

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 48, номер 1, 2022

Исследование катионных порфиринов и их металлокомплексов методами ЭПР <i>Н. Э. Санникова, К. А. Жданова, А. С. Спицына, Н. А. Брагина, М. В. Федин, О. А. Крумкачева</i>	3
Синтез и кристаллическая структура хелата кобальта(III) с тридентантным азометиновым лигандом, включающим бензимидазольный фрагмент <i>Л. Д. Попов, С. А. Бородкин, М. А. Кискин, А. А. Павлов, П. А. Князев, В. В. Чернявина, И. Н. Щербаков</i>	11
Исследование распределения электронной плотности в кристалле биосовместимого металл-органического координационного полимера <i>А. А. Ищенко, А. М. Пак, Ю. В. Нелюбина</i>	18
Синтез и строение комплексов золота $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ , $\text{CH}_2\text{CN}$ ) и $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{H})(\text{CN})\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}$ <i>Д. П. Шевченко, А. Е. Хабина, В. В. Шарутин, О. К. Шарутина, В. С. Сенчурин</i>	29
Клатрохелаты железа(II) в устройствах молекулярной спинтроники: вертикальный спиновый клапан <i>И. С. Злобин, Р. Р. Айсин, В. В. Новиков</i>	37
Синтез и строение дисульфаниламидглиоксима и комплексных соединений Ni(II) и Cu(II) с этим лигандом. Стимулирующие протеолитические свойства $[\text{Cu}(\text{DsamH}_2)_3]\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ <i>П. Н. Боурош, Э. Б. Коропчану, А. П. Рижя, Д. Уреке, А. А. Чилочи, С. Ф. Клапко, Е. Г. Дворнина, С. В. Лаблюк, И. И. Булхак</i>	45
Синтез и строение производных три(мета-толил)сурьмы $(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F-3}$ , $\text{CH}=\text{CHPh}$ , $\text{C}\equiv\text{CPh}$ ) и $[(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{SbOSO}_2\text{CF}_3]_2\text{O}$ <i>В. В. Шарутин, О. К. Шарутина</i>	57



УДК 54.03

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАТИОННЫХ ПОРФИРИНОВ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ МЕТОДАМИ ЭПР

© 2022 г. Н. Э. Санникова<sup>1</sup>, К. А. Жданова<sup>2</sup>, А. С. Спицына<sup>1, 3</sup>, Н. А. Брагина<sup>2</sup>,  
М. В. Федин<sup>1, \*</sup>, О. А. Крумкачева<sup>1, \*\*</sup>

<sup>1</sup>Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

<sup>3</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия

\*e-mail: mfedin@tomo.nsc.ru

\*\*e-mail: olesya@tomo.nsc.ru

Поступила в редакцию 30.04.2021 г.

После доработки 29.06.2021 г.

Принята к публикации 30.07.2021 г.

В работе методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проведено исследование катионных *мезо*-арилзамещенных порфиринов и их комплексов с металлами в качестве модельных соединений для фотодинамической терапии. Синтезированы симметричные катионные порфирины с терминальными пиридиниевыми группировками на коротких алкильных спейсерах и их комплексы с Zn(II) и Cu(II). Методом ЭПР с временным разрешением определены параметры расщепления в нулевом магнитном поле фотовозбужденных триплетных состояний. Для комплексов Cu(II) измерена величина сверхтонкого взаимодействия между парамагнитным лигандом и ядрами азота кольца порфирина. На основе полученных данных проанализировано влияние пиридиниевых заместителей и лиганда на магнитно-резонансные параметры порфиринов.

**Ключевые слова:** порфирины, комплексы с цинком, синтез, спектроскопия ЭПР

**DOI:** 10.31857/S0132344X22010030

Производные порфиринов играют важную роль в различных фотохимических и фотобиологических процессах, протекающих в природе. Амфифильные *мезо*-арилзамещенные порфирины и их комплексы с металлами представляют значительный интерес с точки зрения медицинского применения [1–3]. Данные соединения обладают особыми свойствами – высокими коэффициентами молярного поглощения, относительно высокими квантовыми выходами триплетного состояния и флуоресценции, их комплексы с парамагнитными металлами обеспечивают применение порфиринов в медицине в качестве активных соединений в радиологической [4] и магнитно-резонансной [5] диагностике рака и в качестве фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии (ФДТ) рака [6–8].

Известно, что небольшие изменения в структуре порфиринов позволяют модифицировать их физико-химические свойства и, следовательно, изменять область приложения данных веществ [9]. Такие трансформации были успешно использованы для разработки нескольких активных и селективных биомиметических каталитических систем, а также в медицинской химии, особенно для создания контрастных веществ, применяе-

мых в медицинской визуализации, ФДТ и фотодинамической инактивации бактерий (АФДТ) [10]. Кроме того, некоторые фотосенсибилизаторы (ФС), относящиеся к этой группе молекул, уже присутствуют на фармацевтическом рынке и одобрены для клинического использования [11].

Учитывая перспективность *мезо*-арилзамещенных порфиринов в качестве ФС, исследование свойств их триплетного состояния является актуальной задачей. Важным вопросом также является исследование роли лигандов и структуры порфиринов в связывании с биомолекулами [12]. Предполагается, что лиганд изменяет геометрическую структуру порфирина, делая кольцо порфирина более или, наоборот, менее плоским, что оказывает влияние на степень связывания с ДНК [13]. Измерение величины сверхтонкого взаимодействия между парамагнитным лигандом и ядрами азота центрального кольца порфирина позволяет получить информацию о геометрии центрального остова порфирина и отследить структурные изменения, связанные с введением лиганда и заместителей.

Метод ЭПР с временным разрешением (ВР ЭПР) – это прямой метод детектирования корот-

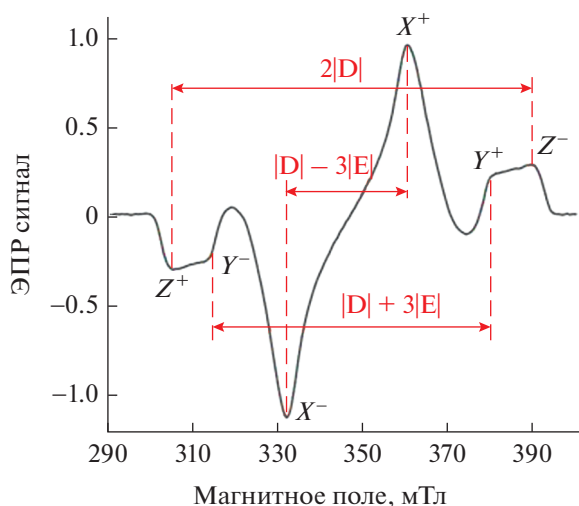


Рис. 1. Характерный спектр ВР ЭПР триплетного состояния с обозначением параметров  $D$  и  $E$ .

коживущих радикалов и триплетных молекул [14–16]. Метод основан на возбуждении молекул образца с помощью лазерного излучения и дальнейшей регистрации эволюции сигнала намагниченности во времени при фиксированном значении магнитного поля. Форма ЭПР спектров триплетного состояния определяется параметрами расщепления триплетных подуровней ( $D$  и  $E$ ) в нулевом магнитном поле и относительной заселенностью этих подуровней (схема 1, рис. 1). Известно, что параметры  $D$  и  $E$  зависят от структуры фотосенсибилизатора и природы центрального металла [17–19]. Сравнение этих данных для различных ФС позволяет получить информацию об изменении пространственного распределения спиновой плотности и симметрии триплетного состояния [17–19].

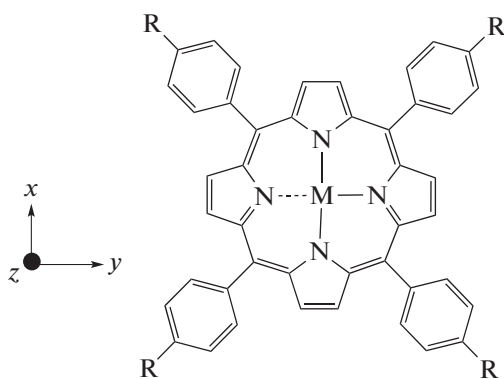


Схема 1.

В связи с этим в данной работе были синтезированы новые симметричные катионные порфирины с терминальными пиридиниевыми группировками

на коротких алкильных спейсерах и их комплексы с  $Zn(II)$  и  $Cu(II)$ . Методом ВР ЭПР исследовано влияние пиридиниевых заместителей и  $Zn(II)$  на магнитно-резонансные параметры фотовозбужденных триплетных порфиринов. Для комплексов  $Cu(II)$  измерена величина сверхтонкого взаимодействия (СТВ) между парамагнитным лигандом и ядрами азота центрального кольца порфирина. Полученные результаты сравнивались с данными для аналогичного, коммерчески доступного катионного порфирина (5,10,15,20-тетраakis(N-метил-4-пиридил)порфирина (ТМРyP4), не имеющего объемных заместителей.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы и методы.** Все химические реагенты были аналитической чистоты и получены от фирмы Sigma-Aldrich. Растворители очищены согласно стандартным процедурам. Спектры ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  исследуемых растворов в  $CDCl_3$  или  $CD_3OD$  были записаны на Bruker MSL-300 pulse Fourier transform спектрометре. Тетраметилсилан или эфират трехфтористого бора использовали в качестве внешнего стандарта. Элементный анализ на C, H, N, S проводили анализаторе FLASH EA 112 фирмы Termo Finnigan (Италия). Масс-спектры регистрировали с помощью жидкостного хроматографа. ЖХ-система состояла из двух LC-20AD насосов (Shimadzu, Япония) и автосамплера, подключенного онлайн к масс-спектрометру LCMS-IT-TOF, оснащенного источником ионизации электрораспылением (Shimadzu, Япония). Спектры получали в режиме прямого ввода без колонки. Масс-спектры получали в диапазоне  $m/z$  от 120 до 700 Да (режим отрицательной ионизации) и 100–700 Да для положительной. Условия ионизации: напряжение ESI 4.50 кВ; скорость потока газа-носителя 1.50 л/мин; температура 200.0°C. Тюнинг оборудования (калибровка масс и проверка чувствительности) проводили перед анализом. Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов порфиринов записывали на приборе HACH DR-4000V (Hach-Lange, США) в диапазоне длин волн 320–1100 нм с шагом в 1 нм в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 10 мм при комнатной температуре. Соединения  $C_5P_y$  и его комплексы с металлами описаны ранее [10]. Порфирин ТМРyP4 (323497) приобретали у фирмы Sigma-Aldrich Chem. Структуры исследуемых порфиринов представлены на схеме 2.

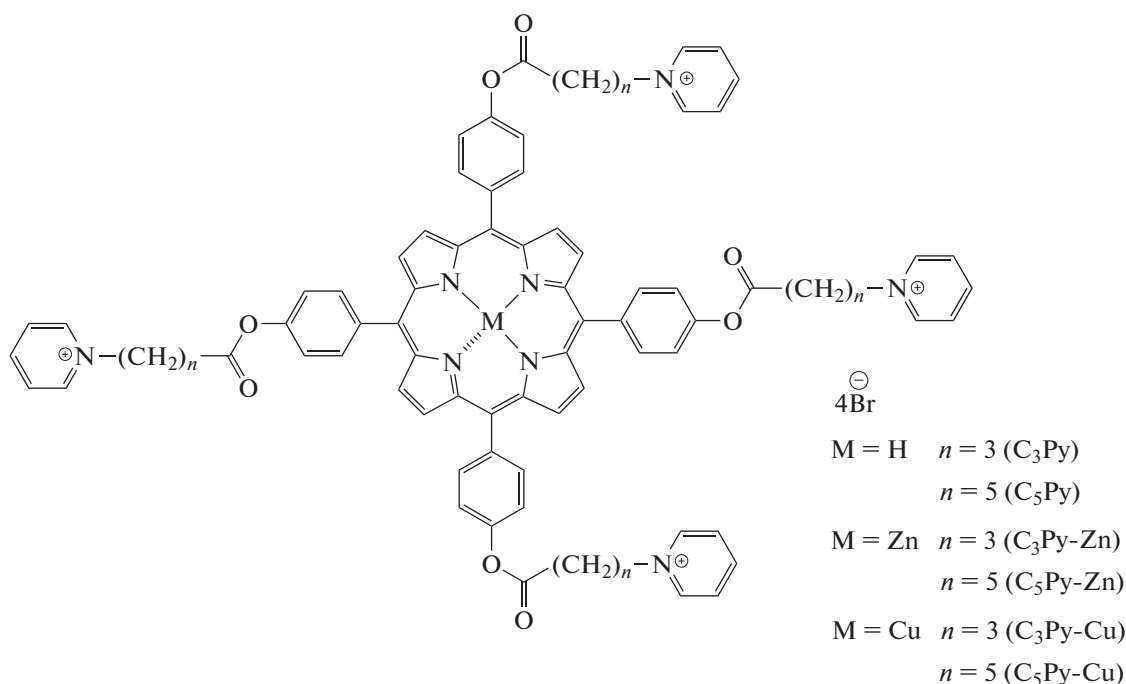
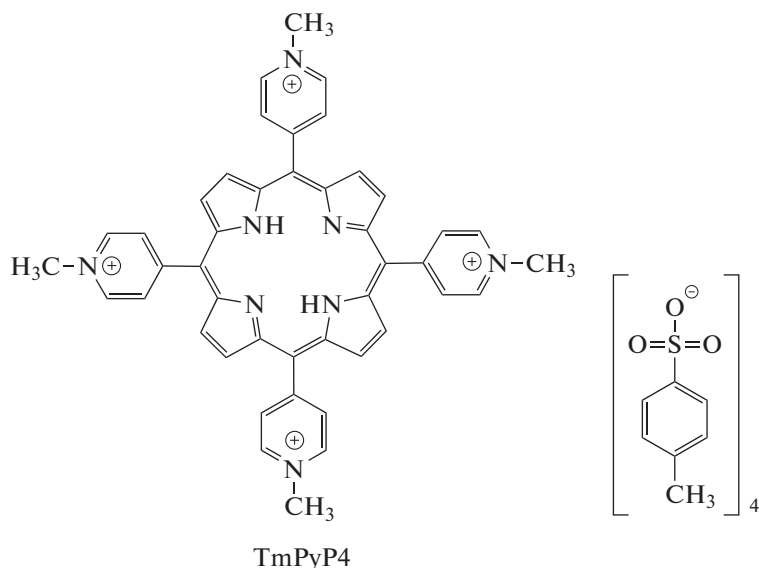


Схема 2.

**Синтез 5,10,15,20-тетраakis(4-(4-бром-*n*-бутаноил)оксифенил)порфирин.** Навески 100 мг (1.50 ммоль) пиррола и 406.3 мг (1.50 ммоль) 4-(4-бром-*n*-бутаноил)оксифенальдегида растворяли в 100 мл хлористого метилена. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 15 мин, насыщая колбу инертным газом. Затем добавляли 20 мкл (0.15 ммоль) BF<sub>3</sub> Et<sub>2</sub>O и 200 мкл абсолютного этанола. Реакционную смесь перемешивали 1 ч в токе аргона, после чего вводили 341 мг (1.50 ммоль) DDQ. Спустя 3 ч реакционную массу

концентрировали при пониженном давлении на ротаторном испарителе. Целевое соединение выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле G60. Элюирование проводили хлористым метиленом с последующим увеличением полярности до системы хлористый метилен–этилацетат = 40 : 1. Вещество сушили при пониженном давлении над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Выход 0.16 г (33%). R<sub>f</sub> = 0.7 (хлористый метилен/этилацетат = 40 : 1). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>; δ, м.д.): 2.74 (2H, с., NH-пиррол), 2.35–2.58 (8H, м., OCOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.90–3.15

(8H, м., ОСОСН<sub>2</sub>), 3.60–3.75 (8H, м., СН<sub>2</sub>Br), 7.52 (8H, д.,  $J = 8.25$  Гц, 3,5-(ArH)), 8.32 (8H, д.,  $J = 8.18$  Гц, 2,6-(ArH)), 8.92 (8H, с., СН-пиррол).

**Синтез 5,10,15,20-тетраakis(4-(4-пиридилбу-таноил)оксифенил)порфирина тетрабромид (C<sub>3</sub>Pu).** В 15 мл безводного пиридина растворяли 40.0 мг (0.031 ммоль) 5,10,15,20-тетраakis(4-(4-бром-*n*-бутаноил)оксифенил)порфирина. Реакционную массу кипятили с обратным холодильником в течение 3 ч. Образовавшийся в ходе синтеза осадок промывали хлороформом и отфильтровывали. Растворившуюся в хлороформе реакционную массу концентрировали при пониженном давлении. Затем растворяли в метаноле и перекристаллизовывали из медицинского эфира. Вещество сушили при пониженном давлении над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Найдено, %: C 60.54; H 4.35; N 7.12.

Для C<sub>80</sub>H<sub>70</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Br<sub>4</sub>

вычислено, %: C 60.43; H 4.37; N 7.05.

$R_f = 0.2$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : EtOAc = 1 : 1); ЭСП ( $\lambda_{\max}$ , нм (lgε)): 415 (5.50); 513 (4.24); 547 (3.73); 589 (3.57); 645 (3.53). ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>OD; δ, м.д.): -2.73 (2H, с., NH), 2.53 (8H, м., ОСОСН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>), 2.99 (8H, м., ОСОСН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>), 3.34 (8H, м., СН<sub>2</sub>Py), 7.41 (8H, д.,  $J = 8.13$  Гц, 3,5-(ArH)), 8.04 (8H, д.,  $J = 8$  Гц, 2,6-(ArH)), 8.20 (8H, т.,  $J = 7.72$  Гц, 3,5-Py), 8.65–8.76 (12H, м., 4-Py + CH), 9.12 (8H, м., 2,6-пиррол). ЯМР <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>OD; δ, м.д.): 172.72.

**Синтез тетрабромид 5,10,15,20-тетраakis(4-(4-пиридилбу-таноил)оксифенил)порфирина цинка (C<sub>3</sub>Pu-Zn).** Навеску 30.0 мг (0.024 ммоль) 5,10,15,20-тетраakis(4-(4-бром-*n*-бутаноил)оксифенил)порфирина растворяли в 15 мл хлористого метилена. Затем к этому раствору добавляли 15 мл раствора 26.3 мг (0.12 ммоль) двуводного ацетата цинка. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч. Степень протекания реакции оценивали по данным ЭСП. Далее реакционную смесь концентрировали при пониженном давлении и экстрагировали в системе хлористый метилен/вода. Целевое соединение выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле G60. Элюирование проводили в системе хлористый метилен–этилацетат = 40 : 1. Вещество сушили при пониженном давлении над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Выход 30 мг (94%).  $R_f = 0.50$  (хлористый метилен). ЭСП ( $\lambda_{\max}$ , нм (lgε)): 425 (5.50), 556.2 (4.18), 598.5 (3.77).

