]$	$\mathbf{R}^3 = n \text{-} \mathrm{Tol} (\mathrm{II})$	$\mathbf{R}^3 = n \text{-} \mathrm{Tol} (\mathrm{II})$	
J _{SQSQ} , K	-65.4 (0.4)	-38.8 (0.7)	-187.2 (0.4)	-185.6 (0.7)	-185.6 (0.7)	
g(SQ)	2.04 (0.01)	2.00 (0)	2.00 (0)	2.00 (0)	2.00 (0)	

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 12 2022



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



Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса III.

новыми лигандами. Так, в комплексе с 1,3,5-трифенилформазаном данный угол составляет 75.94° [23], в соединении I с 1,5-дифенил-3-*n*-толилформазаном – 76.16° и в соединениях II и III с 1,5ди-*n*-толилзамещенными формазанами – 66.87° и 68.11° соответственно. В случае комплекса III на величину обмена, по-видимому, одновременно влияют два фактора: уменьшение угла между анион-радикальными лигандами и наличие в третьем положении формазанатного лиганда электроноакцепторной нитрогруппы.

Таким образом, проведенное исследование показало, что введение *n*-толильного заместителя в третье положение формазанатного лиганда не оказывает существенного влияния на магнитное поведение гетеролигандных *o*-семихинонформазанатных комплексов кобальта(III). Тогда как введение *n*-толильных заместителей в первое и пятое положения формазанатного лиганда приводит к изменению геометрии комплекса и зна-



Рис. 5. Температурные зависимости эффективных магнитных моментов комплексов I (●), II (■), III (▲) (сплошные линии – теоретические кривые).

чительному усилению обмена между радикальными *о*-семихиноновыми лигандами.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ и ИК-спектроскопия соединений I–III, а также рентгеноструктурные исследования комплексов II, III выполнены с использованием оборудования центра коллективного пользования "Аналитический центр ИМХ РАН" в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН при поддержке гранта "Обеспечение развития материальнотехнической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием" (RF– 2296.61321X0017).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Lipunova G.N., Fedorchenko T.G., Chupakhin O.N. //* Russ, J. Gen. Chem. 2019. V. 89. № 6. P. 1225.
- 2. Gilroy J.B., Otten E. // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. P. 85.
- 3. Kamphuis A.J., Milocco F., Koiter L. et al. // ChemSus-Chem. 2019. V. 12. P. 3635.
- Broere D.L.J., Mercado B.Q., Holland P.L. // Angew. Chem. 2018. V. 130. P. 6617.
- 5. Travieso-Puente R., Broekman J.O.P., Chang M.-C. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. P. 5503.
- *Milocco F., de Vriers F., Bartels I.M.A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. P. 20170.
- Milocco F., de Vriers F., Siebe H.S. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 2045.
- 8. *Maar R.R., Barbon S.M., Sharma N. et al.* // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 15589.
- 9. Barbon S.M., Novoa S., Bender D. et al. // Org. Chem. Front. 2017. V. 4. P. 178.
- Hesari M., Barbon S.M., Staroverov V.N. et al. // Chem-Comm. 2015. V. 51. P. 3766.
- 11. *Hesari M., Barbon S.M., Mendes R.B. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. P. 1258.
- 12. Novoa S., Gilroy J.B. // Polym. Chem. 2017. V. 8. P. 5388.
- 13. Dhindsa J.S., Maar R.R., Barbon S.M. et al. // Chem-Comm. 2018. V. 54. P. 6899.
- Mandal A., Schwederski B., Fiedler J. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 8126.
- Milocco F, Demeshko S., Meyer F. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 8817.
- 16. Broere D.L.J., Mercado B.Q., Lukens J.T. et al. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. P. 9417.
- 17. Broere D.L.J., Mercado B.Q., Bill E. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 9580.
- Kabir E., Patel D., Clark K. et al. // Inorg. Chem. 2018.
 V. 57. P. 10906.
- Mu G., Jiang C., Teets T. S. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 11877.
- Protasenko N.A., Poddel'sky A.I. // Theor. Exp. Chem. 2020. V. 56. P. 338.
- 21. Bellan E.V., Poddel'sky A.I., Protasenko N.A. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 1.