Навеску 30 мг (0.022 ммоль) 5,10,15,20-тетраakis(4-(4-бром-*n*-бутаноил)оксифенил)порфирина цинка растворяли в 15 мл безводного пиридина. Реакционную массу кипятили с обратным холо-

дильником в течение 3 ч. Осадок, выпавший в ходе синтеза, отфильтровывали и промывали хлористым метиленом. Растворившуюся в неполярном растворителе реакционную массу концентрировали под вакуумом. Затем растворяли в метаноле и перекристаллизовывали из медицинского эфира. Целевое соединение сушили при пониженном давлении над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Выход 34.0 мг (73%).

Найдено, %: C 71.73; H 5.10; N 8.46.

Для C<sub>80</sub>H<sub>68</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Br<sub>4</sub>Zn

вычислено, %: C 71.98; H 5.13; N 8.39.

$R_f = 0.35$  (метанол).  $R_f = 0.45$  (СН<sub>3</sub>ОН).  $R_f = 0.2$  (СН<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : EtOAc = 1 : 1); ЭСП,  $\lambda_{\max}$ , нм (lgε): 419 (5.28); 562 (4.61); 603 (3.96). ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>OD; δ, м.д.): 2.03 (8H, м., ОСОСН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>), 3.34 (8H, м., ОСОСН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>), 4.80 (8H, м., СН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>Py), 7.22 (8H, д.,  $J = 8.26$  Гц, 3,5-(ArH)), 7.60 (8H, д.,  $J = 8$  Гц, 2,6-(ArH)), 8.01 (8H, т.,  $J = 7.76$  Гц, 3,5-Py), 8.59–8.69 (12H, м., 4-Py + СН пиррол), 8.89 (8H, д.,  $J = 5.66$  Гц, 2,6-Py). ЯМР <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>OD; δ, м.д.): 172.57, 151.59, 145.82, 144.78, 139.39, 134.96, 128.43, 119.68, 119.23, 61.14, 30.21, 26.12. ESI-MS 827.23 [M]<sup>2+</sup>.

**Синтез тетрабромид 5,10,15,20-тетраakis(4-(4-пиридилбу-таноил)оксифенил)порфирина меди (C<sub>3</sub>Pu-Cu).** 30.0 мг (0.024 ммоль) 5,10,15,20-тетраakis(4-(4-бром-*n*-бутаноил)оксифенил)порфирина растворяли в 15 мл хлористого метилена. Затем к этому раствору добавляли 15 мл раствора 45.7 мг (0.251 ммоль) ацетата меди. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч. Степень протекания реакции оценивали по данным ЭСП. Далее реакционную смесь концентрировали при пониженном давлении и экстрагировали в системе хлористый метилен–вода. Целевое соединение выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле G60. Элюирование проводили в системе хлористый метилен–этилацетат = 40 : 1. Вещество сушили при пониженном давлении над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Выход 29.1 мг (93%).  $R_f = 0.50$  (хлористый метилен). ЭСП ( $\lambda_{\max}$ , нм (lgε)): 413 (5.45), 531 (4.51).

Навеску 20 мг (0.015 ммоль) 5,10,15,20-тетраakis(4-(4-бром-*n*-бутаноил)оксифенил)порфирина меди растворяли в 15 мл безводного пиридина. Реакционную массу кипятили с обратным холодильником в течение 3 ч. Осадок, выпавший в ходе синтеза, отфильтровывали и промывали хлористым метиленом. Растворившуюся в неполярном растворителе реакционную массу концентрировали под вакуумом. Затем растворяли в метаноле и перекристаллизовывали из медицинского эфира. Целевое соедине-

ние сушили при пониженном давлении над  $P_2O_5$ . Выход 21 мг (85%).

Найдено, %: C 72.20; H 5.09; N 8.35.

Для  $C_{80}H_{68}N_8O_8Br_4Cu$

вычислено, %: C 72.08; H 5.14; N 8.41.

$R_f = 0.35$  (метанол).  $R_f$  0.60 ( $CH_3OH$ ). ЭСП ( $\lambda_{max}$ , нм (lg  $\epsilon$ )): 413 (5.31), 537 (4.54). ESI-MS 826.7 [M]<sup>2+</sup>.

Приготовление образцов для ЭПР проводили при температурах 80 К, при этом катионные порфирины растворяли в ДМФА в концентрации 15 мМ. Перед каждым измерением концентрированные растворы порфиринов разбавляли до концентрации 250 мкМ и помещали в кварцевые ампулы (внешний диаметр 3.8 мм, внутренний диаметр 2.8 мм) в объеме 40 мкл. Перед помещением в резонатор ЭПР спектрометра образцы подвергали шоковой заморозке в жидком азоте. Лазерное возбуждение проводили с использованием второй гармоники импульсного лазера Nd:YAG Lotis TP (532 нм) с частотой повторения 10 Гц. Излучение на выходе лазера с помощью системы поворотных призм заводили через окно резонатора. Средняя мощность лазерного импульса перед окном составляла 15–20 мДж; этого было достаточно, чтобы возбудить все молекулы порфирина в образце.

Эксперименты ЭПР с временным разрешением проводили на самодельном спектрометре, собранном на базе Bruker EMX, оборудованном системой охлаждения жидким азотом (77–300 К). Шаг по полю для всех ВР ЭПР спектров составлял 0.4 мТл, количество измерений в каждой точке 30, сканов 3, мощность 13 мкВт. Из каждой временной зависимости вычитали записанную в нерезонансном поле (100 мТл) зависимость. Моделирование ВР ЭПР выполняли с помощью пакета Easyspin для Matlab [20].

Спектры стационарного ЭПР получали на ЭПР спектрометре Bruker Elexsys E580 X-диапазона, оснащенный резонатором ER 4118XMD5 (9.75 ГГц) и температурным контроллером Oxford Instruments для проведения измерений в температурном диапазоне 20–277 К.

Моделирование спектров ЭПР выполняли с помощью пакета Easyspin для Matlab [20].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

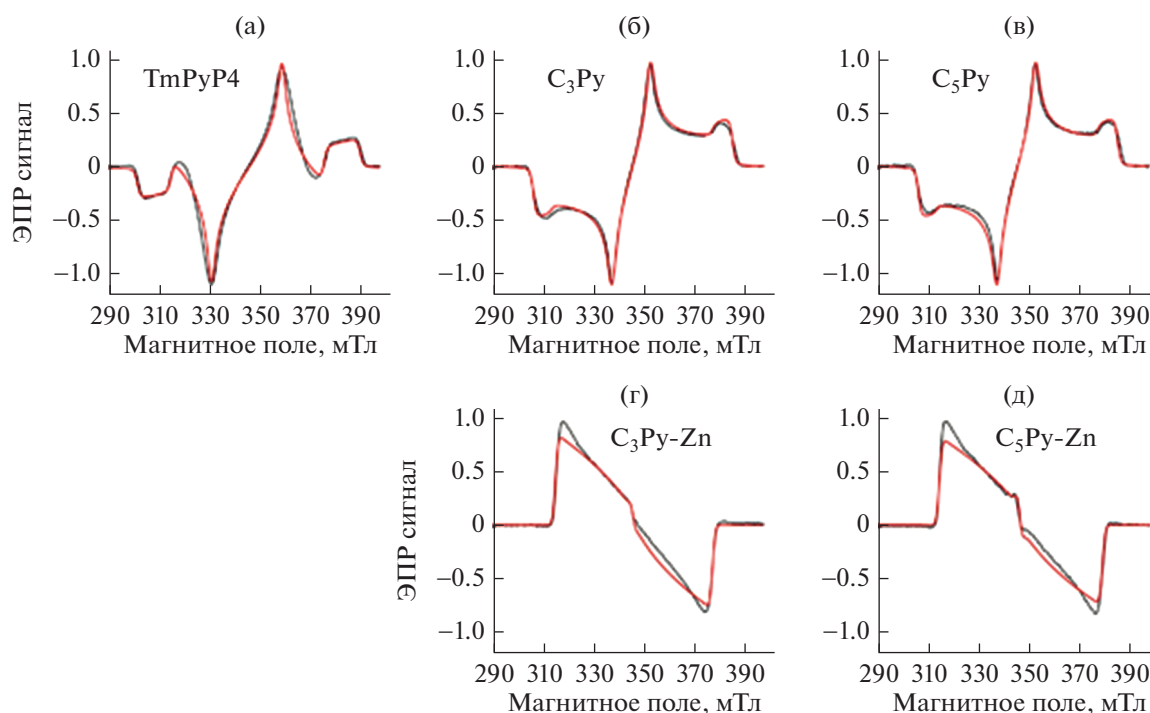
Катионные *мезо*-арилзамещенные порфирины (схема 2) с заряженными пиридиновыми группами были синтезированы согласно подходу, разработанному нами ранее [21]. Схема синтеза целевых катионных порфиринов включает две стадии. На первой конденсацией замещенных

остатками жирных кислот бензальдегидов и пиррола в мягких условиях по методу Линдсея [22] с использованием эфира трифтористого бора ( $BF_3 \cdot Et_2O$ ) в качестве кислотного катализатора получают бромзамещенные порфирины-предшественники. Второй этап заключается в получении катионных соединений реакцией кватернизации пиридина. Использование подобного подхода уменьшает количество стадий получения целевых порфиринов продуктов, а также облегчает их выделение и хроматографическую очистку. Комплексы Zn(II), Cu(II) получали на стадии порфиринов-предшественников по стандартным методам с выходами, близкими к количественным. Образование металлокомплекса отслеживали с помощью электронной спектроскопии. Строение полученных продуктов на всех стадиях синтеза подтверждали данными методов мультитядерной спектроскопии ЯМР, УФ-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементным анализом.

На рис. 2 представлены спектры ВР ЭПР, записанные при 80 К через 2 мкс после лазерного импульса. Все спектры фотовозбужденных триплетных состояний для порфиринов без металлов имеют одинаковый тип электронной спиновой поляризации (EEE/AAA, где А — абсорбция, Е — эмиссия), однако положение линий и, следовательно, параметры D и E, для  $C_3Ru$  и  $C_5Ru$  отличаются от данных для TMRuP4.

Параметры D и E для катионных порфиринов, определенные из моделирования ЭПР спектров, представлены в табл. 1. Согласно литературным данным, для тетрафенилпорфирина (TRP) без заместителей параметры D и E составляют 1120 и 221 МГц соответственно [17, 19]. Анализ полученных данных показывает, что максимальное изменение параметров D и E по сравнению с TRP наблюдается для порфирина TMRuP4, в котором пиридиновые группы введены непосредственно в макроцикл порфирина. В данном случае наблюдается увеличение |D| на 10% и уменьшение |E| в 1.5 раза, что, наиболее вероятно, связано с уменьшением делокализации спиновой плотности в триплетном состоянии. Введение пиридиновых заместителей через алкильные спейсеры существенно не изменяет параметры D и E и, следовательно, не влияет на конфигурацию триплетного состояния. Этот результат важен, поскольку катионные группы вводятся для обеспечения растворимости и не должны вызывать нежелательных изменений электронной структуры.

Введение цинка в порфирины  $C_3Ru$  и  $C_5Ru$  приводит к изменению формы спектра и смене типа поляризации на AAA/EEE (см. выше). Такое изменение формы спектра характерно для Zn-содержащих порфиринов и связано с изменением населенностей триплетных подуровней при введении Zn. Появление спин-орбитального взаи-



**Рис. 2.** ВР ЭПР спектры порфиринов, записанные при 80 К в ДМФА: ТmPyP4 (а), C<sub>3</sub>Py (б), C<sub>5</sub>Py (в), C<sub>3</sub>Py-Zn (г), C<sub>5</sub>Py-Zn (д). Черным цветом показаны экспериментальные данные, красным – моделирование.

модействия с ионом цинка, приводит к смешиванию *d*-орбиталей цинка с  $\pi$ -системой порфирина, и в результате в ходе синглет-триплетной (*S-T*) интеркомбинационной конверсии в фотовозбужденном триплетном состоянии преимущественно заселяется подуровень  $T_z$ . Как и для порфиринов без металлов, введение пиридиниевых заместителей через алкильные спейсеры не оказывает значительного

влияния на электронную структуру триплетного состояния порфирина в комплексе с цинком.

Комплексы порфиринов с Cu(II) невозможно исследовать методом ЭПР с временным разрешением из-за короткого времени жизни триплетного состояния. Поэтому при исследовании комплексов C<sub>3</sub>Py-Cu(II) и C<sub>5</sub>Py-Cu(II) мы использовали метод стационарного ЭПР для измерения

**Таблица 1.** Параметры D и E для триплетных состояний порфиринов, определенные из моделирования спектров ВР ЭПР\*

Порфирин	D , МГц	E , МГц	Относительная заселенность триплетных подуровней $P_x : P_y : P_z$
C <sub>3</sub> Py	1125	230	0.4 : 1 : 0
C <sub>5</sub> Py	1125	230	0.4 : 1 : 0
C <sub>3</sub> Py-Zn	890	292	0 : 0 : 1
C <sub>5</sub> Py-Zn	925	300	0 : 0 : 1
TmPyP4	1260	155	0.65 : 1 : 0.6
TRP [17, 19]	1120	221	

\* Абсолютные знаки D и E не могут быть непосредственно определены по спектрам ВР ЭПР, поэтому приведены только их модули. Абсолютная погрешность  $\pm 5$  МГц.



величины СТВ между парамагнитным центром Cu(II) и ядрами азота центрального кольца порфирина.

На рис. 3 представлены спектры стационарного ЭПР, записанные при 80 К для  $C_3Py-Cu$  и  $C_5Py-Cu$ . Для содержащих Cu(II) порфиринов взаимодействие неспаренного электрона меди с его ядерным спином  $I = 3/2$  (СТВ) приводит к расщеплению каждой линии, соответствующей определенной ориентации в спектре ЭПР, на четыре. Кроме того, ионы меди(II) характеризуются значительной анизотропией  $g$ -тензора, что приводит к достаточно сложным порошковым спектрам с перекрывающимися линиями в X-диапазоне. Дополнительное взаимодействие неспаренного электронного спина с четырьмя атомами азота с  $I = 1$  приводит к появлению дополнительной сверхтонкой структуры. Для полученных экспериментальных данных было проведено моделирование с учетом анизотропии  $g$ - и СТВ-тензоров (A), результаты которого показаны в табл. 2. Параметры уширения линий ЭПР имеют близкие значения для обоих комплексов. СТВ на азотах макроцикла порфирина зависит от спиновой плотности парамагнитного центра на этих ядрах и в приближении точечных диполей определяется расстоянием между парамагнитным центром и азотами. Моделирование спектров ЭПР показало, что азоты в макроцикле  $C_3Py-Cu(II)$  и  $C_5Py-Cu(II)$  эквивалентны, и тензор СТВ имеет близкие значения к данным для TMRuP4-Cu(II) [23].

На основании полученных результатов для  $C_3Py-Cu(II)$  и  $C_5Py-Cu(II)$  можно предположить, что пространственное расположение азотов внутри макроцикла порфирина в комплексе Cu(II) существенно не изменяется при введении пиридиновых заместителей в порфириновый остов, то есть не нарушается их эквивалентность.

Таким образом, в результате выполнения данной работы были синтезированы катионные мезо-замещенные порфирины и их комплексы с Zn(II) и Cu(II). Полученные соединения охарактеризованы современными физико-химическими методами анализа. Методом ЭПР с временным раз-

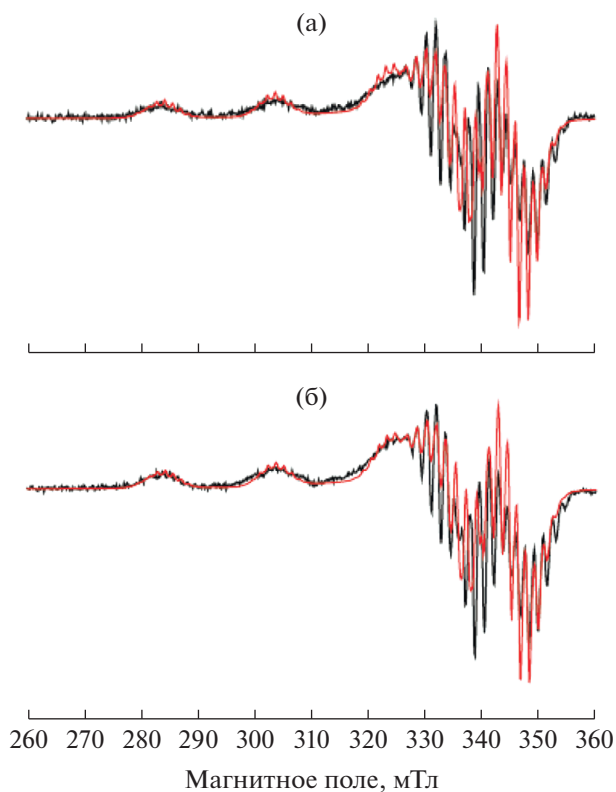


Рис. 3. Стационарные спектры ЭПР в X-диапазоне в ДМФА при 80 К:  $C_3Py-Cu$  (а),  $C_5Py-Cu$  (б). Черным цветом показаны экспериментальные данные, красным – моделированные.

решением определены параметры расщепления в нулевом магнитном поле фотовозбужденных триплетных состояний. Обнаружено влияние пиридиновых групп, введенных непосредственно в макроцикл порфирина, на параметры триплетного состояния. Однако введение пиридиновых заместителей через алкильные спейсеры существенно не изменяет конфигурацию триплетного состояния. Показано, что пиридиновые заместители также не нарушают эквивалентность азотов внутри макроцикла порфирина в комплексе Cu(II).