- Protasenko N.A., Poddel'sky A.I., Bogomyakov A.S. et al. // Polyhedron. 2013. V. 49. P. 239.
- 23. Protasenko N.A., Poddel'sky A.I., Bogomyakov A.S. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 6078.
- Протасенко Н.А., Поддельский А.И., Румянцев Р.В. и др. // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 10. С. 620 (Protasenko N.A., Poddelskii A.I., Rumyantsev R.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. Р. 687). https://doi.org/10.1134/S1070328421100067
- 25. Protasenko N.A., Arsenyev M.B., Baranov E.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2022. https://doi.org/10.1002/ejic.202200152
- 26. Белостоцкая И.С., Комиссарова Н.Л., Джуарян З.В. и др. // Изв. АН СССР Сер. хим. 1972. № 7. С. 1594.
- 27. Ashley J.N., Davis B.M., Nineham A.W. et al. // J. Chem. Soc. 1953. P. 3881.
- von Eschwege K.G. // J. Photochem. Photobiol. A. 2013. V. 252. P. 159.
- 29. Lange C.W., Couklin B.J., Pierpont C.G. // Inorg. Chem. 1994. V. 33. P. 1276.
- 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 р.).
- 31. APEX3. SAINT and SADABS. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2016.
- 32. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
- 33. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
- 34. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
- CrysAlisPro 1.171.38.46. Data Collection, Reduction and Correction Program. Software Package, Rigaku OD, 2015.
- APEX3. Version 2018.7-2. Bruker Molecular Analysis Research Tool. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2018.
- SAINT. Version 8.38A. Data Reduction and Correction Program. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2017.
- Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
- Sheldrick G.M. SHELXTL. Version 6.14. Structure Determination Software Suite. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2003.
- 40. SCALE3 ABSPACK: Empirical absorption correction. CrysAlisPro 1.171.38.46. Software Package, Rigaku OD, 2015.
- Sheldrick G.M. SADABS. Version 2016/2. Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2016.
- 42. Pierpont C.G., Buchanan M.N. // Coord. Chem. Rev. 1981. V. 38. P. 45.
- 43. Abakumov G.A., Lobanov A.V., Cherkasov V.K. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1981. V. 49. P. 135.
- 44. Lange C.W., Couklin B.J., Pierpont C.G. // Inorg. Chem. 1994. V. 33. P. 1276.
- 45. *Dai J., Kanegawa S., Li Z. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. P. 4150.
- 46. Brown S.N. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 3. P. 1251.
- 47. Pavlova N.A., Poddel'sky A.I., Bogomyakov A.S. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2011. V. 14. № 10. P. 1661.
- 48. Gilroy J.B., Ferguson M.J., McDonald R. et al. // Chem. Commun. 2007. P. 126.
- 49. *Chang M.-Ch., Dann T., Day D.P. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 4118.
- 50. Зефиров Ю. В., Зоркий П.М. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 5. С. 446.

УДК 546.02;546.47;546.562;546.723

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ С КАТИОНАМИ 3-АРИЛИДЕН-1-ПИРРОЛИНИЯ

© 2022 г. Ю. К. Воронина^{1, *}, Е. Н. Зорина-Тихонова¹, Д. О. Блинов¹, О. В. Зверева^{1, 2}, Е. Ю. Пешкова^{1, 3}, А. В. Смолобочкин⁴, И. Л. Еременко^{1, 5}

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

²Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики", Москва, Россия

³Школа на Юго-Востоке им. Маршала В.И. Чуйкова, Москва, Россия

⁴Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова,

ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

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

*e-mail: juliavoronina@mail.ru

Поступила в редакцию 13.05.2022 г. После доработки 27.05.2022 г.

Принята к публикации 30.05.2022 г.

При взаимодействии трифторацетатов 3-арилиден-1-пирролиния и хлорида цинка(II), нитрата меди(II), хлорида или диметилмалоната железа(III) получены комплексные соли (R-BpH)[MAn_x], где R-BpH — протонированная форма 3-арилиден-1-пирролиния, выступающая в качестве катиона, An — хлорид, нитрат или диметилмалонат-анион. Все полученные соединения охарактеризованы методом ИК-спектрометрии, структура соединений установлена методом РСА (ССDC № 2169556— 2169560). Показано, что все кристаллические структуры образованы за счет классических водородных связей типа N–H...О и O–H...О между комплексными анионами и протонированными органическими молекулами, а также π...π-взаимодействий между последними.

Ключевые слова: комплексная соль, 3-арилиден-1-пирролин, РСА, структура комплексной соли, нековалентные взаимодействия, хлорид цинка(II), нитрат меди(II), хлорид железа(III), диметилмалонат железа(III), дикарбоксилаты

DOI: 10.31857/S0132344X22700074

Одним из наиболее актуальных направлений в современной химии является получение новых координационных соединений с заданными свойствами, основанный на комбинировании органических и неорганических блоков, обладающих известными свойствами. Варьирование типов, соотношения и взаимной ориентации этих блоков в молекулах позволяет управлять свойствами конечных соединений [1-3]. В частности, при использовании этого подхода получены полифункциональные материалы, проявляющие одновременно магнитные и оптические свойства или оптические свойства и биологическую активность [1, 4, 5]. Ранее был изучен ряд галогенометаллатных комплексов хинолиния, изохинолиния и пиридиния [6-10]. Производные пирролина и пирролидина – пятичленные гетероциклические соединения, содержащие в своем составе нуклеофильный атом азота, – являются одними из наиболее часто встречающимися в природных (никотин, пролин)

[11–16] и наиболее перспективных синтетических биологически активных соединениях [17–20]. Помимо этого, значительное количество различных реакционных центров делают эти соединения удобными прекурсорами для получения более сложных органических каркасов [20–25]. Координационные соединения эссенциальных металлов с производными пирролина представляют интерес не только как потенциально биологически активные соединения, но и как прекурсоры для дальнейшей постсинтетической модификации полученных комплексов.