Таблица 2. Параметры  $g$ - и СТВ-тензоров, а также уширение линий для комплексов порфиринов с медью, определенные из моделирования стационарных спектров ЭПР с помощью программного пакета EasySpin

Порфирин	$g$ -Тензор	СТВ-тензор с Cu (A_Cu), МГц	СТВ-тензор с N (A_N), МГц	Уширение линий от пика до пика, мТл
$C_3Py-Cu$	$g_{xx} = 2.054$ $g_{yy} = 2.072$	$A_{Cu_{xx}} = 48$ $A_{Cu_{yy}} = 56$	$A_{N_{xx}} = A_{N_{yy}} = 52$ $A_{N_{zz}} = 43$	Неоднородное (0.10), однородное (0.45)
$C_5Py-Cu$	$g_{zz} = 2.211$	$A_{Cu_{zz}} = 604$		Неоднородное (0.20), однородное (0.51)

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-73-10239).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shi Y., Zhang F., Linhardt R.J. // *Dye. Pigment.* 2021. V. 188. P. 109136.
2. Wang Z., Sun, Q., Liu, B. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 439. P. 213945.
3. Kawczyk-Krupka A., Pucelik B., Międzybrodzka A. et al. // *Photodiagnosis Photodyn. Ther.* 2018. V. 23. P. 132.
4. Lee J.-H., Shao S., Cheng K. T. et al. // *J. Liposome Res.* 2015. V. 25. № 2. P. 101.
5. He M., Chen Y., Tao C. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. V. 11. № 45. P. 41946.
6. Annunzio S.R.D., Costa N.C.S., Mezzina R.D. et al. // *Int. J. Mol. Sci.* 2019. V. 20. № 16. P. 3861.
7. Mironov A.F., Zhdanova K.A., Bragina N.A. // *Russ. Chem. Rev.* 2018. V. 87. № 9. P. 859.
8. Sengupta D., Timilsina U., Mazumder Z.H. et al. // *Eur. J. Med. Chem.* 2019. V. 174. P. 66.
9. Yi X., Wang F., Qin W. et al. // *Int. J. Nanomedicine.* 2014. P. 1347.
10. Gao D., Guo X., Zhang X. et al. // *Mater. Today Bio.* 2020. V. 5. P. 100035.
11. Habermeyer B., Guillard R. // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2018. V. 17. № 11. P. 1675.
12. Sannikova N.E., Timofeev I.O., Chubarov A.S. et al. // *J. Photochem. Photobiol. B.* 2020. V. 211. P. 112008.
13. DuPont J.I., Henderson K.L., Metz A. et al. // *Biochim. Biophys. Acta Gen. Subj.* 2016. V. 1860. № 5. P. 902.
14. Malcolm D.E., Forbes M.D.E., Lauren E. et al. // *Adv. Phys. Org. Chem.* 2013. P. 1.
15. Wang Z., Ivanov M., Gao Y. et al. // *Chem. – A Eur. J.* 2020. V. 26. № 5. P. 1091.
16. Ivanov M.Y., Veber S.L., Prikhod'ko S.A. et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2015. V. 119. № 42. P. 13440.
17. Kay C.W.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 45. P. 13861.
18. Langhoff S.R. // *J. Chem. Phys.* 1975. V. 62. № 1. P. 169.
19. Yamauchi A., Fujiwara S., Nishimura K. et al. // *J. Phys. Chem. A.* 2021. P. 4334.
20. Stoll S., Schweiger A. // *J. Magn. Reson.* 2006. V. 178. № 1. P. 42.
21. Zhdanova K.A., Savelyeva I.O., Ignatova A. A. et al. // *Dye. Pigment.* 2020. V. 181. P. 108561.
22. Lindsey J.S., Hsu H.C. // *Tetrahedron Lett.* 1986. V. 27. № 41. P. 4969.
23. Greiner S.P., Rowlands D.L., Kreilick R.W. // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. № 23. P. 9132.

УДК 541.49+548.736+546.811

## СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ХЕЛАТА КОБАЛЬТА(III) С ТРИДЕНТАНТНЫМ АЗОМЕТИНОВЫМ ЛИГАНДОМ, ВКЛЮЧАЮЩИМ БЕНЗИМИДАЗОЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

© 2022 г. Л. Д. Попов<sup>1, \*</sup>, С. А. Бородкин<sup>1</sup>, М. А. Кискин<sup>2</sup>, А. А. Павлов<sup>3</sup>,  
П. А. Князев<sup>4</sup>, В. В. Чернявина<sup>1</sup>, И. Н. Щербаков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

<sup>4</sup>Научно-исследовательский институт физической и органической химии  
Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

\*e-mail: ldpopov@mail.ru

Поступила в редакцию 07.04.2021 г.

После доработки 14.05.2021 г.

Принята к публикации 15.05.2021 г.

Синтезирован азометин HL путем взаимодействия *o*-аминофенола с 2-ацетилбензимидазолом, на его основе получен комплекс кобальта(III) состава  $[\text{CoL}_2]_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (I). Строение комплекса I установлено методами спектроскопии ЯМР в растворе и РСА в кристалле (CIF file CCDC № 2051279). Ион кобальта имеет октаэдрическое окружение в степени окисления +3. Кристаллы моноклинные, пр. гр.  $C2/c$ ,  $a = 12.405(7)$ ,  $b = 13.946(11)$ ,  $c = 18.907(13)$  Å,  $\alpha = 109.87(3)^\circ$ ,  $\beta = 94.534(12)^\circ$ ,  $\gamma = 104.564(19)^\circ$ ,  $V = 2928(3)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho(\text{выч.}) = 1.521$  г/см<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Комплекс диамагнитен. Изучение электрохимического поведения комплекса I в ацетонитриле показало возможность его восстановления до нейтральной и анион-радикальной формы.

Ключевые слова: азометин, комплекс кобальта(III), РСА, ЯМР, циклическая вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0132344X21110037

Основания Шиффа (азометины) занимают одно из ведущих мест в различных областях химии — биоорганической [1, 2], медицинской [3, 4], супрамолекулярной [5, 6], координационной [7, 8], фотохимии [9–12] и т.д. Особый интерес представляют гетероциклические основания Шиффа, поскольку многие гетероциклы проявляют фармакофорные свойства и содержат в своем составе гетероатомы, способные образовывать устойчивые связи с ионами металлов.

В настоящей работе в качестве карбонильной компоненты для синтеза азометина был выбран 2-ацетилбензимидазол. Хорошо известно, что производные бензимидазола обладают разнообразной биологической активностью: антимикробной [13], антираковой [14], антигистаминной [15], анти-туберкулезной [16], антималярийной [17], анти-вирусной [18], анти-ВИЧ [19] и т.д. Кроме того, бензимидазольный фрагмент входит в состав хромогенных хемосенсоров [20–22], OLED-материалов [23], катализаторов [24] и др. В литературе описаны единичные случаи азометинов 2-ацетилбензимидазола и комплексы на их основе [25–30], однако известны многочисленные при-

меры “обратных” азометинов на основе 2-аминобензимидазола и их комплексы. Из литературы известно, что близкие по строению комплексы Со(II) на основе сходного по природе лиганда — продукта конденсации *o*-аминофенола и пиридин-2-альдегида — обладают спин-кроссовером [31]. Кроме того, некоторые комплексы кобальта(II) способны проявлять аномальные магнитные свойства, связанные с замедленной релаксацией магнитной восприимчивости [32, 33].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании комплексообразующей способности 2-((1-(1*H*-бензо[d]имидазол-2-ил)этилиден)амино)фенол (HL) — продукта конденсации 2-ацетилбензимидазола и *o*-аминофенола — по отношению к иону кобальта(II) и изучении его свойств.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза целевых соединений использовали коммерчески доступные реактивы: 2-аминофенол, перхлорат кобальта(II) гексагидрат, метанол, толуол, ацетонитрил фирмы Acros.

**Синтез HL.** К горячему раствору 0.600 г (3.80 ммоль) 2-ацетилбензимидазола [34] в 10 мл толуола добавляли раствор 0.400 г (3.80 ммоль) 2-аминофенола в 5 мл толуола. К полученному оранжевому раствору добавляли 0.3 мл муравьиной кислоты и кипятили смесь 4.5 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали горячим толуолом, диэтиловым эфиром и перекристаллизовывали из этанола. Выход HL 0.650 г (69%).  $T_{пл} = 224-225^\circ\text{C}$ .

Найдено, %: C 71.40; H 5.00; N 16.40.

Для  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$

вычислено, %: C 71.73; H 5.17; N 16.72.

ИК ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 2200–3200 ш.о.с, 1634 с, 1586 с, 1484 ср, 1449 о.с, 1435 о.с, 1345 ср, 1320 с, 1292 с, 1223 с, 1149 сл, 1103 сл, 972 сл, 827 сл, 860 сл, 757 о.с, 742 ср, 699 сл, 608 сл, 573 сл. ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц; ДМСО- $d_6$ ;  $\delta$ , м.д.): 12.97 (с., 1H, NH), 9.17 (с., 1H, OH), 7.75 (д.,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Гц, 1H, Bz), 7.53 (д.,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Гц, 1H, Bz), 7.30 (т.,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Гц, 1H, Bz), 7.23 (т.,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Гц, 1H, Bz), 6.98–7.02 (м., 1H, Ph), 6.92 (д.,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Гц, 1H, Ph), 6.85 (м., 2H, Ph), 2.33 (с., 3H, Me). ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (151 МГц; ДМСО- $d_6$ ;  $\delta$ , м.д.): 160.09 (с., Bz), 151.22 (с., C-Me), 147.08 (с., Ph), 143.28 (с., C-NH), 136.93 (с., Ph), 134.80 (с., C-N (Bz)), 125.30 (с., Ph), 124.14 (с., Bz), 121.95 (с., Bz), 120.80 (с., Ph), 119.99 (с., Bz), 119.28 (с., Ph), 116.03 (с., Ph), 112.12 (с., Bz), 16.96 (с., Me).

**Синтез I.** К горячему раствору 0.150 г (0.29 ммоль) HL в 5 мл метанола добавляли горячий раствор 0.100 г (0.145 ммоль)  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 4 мл метанола. Полученный темно-красный раствор оставляли на 3 сут. Выпавший кристаллический продукт отфильтровывали, промывали метанолом и высушивали в вакууме. Выход I 0.100 г (56%). По данным РСА, полученное соединение отвечает составу  $[\text{CoL}_2]_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

ИК ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3236 ш.сл, 1588 ср, 1568 ср, 1537 ср, 1322 с, 1256 о.с, 1218 сл, 1148 ср, 1050–1150 ш. о.с, 1030 сл, 994 сл, 845 сл, 746 с, 623 ср, 564 ср. ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц; ДМСО- $d_6$ ;  $\delta$ , м.д.): 14.93 (уш.с., 1H, NH), 8.16 (д.,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Гц, 1H, Bz), 7.60 (д.,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Гц, 1H, Bz), 7.33 (м., 1H, Bz), 7.26 (м., 1H, Bz), 7.05 (м., 2H, Ph), 6.71 (м., 1H, Ph), 6.60 (д.,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Гц, 1H, Ph), 2.33 (с., 3H, Me).

РСА монокристалла соединения I выполнен на дифрактометре Bruker Apex II, оборудованном CCD-детектором ( $\text{MoK}_\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å, графитовый монохроматор) [35], по программе SADABS [36] введена полуэмпирическая поправка на поглощение ( $T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.6320/0.7461$ ). Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы во-

дорода при атомах азота и углерода органических лигандов и молекул воды генерированы геометрически и уточнены в модели “наездника”. Уточнение структуры выполнено с учетом разупорядочения  $\text{ClO}_4^-$ -аниона по двум позициям с заселенностями 0.733(6) и 0.267(6). Расчеты проведены по комплексу программ SHELX [37] с использованием OLEX2 [38]. Кристаллографические параметры и детали уточнения структуры I при  $T = 150(2)$  К:  $\text{C}_{60}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{Co}_2\text{N}_{12}\text{O}_{15}$ ,  $M = 1371.91$  г/моль, пр. гр.  $P\bar{1}$ , черный призматический кристалл,  $0.15 \times 0.15 \times 0.12$  мм,  $a = 12.405(7)$ ,  $b = 13.946(11)$ ,  $c = 18.907(13)$  Å,  $\alpha = 109.87(3)^\circ$ ,  $\beta = 94.534(12)^\circ$ ,  $\gamma = 104.564(19)^\circ$ ,  $V = 2928(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho(\text{выч.}) = 1.521$  г  $\text{см}^{-3}$ ,  $\mu = 0.735$  мм<sup>-1</sup>,  $1.90^\circ \leq \theta \leq 28.28^\circ$ , сегмент сферы  $-16 \leq h \leq 15$ ,  $-18 \leq k \leq 18$ ,  $-25 \leq l \leq 25$ , 25075 измеренных рефлексов, 14383 независимых рефлексов, 10026 отражений с  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R_{\text{int}} = 0.0321$ ,  $\text{GOOF} = 1.021$ ,  $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0593$ ,  $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.1412$ ,  $R_1(\text{все данные}) = 0.0950$ ,  $wR_2(\text{все данные}) = 0.1603$ ,  $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$ ,  $e$  Å<sup>-3</sup> =  $-0.664/1.228$ .

Структурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2051279; deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

Элементный анализ выполнен на приборе Perkin-Elmer 240С в лаборатории микроанализа Южного федерального университета.

Спектры ЯМР зарегистрированы на спектрометрах Bruker Avance 300 и 600 (рабочие частоты по ядрам  $^1\text{H}$  – 300.13 и 600.22 МГц). Значения химических сдвигов ( $\delta$ , м.д.) определяли относительно остаточного сигнала растворителя ДМСО ( $^1\text{H}$  – 2.50 м.д.,  $^{13}\text{C}$  – 39.52 м.д.). ИК-спектры регистрировали на приборе Varian Scimitar 1000 FT-IR в вазелиновом масле в области 400–4000  $\text{см}^{-1}$ . Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировали на приборе Varian Cary 5000 в области 200–800 нм. Спектры диффузного отражения регистрировали на приборе Varian Cary 5000 с использованием приставки Internal DRA 2500 в области 400–1500 нм.

Магнитную восприимчивость комплекса I определяли относительным методом Фарадея при 295 К. Измерение проводили при напряженности магнитного поля  $7.16 \times 10^5$  А/м. В качестве этанола для калибровки использовали  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ .

Циклические вольтамперограммы ацетонитрильных растворов соединений были получены на потенциостате-гальваностате Elins-P45X в трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве электродов использовали стеклоуглеродный рабочий электрод, платиновый вспомогательный электрод, электрод сравнения  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  0.01 М  $\text{AgNO}_3$ . Скорость развертки потенциала

$v = 50$  мВ/с, в качестве фонового электролита использовали  $0.1$  М  $\text{Vb}_4\text{NPF}_6$ . Ацетонитрил предварительно очищали. Для удаления низкомолекулярных органических примесей и следов воды его подвергали фракционной перегонке. Для этого ацетонитрил перемешивали в течение 2 сут в контакте с гидридом кальция ( $10$  г/л), после чего декантировали и подвергали фракционной перегонке над  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $5$  г/л). Образующийся продукт в течение нескольких часов нагревали с обратным холодильником над гидридом кальция ( $5$  г/л), а

затем подвергали медленной фракционной перегонке. Соединение  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  (Alfa Aesar) предварительно перекристаллизовывали из этанола, высушивали и прокаливали при  $80^\circ\text{C}$  в течение 4 ч.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие 2-ацетилбензимидазола с *o*-аминофенолом в толуоле при кипячении приводит к образованию основания Шиффа (HL) с выходом 69% (схема 1):

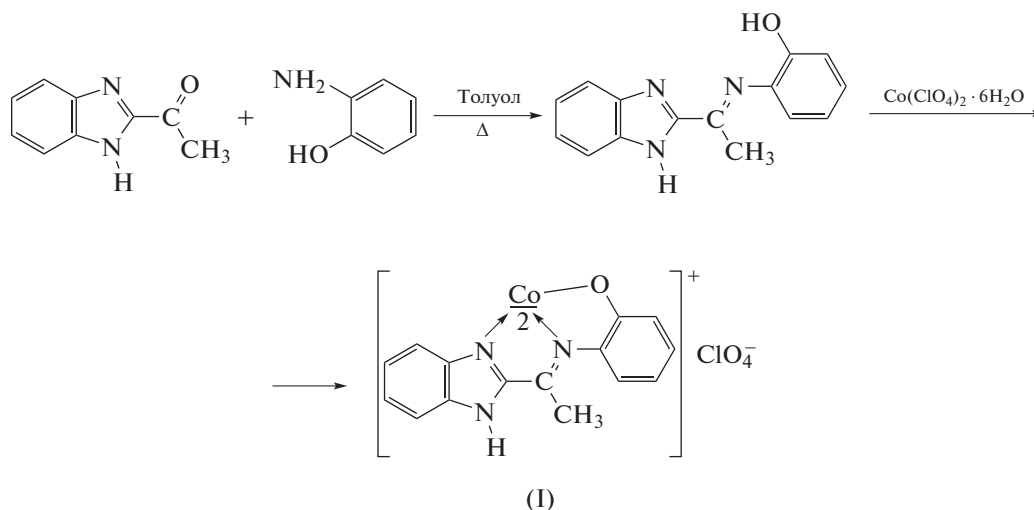


Схема 1.

В ИК-спектре полученного соединения можно выделить интенсивную полосу в области  $1634\text{ см}^{-1}$ , отвечающую валентным колебаниям связи  $\text{C}=\text{N}$  азометинового фрагмента, а также полосу в области  $1586\text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к колебаниям эндоциклических связей  $\text{C}=\text{N}$  и  $\text{C}=\text{C}$ . Кроме того, в области  $2200\text{--}3200\text{ см}^{-1}$  наблюдается широкая несимметричная интенсивная полоса поглощения, обусловленная образованием водородных связей с участием групп  $\text{O}-\text{H}$  и  $\text{N}-\text{H}$ .

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  HL характеристики сигналов (положение в шкале химического сдвига, интегральные интенсивности и мультиплетности) полностью соответствуют предполагаемому строению. Полное соотнесение сигналов было сделано при помощи двумерных методик ЯМР:  $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  HMQC,  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  HMBC.

В ЭСП раствора HL в этаноле наблюдается полоса поглощения с максимумом при  $\lambda = 300$  нм ( $\lg \epsilon = 4.00$ ) и плечом при  $\lambda_{\text{макс}} = 358$  нм ( $\lg \epsilon = 3.36$ ), отвечающая  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам в бензольном и бензимидазольном фрагментах соответственно (рис. 1).

Реакция  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с HL в метаноле (схема 1) ведет к формированию комплексного

соединения I. В ИК-спектре комплекса I, по сравнению со спектром лиганда, наблюдается только одна полоса поглощения в области  $3236\text{ см}^{-1}$ , отвечающая валентным колебаниям группы  $\text{N}-\text{H}$  бензимидазольного фрагмента. Одновременно с этим происходит понижение частот колебаний связей  $\text{C}=\text{N}$  на  $20\text{--}50\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об участии атомов азота этих групп в координации к иону кобальта. Наличие широкой высокоинтенсивной полосы в области  $1050\text{--}1150\text{ см}^{-1}$  указывает на присутствие в комплексе I перхлорат-иона.

В ЭСП раствора I в этаноле можно выделить три полосы поглощения (рис. 1). При сравнении со спектром HL, можно заметить, что оба  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода претерпевают bathochromic сдвиг на  $50\text{--}100$  нм. Третья полоса поглощения при  $\lambda_{\text{макс}} = 505$  нм, наблюдаемая в спектре, обусловлена, вероятно, переносом заряда  $\text{M} \rightarrow \text{L}$ .

Строение комплекса I было установлено на основании данных РСА. Соединение I кристаллизуется в триклинной пространственной группе  $\text{P}\bar{1}$  в виде водного сольвата. Независимая часть элементарной ячейки состоит из двух катионов  $[\text{CoL}_2]^+$  близкого строения, двух анионов  $\text{ClO}_4^-$  и трех молекул воды ( $[\text{CoL}_2]_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Каж-

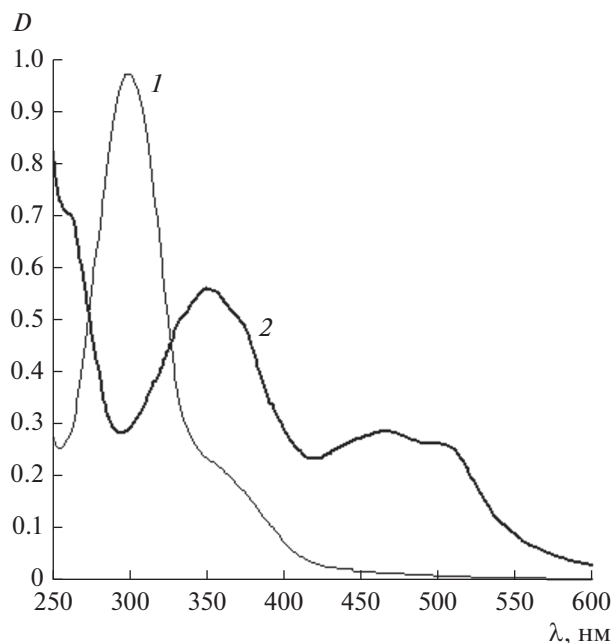


Рис. 1. Электронные спектры поглощения HL ( $c = 1 \times 10^{-4}$  М) (1) и I ( $c = 2 \times 10^{-5}$  М) (2) в этаноле.

дый атом кобальта координирует по два хелатных N,N,O-тридентатных лиганда с образованием конденсированных пятичленных металлоциклов (Co(1)–O 1.881(2), 1.903(3), Co(1)–N 1.917(3)–1.944(3) Å,  $\angle$ Co(1)X 82.68(12)°–100.94(12)°; Co(2)–O 1.878(3), 1.888(3), Co(2)–N 1.900(3)–1.935(3) Å,  $\angle$ Co(2)X 82.66(13)°–99.91(12)°) (рис. 2). Геометрия полиэдров  $\text{CoN}_4\text{O}_2$  соответствует искаженному октаэдру. Длины связей металл–донорные атомы в обоих катионах  $[\text{CoL}_2]^+$  сопоставимы и характерны для иона кобальта(III) в низкоспиновом состоянии. Ароматические фрагменты лигандов лежат в одной плоскости, выход из усредненной плоскости не превышает 0.25 Å, углы между плоскостями лигандов в катионах  $[\text{CoL}_2]^+$  близки к прямым углам, 86.04(6)° и 88.95(6)°. В кристалле наблюдаются межмолекулярные водородные

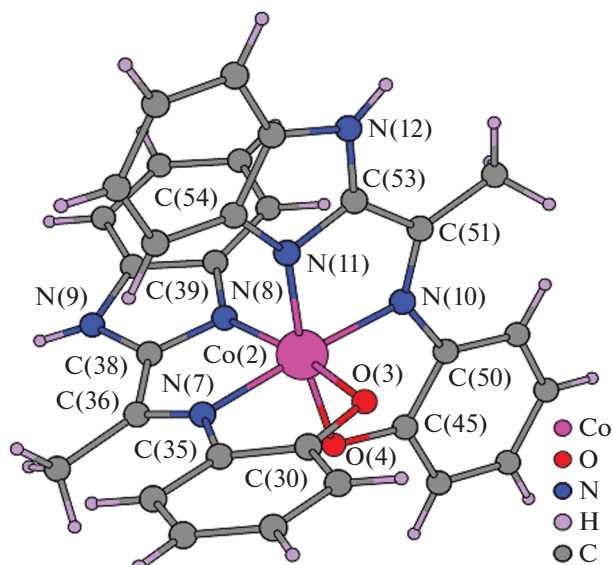


Рис. 2. Структура катиона  $[\text{CoL}_2]^+$  в I.

связи между группами N–H лиганда и атомами кислорода лиганда соседнего катиона, внешнесферных  $\text{ClO}_4^-$ -анионов и молекул воды. Молекулы воды образуют водородные связи с атомами кислорода лиганда и анионов  $\text{ClO}_4^-$ . Основные параметры водородных связей приведены в табл. 1.

Исследование магнитной восприимчивости комплекса I в твердой фазе показало, что он диамагнитен. Это характерно для соединений кобальта(III) в низкоспиновом состоянии. Подтверждением октаэдрического окружения иона кобальта в комплексе I является наличие двух полос поглощения в спектре диффузного отражения в области 820 и 1080 нм, отвечающих переходам  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$  и  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$  соответственно (рис. 3), которые также характерны для иона  $\text{Co}^{3+}$ , находящегося в сильном поле лигандов [39].

Химические сдвиги в спектре ЯМР  ${}^1\text{H}$  комплекса I демонстрируют значения, отличные от сдвигов для свободного лиганда HL. При этом

Таблица 1. Взаимодействия D–H...A в кристалле I

H-связь	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	D–H...A, град	Код симметрии атома A
N(3)–H(3)...O(4S)	0.88	2.08	2.899	154.3	$-x + 2, -y + 2, -z + 2$
N(3)–H(3)...O(4SA)	0.88	2.11	2.972	166.4	$-x + 2, -y + 2, -z + 2$
N(12)–H(12A)...O(1)	0.88	1.90	2.648	141.7	
N(6)–H(6)...O(1w)	0.88	1.92	2.766	160.1	
N(6)–H(6)...O(2SA)	0.88	2.19	2.852	131.4	
N(9)–H(9)...O(2w)	0.88	1.86	2.735	175.9	$-x, -y, -z + 1$
O(2w)–H(2wA)...O(8S)	0.85	2.21	3.008	157.6	
O(2w)–H(2wB)...O(4)	0.86	1.95	2.777	153.1	

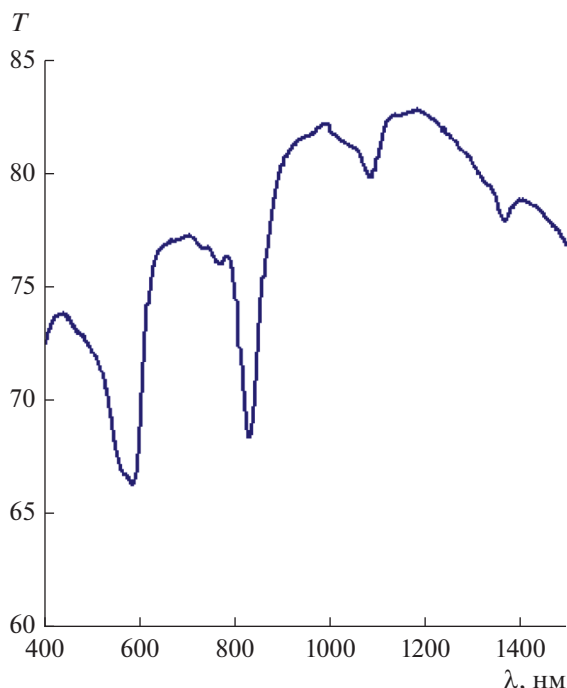


Рис. 3. Спектр диффузного отражения I.

наибольшие изменения наблюдаются для протонов, располагающихся наиболее близко к местам образования координационных связей с ионом кобальта, что подтверждает образование комплекса в растворе. Интегральная интенсивность сигналов и их мультиплетность также соответствуют строению комплекса I. Кроме того, сравнительно небольшая ширина сигналов и неизменность значений химических сдвигов при изменении температуры говорит о диамагнитной природе комплекса I в растворе.

Наиболее вероятными механизмами образования комплекса Co(III) представляется окисление иона  $Co^{2+}$  либо за счет лиганда, либо кислородом воздуха, присутствующим в растворителе. Для проверки этого предположения был проведен синтез комплекса в инертной атмосфере (аргон) и в присутствии восстановителя (аскорбиновая кислота). В результате взаимодействия был выделен комплекс, абсолютно идентичный I по строению, что подтверждается данными его РСА. Таким образом, причина окисления иона кобальта, очевидно, заключается в природе используемой лигандной системы.

Поскольку в результате синтеза комплекса I мы обнаружили, что происходит окисление кобальта до трехвалентного состояния, логично было бы исследовать электрохимические свойства комплекса I. Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) изучено электрохимическое поведение HL и комплекса I в ацетонитриле. Свободный ли-

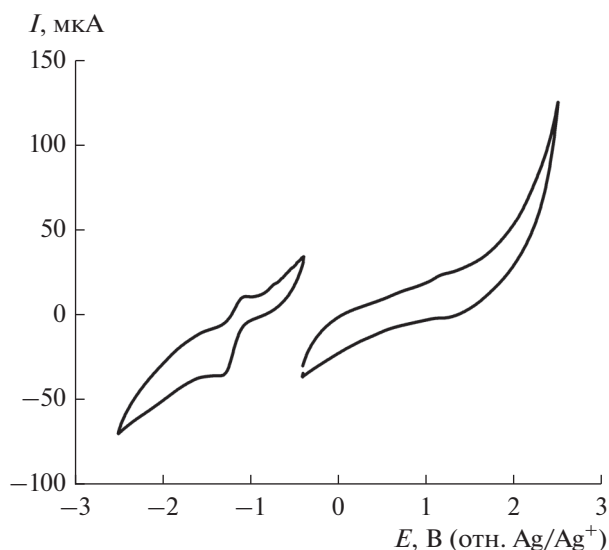


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы окисления (справа) и восстановления (слева) раствора HL (MeCN,  $c = 3$  ммоль/л,  $0.1$  M  $Bu_4NPF_6$ ,  $v = 50$  мВ/с).

ганд восстанавливается в одноэлектронную квази-обратимую стадию при потенциале  $E_{1/2}^{red} = -1.16$  В с образованием соответствующего анион-радикала. Отметим, что в диапазоне развертки потенциала до  $-2.50$  В не наблюдается дополнительных редокс-переходов, свидетельствующих о формировании дианионной формы (схема 2).

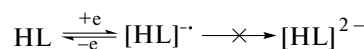


Схема 2.

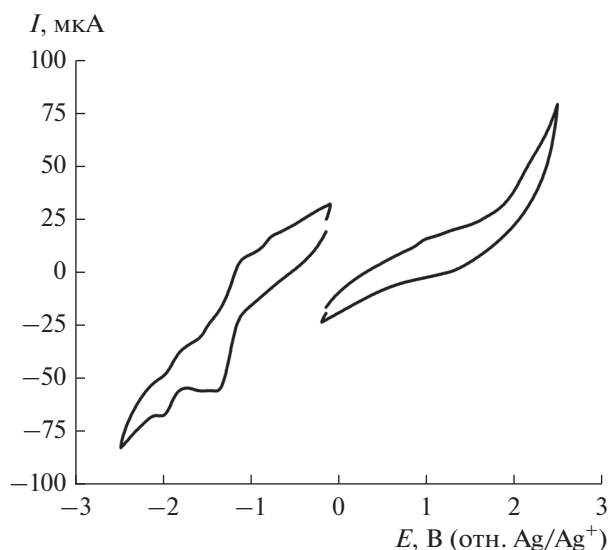
В анодной области для HL не наблюдается выраженных пиков окисления (рис. 4).

Для комплекса кобальта на ЦВА (рис. 5) фиксируются два катодных пика при потенциалах  $E_{1/2}^{red1} = -1.27$  В и  $E_{1/2}^{red2} = -1.92$  В (отн.  $Ag/Ag^+$ ), отвечающие первоначальному восстановлению до нейтральной формы и далее до анион-радикала, за счет участия в электродном процессе одного из лигандов (схема 3).



Схема 3.

Величина потенциала первого катодного пика для комплекса I коррелирует со значением потенциала восстановления кобальтового металлохелата со сходным окружением [40]. Вид ЦВА-кривых указывает на квазиобратимость процессов восстановления (схема 3), протекающих на электродах. В области положительных потенциалов окислительно-восстановительные процессы слабо различимы.



**Рис. 5.** Циклические вольтамперограммы окисления (справа) и восстановления (слева) раствора комплекса I ( $\text{MeCN}$ ,  $c = 3$  ммоль/л,  $0.1$  М  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ,  $v = 50$  мВ/с).

Таким образом, в работе было показано, что полученное новое основание Шиффа, представляющее собой тридентантную азометиновую систему, обладает окислительными свойствами в отношении иона  $\text{Co}^{2+}$ , поэтому кобальтовый комплекс с данного типа лигандом спин-кроссовером обладать не может. Геометрия полиэдров  $\text{CoN}_4\text{O}_2$  в комплексе I соответствует искаженному октаэдру. В кристалле наблюдаются межмолекулярные водородные связи между группами N–H лиганда и атомами кислорода лиганда соседнего катиона, внешнесферных анионов  $\text{ClO}_4^-$  и молекул воды.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгеноструктурный анализ и магнитные исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

ЯМР-исследования выполнены с использованием оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-73-00194).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chattopadhyay A., Meier M., Ivaninskii S. et al.* // *Biochemistry*. 2007. V. 46. № 28. P. 8315.

2. *Montagner C., de Souza S.M., Groposo C. et al.* // *Z. Naturforsch.* C. 2008. V. 63. № 1–2. P. 21.

3. *Hui M.B.V., Lien E.J., Trousdale M.D.* // *Antivir. Res.* 1994. V. 24. № 4. P. 261.

4. *Krause M., Rouleau A., Stark H. et al.* // *J. Med. Chem.* 1995. V. 38. № 20. P. 4070.

5. *Lewinski J., Zachara J., Justyniak I., Dranka M.* // *Coord. Chem. Rev.* 2005. V. 249. № 11–12. P. 1185.

6. *Kleij A.W.* // *Chem. Eur. J.* 2008. V. 14. № 34. P. 10520.

7. *Garnovskii A.D., Nivorozhkin A.L., Minkin V.I.* // *Coord. Chem. Rev.* 1993. V. 126. № 1–2. P. 1.

8. *Гарновский А.Д., Бурлов А.С., Васильченко И.С. и др.* // *Коорд. химия*. 2010. Т. 36. № 2. С. 83 (*Garnovskii A.D., Burlov A.S., Vasil'chenko I.S. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2010. V. 36. № 2. P. 81). <https://doi.org/10.1134/S1070328410020016>

9. *Harada J., Uekusa H., Ohashi Y.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 24. P. 5809.

10. *Ohshima A., Momotake A., Arai T.* // *J. Photochem. Photobiol. A.* 2004. V. 162. № 2–3. P. 473.

11. *Ужиков Б.М., Химич М.Н.* // *Успехи химии*. 2011. Т. 80. № 6. С. 580.

12. *Minkin V.I., Tsukanov A.V., Dubonosov A.D., Bren V.A.* // *J. Mol. Struct.* 2011. V. 998. № 1–3. P. 179.

13. *Tahlan S., Ramasamy K., Lim S.M. et al.* // *BMC Chem.* 2019. V. 13. № 12. P. 1.

14. *Tahlan S., Ramasamy K., Lim S.M. et al.* // *Chem. Sent. J.* 2019. V. 12. № 139. P. 1.

15. *Wang X.J., Xi M.Y., Fu J.H. et al.* // *Chin. Chem. Lett.* 2012. V. 23. № 6. P. 707.

16. *Desai N.C., Shihory N.R., Kotadiya G.M., Desai P.* // *Eur. J. Med. Chem.* 2014. V. 82. P. 480.

17. *Camacho J., Barazarte A., Gamboa N. et al.* // *Bioorg. Med. Chem.* 2011. V. 19. № 6. P. 2023.

18. *Starcevic K., Kralj M., Ester K. et al.* // *Bioorg. Med. Chem.* 2007. V. 15. № 13. P. 4419.

19. *Monforte A.M., Ferro S., Luca L.D. et al.* // *Bioorg. Med. Chem.* 2014. V. 22. № 4. P. 1459.

20. *Ghosh K., Tarafdar D., Samadder A., Khuda-Bukhsh A.R.* // *RSC Adv.* 2014. V. 4. № 102. P. 58530.

21. *Lee D.Y., Singh N., Satyender A., Jang D.O.* // *Tetrahedron Lett.* 2011. V. 52. № 51. P. 6919.

22. *Тихомирова К.С., Толпыгин И.Е., Стариков А.Г., Казьмина М.А.* // *ХГС*. 2017. V. 53. № 2. P. 179.

23. *Kulhanek J., Bures F.* // *Beilstein J. Org. Chem.* 2012. V. 8. P. 25.

24. *Zhang L., Wu J., Shi L. et al.* // *Tetrahedron Lett.* 2011. V. 52. № 30. P. 3897.

25. *Liu J.-C., Chen L.-W., Song X.-Y. et al.* // *Chinese J. Struct. Chem.* 2011. V. 30. № 5. P. 764.

26. *Chang H.C., Son B.C., Song G.Y. et al.* // *Macromolec. Res.* 2013. V. 21. № 1. P. 118.

27. *Du J., Li L.-J., Li Y.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2005. V. 8. № 3. P. 246.

28. *Lahneche Y.D., Boulebd H., Benslimane M. et al.* // *J. Coord. Chem.* 2019. V. 72. № 18. P. 3156.

29. *Луков В.В., Коган В.А., Левченко С.И. и др.* // *Коорд. химия*. 2015. Т. 41. № 1. С. 3 (*Lukov V.V., Kogan V.A., Levchenkov S.I. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2015.



- V. 41. № 1. P. 1).  
<https://doi.org/10.1134/S1070328415010054>
30. Попов Л.Д., Левченко С.И., Шербаков И.Н. и др. // Журн. общ. химии. 2010. Т. 80. № 12. С. 2040.
  31. Pavlov A.A., Denisov G.L., Kiskin M.A. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 14759.
  32. Tupolova Y.P., Shcherbakov I.N., Popov L.D. et al. // Dalton. Trans. 2019. V. 48. № 20. P. 6960.
  33. Tupolova Y.P., Shcherbakov I.N., Korchagin D.V. et al. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 47. P. 25957.
  34. Cheeseman W.H. // J. Chem. Soc. 1964. V. 11. P. 4695.
  35. SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
  36. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 3.
  37. Sheldrick G. // Acta Crystallogr. A. 2007. V. 64. P. 112.
  38. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
  39. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987. Т. 2. С. 154.
  40. Casellato U., Fregona D., Sitrán S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1984. V. 95. № 6. P. 309.