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению строения комплексных солей железа(III) (I, II), меди(II) (III) и цинка (IV, V) с катионами 3-арилиден-1-пирролиния. Структурная формула производных 3-арилиден-1-пирролина, использованных в реакциях, представлена на схеме 1.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений проводили на воздухе с использованием дистиллированной воды и следующих коммерчески доступных реагентов и растворителей: хлороформ (CHCl₃, "х. ч.", Химмед), FeCl₃ · 6H₂O ("х. ч.", Реахим), Fe₂(SO₄)₃ · 9H₂O ("х.ч.", Реахим), Ba(OH)₂ · 8H₂O ("х. ч.", Реахим), Cu(NO₃)₂ · 3H₂O (98%, Roth), ZnCl₂ · xH₂O (>99%, Alfa Aesar), диметилмалоновая кислота (H₂Me₂Mal, Fluorochem). Соединения (p-Cl-BpH)CF₃CO₂, (p-OH-BpH)CF₃CO₂, (p-OEt-BpH)CF₃CO₂ и p-OH-Bp получали по ранее описанной методике [25].

Инфракрасные спектры полученных соединений регистрировали на спектрометре Perkin Elmer Spectrum 65, оснащенном приставкой Quest ATR Accessory (Specac), методом нарушенного полного внутреннего отражения (**НПВО**) в диапазоне 400-4000 см⁻¹.

РСА монокристаллов изученных соединений проведен на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture, оборудованном CCD-детектором (графитовый монохроматор, $\lambda MoK_{\alpha} = 0.71073$ Å, ω- и φ-сканирование) при температуре 100 К. Проведен полуэмпирический учет поглощения с помощью программы SADABS [26]. Структуры расшифрованы прямым методом по программе SHELXT 2014/4 [27] и уточнены вначале в изотропном, затем в анизотропном приближении по программе SHELXL-2018/3 [28] с использованием OLEX2 [29]. Атомы водорода NH- и OH-групп всех соединений за исключением разупорядоченных фрагментов соединения ІІ выявлены из разностных рядов электронной плотности, остальные помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение по модели "наездника". Кристаллографические параметры и детали уточнения структур приведены в табл. 1.

Полный набор рентгеноструктурных параметров комплексов I–V депонирован в Кембриджском банке структурных данных (ССDС № 2169556–2169560) и доступны по адресу deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/ data_request/cif. Геометрия полиэдров атомов металлов определена с использованием программы SHAPE 2.1 [30].

Синтез (*p*-Cl-BpH)₂[FeCl₄](CF₃COO) (I). Навеску FeCl₃ · 6H₂O (0.0152 г, 0.057 ммоль) растворяли в 10 мл CHCl₃, после чего к раствору добавляли навеску (p-Cl-BpH)CF₃COO (0.0339 г, 0.111 ммоль), раствор при этом изменял окраску с желтой на красную. Реакционную смесь перемешивали 60 мин при комнатной температуре (20°C), фильтровали и оставляли медленно испаряться на воздухе. Через 3 сут образовывались темно-красные кристаллы, пригодные для PCA. Выход 0.01 г (25% в расчете на исходное количество железа(III)).

ИК-спектр (НПВО; v, см⁻¹): 3268 ср, 1911 сл, 1628 сл, 1576 с, 1488 ср, 1444 ср, 1376 сл, 1304 с, 1234 сл, 1192 ср, 1162 с, 1085 с, 976 ср, 907 с, 882 ср, 829 ср, 727 с, 492 с.

Синтез (p-OH-BpH)₃[Fe(Me₂Mal)₃] · 2H₂O (II). Навески Ва(OH)₂ · 8H₂O (0.0473 г, 0.15 ммоль) и H₂Me₂Mal (0.0396 г, 0.3 ммоль) растворяли в 15 мл H₂O. К образовавшемуся бесцветному раствору добавляли навеску Fe₂(SO₄)₃ · 9H₂O (0.0281 г, 0.05 ммоль), вследствие чего раствор изменял окраску на бледно-желтую. Раствор перемешивали 45 мин при комнатной температуре (20° C), затем фильтровали. Далее, к маточнику при перемешивании добавляли навеску р-ОН-Вр (0.052 г, 0.3 ммоль), цвет раствора изменялся на ярко-желтый. Раствор перемешивался в течение 30 мин, фильтровали и оставляли медленно испаряться на воздухе. Через 14 сут образовывались кристаллы, пригодные для РСА. Выход 0.038 г (44% в расчете на исходное количество железа (III)).

ИК-спектр (НПВО; v, см⁻¹): 3439 сл, 3051 ср, 2986 ср, 2875 ср, 2676 ср, 1568 с, 1507 с, 1458 с, 1392 с, 1348 с, 1287 с, 1246 с, 1200 с, 1162 с, 1112 с, 976 с, 886 с, 832 с, 759 с, 697 с, 590 с, 538 с, 500 с.