УДК 544.02;546.05;548.3;54.057

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В КРИСТАЛЛЕ БИОСОВМЕСТИМОГО МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА

© 2022 г. А. А. Ищенко<sup>1, 2</sup>, А. М. Пак<sup>1</sup>, Ю. В. Нелюбина<sup>1, 2, \*</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия

\*e-mail: unelya@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 11.05.2021 г.

После доработки 02.06.2021 г.

Принята к публикации 03.06.2021 г.

В гидротермальных условиях синтезирован ранее описанный металл-органический координационный полимер  $[Zn_3(НСит)_2(Н_2О)_2]_n$  (НСит = лимонная кислота) (I), целиком образованный биосовместимыми компонентами. Подбором условий гидротермального синтеза его удалось получить в виде монокристаллов хорошего качества, которое позволило провести для него детальный анализ функции распределения электронной плотности, восстановленной по данным прецизионного рентгенодифракционного эксперимента, что является вторым примером такого исследования для биосовместимого металл-органического координационного полимера.

**Ключевые слова:** металл-органический координационный полимер, распределение электронной плотности, рентгеноструктурный анализ, сольвотермальный синтез, топологический анализ, функциональная упаковка

**DOI:** 10.31857/S0132344X22010029

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) [1] – уникальный класс кристаллических материалов, периодическая структура которых образована ионами металлов или их кластерами, выполняющими роль металлосодержащих узлов, и координированными к ним лигандами, выполняющими роль органических линкеров. Подобное сочетание органической и неорганической составляющих, которые можно выбирать в достаточно широких пределах, позволяет получать такие материалы с заданными физико-химическими свойствами (например, пористостью [2]), что лежит в основе их применения в хранении [3] и разделении [4] газов, в качестве протон-проводящих мембран [5], катализаторов или их “контейнеров” в различных химических процессах [6] и даже в структурной биологии [7]. Кроме того, МОКП, образованные биосовместимыми компонентами, активно используются в медицине [8], в первую очередь, для контролируемого высвобождения терапевтических агентов, в том числе входящих в их состав в качестве органических линкеров [9], а также для создания оптических сенсоров и контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии [10]. Недавно также была показана возможность использования кристаллических

материалов данного типа для создания на их основе функциональной пищевой упаковки [11, 12].

Одним из популярных способов синтеза МОКП [13] является сольвотермальный метод, который позволяет получать монокристаллы хорошего качества, подходящие для установления их кристаллической структуры [14] (и даже распределения в них электронной плотности [15–18]) при помощи РСА. В настоящей работе таким образом нами синтезирован ранее описанный [19–22] МОКП  $[Zn_3(НСит)_2(Н_2О)_2]_n$  (НСит = лимонная кислота) (I) (схема 1), в состав которого входят только биосовместимые компоненты – координированные молекулы воды и продукты реакции ацетата цинка, играющего ключевую роль во многих физиологических процессах [23, 24], и лимонной кислоты, широко используемой в пищевой промышленности [25]. Полученный кристаллический продукт нами выделен в индивидуальном виде и охарактеризован при помощи элементного анализа и рентгеновской дифракции. Кроме того, для образовавшихся в подобранных гидротермальных условиях высококачественных монокристаллов I мы также провели прецизи-

онный рентгенодифракционный эксперимент, данные которого позволили проанализировать экспериментальное распределение электрон-

ной плотности в кристалле полученного металл-органического координационного полимера.

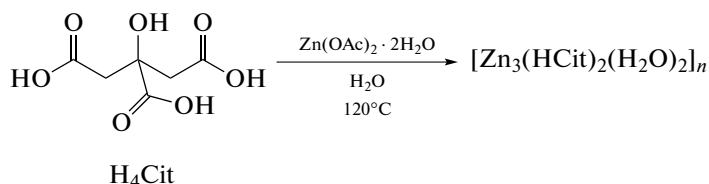


Схема 1.

Подобные исследования для данного класса кристаллических материалов встречаются достаточно редко [26–28], в первую очередь, из-за жестких требований, предъявляемых к качеству изучаемого образца. Среди них – монокристалл большого размера, редко достижимого даже для простых органических соединений, и отсутствие в нем неупорядоченных фрагментов, что особенно проблемно для пористых МОКП, которые в порах содержат (часто разупорядоченные) молекулы растворителей или других веществ-гостей [15, 17, 29]. Как результат, примеров исследования распределения электронной плотности, восстановленной по данным прецизионных рентгенодифракционных экспериментов, в кристаллах металл-органических координационных полимеров достаточно мало и почти [17, 30–32] все они использовали более интенсивное синхротронное излучение [15, 16, 18, 33–35]. Из них  $[\text{Zn}(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  [30] – единственный МОКП, образованный биосовместимыми компонентами, которые кроме иона цинка(II) включают молекулы воды и анионы муравьиной кислоты, применяемой в качестве консервирующего агента в пищевой промышленности и биологически активной добавки [36, 37].

В настоящей работе анализ экспериментального распределения электронной плотности проведен для полученного в гидротермальных условиях монокристалла  $[\text{Zn}_3(\text{HCit})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (I), что является вторым примером такого исследования для биосовместимого металл-органического координационного полимера.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом комплекса, выполняли на воздухе с использованием коммерчески доступных органических растворителей и реагентов. Анализ на содержание углерода и водорода проводили на микроанализаторе CarloErba, модель 1106. Синтез I проводили по модифицированной методике [19] в гидротермальных условиях (схема 1).

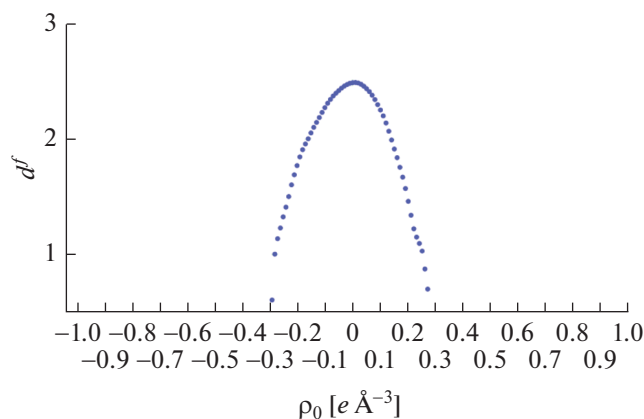
**Синтез  $[\text{Zn}_3(\text{HCit})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (I).** Смесь лимонной кислоты (0.1921 г, 1 ммоль) и  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.2195 г, 1 ммоль) растворяли в дистиллированной воде (1 мл), нагревали в запаянной стеклянной ампуле до 120°C со скоростью 200°C/ч и выдерживали при указанной температуре в течение 24 ч с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры в течение 5 ч. Полученные бесцветные призматические кристаллы, один из которых отбирали для проведения рентгенодифракционного исследования и возвращали после его окончания, отделяли от маточного раствора, промывали дистиллированной водой и этанолом, а затем высушивали на воздухе. Выход I 0.153 г (75%).

Найдено, %:	C 23.58;	H 2.19.
Для $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_{16}\text{Zn}_3$		
вычислено, %:	C 23.61;	H 2.31.

**РСА.** Рентгенодифракционное исследование монокристалла I, извлеченного из запаянной стеклянной ампулы сразу же после ее охлаждения до комнатной температуры, проводили при 120 K на дифрактометре Bruker APEX2 DUO CCD (MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование). Структура расшифрована с использованием программы ShelXT [15] и уточнена в полноматричном МНК по  $F_{hkl}^2$  с помощью программы Olex2 [16] в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода локализованы из разностных Фурье-синтезов электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1.

Полный набор рентгеноструктурных параметров для I депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2082522; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

Мультипольное уточнение I проводили в рамках формализма Хансена–Коппенса [38] с использованием пакета программ XD [39] с основной и валентной электронной плотностью, полученной из волновых функций, основанных на



**Рис. 1.** Зависимость фрактальной размерности  $d^f$  от остаточной электронной плотности  $\rho_0$  для распределения электронной плотности в I, полученного в результате мультипольного уточнения по прецизионным рентгенодифракционным данным.

релятивистском решении уравнения Дирака–Фока. Перед уточнением длины связей C–H нормировали на стандартные нейтронографические значения [40] в 1.091 Å, гидроксильной группы O–H – на 0.970 Å [40], O–H – на величину 0.972 Å, полученную из нейтронографических данных для аналогичных структур [41]. Анизотропные тепловые параметры атомов водорода оценивали с помощью программы Shade3 Server [42]. Мультипольное разложение для атомов цинка, углерода и кислорода ограничивали гексадекапольным уровнем, а для атомов водорода – дипольным. Уточнение проводили по  $F_{hkl}$ . Все ковалентно-связанные пары атомов удовлетворяли критерию Хиршфельда [43] на жесткость связи. Соответствующие значения не превышали  $9 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$ . Результаты мультипольного уточнения:  $R = 0.0172$ ,  $R_w = 0.0140$ ,  $\text{GOOF} = 1.0048$  по 11 633 отражениям с  $I > 3\sigma(I)$ . Значения остаточной электронной плотности не превышали  $0.29 e \text{ \AA}^{-3}$ . Полученный по результатам анализа остаточной плотности [44] характер зависимости фрактальной размерности  $d^f$  от  $\rho_0$  (рис. 1) демонстрирует небольшие отклонения от гауссова распределения остаточной электронной плотности, что свидетельствует об “адекватности” полученных в ходе уточнения параметров мультипольной модели Хансена–Коппенса [45].

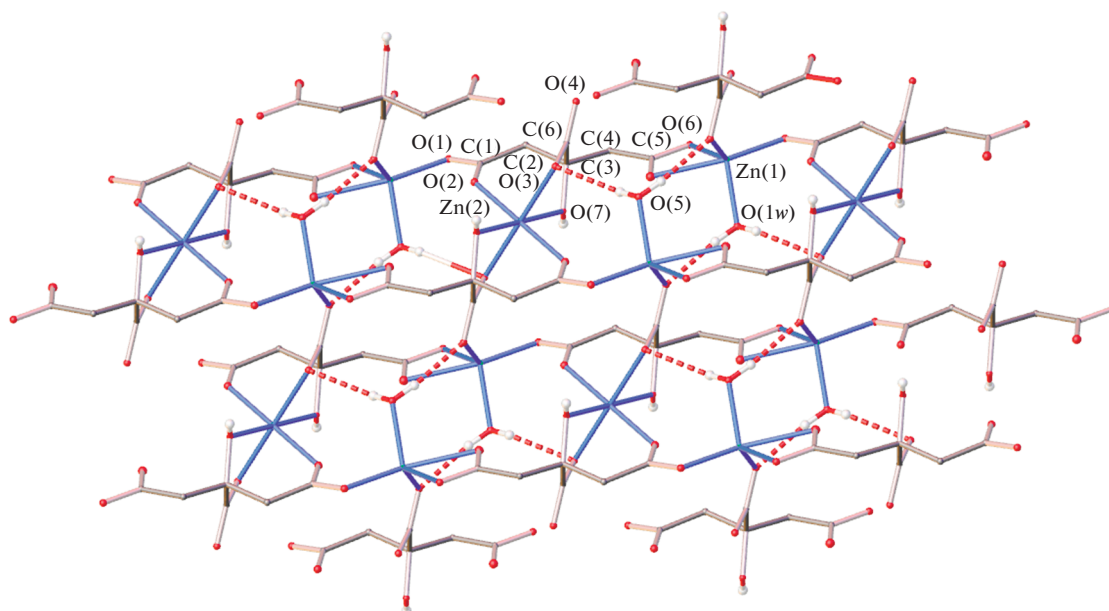
Для расчета  $v(\mathbf{r})$  из рентгенодифракционных данных использовано приближение в рамках теории Томаса–Ферми [46]. Согласно данному подходу плотность кинетической энергии  $g(\mathbf{r})$  можно получить, исходя из выражения  $g(\mathbf{r}) = 3/10(3\pi^2)^{2/3}[\rho(\mathbf{r})]^{5/3} + (1/72)|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2/\rho(\mathbf{r}) + 1/6\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , которое в сочетании с локальной теоремой вириала [47]  $2g(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) = 1/4\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  позволяет рассчитывать как плотность потенциальной энергии  $v(\mathbf{r})$ , так и локальную плотность энергии  $h_e(\mathbf{r})$ .

Поиск КТ (3, –1) и расчет в них топологических характеристик  $\rho(\mathbf{r})$ , включая  $h_e(\mathbf{r})$ ,  $g(\mathbf{r})$  и  $v(\mathbf{r})$ , проводили с использованием программы WinXPRO [48].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее металл-органический координационный полимер  $[\text{Zn}_3(\text{HCit})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (I) получали в сольвотермальных условиях при выдерживании соли цинка с лимонной кислотой в водной среде или в различных смесях этанол–вода при температуре в интервале от 140 до 200°C. Время синтеза варьировали от 16 до 72 ч, а соотношение соли цинка, в качестве которой использовали ацетат, нитрат или сульфат цинка(II), к лимонной кислоте выбирали в пределах от 1 : 1 до 1 : 1.5 [19–22]. Хотя выбор растворителя и соотношения исходных реагентов не влиял на образование I, при использовании ацетата цинка(II) отсутствовала необходимость регулирования pH раствора добавлением основания, например щелочи или аммиака. По этой причине I в настоящей работе получали из ацетата цинка(II) и лимонной кислоты в гидротермальных условиях (схема 1) по модифицированной методике [19]. Использование более низкой температуры (120 вместо 200°C [19]) и времени синтеза (24 вместо 72 ч [19]) позволило нам не только синтезировать целевой продукт с более высоким выходом (75 вместо 63% [19]), но и получить для данного металл-органического координационного полимера монокристаллы подходящего качества для проведения прецизионного рентгенодифракционного исследования.

Как отмечалось ранее [19–22], I представляет собой 2D-координационный полимер (рис. 2), в котором роль металлосодержащих узлов играют два симметрически-независимых иона цинка(II), находящихся в различном окружении анионов лимонной кислоты, депротонированных по трем карбоксильным группам и выполняющих функцию органических линкеров, и молекул воды. Координационный полиэдр иона  $\text{Zn}(1)$  имеет форму, близкую к искаженной тригональной бипирамиде (табл. 2), в которой экваториальные позиции занимают атомы кислорода двух карбоксильных групп O(4) и O(6) ( $\text{Zn}-\text{O}$  2.0170(4) и 2.0623(4) Å) и одной молекулы воды ( $\text{Zn}-\text{O}$  2.0342(4) Å), а аксиальные – атомы кислорода карбоксильных групп O(1) и O(5) ( $\text{Zn}-\text{O}$  1.9749(4) и 2.3197(4) Å) аниона лимонной кислоты. Напротив, для иона цинка  $\text{Zn}(2)$ , занимающего в кристалле частное положение (центр инверсии), наблюдается (псевдо)октаэдрическое окружение, образованное атомами кислорода четырех карбоксильных ( $\text{Zn}-\text{O}$  2.0422(4) и 2.0829(3) Å) и двух гидроксильных ( $\text{Zn}-\text{O}$  2.1207(3) Å) групп аниона. Для количественного описания формы соответствующих полиэдров мы также использовали “меры сим-



**Рис. 2.** Фрагмент кристаллической упаковки I, иллюстрирующий образование двумерного координационного слоя. Атомы водорода  $\text{CH}_2$ -групп не показаны для ясности, а нумерация приведена только для симметрически-независимых атомов.

**Таблица 1.** Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структуры I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_{16}\text{Zn}_3$
$M$	610.34
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$
$Z$	2
$a$ , Å	6.11710(10)
$b$ , Å	14.5347(3)
$c$ , Å	9.5647(2)
$\beta$ , град	102.4480(10)
$V$ , Å <sup>3</sup>	830.41(3)
$\rho$ (выч.), г см <sup>-3</sup>	2.441
$\mu$ , см <sup>-1</sup>	43.95
$F(000)$	608
$2\theta_{\text{max}}$ , град	120
Число измеренных отражений	262359
Число независимых отражений	12523
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	11184
Количество уточняемых параметров	170
$R_1$ (для отражений с $I > 2\sigma(I)$ )	0.0214
$wR_2$ (для всех отражений)	0.0501
GOOF	1.073
Остаточная электронная плотность ( $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$ ), $e \text{ \AA}^{-3}$	-0.759/1.392

Таблица 2. Основные геометрические параметры I

Параметр*	Zn(1)	Zn(2)
M–O <sub>COO</sub> , Å	1.9749(4)–2.3197(4)	2.0422(4), 2.0829(3)
M–O <sub>OH</sub> , Å		2.1207(3)
M–O <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , Å	2.0342(4)	
S(TBPY-5)	3.893	
S(SPY-5)	5.026	
S(OC-6)		0.966
S(TP-6)		15.602

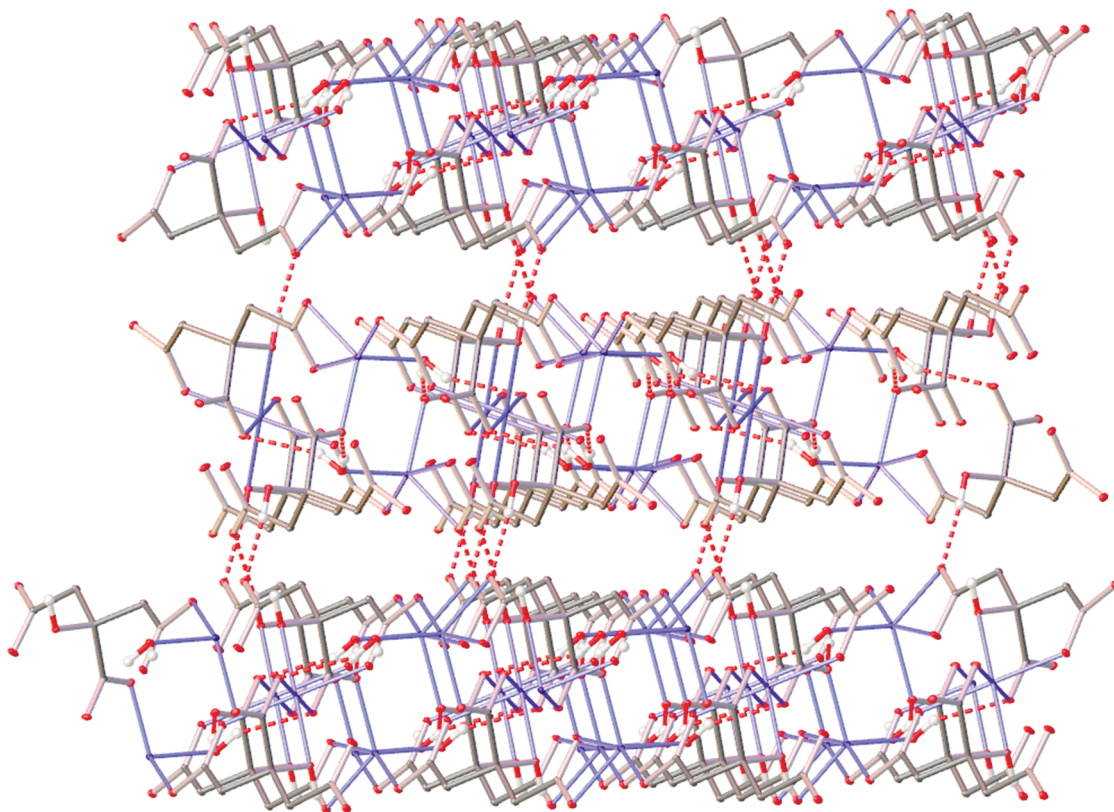
\* O<sub>COO</sub>, O<sub>OH</sub>, O<sub>H<sub>2</sub>O</sub> – атомы кислорода карбоксильной и гидроксильной группы цитрат-аниона и молекул воды, а S(TBPY-5), S(SPY-5), S(OC-6) и S(TP-6) – отклонения формы полиэдра иона металла от тригональной бипирамиды (TBPY-5), квадратной пирамиды (SPY-5), октаэдра (OC-6) и тригональной призмы (TP-6).

метрии” [49], характеризующие ее отклонение от идеальной тригональной бипирамиды **S(TBPY-5)** и идеального октаэдра **S(OC-6)** (табл. 2). Чем эти значения меньше, тем лучше форма полиэдра описывается выбранным многогранником. В полученном нами металл-органическом координационном полимере I величины S(TBPY-5) и S(OC-6), оцененные на основе рентгенодифракционных данных при помощи программы Shape 2.1 [49], для ионов Zn(1) и Zn(2) составляют 3.893 и 0.966 соответственно. Для сравнения отклонение формы их координационных полиэдров от альтернативных многогранников с пятью и шестью вершинами – квадратной пирамиды (**SPY-5**) и тригональной призмы (**TP-6**) – заметно выше (5.026 и 15.602), что указывает на корректность их описания искаженной тригональной бипирамидой и практически идеальным октаэдром.

Перечисленные выше координационные связи с анионом лимонной кислоты, выполняющим роль органического линкера, приводят к образованию двумерного координационного слоя вдоль кристаллографической плоскости *ac* (рис. 2), дополнительно стабилизированного водородными связями между координированной к иону Zn(1) молекулой воды и карбоксильными группами данного аниона (O...O 2.8450(5) и 3.0317(5) Å, ОНО 173.6(18)° и 157.0(17)°). Прочная водородная связь между его гидроксильной и одной из карбоксильных групп (O...O 2.6454(4) Å, ОНО 170.0(16)°) объединяет двумерные координационные слои между собой в плотный трехмерный каркас (рис. 3) с максимальным объемом пор менее 2.15 Å<sup>3</sup>, как следует из оценки рентгенодифракционных данных в программе OLEX2 [50].

Высокое разрешение указанных (прецизионных) данных, которого мы достигли для образованного в выбранных условиях гидротермального синтеза монокристалла I, позволило нам извлечь из них не только координаты атомов и связанные с ними структурные параметры, которые обсуждались ранее [19–22], но и полное рас-

пределение электронной плотности (**ЭП**), определяющее все свойства кристаллических материалов [45], например магнитные, которые часто являются объектом подобных исследований для металл-органических координационных полимеров [15, 30, 31, 33]. Несмотря на возникающие при этом проблемы [15, 17, 29], существенно ограничивающие число таких работ, полученное в результате мультипольного уточнения рентгенодифракционных данных (см. Экспериментальную часть) экспериментальное распределение ЭП для I характеризуется всеми ожидаемыми признаками. В частности, максимумы деформационной ЭП (**ДЭП**) наблюдаются на серединах ковалентных связей в анионе лимонной кислоты и у атомов кислорода его гидроксильной и карбоксильных групп, а также молекулы воды в положениях, соответствующих двум неподделенным электронным парам (рис. 4). Последние (за исключением принадлежащих атомам O(2) и O(3) [51]) направлены к областям накопления ДЭП у ионов цинка, что ранее наблюдалось для второго биосовместимого металл-органического координационного полимера [Zn(HCOO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [30], для которого такое исследование было проведено. Однако в нашем случае распределение ДЭП вокруг двух симметрически-независимых ионов цинка, находящихся в тригонально-бипирамидальном и (псевдо)октаэдрическом (как в [Zn(HCOO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [30]) окружении, отличается более выраженной асимметрией (рис. 5), напоминающей *3d*-орбитали переходных металлов, как в некоторых других комплексах цинка(II) [51–53]. Заселенность соответствующих орбиталей (табл. 3) двух ионов цинка в I, оцененная по результатам мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных, согласуется с их полностью заполненной *3d*-оболочкой (9.99(2) и 9.98(2) e), что свидетельствует о важной роли *4s*-электронов в связывании металл–лиганд. На это опосредованно указывают и их заряды (+0.87 и +0.94 e), полученные при анализе распределения ЭП в рамках теории “Ато-



**Рис. 3.** Фрагмент кристаллической упаковки I, иллюстрирующий упаковку двумерных координационных слоев в кристалле. Атомы водорода  $\text{CH}_2$ -групп не показаны для ясности.

мы в Молекуле” [47] (табл. 4), которые близки к таковым в металл-органическом координационном полимере  $[\text{Zn}(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (+0.90 и +0.94 e [30]). Координированная молекула воды также [30] практически нейтральная, тогда как заряд аниона лимонной кислоты с тремя депротонированными карбоксильными группами составляет  $-1.30$  e.

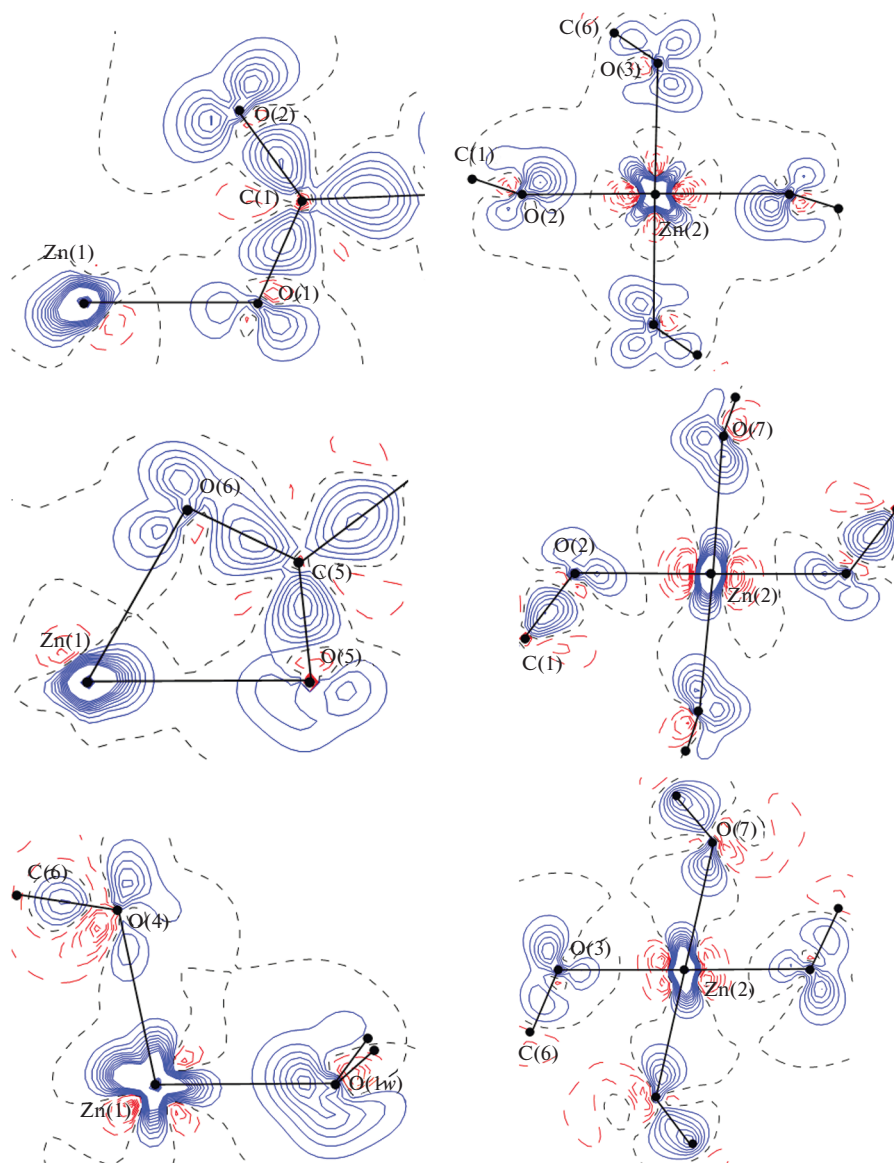
Еще одна особенность I, встречающаяся ранее для металл-органических координационных полимеров [30] и комплексов цинка(II) [51], заключается в неравных заселенностях пяти формально заполненных  $3d$ -орбиталей у обоих симметрически-независимых ионов цинка (табл. 3). Так, для иона  $\text{Zn}(1)$  в искаженном тригонально-бипирами-

дальном окружении наблюдается предпочтительное заселение орбиталей  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{z^2}$ , ориентированных к лигандам, что согласуется с направлением неподеленных электронных пар последних к накоплениям ЭП у иона металла (рис. 4). Напротив, у иона  $\text{Zn}(2)$  орбитали  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$  оказываются наименее и наиболее заселенными, что согласуется с соответствующими накоплениями ЭП, ориентированными к неподеленным электронным парам аксиальных атомов кислорода O(7), но не к аналогичным парам экваториальных атомов кислорода O(2) и O(3) (рис. 4). Таким образом, в кристалле металл-органического координационного полимера I реализуется смешанный сценарий распределения ЭП в области координационных связей, одновре-

**Таблица 3.** Заселенности  $3d$ -орбиталей ионов цинка(II) в кристалле I\*

Катион	$d_{z^2}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$\Sigma$
Катион Zn(1)	2.04(1)	2.07(1)	1.81(1)	2.17(1)	1.90(1)	9.99(2)
Катион Zn(2)	2.14(1)	2.02(1)	1.97(1)	1.73(1)	2.12(1)	9.98(2)

\* Заселенности  $3d$ -орбиталей рассчитаны в соответствии со стандартным подходом [54] в программе XD2016 [39] при выборе локальных осей  $z$  и  $y$  для ионов  $\text{Zn}(1)$  и  $\text{Zn}(2)$  в тригонально-бипирамидальном и октаэдрическом окружении вдоль связей  $\text{Zn}(1)\text{--O}(1)$ ,  $\text{Zn}(1)\text{--O}(1w)$ ,  $\text{Zn}(2)\text{--O}(7)$  и  $\text{Zn}(2)\text{--O}(2)$  с атомами кислорода, занимающими аксиальное и экваториальное положение в тригональной бипирамиде и октаэдре соответственно, и оси  $x$  перпендикулярно указанным направлениям.



**Рис. 4.** Двумерные распределения ДЭП в области координационных связей, образованных ионами цинка Zn(1) (слева) и Zn(2) (справа) в кристалле I. Контуры проведены с шагом  $0.1 e \text{ \AA}^3$ , а соответствующие положительные и отрицательные значения показаны синим и красным цветом соответственно.

менно сочетающий два ранее обнаруженных для (псевдо)октаэдрических комплексов цинка(II) противоположных варианта [51–53].

Наблюдаемая разница в заселенностях  $3d$ -орбиталей, зарядах, а также объемах ( $12.2$  и  $10.7 \text{ \AA}^3$ ) двух симметрически-независимых ионов цинка (табл. 3, 4) отражает различное координационное окружение этих двух ионов, один из которых, Zn(1), образует самую короткую и самую длинную координационные связи.

Топологический анализ распределения ЭП в кристалле I в рамках теории “Атомы в Молекуле” [47] выявил критические точки КТ (3, -1), при-

писываемые связывающим взаимодействиям [55, 56] для описанных выше координационных и водородных связей внутри двумерных координационных слоев и между ними, а также для ряда более слабых контактов (табл. 5). Во всех случаях координационные связи Zn–O относятся к взаимодействиям, занимающим промежуточное положение между обобществленными взаимодействиями, характерными для ковалентных связей (например, в анионе лимонной кислоты), и взаимодействиями закрытых оболочек, типичным примером которых являются слабые ван-дер-ваальсовы контакты. Об этом свидетельствуют положительные значения лапласиана  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  (3.63–



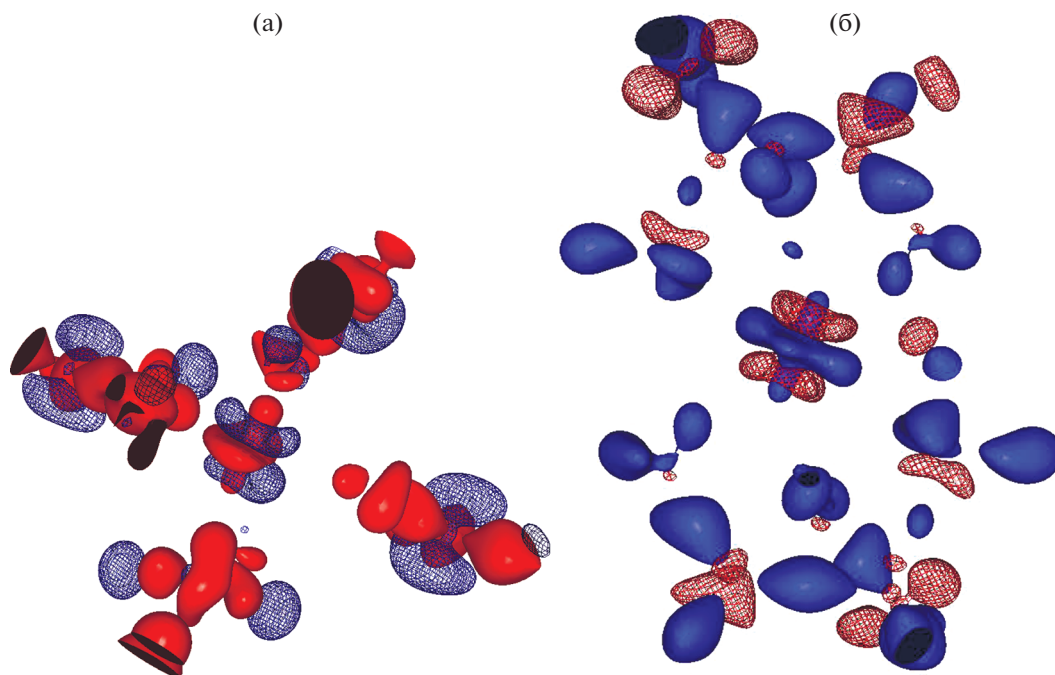


Рис. 5. Изоповерхность трехмерного распределения ДЭП (значения  $0.3$  и  $-0.3 e \text{ \AA}^{-3}$  показаны синим и красным цветом соответственно) вокруг ионов цинка Zn(1) (а) и Zn(2) (б) в кристалле I.

$9.52 e \text{ \AA}^{-5}$ ) и отрицательные – плотности электронной энергии  $h_e(\mathbf{r})$  (от  $-0.0112$  до  $-0.0012$  а. е.) в КТ (3, -1) координационных связей, аналогичные таковым в металл-органическом координационном полимере  $[\text{Zn}(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  [30]. Наиболее прочной из них ожидаемо является самая короткая связь Zn(1)–O(1) ( $\rho(\mathbf{r}) = 0.55 e \text{ \AA}^{-3}$ ,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 9.52 e \text{ \AA}^{-5}$ ,  $h_e(\mathbf{r}) = -0.0112$  а. е.), энергия которой, оцененная на основе успешно применяемой для этой цели [57] корреляции с плотностью потенциальной энергии в КТ (3, -1) [58, 59], достигает 38.0 ккал/моль. Для сравнения энергия самой слабой координационной связи ( $\rho(\mathbf{r}) = 0.27 e \text{ \AA}^{-3}$ ,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 3.63 e \text{ \AA}^{-5}$ ,  $h_e(\mathbf{r}) = -0.0012$  а. е.) с атомом кислорода O(5), занимающим максимально уда-

ленное от иона Zn(1) аксиальное положение в его тригонально-бипирамидальном окружении, составляет 12.6 ккал/моль. Наблюдаемая линейная зависимость (с величиной достоверности аппроксимации  $R^2 = 0.90$ ) между энергией и расстоянием металл–лиганд в сочетании с небольшими отрицательными значениями  $h_e(\mathbf{r})$  в КТ (3, -1) указывает на преимущественно ионную природу данных взаимодействий, но с некоторым вкладом ковалентной составляющей, как и в МОКП  $[\text{Zn}(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  [30]. Интересно, что энергия всех координационных связей, образуемых двумя симметрически-независимыми ионами цинка в различном координационном окружении, принимает достаточно близкие значения в 147.3 и 152.5 ккал/моль.

Таблица 4. Суммарные заряды и объемы ионов и молекул воды в кристалле I\*

Ион/молекула	Заряд, e	Объем, $\text{\AA}^3$
Катион Zn(1)	+0.87	12.2
Катион Zn(2)	+0.94	10.7
Анион	-1.30	168.4
Вода	-0.02	21.0

\* “Потеря заряда” в результате численного интегрирования функции  $\rho(\mathbf{r})$  по атомным бассейнам не превышала 0.02 e, а объем формульной единицы воспроизводил объем независимой части элементарной ячейки; соответствующее различие не превышало 0.4%.