Синтез (p-Cl-BpH)₄**[Cu(NO**₃)₄**](NO**₃)₂ (**III).** Навески Cu(NO₃)₂ · 3H₂O (0.1 г, 0.413 ммоль) и (p-Cl-BpH)CF₃CO₂ (0.243 г, 0.826 ммоль) растворяли в 40 мл CHCl₃ при нагревании (40°С) и перемешивали на протяжении 1 ч. Полученный раствор

	Таблица 1. Кристаллографические да	нные и параметры уточ	інения структур I–V			
	Параметр		Знач	ение		
	Формула соединения	$\begin{array}{l} Cl_4Fe\cdot 2(C_{11}H_{11}NCI)\cdot\\ \cdot C_2F_3O_2\left(I\right)\end{array}$	$\begin{array}{c} C_{15}H_{18}O_{12}Fe\cdot\\ \cdot\ 3(C_{11}H_{11}NOH)\cdot\\ \cdot\ 2(H_{2}O)\ (II) \end{array}$	$\begin{array}{c} N_4O_{12}Cu \cdot \\ \cdot \ 4(C_{11}H_{11}CNCl) \cdot \\ \cdot \ 2(NO_3) \ (III) \end{array}$	$Cl_4Zn \cdot 2(C_{11}H_{11}NOH)$ (IV)	$\begin{array}{c} Cl_{3}H_{2}OZn \cdot \\ \cdot C_{11}H_{11}NOC_{2}H_{5}\left(V\right) \end{array}$
	W	695.98	1004.82	1206.23	555.60	392.00
	Сингония, пр. группа	Triclinic, $P\overline{1}$	Monoclinic, C2/c	Triclinic, $P\overline{1}$	Monoclinic, C2/c	Triclinic, P1
	$egin{array}{c} a, \AA \ b, \AA \ c, \AA \end{array}$	8.7822(3) 11.2645(4) 15.7304(6)	19.932(4) 12.768(2) 40.083(8)	8.0233(3) 10.4965(6) 15.9559(9)	17.2976(9) 7.6362(4) 18.1929(9)	5.2241(6) 10.6705(13) 15.5578(18)
	α, град	80.075(1)		83.118(2)		109.599(4)
	в, град	73.931(1)	97.217(5)	88.858(2)	102.091(2)	94.456(4)
	ү, град	73.043(1)		69.875(2)		96.240(3)
	$V, Å^3$	1423.22(9)	10120(3)	1252.29(11)	2349.8(2)	806.11(17)
KO	Z	2	8	1	4	2
орл	µ, мм ⁻¹	1.14	0.37	0.74	1.52	2.019
ин	Размеры кристалл, мм	$0.12 \times 0.11 \times 0.05$	$0.1 \times 0.02 \times 0.01$	$0.18 \times 0.16 \times 0.12$	0.15 imes 0.12 imes 0.03	$0.16\times0.12\times0.08$
ши	$T_{ m min}, T_{ m max}$	0.316, 0.381	0.290, 0.381	0.342, 0.381	0.317, 0.393	0.320, 0.381
онн	Число измеренных отражений	13522	32155	10076	16235	8205
העם	Число независимых отражений	6842	8905	4887	2829	4247
уил	Отражений с $I > 2 \sigma(I)$	6334	3807	4583	2458	3680
лия	$R_{ m int}$	0.017	0.185	0.019	0.046	0.021
т	$R_1/wR (F^2) (I > 2\sigma(I)$	0.0233/0.0560	0.0860/0.1797	0.0272/0.0708	0.0261/0.0593	0.0268/0.0599
M 48	R_1/wR (F^2) (по всем отражениям)	0.0259/0.0574	0.1924/0.2288	0.0290/0.0719	0.0348/0.0659	0.0342/0.0628
N	Число уточняемых параметров	351	680	357	149	194
რ 12	Остаточная электронная плотность (max/min), е Å ⁻³	0.40/-0.31	0.46/-0.57	0.33/-0.40	0.65/-0.32	0.44/-0.32
2022	Полиэдр центрального иона металла (SHAPE 2.1), CShM	Тетраэдр, 0.087	Октаэдр, 0.398	Квадрат, 0.017	Тетраэдр, 0.164	Тетраэдр, 0.522

762

ВОРОНИНА и др.

охлаждали до комнатной температуры и оставляли медленно испаряться. Примерно через 16 сут образовывались синие кристаллы, пригодные для PCA. Выход 0.085 г (17% в расчете на исходное количество меди(II)).

ИК-спектр (НПВО; v, см⁻¹): 3220 сл, 3142 ср, 3064 ср, 2979 ср, 2891 ср, 2841 ср, 2786 ср, 2647 ср, 2085 сл, 1891 сл, 1748 сл, 1660 сл, 1634 ср, 1612 ср, 1584 ср, 1562 сл, 1491 ср, 1464 ср, 1437 ср, 1423 ср, 1381 ср, 1306 с, 1286 с, 1197 ср, 1185 ср, 1169 с, 1121 ср, 1088 с, 1038 ср, 1008 ср, 953 ср, 814 с, 786 с, 726 ср, 710 ср, 699 ср, 683 ср, 581 ср, 526 ср, 500 с, 464 ср, 426 ср, 413 ср, 406 ср.

Синтез (p-OH-BpH)₂[ZnCl₄] (IV). Навески (p-OH-BpH)CF₃COO (0.0395 г, 0.144 ммоль) и ZnCl₂ · xH_2O (0.015 г, 0.072 ммоль) растворяли в 20 мл этанола. Реакционную смесь перемешивали при нагревании (60°С) в течение 1 ч. Через неделю образовывались кристаллы, пригодные для PCA. Выход 0.005 г (12% в расчете на исходное количество цинка).

Синтез (p-OEt-BpH)[Zn(H₂O)Cl₃] (V). Навеску (p-OEt-BpH)CF₃COO (0.0437 г, 0.144 ммоль) растворяли в 20 мл CHCl₃, после чего к раствору добавляли навеску ZnCl₂ · xH₂O (0.015 г, 0.072 ммоль). Реакционную смесь перемешивали на протяжении 1 ч. Образовавшийся желто-оранжевый раствор оставляли медленно испаряться. Оранжевые кристаллы, пригодные для PCA, образовывались через 11 недель. Выход 0.007 г (25% в расчете на исходное количество меди(II)).

ИК-спектр (НПВО; v, см⁻¹): 3226 сл, 3085 сл, 2986 сл, 2936 сл, 2888 сл, 1890 сл, 1772 сл, 1683 ср, 1574 с, 1512 ср, 1444 ср, 1383 сл, 1306 ср, 1258 ср, 1194 с., 1155 с, 1039 ср, 912 ср., 882 сл, 840 ср, 796 ср, 757 с, 725 ср, 666 ср, 618 ср, 586 ср, 534 ср, 490 с, 406 сл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

Комплексные соли I, III–V были получены при взаимодействии трифторацетатов производных 3-арилиден-1-пирролиния и хлорида железа(III) (I), нитрата меди(II) (III), хлорида цинка (IV, V) при соотношении М : (R-BpH) CF₃COO = = 1 : 2 в хлороформе (для I, III и V) или этаноле (для IV). В результате реакции образовались комплексные соли, в составе которых присутствует неорганический комплексный анион [FeCl₄]⁻ для I, [Cu(NO₃)₄]^{2–} для III, [ZnCl₄]^{2–} для IV и [Cu(NO₃)₄]^{2–} для V и органические катионы 3-арилиден-1-пирролиния (схема 1). Замена анионов неорганической кислоты на анионы диметилмалоновой также привела к образованию комплексной соли II.

Строение полученных соединений определено методом рентгеноструктурного анализа. Катионная часть во всех случаях представлена протонированным 3-арилиден-1-пирролином. Анионная часть в комплексах I и III содержит помимо комплексного аниона еще и кислотный остаток. Причем, если в III это анион минеральной кислоты, то в I — трифторацетат, являющийся противоионом в исходной органической соли. В комплексах II, IV и V анионная часть представлена только комплекс-ным анионом.

В комплексных солях железа(III) (I и II) состав и строение комплексного аниона определяется природой лиганда — в первом соединении железо имеет конфигурацию близкого к идеальному тетраэдра, построенного за счет координации четырех хлоридионов (рис. 1a). Минимальное расстояние Fe-Cl наблюдается до атома Cl(1), а максимальное — до атома Cl(4) (табл. 2), что связано со слабыми нековалентными взаимодействиями, в которые вовлечены эти атомы. Интересно отметить, что сильными водородными связями NH...О (табл. 3) в кристалле связаны только органический катион и анион трифторацетата, в результате чего образуется близкий к плоскому водородно-связанный синтон состава $2(p-Cl-BpH)^+$: $CF_3CO_2^-$. Анион [FeCl₄]⁻ при этом не только не лежит в этой плос-

кости, но и не образует никаких нековалентных взаимодействий, более значимых, чем CH...Cl. В результате упаковка молекул в кристалле образуется за счет π ... π -взаимодействий между арилиденпирролиновыми фрагментами и слабых взаимодействий CH...O и CH... π и представляет собой чередование "анионного" слоя, образованного частицами FeCl₄ и CF₃COO⁻ и "катионного", образованного

молекулами арилиденпирролина (рис. 16).

В соединении II строение аниона аналогично строению ранее полученных трисмалонатоферратов [31, 32]. На минимальном расстоянии от иона железа находится диметилмалонатный фрагмент, координированный по атомам O(1) и O(3), а на максимальном – по атомам O(9) и O(11) (рис. 2а, табл. 2). При этом именно эти два фрагмента участвуют в формировании водородных связей с сольватными молекулами воды, являющихся основным мотивом упаковки соответствующего кристалла (табл. 3). Катионная часть полученного соединения – три протонированные молекулы 3-арилиден-1-пирролина, содержащего гидроксильную группу в *пара*-положении. Таким образом, независимая часть элементарной ячей-



Рис. 1. Строение комплексной соли I в кристалле (а); фрагмент кристаллической упаковки соединения I (б). Здесь и на всех рисунках эллипсоиды приведены с вероятностью 50%.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å				
Ι							
Fe(1)-C(11)	2.1786(4)	Fe(1)-Cl(3)	2.1956(4)				
Fe(1)-C(12)	2.1924(4)	Fe(1)-Cl(4)	2.2071(4)				
I II I II							
Fe(1)-O(1)	1.961(4)	Fe(1)-O(7)	2.003(5)				
Fe(1)-O(3)	1.963(5)	Fe(1)-O(9)	2.002(5)				
Fe(1)-O(5)	1.991(5)	Fe(1)-O(11)	2.009(5)				
III							
Cu(1)–O(4S)	1.9649(12)	Cu(1)–O(7S)	1.9650(13)				
Cu(1)–O(4S)	1.9649(12)	Cu(1)–O(7S)	1.9651(13)				
ı II I IV							
Zn(1)-Cl(1)	2.2797(5)	Zn(1)-Cl(2)	2.2574(5)				
Zn(1)-Cl(1)	2.2797(5)	Zn(1)–Cl(2)	2.2574(5)				
V							
Zn(1)-Cl(1)	2.2304(5)	Zn(1)-Cl(2)	2.2609(5)				
Zn(1)–O(1)	2.0218(14)	Zn(1)-Cl(3)	2.2521(5)				