Остальные взаимодействия, которые отвечают за формирование двумерных координационных слоев в дополнение к ковалентным и координационным связям и за их связывание друг с другом в кристалле I, относятся к взаимодействиям закрытых оболочек, характеризующимся положительными значениями лапласиана  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  и плотности электронной энергии  $h_e(\mathbf{r})$  в соответствующих КТ (3, -1). При этом наиболее сильным взаимодействием (с энергией 13.9 ккал/моль), превосходящим по прочности описанную выше длинную координационную связь Zn(1)–O(5), является водородная связь между гидроксильной и карбоксильной группами ( $\rho(\mathbf{r}) = 0.26 e \text{ \AA}^{-3}$ ,

**Таблица 5.** Топологические параметры функции  $\rho(\mathbf{r})$  в КТ (3, -1), соответствующих различным типам межатомных взаимодействий в кристалле I

Взаимодействие	$d, \text{Å}^*$	$\rho(\mathbf{r}), e \text{Å}^{-3}$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}), e \text{Å}^{-5}$	$h_c(\mathbf{r}), \text{a. e.}$	$-v(\mathbf{r}), \text{a. e.}$	$E_{\text{int}}, \text{ккал/моль}$
Координационные связи						
Zn(1)–O(1)	1.974	0.55	9.52	–0.0112	0.1211	38.0
Zn(1)–O(1w)	2.036	0.52	8.67	–0.0100	0.1100	34.5
Zn(1)–O(4)	2.017	0.52	8.75	–0.0093	0.1100	34.3
Zn(1)–O(5)	2.321	0.27	3.63	–0.0012	0.0400	12.6
Zn(1)–O(6)	2.062	0.45	7.45	–0.0057	0.0888	27.9
Zn(2)–O(2)	2.084	0.41	6.54	–0.0046	0.0771	24.2
Zn(2)–O(3)	2.042	0.44	7.79	–0.0038	0.0884	27.8
Zn(2)–O(7)	2.121	0.41	6.54	–0.0048	0.0774	24.3
Водородные связи внутри слоя						
O(3)...H(1wA)	2.120	0.04	1.29	0.0039	0.0056	1.8
O(4)...H(1wB)	1.877	0.06	3.37	0.0107	0.0137	4.3
Водородные связи между слоями						
O(6)...H(7)	1.687	0.26	5.53	0.0065	0.0445	13.9
Слабые взаимодействия внутри слоя						
O(1w)...H(2B)	2.308	0.04	1.20	0.0035	0.0054	1.7
O(1w)...C(5)	3.505	0.03	0.34	0.0008	0.0019	0.6
O(2)...O(2)	3.354	0.03	0.40	0.0011	0.0020	0.6
O(7)...H(2A)	2.834	0.03	0.42	0.0012	0.0020	0.6
Слабые взаимодействия между слоями						
O(1)...H(4A)	2.578	0.03	0.70	0.0020	0.0033	1.0
O(1)...C(5)	3.461	0.02	0.32	0.0009	0.0016	0.5
O(6)...H(2A)	2.900	0.03	0.41	0.0011	0.0021	0.6

\* Во всех случаях указано расстояние между непосредственно связанными атомами.

$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 5.53 e \text{Å}^{-5}$ ,  $h_c(\mathbf{r}) = 0.0065 \text{ a. e.}$ ) анионов лимонной кислоты из соседних координационных слоев. Заметно меньших значений энергии в 4.3 и 1.8 ккал/моль достигают образуемые молекулой воды водородные связи внутри слоя ( $\rho(\mathbf{r}) = 0.06$  и  $0.04 e \text{Å}^{-3}$ ,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 3.37$  и  $1.29 e \text{Å}^{-5}$ ,  $h_c(\mathbf{r}) = 0.0107$  и  $0.0039 \text{ a. e.}$ ). Подобные различия хорошо описываются экспоненциальной зависимостью энергии от расстояния между атомом водорода и его акцептором (с величиной достоверности аппроксимации  $R^2 = 0.98$ ), аналогичной наблюдавшейся ранее для водородных связей [60]. Одна из двух водородных связей в двумерном координационном слое при этом оказывается сравнимой по энергии с дополнительными слабыми контактами с участием атомов кислорода, например, С–Н...О (табл. 5), энергия которых лежит в интервале 0.5–1.7 ккал/моль. Суммарная энергия взаимодействий, объединяющих двумерные координационные слои друг с другом, на одну формульную единицу  $[\text{Zn}_3(\text{HCit})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  принимает достаточно заметное значение в  $\sim 32$  ккал/моль. Соответственно, они могут вносить важный вклад в высо-

кую термическую стабильность данного МОКП [22], сохраняющего свою целостность при нагревании вплоть до  $283^\circ\text{C}$  в отличие от его 1D- и 2D-аналогов с другими металлами, содержащих в своем составе цитрат-анионы и координированные молекулы воды, но при этом имеющих другое кристаллическое строение.

Таким образом, подбором условий гидротермального синтеза нам удалось получить МОКП  $[\text{Zn}_3(\text{HCit})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  не только с более высоким выходом, но и в виде монокристаллов, подходящих как для стандартного РСА (что является известным преимуществом сольвотермального метода [14]), так и для прецизионного исследования экспериментального распределения электронной плотности [15–18]. Проведенное исследование, которое, например, выявило смешанный [51–53] тип распределения ЭП в области координационных связей Zn–O (рис. 4), является вторым таким примером в случае металл-органического координационного полимера, полностью образованного биосовместимыми компонентами (в дополнение к  $[\text{Zn}(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  [30]). Имеются проблемы, су-

щественно ограничивающие число подобных работ для данного уникального [1] класса кристаллических материалов (в первую очередь, вызванные разупорядоченными молекулами растворителя в порах [15, 17, 29]), помимо подбора условий синтеза и активации [17], в том числе при помощи подходов с высокой пропускной способностью [61]. Решением проблемы может быть поиск альтернативных вариантов “реконструирования” распределения ЭП, связанных с использованием модели переносимого атома или ее аналогов [17, 62]. Это позволит достичь более глубокого понимания различных практически-важных свойств (например, магнитных [15, 30, 31, 33]) металл-органических координационных полимеров и способов их управления методами “инженерии кристаллов” [63, 64].

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### БЛАГОДАРНОСТИ

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

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-73-10200).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yaghi O., Li H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. № 41. P. 10401.
2. *Yaghi O.M., O'Keefe M., Ockwig N.W. et al.* // *Nature.* 2003. V. 423. № 6941. P. 705.
3. *Wilmer C.E., Leaf M., Lee C.Y. et al.* // *Nature Chem.* 2012. V. 4. № 2. P. 83.
4. *Herm Z.R., Wiers B.M., Mason J.A. et al.* // *Science.* 2013. V. 340. № 6135. P. 960.
5. *Yoon M., Suh K., Natarajan S., Kim K.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. № 10. P. 2688.
6. *Lee J., Farha O.K., Roberts J. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. № 5. P. 1450.
7. *Inokuma Y., Yoshioka S., Ariyoshi J. et al.* // *Nature.* 2013. V. 495. № 7442. P. 461.
8. *Giménez-Marqués M., Hidalgo T., Serre C., Horcajada P.* // *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 307. P. 342.
9. *Miller S.R., Heurtaux D., Baati T. et al.* // *Chem. Commun.* 2010. V. 46. № 25. P. 4526.
10. *Imaz I., Rubio-Martínez M., An J. et al.* // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. № 26. P. 7287.
11. *Zhao J., Wei F., Xu W., Han X.* // *Appl. Surface Sci.* 2020. V. 510. P. 145418.
12. *Chopra S., Dhumal S., Abeli P. et al.* // *Postharv. Biol. Technol.* 2017. V. 130. P. 48.
13. *Stock N., Biswas S.* // *Chem. Rev.* 2011. V. 112. № 2. P. 933.
14. *Zhao Y., Li K., Li J.* // *Z. Natur. B.* 2010. V. 65. № 8. P. 976.
15. *Clausen H.F., Overgaard J., Chen Y.S., Iversen B.B.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. № 25. P. 7988.
16. *Poulsen R.D., Jørgensen M.R.V., Overgaard J. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2007. V. 13. № 35. P. 9775.
17. *Novaković S.B., Bogdanović G.A., Heering C. et al.* // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. № 6. P. 2660.
18. *Poulsen R.D., Bentien A., Graber T., Iversen B.B.* // *Acta Cryst. A.* 2004. V. 60. № 5. P. 382.
19. *Li X.H., Chen W.L., Wang E.B.* // *Acta Crystallogr. E.* 2009. V. 65. P. m183.
20. *Che P., Fang D., Zhang D. et al.* // *J. Coord. Chem.* 2005. V. 58. № 17. P. 1581.
21. *Wu J.* // *Acta Crystallogr. E.* 2008. V. 64. P. m583.
22. *Zhang G., Yang G., Ma J.S.* // *Cryst. Growth & Des.* 2006. V. 6. № 2. P. 375.
23. *Kloubert V., Rink L.* // *Food Funct.* 2015. V. 6. № 10. P. 3195.
24. *Kimura T., Kambe T.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2016. V. 17. № 3. P. 336.
25. *Gurtler J.B., Mai T.L.* *Encyclopedia of Food Microbiology* / Eds. Batt C.A., Tortorello M.L. Oxford: Academic Press, 2014. P. 119.
26. *Tolborg K., Iversen B.B.* // *Chem. Eur. J.* 2019. V. 25. № 66. P. 15010.
27. *Krawczuk A., Macchi P.* // *Chem. Centr. J.* 2014. V. 8. № 1. P. 68.
28. *Macchi P.* // *CHIMIA Int. J. Chem.* 2009. V. 63. № 1–2. P. 29.
29. *Jørgensen M.R.V., Clausen H.F., Christensen M. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 2011. № 4. P. 549.
30. *Jørgensen M.R.V., Cenedese S., Clausen H.F. et al.* // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 1. P. 297.
31. *Dos Santos L.H.R., Lanza A., Barton A.M. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. № 7. P. 2280.
32. *Kubus M., Lanza A., Scatena R. et al.* // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. № 9. P. 4934.
33. *Poulsen R.D., Bentien A., Chevalier M., Iversen B.B.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. № 25. P. 9156.
34. *Jørgensen M.R., Hathwar V.R., Bindzus N. et al.* // *IUCrJ.* 2014. V. 1. P. 267.
35. *Garino C., Borfecchia E., Gobetto R. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 277–278. P. 130.
36. *Pietzke M., Meiser J., Vazquez A.* // *Mol. Metabol.* 2020. V. 33. P. 23.
37. *Momb J., Lewandowski J.P., Bryant J.D. et al.* // *PNAS.* 2012. P. 201211199.
38. *Hansen N.K., Coppens P.* // *Acta Crystallogr. A.* 1978. V. 34. P. 909.
39. *Volkov A., Macchi P., Farrugia L.J. et al.* XD2016 – A Computer Program Package for Multipole Refinement, Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental and Theoretical Structure Factors. 2016.
40. *Allen F.H., Bruno I.J.* // *Acta Cryst. B.* 2010. V. 66. P. 380.

41. *Chandler G.S., Wajrak M., Khan R.N.* // Acta Cryst. B. 2015. V. 71. P. 275.
42. *Madsen A.* // J. Appl. Cryst. 2006. V. 39. P. 757.
43. *Hirshfeld F.L.* // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. № 1. P. 239.
44. *Meindl K., Henn J.* // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 404.
45. *Корлюков А.А., Нелюбина Ю.В.* // Успехи химии. 2019. Т. 88. С. 677.
46. *Киржниц Д.А., Лозовик Ю.Е., Шпатаковская Г.В.* // Успехи физ. наук. 1975. Т. 711. С. 3.
47. *Bader R.F.W.* Atoms in Molecules. A Quantum Theory / Ed. Bader R.F.W. Oxford: Clarendon Press, 1990.
48. *Stash A., Tsirelson V.* // J. Appl. Cryst. 2002. V. 35. P. 371.
49. *Alvarez S.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 13447.
50. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
51. *Lee C.-R., Wang C.-C., Chen K.-C. et al.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. № 1. P. 156.
52. *Wang R., Lehmann C.W., Englert U.* // Acta Cryst. B. 2009. V. 65. № 5. P. 600.
53. *Kotova O., Lyssenko K., Rogachev A. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2011. V. 218. № 1. P. 117.
54. *Holladay A., Leung P., Coppens P.* // Acta Cryst. A. 1983. V. 39. № 3. P. 377.
55. *Bader R.F.W.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 7314.
56. *Bader R.F.W.* // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. P. 2896.
57. *Lyssenko K.A.* // Mendeleev Commun. 2012. V. 22. № 1. P. 1.
58. *Espinosa E., Molins E., Lecomte C.* // Chem. Phys. Letts. 1998. V. 285. № 3–4. P. 170.
59. *Espinosa E., Alkorta I., Rozas I. et al.* // Chem. Phys. Letts. 2001. V. 336. P. 457.
60. *Лысенко К.А., Барзилович П.Ю., Нелюбина Ю.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2009. № 1. С. 31.
61. *Stock N., Bein T.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. № 6. P. 749.
62. *Chimpri A.S., Macchi P.* // Phys. Scrip. 2013. V. 87. № 4. P. 048105.
63. *Allendorf M.D., Stavila V.* // CrystEngComm. 2015. V. 17. № 2. P. 229.
64. *Moulton B., Zaworotko M.J.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 6. P. 1629.

УДК 546.183+546.267+546.593+546.863+547.239.2+547.31+547.53.024+548.312.2

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ , $\text{CH}_2\text{CN}$ ) И $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{H})(\text{CN})\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}$

© 2022 г. Д. П. Шевченко<sup>1</sup>, \*, А. Е. Хабина<sup>1</sup>, В. В. Шарутин<sup>1</sup>, О. К. Шарутина<sup>1</sup>, В. С. Сенчурин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Южно-Уральский государственный университет  
(национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия

\*e-mail: [Shepher56@gmail.com](mailto:Shepher56@gmail.com)

Поступила в редакцию 23.05.2021 г.

После доработки 14.07.2021 г.

Принята к публикации 23.07.2021 г.

Взаимодействием хлоридов органилтрифенилфосфония с дихлородицианоауратом калия в воде с последующей перекристаллизацией из ацетонитрила получены ионные комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PR}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$  (I),  $\text{CH}_2\text{CN}$  (II)). Наряду с основным продуктом II, были выделены кристаллы молекулярного комплекса  $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{H})(\text{CN})\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}$  (III). Полученные соединения охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа (CIF files CCDC № 1957185 (I), 2060227 (II), 2066549 (III)), ЯМР- и ИК-спектроскопии. По данным PCA, комплексы I и II состоят из органилтрифенилфосфониевых катионов со слабоискаженными тетраэдрически-координированными атомами фосфора и центросимметричных квадратных анионов  $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]^-$ , которые в случае комплекса II образуют координационные псевдополимерные цепи посредством межанионных контактов  $\text{Au}\cdots\text{Cl}$  (3.40 Å). В комплексе III атомы фосфора и золота также тетраэдрически и квадратно координированы; илидный атом углерода располагается у золота в *транс*-положении относительно атома хлора.

**Ключевые слова:** дихлородицианоаурат, органилтрифенилфосфоний, трифенилфосфанилиденацетонитрил, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ

**DOI:** 10.31857/S0132344X22010054

При разработке новых потенциально полезных соединений значительное внимание уделяется возможности участия молекул и других структурных единиц в нековалентных взаимодействиях, которые играют важную роль в определении физико-химических свойств, а также биологической активности данных соединений [1–6]. Кроме того, в настоящее время немалый интерес у исследователей вызывают металлоорганические координационные полимеры (МОКП) [7–12].

Среди обилия строительных блоков для МОКП важное место занимают цианидные комплексы, в частности соединения одновалентного и трехвалентного золота, обладающие такими свойствами, как люминесценция [13–16], двойное лучепреломление [17–19], вапохромизм [20–22], отрицательный коэффициент термического расширения [23, 24] и магнетизм [13, 25–27]. Стратегический выбор вспомогательных лигандов и противоионов позволяет модифицировать указанные свойства.

С целью обнаружения новых цианоауратных координационных полимеров и в продолжение ряда исследований, посвященных изучению строения и свойств дигалогенодицианоауратных комплексов

[28–33], мы осуществили синтез комплексов  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  (I) и  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  (II) (в смеси с побочным продуктом  $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{H})(\text{CN})\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}$  (III)), а также описали особенности их строения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили на воздухе. Коммерчески доступные хлориды (бут-2-енил)трифенилфосфония (97%, Alfa Aesar) и цианометилтрифенилфосфония (98%, Alfa Aesar), а также ацетонитрил (о. с. ч., Криохром) использовали без дополнительной очистки. Дихлородицианоаурат калия и цианометилд трифенилфосфония получали по методикам [17, 34].

**Синтез дихлородицианоаурата (бут-2-енил)трифенилфосфония (I).** К раствору 0.100 г (0.28 ммоль) дихлородицианоаурата калия в 10 мл воды прибавляли при перемешивании водный раствор 0.094 г (0.28 ммоль) хлорида (бут-2-енил)трифенилфосфония. Образовавшийся желтый осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили. Перекристаллизацией из ацетонитрила получили

кристаллы светло-желтого цвета. Выход комплекса I 0.160 г (90%).  $T_{пл} = 146^\circ\text{C}$ .

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3065, 3053, 3030, 2990, 2945, 2905, 2851, 2216, 1638, 1616, 1585, 1485, 1435, 1398, 1377, 1339, 1315, 1180, 1159, 1111, 1055, 997, 970, 922, 839, 795, 746, 737, 723, 689, 615, 540, 503, 486, 451, 426.

Найдено, %: C 45.05; H 3.57.  
Для  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{P}_2\text{Cl}_2\text{Au}$   
вычислено, %: C 45.23; H 3.49.

Соединение II – дихлородицианоаурат цианометилтрифенилфосфония – синтезировали по методике, аналогичной для I. Получили светло-желтые кристаллы. Выход 71%.  $T_{пл} = 121^\circ\text{C}$ .

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3061, 3024, 2930, 2866, 2766, 2259, 1587, 1483, 1441, 1393, 1319, 1252, 1186, 1113, 995, 843, 756, 743, 723, 689, 550, 503, 453, 428.

Найдено, %: C 42.34, H 2.79.  
Для  $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{P}_2\text{Cl}_4\text{Au}_2$   
вычислено, %: C 42.46, H 2.76.

Молекулярный комплекс III получили в качестве побочного продукта (6%) при синтезе комплекса II, а также встречным синтезом, для которого приведена методика.

**Синтез (цианометилтрифенилфосфоний)хлородицианозолота (III).** К раствору 0.100 г (0.28 ммоль) дихлородицианоаурата калия в 10 мл ацетонитрила прибавляли при перемешивании 0.084 г (0.28 ммоль) цианометилилида трифенилфосфония. После испарения растворителя из фильтрата выделили бесцветные кристаллы. Выход III 0.134 г (82%).  $T_{пл} = 112^\circ\text{C}$ .

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3059, 3024, 2930, 2866, 2766, 2257, 2156, 2143, 1587, 1483, 1439, 1395, 1339,

1317, 1250, 1186, 1113, 997, 843, 756, 743, 723, 689, 547, 500, 428.

Найдено, %: C 45.09, H 2.81.  
Для  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{P}_2\text{ClAu}$   
вычислено, %: C 45.11, H 2.76.

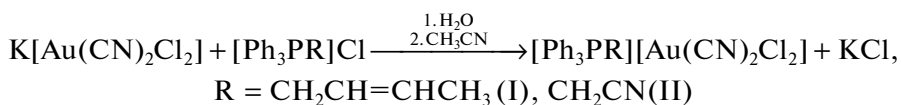
ИК-спектры соединений I–III записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S; образцы готовили таблетированием с KBr (область поглощения 4000–400  $\text{см}^{-1}$ ).