Таблица 2. Избранные длины связей в комплексных анионах по данным РСА

ки представляет собой расположенные параллельно друг другу *трис*-диметилмалонатоферрат и стекинг-димер арилиденпирролина, третья молекула арилиденпирролина находится под этой плоскостью. За счет большого числа центров водородного связывания в системе этот фрагмент не только очень устойчив, но и формирует множество водородных связей (табл. 3), образуя слои, в которых чередуются цепочки *трис*-малонатных анионов и стекинг-димеров арилиденпирролина. Слои связаны между собой за счет третьего арилиденпирролинового фрагмента. Таким образом, получаются двойные слои, связанные между собой ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями (рис. 2б).

В соединении III анионная часть представлена нитрат- и тетранитрокупрат-анионами, а катионная — протонированным 3-арилиден-1-пирролином с атомом хлора в *пара*-положении. Атом меди находится в центре симметрии в плоско-квадратной конфигурации с практически равными расстояниями до атомов кислорода координированных нитрогрупп (табл. 2). Строение основного синтона аналогично описанному для соединения I, фраг-

ВОРОНИНА и др.

766

Таблица 3. Геометрические параметры водородной связи в кристаллах соединений I–V

D-HA	Преобразование]	Расстояние, Å		Угол D–Н…А, град
	симметрии	D-H	HA	DA	
	1	Ι	1.00(0)		
N(1A) - H(1A) O(1S)	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	0.85(2)	1.83(2)	2.6783(17)	177(2)
N(1B) - H(1B) O(2S)	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	0.88(2)	1.80(2)	2.6744(16)	1/4(2)
C(5A)-H(5AA)O(1S)	2-x, 1-y, 2-z	0.99	2.48	3.4685(18)	175
C(6A)-H(6A)Cl(4)	x, 1 + y, z	0.95	2.74	3.6649(14)	166
C(8B)-H(8B)Cl(2)	3-x, 1-y, 1-z	0.95	2.74	3.4875(15)	136
C(9A)-H(9A)O(1S)	-1+x,1+y,z	0.95	2.49	3.4004(16)	161
	1	II			
N(1A)-H(1A)O(8)	1 - x, -y, 1 - z	0.88(8)	1.84(8)	2.686(10)	160(8)
N(1B)-H(1B)O(4)	x, 1 + y, z	0.84(8)	2.13(8)	2.860(8)	146(7)
O(13')-H(13')O(5)	x, 1 + y, z	0.84	1.98	2.818(15)	172
O(13')-H(13')O(6)	x, 1 + y, z	0.84	2.55	3.015(16)	116
O(13A)-H(13A)O(9)	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	1.06(7)	2.56(6)	3.198(7)	118(4)
O(13A)-H(13A)O(10)	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	1.06(7)	1.64(7)	2.696(7)	174(4)
O(13B)-H(13B)O(12)	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	0.76(6)	1.87(6)	2.609(6)	165(7)
O(1S)-H(1SA)O(2)	-1/2 + x, -1/2 + y, z	0.87	1.82	2.691(7)	177
O(1S)-H(1SB)O(10)	<i>x, y, z</i>	0.87	1.94	2.791(7)	164
O(2S)-H(2SA)O(7)	<i>x, y, z</i>	0.87	2.52	2.980(7)	114
O(2S)-H(2SA)O(8)	<i>x, y, z</i>	0.87	2.09	2.945(9)	167
O(2S)-H(2SB)O(1S)	<i>x, y, z</i>	0.87	1.78	2.656(7)	179
N(1C')-H(1C')O(2S)	<i>x, y, z</i>	0.88	2.37	2.67(2)	100
N(1C')-H(1C')O(13B)	<i>x, y, z</i>	0.88	2.51	3.23(3)	139
C(2A)-H(2A)O(6)	<i>x, y, z</i>	0.95	2.27	3.124(10)	148
C(2B)-H(2B)O(3)	x, 1 + y, z	0.95	2.28	3.086(8)	142
C(5)-H(5A)O(11)	x, y, z	0.98	2.47	3.403(7)	158
C(5)-H(5B)O(12)	1 - x, y, 1/2 - z	0.98	2.56	3.484(8)	158
C(6A)-H(6A)O(6)	x, y, z	0.95	2.45	3.322(10)	153
C(9)-H(9A)O(1)	x, y, z	0.98	2.42	3.352(9)	159
C(9B)-H(9BA)O(4)	-1/2 + x, $1/2 + y$, z	0.95	2.43	3.329(9)	157

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 12 2022

Таблица 3. Окончание

D-HA	Преобразование]	Расстояние, Å		Угол D–НА, град	
	симметрии	D-H	HA	DA		
C(11')-H(11')O(2S)	1/2 + x, $1/2 + y$, z	0.95	2.37	3.299(18)	165	
C(12')-H(12')O(2)	<i>x, y, z</i>	0.95	2.55	3.464(18)	161	
C(14)-H(14A)O(3)	<i>x, y, z</i>	0.98	2.49	3.440(8)	164	
C(5C')-H(5CD)O(4)	-1/2 + x, $1/2 + y$, z	0.99	2.49	3.47(3)	172	
C(2C')-H(2C')O(7)	<i>x, y, z</i>	1.14(12)	2.30(12)	3.05(2)	121(8)	
C2(C')-H(2C')O(11)	<i>x, y, z</i>	1.14(12)	2.54(12)	3.62(2)	157(9)	
	1	III	Į.			
N(1A)-H(1A)O(3S)	<i>x, y, z</i>	0.83(2)	1.96(2)	2.7772(18)	173.0(19)	
N(1B)-H(1B)O(2S)	<i>x, y, z</i>	0.87(2)	1.88(2)	2.7443(18)	174(2)	
N(1B)-H(1B)O(3S)	<i>x, y, z</i>	0.87(2)	2.52(2)	3.0488(18)	120.4(16)	
C(4A)-H(4AA)O(8S)	1 - x, 2 - y, 1 - z	0.99	2.53	3.240(2)	128	
C(2A)-H(2A)O(1S)	<i>x, y, z</i>	0.95	2.51	3.105(2)	121	
C(2B)-H(2B)O(3S)	<i>x, y, z</i>	0.95	2.47	3.040(2)	118	
C(2B)-H(2B)O(6S)	<i>x, y, z</i>	0.95	2.38	3.288(2)	160	
C(8B)-H(8B)O(8S)	<i>x, y, z</i>	0.95	2.57	3.270(2)	131	
C(11B)–H(11B)Cl(13)	-1 + x, -1 + y, -1 + z	0.95	2.80	3.6548(17)	151	
C(12A)-H(12A)O(2S)	1 - x, 1 - y, 2 - z	0.95	2.55	3.318(2)	138	
IV						
N(1)-H(1)Cl(1)	3/2 - x, $3/2 - y$, $1 - z$	0.93(3)	2.33(3)	3.2120(16)	158(3)	
O(13)-H(13)C(12)	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	0.76(3)	2.43(3)	3.1882(17)	177(3)	
C(2)-H(2)O(13)	x, 1-y, -1/2+z	0.95	2.27	3.206(2)	169	
C(6)-H(6)Cl(1)	x, 1-y, -1/2+z	0.95	2.79	3.6951(19)	160	
C(8)-H(8)Cl(1)	x, 1-y, -1/2+z	0.95	2.76	3.6588(18)	158	
I I I I I I V						
N(1)-H(1)Cl(3)	<i>x, y, z</i>	0.81(2)	2.50(2)	3.2296(17)	150(2)	
N(1)-H(1)Cl(3)	-1-x, 1-y, -z	0.81(2)	2.81(2)	3.3534(16)	126.4(19)'	
O(1)-H(1A)Cl(1)	-1 + x, y, z	0.84(3)	2.29(3)	3.0794(17)	157(3)	
O(1)-H(1B)Cl(2)	-1 + x, y, z	0.82(3)	2.39(3)	3.1640(17)	157(3)	
C(5)-H(5B)Cl(1)	-x, 1-y, -z	0.99	2.81	3.6780(19)	146	
C(9)-H(9)O(13)	3-x, 2-y, 1-z	0.95	2.56	3.513(2)	178	



Рис. 2. Строение аниона *трис*-диметилмалоната железа в соединении II (а); фрагмент кристаллической упаковки соединения II (б).

мент из двух органических катионов и одного нитрат-аниона практически плоский, а независимая часть купрат-аниона выходит из плоскости (рис. 3а). Классические водородные связи NH...O образуются между нитратом и арилиденпирролинами, металлсодержащий анион связан с остальной частью кристалла более слабыми взаимодействиями CH...O (табл. 3). Упаковка молекул в кристалле представляет собой бесконечные плоские слои, связанные в трехмерную сетку объемными металлсодержащими анионами (рис. 3б).

В соединениях IV и V в качестве металлсодержащих анионов выступают хлориды цинка. Тетраэдральная конфигурация построена за счет четырех анионов хлора в соединении IV (рис. 4а) и трех анионов хлора и одной молекулы воды в соединении V (рис. 5а). Расстояния до атомов хлора в соединении IV несколько различаются, что, вероятно, обусловлено участием атомов хлора в сильных водородных связях различного типа (табл. 3). Наличие в молекуле 3-*n*-гидроксифенил-1-пирролина двух сильных доноров водородной связи приводит к тому, что с каждым комплексным анионом связано по четыре катиона, в результате чего образуются бесконечные зигзагообразные цепочки, связанные в трехмерную сетку взаимодействиями $\pi...\pi$, CH...O, CH...Cl (рис. 46).



Рис. 3. Строение комплексной соли III и водородные связи между лигандами (а); фрагмент кристаллической упаковки соединения III (б).

Искажение тетраэдрического атома цинка в V значительно сильнее, чем в IV (0.522 против 0.164 согласно данным программы Shape) (рис. 5а), что обусловливается тем фактом, что одно из координационных мест цинка вместо хлора занято молекулой воды. Таким образом, в кристалле этого соединения доноры водородной связи есть как в катионной, так и в анионной части. Катион и анион связаны за счет связей NH...Cl, образуя центросимметричные фрагменты, состоящие из двух катионов и двух анионов, связанные в бесконечную цепь за счет водородных связей ОН...Сl между комплексными анионами (рис. 5б). В результате образуются бесконечные ленты, связанные стекинг-взаимодействиями между плоскими фрагментами арилиденпирролиния, сформированных по принципу "голова к хвосту".

В результате анализа кристаллических упаковок можно сделать вывод, что основным мотивом формирования структуры изученных соединений является водородная связь между NH-группой



Рис. 4. Строение комплексной соли IV в кристалле (а); фрагмент кристаллической упаковки соединения IV (б).

катиона и акцепторным атомом аниона. Интересно отметить, что, сравнивая параметры водородных связей в соединениях, описанных в данной работе, и в органических трифторацетатах пирролиния, описанных ранее [25], можно сделать вывод о сохранении геометрии этих взаимодействий вне зависимости от природы аниона. Единственным исключением может стать соль с *трис*-диметилмалонатом железа(II), в которой несколько искажены углы NHO (табл. 3). Однако этот факт легко объясняется более сложным по сравнению с остальными строением комплексного аниона и обилием других центров водородного связывания, что приводит к более сложной системе водородных связей в кристалле. Таким образом, в данной работе описаны способы получения пяти новых комплексных солей производных 3-арилиден-1-пирролиния, охарактеризовано их строение и выявлены основные структурные мотивы образования кристаллов.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА, ИК-спектроскопия и С,H,N,S-анализ выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.



Рис. 5. Строение комплексной соли V в кристалле (а); фрагмент бесконечной водородносвязанной цепочки в кристалле соединения V (б).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-00074).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Karunananda M.K., Vázquez F.X., Alp E.E. et al.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 13661.
- Yeary L.W., Moon J.-W., Rawn C.J. et al. // J. Magn. Magn. 2011. V. 323. № 23. P. 3043.
- 3. Doungmene F, Aparicio P.A., Ntienoue J. et al. // Electrochim. Acta. 2014. V. 125. P. 674.
- Reddy T.S., Privér S.H., Mirzadeh N. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 8. P. 5662.
- 5. *Catto M., Aliano R., Carotti A. et al.* // Eur. J. Med. Chem. 2010. V. 45. № 4. P. 1359.
- 6. Adonin S.A., Gorokh I.D., Samsonenko D.G. et al. // Polyhedron. 2019. V. 159. P. 318.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 12 2022

- Gorokh I.D., Adonin S.A., Novikov A.S. et al. // Polyhedron. 2019. V. 166. P. 137.
- Adonin S.A., Gorokh I.D. et al. // J. Struct. Chem. 2017. V. 58. № 4. P. 718.
- 9. Adonin S.A., Bondarenko M.A., Abramov P.A. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2019. V. 645. № 18–19. P. 1141.
- 10. Usol'tsev A.N., Shentseva I.A., Shayapov V. R. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 10. P. 1482.
- 11. *Tyroller S., Zwickenpflug W., Richter E. //* J. Agric. Food Chem. 2002. V. 50. № 17. P. 4909.
- Pluotno A., Carmeli Sh. // Tetrahedron. 2005. V. 61. № 3. P. 575.
- Laohakunjit N., Noomhorm A. // Flavour Fragr. J. 2004.
 V. 19. № 3. P. 251.
- Dannhardt G., Kiefer W. // Arch. Pharm. 2001. V. 334. № 6. P. 183.
- 15. *Klintworth R., de Koning Ch.B., Opatz T. et al.* // J. Org. Chem. 2019. V. 84. № 17. P. 11025.

- 16. *Guilard R., Kadish K., Smith K. et al.* The Porphyrin Handbook. San Diego (CA): Academic Press, 2003. 284 p.
- 17. *Micheletti G., Delpivo C., Baccolini Gr.* // Green Chem. Lett. Rev. 2013. V. 6. № 2. P. 135.
- Boga C., Cino S., Micheletti G. et al. // Org. Biomol. Chem. 2016. V. 14. № 29. P. 7061.
- 19. *Haria M., Balfour J.A.* // CNS Drugs. 1997. V. 7. № 2. P. 159.
- 20. *Gazizov A.S., Smolobochkin A.V., Burilov A.R. et al.* // Tetrahedron Lett. 2020. V. 61. № 39. P. 152371.
- Smolobochkin A.V., Melyashova A.S., Gazizov A.S. et al. // Russ. J. Org. Chem. 2020. V. 56. P. 1115.
- 22. *Melyashova A.S., Smolobochkin A.V., Gazizov A.S. et al.* // Tetrahedron. 2019. V. 75. № 47. P. 130681.
- Smolobochkin A.V., Gazizov A.S., Urgenishbay N.M. et al. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. № 2. P. 382.

- Smolobochkin A.V., Melyashova A.S., Gazizov A.S. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. P. 1934.
- Smolobochkin A.V., Gazizov A.S., Melyashova A.S. et al. // RSC Advances. 2017. V. 7. № 80. P. 50955.
- 26. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 3.
- 27. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
- 28. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
- 29. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
- Llunell M., Casanova D., Cirena J. et al. SHAPE. Version 2.1. Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools. Barcelona (Spain): Universitat de Barcelona, 2013.
- 31. Clegg W. // Acta Crystallogr. C. 1985. V. 41. P. 1164.
- 32. Calogero S., Stievano L., Diamandescu L. et al. // Polyhedron. 1997. V. 16. № 23. P. 3953.