РСА кристаллов I–III проводили на дифрактометре D8 QUEST Bruker ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [35]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [36] и OLEX2 [37]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1957185 (I), 2060227 (II), 2066549 (III)) для структур I–III соответственно, deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

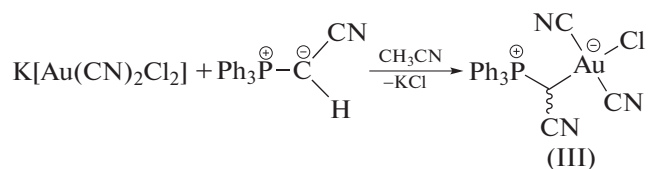
Комплексы I и II были получены в результате взаимодействия водных растворов дихлородицианоаурата калия с хлоридами органилтрифенилфосфония (1 : 1 мольн.) с последующей перекристаллизацией из ацетонитрила.



Наряду с основным продуктом – ионным комплексом II светло-желтого цвета – был выделен минорный продукт в виде неокрашенных кристаллов цианометилтрифенилфосфоний)хлородицианозолота (III) с выходом 6%. Вероятно, в реакционной смеси в условиях синтеза происходит образование цианометилида трифенилфосфония  $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{H})\text{CN}$ , атакующего анионы  $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]^-$  с образованием комплекса III.

Нами был осуществлен встречный синтез III взаимодействием дихлородицианоаурата калия с

цианометилидом трифенилфосфония, специально полученным по методике [34]. В данном случае основным продуктом реакции был комплекс III, выделенный с выходом 82%.



**Таблица 1.** Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры соединений I–III

Параметр	Значение		
	I	II	III
<i>M</i>	637.27	1244.44	585.76
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	<i>P2/c</i>	<i>P2<sub>1</sub></i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<i>a</i> , Å	16.983(8)	8.710(5)	8.370(5)
<i>b</i> , Å	8.483(3)	14.036(6)	14.984(8)
<i>c</i> , Å	17.082(7)	19.376(9)	17.232(13)
α, град	90.00	90.00	90
β, град	91.18(2)	90.10(3)	92.63(3)
γ, град	90.00	90.00	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2460.4(18)	2368.7(19)	2159(2)
<i>Z</i>	4	2	4
ρ(выч.), г/см <sup>3</sup>	1.720	1.745	1.802
μ, мм <sup>-1</sup>	6.275	6.517	7.024
<i>F</i> (000)	1232.0	1192.0	1120.0
Размер кристалла, мм	0.34 × 0.27 × 0.11	0.44 × 0.31 × 0.22	0.65 × 0.5 × 0.46
Область сбора данных по θ, град	5.86–65.66	5.9–54.28	5.93–56.996
Интервалы индексов отражений	–25 ≤ <i>h</i> ≤ 25, –12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, –25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, –18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, –24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, –20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, –23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Измерено отражений	75 175	36 915	43 689
Независимых отражений ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	8951 (0.0425)	10 456 (0.0313)	5463 (0.0611)
Отражений с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	8951	10 456	5463
Переменных уточнения	274	523	254
GOOF	1.074	1.077	1.060
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0357, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0681	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0395, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0959	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0460, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1149
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0593, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0775	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0438, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0990	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0508, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1192
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å <sup>3</sup>	1.42/–1.72	1.31/–2.86	2.71/–3.69

Таблица 2. Длины связей ( $d$ ) и валентные углы ( $\omega$ ) в структурах I–III

Связь	$d$ , Å	Угол	$\omega$ , град
I			
Au(1)–Cl(1)	2.2947(13)	Cl(1)Au(1)Cl(1a)	177.81(7)
Au(2)–Cl(2)	2.2808(12)	C(7)Au(1)C(7a)	179.0(2)
Au(1)–C(7)	2.002(4)	C(7a)Au(1)Cl(1a)	90.45(12)
Au(2)–C(8)	2.015(4)	C(7)Au(1)Cl(1a)	89.57(12)
P(1)–C(1)	1.793(3)	Cl(2)Au(2)Cl(2b)	180.0
P(1)–C(11)	1.797(3)	C(8)Au(2)C(8b)	179.999(1)
P(1)–C(21)	1.793(3)	C(8b)Au(2)Cl(2b)	89.65(12)
P(1)–C(27)	1.812(3)	C(8)Au(2)Cl(2b)	90.35(12)
Преобразования симметрии: (a) $-x, y, 3/2 - z$ ; (b) $1 - x, 2 - y, 1 - z$		C(1)P(1)C(11)	108.18(15)
		C(1)P(1)C(27)	111.17(16)
II			
Au(1)–Cl(1)	2.281(2)	Cl(1)Au(1)Cl(2)	178.28(10)
Au(1)–Cl(2)	2.286(2)	C(9)Au(1)C(10)	178.9(5)
Au(1)–C(9)	1.955(12)	C(9)Au(1)Cl(1)	89.6(3)
Au(1)–C(10)	2.054(12)	C(9)Au(1)Cl(2)	89.8(3)
Au(2)–Cl(3)	2.275(2)	C(10)Au(1)Cl(1)	90.0(3)
Au(2)–Cl(4)	2.280(2)	C(10)Au(1)Cl(2)	90.7(3)
Au(2)–C(39)	2.023(13)	Cl(3)Au(2)Cl(4)	178.49(10)
Au(2)–C(40)	2.021(12)	C(39)Au(2)C(40)	178.7(4)
P(1)–C(1)	1.792(7)	C(39)Au(2)Cl(3)	90.8(3)
P(1)–C(11)	1.786(7)	C(39)Au(2)Cl(4)	89.9(3)
P(1)–C(21)	1.792(7)	C(40)Au(2)Cl(3)	90.5(3)
P(1)–C(7)	1.827(7)	C(40)Au(2)Cl(4)	88.9(3)
P(2)–C(31)	1.797(6)	C(1)P(1)C(21)	111.7(3)
P(2)–C(41)	1.765(7)	C(11)P(1)C(7)	106.1(3)
P(2)–C(51)	1.789(7)	C(41)P(2)C(31)	112.3(3)
P(2)–C(37)	1.826(7)	C(41)P(2)C(37)	105.8(3)
III			
Au(1)–Cl(1)	2.318(2)	C(7)Au(1)Cl(1)	177.76(15)
Au(1)–C(9)	1.997(8)	C(9)Au(1)C(10)	176.3(3)
Au(1)–C(10)	2.006(7)	C(9)Au(1)C(7)	93.7(2)
Au(1)–C(7)	2.121(5)	C(9)Au(1)Cl(1)	88.5(2)
C(7)–C(8)	1.427(9)	C(10)Au(1)C(7)	88.2(2)
P(1)–C(1)	1.786(6)	C(10)Au(1)Cl(1)	89.7(2)
P(1)–C(11)	1.801(7)	P(1)C(7)Au(1)	113.8(3)
P(1)–C(21)	1.791(7)	C(8)C(7)Au(1)	111.1(4)
P(1)–C(7)	1.851(6)	C(8)C(7)P(1)	112.7(4)
C(8)–N(1)	1.137(10)	C(11)P(1)C(7)	105.4(3)
C(9)–N(2)	1.124(11)	C(21)P(1)C(7)	113.9(3)



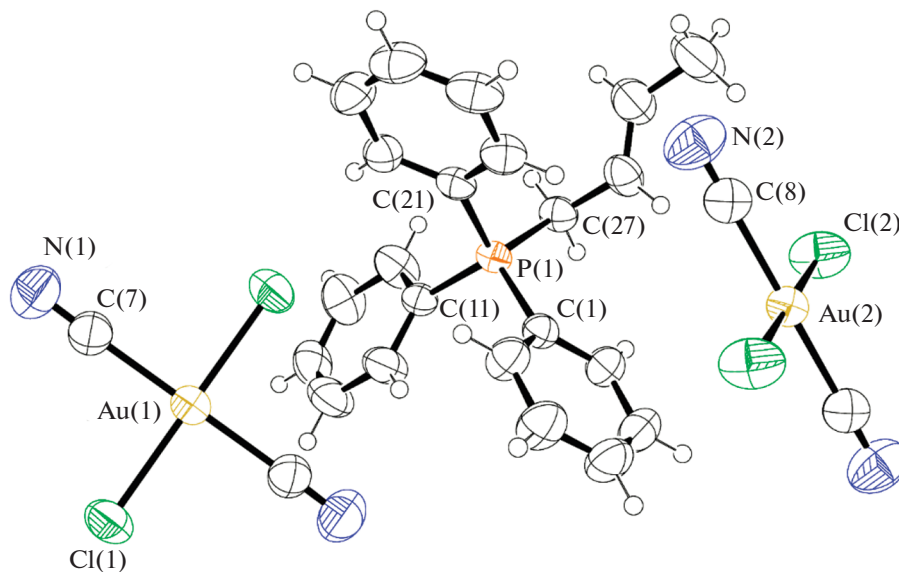


Рис. 1. Общий вид комплекса I (термические эллипсоиды приведены с 50% вероятностью).

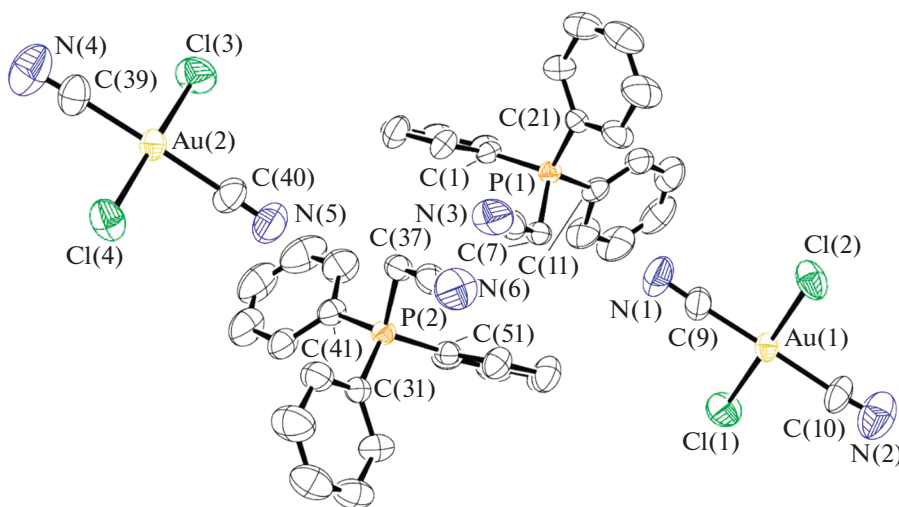


Рис. 2. Общий вид комплекса II (термические эллипсоиды приведены с 50% вероятностью; атомы водорода не показаны).

Отметим, что вследствие высокой подвижности метиленового атома водорода хлорида цианометилтрифенилфосфония образование илидного комплекса также возможно в ходе прямого C–H-аурирования, однако данный процесс более характерен для соединений золота(I) и обычно проходит в присутствии оснований [38–40].

В ИК-спектрах соединений I–III полосы поглощения валентных колебаний связей  $\text{C}\equiv\text{N}$  наблюдаются при 2216 (I), 2259 (II), 2257, 2156 и 2143 (III)  $\text{cm}^{-1}$  и имеют низкую интенсивность. Колебаниям связей P–C<sub>Ph</sub> соответствуют полосы

поглощения в области 1450–1435 и 1005–995  $\text{cm}^{-1}$  (1435, 997 (I), 1441, 995 (II), 1439, 997 (III)  $\text{cm}^{-1}$ ). Также в ИК-спектре комплекса I наблюдаются полосы поглощения, которые можно отнести к колебаниям связей  $\nu(\text{C}=\text{C})$  (1683  $\text{cm}^{-1}$ ) и  $\delta(\text{HC}=\text{CH})$  (970  $\text{cm}^{-1}$ ) бут-2-енильного фрагмента [41].

По данным РСА, кристаллы комплексов I и II состоят из органилтрифенилфосфониевых катионов и центросимметричных квадратных дихлородицианоауратных анионов (рис. 1 и 2 соответственно). Координация атомов фосфора незна-

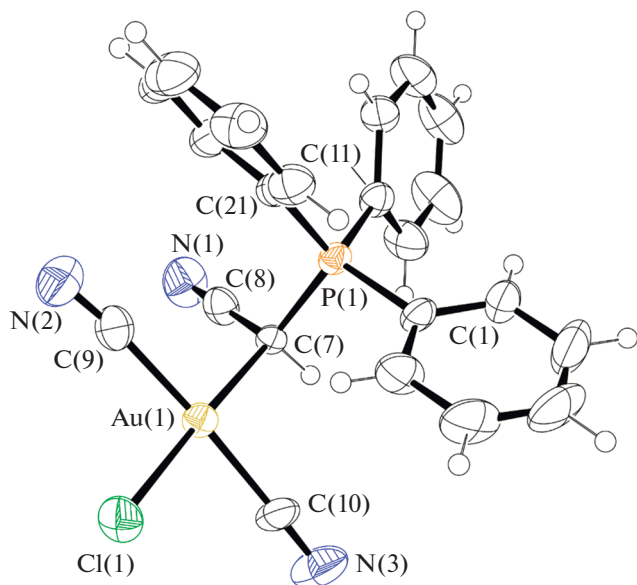


Рис. 3. Общий вид комплекса III (термические эллипсоиды приведены с 50% вероятностью).

чительно искажена: углы СРС изменяются в интервалах  $108.18(15)^\circ$ – $111.17(16)^\circ$  (I) и  $105.8(3)^\circ$ – $112.3(3)^\circ$  (II). Бут-2-енильный заместитель в комплексе II присутствует в форме *транс*-изомера, углы  $C(27)C(28)C(29)$  и  $C(28)C(29)C(30)$  в котором составляют  $123.5(4)^\circ$  и  $123.8(5)^\circ$  соответственно. Атомы золота в анионах  $[Au(CN)_2Cl_2]^-$  имеют практически неискаженную квадратную геометрию с *транс*-углами SAuC и *цис*-углами SAuCl, близкими к  $180^\circ$  и  $90^\circ$ .

Связи P–C<sub>Алк</sub> ( $1.812(3)$  Å (I),  $1.826(7)$  и  $1.827(7)$  Å (II)) длиннее связей P–C<sub>Ph</sub> ( $1.793(3)$ – $1.797(3)$  Å (I) и  $1.765(7)$ – $1.797(6)$  Å (II)). Расстояния Au–C  $2.002(4)$ ,  $2.015(4)$  Å (I) и  $1.955(12)$ – $2.054(12)$  Å (II) меньше суммы ковалентных радиусов атомов золота и *sp*-гибризованного углерода ( $2.05$  Å [42]). Длины связей Au–Cl ( $2.2808(12)$ ,  $2.2947(13)$  Å (I),  $2.275(2)$ – $2.286(2)$  Å (II)) также меньше суммы ковалентных радиусов атомов золота и хлора ( $2.38$  Å [42]).

В комплексе III атомы фосфора и золота имеют тетраэдрическую и квадратную координацию соответственно, при этом *транс*-положение относительно атома хлора у золота занято илидным атомом углерода (рис. 3). Углы СРС ( $105.4(3)^\circ$ – $113.9(3)^\circ$ ) незначительно отличаются от таковых для II и III; углы P(1)C(7)Au(1), C(8)C(7)Au(1) и C(8)C(7)P(1) равны  $113.8(3)^\circ$ ,  $111.1(4)^\circ$  и  $112.7(4)^\circ$  соответственно. Связи P(1)–C<sub>Ph</sub> короче, чем P(1)–C(7) ( $1.851(6)$  Å), и варьируются в интервале  $1.786(6)$ – $1.801(7)$  Å.

Значения *транс*-углов SAuC  $176.3(3)^\circ$  и  $177.76(15)^\circ$  свидетельствует о незначительном ис-

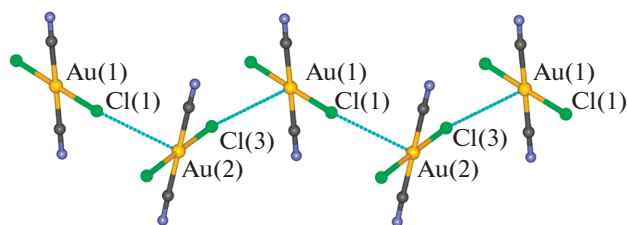


Рис. 4. Фрагмент координационной псевдополимерной цепи в кристаллах II.

кажении квадратной координации атома золота; *цис*-углы SAuC и SAuCl равны  $93.7(2)^\circ$ ,  $88.2(2)^\circ$  и  $88.5(2)^\circ$ ,  $89.7(2)^\circ$  соответственно. Расстояния Au(1)–C<sub>CN</sub> ( $1.997(8)$ ,  $2.006(7)$  Å) практически не отличаются от таковых в ионных комплексах; расстояние Au(1)–C(7) составляет  $2.121(5)$  Å и совпадает с суммой ковалентных радиусов атома золота и *sp*<sup>3</sup>-гибризованного атома углерода ( $2.12$  Å [42]). Связь Au(1)–Cl(1) ( $2.318(2)$  Å) на  $0.035$  Å длиннее среднего значения длин связей Au–Cl в I и II ( $2.283$  Å), что обусловлено *транс*-влиянием илидного лиганда. Следует отметить, что в структурно охарактеризованном комплексе Ph<sub>3</sub>PC(H)(CN)AuCl<sub>2</sub> сходного строения аналогичные длины связей атома золота с атомами углерода и хлора имеют меньшие значения (Au–C  $2.083(4)$ , Au–Cl  $2.3095(13)$  Å) [43].

Структурная организация в кристаллах I–III обусловлена водородными связями C–H⋯N≡C ( $2.58$ ,  $2.64$  Å (I),  $2.28$ – $2.43$  Å (II),  $2.40$ – $2.55$  Å (III)) и C–H⋯Cl–Au ( $2.83$  Å (I),  $2.81$ ,  $2.84$  Å (II),  $2.81$  Å (III)). В кристалле II анионы  $[Au(CN)_2Cl_2]^-$  образуют координационные псевдополимерные цепи, ориентированные вдоль кристаллографической оси *a* (рис. 4) и построенные на основе межанионных контактов Au(1)⋯Cl(3) и Au(2)⋯Cl(1) ( $3.40$  Å), длины которых меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов золота и хлора ( $3.41$  Å [44]).

Таким образом, взаимодействием хлорида (бут-2-енил)трифенилфосфония с дихлородицианоауратом калия получен ионный мономерный комплекс – дихлородицианоаурат (бут-2-енил)трифенилфосфония. В аналогичной реакции с участием хлорида цианометилтрифенилфосфония наблюдается образование дихлородицианоаурата цианометилтрифенилфосфония, структура которого содержит обусловленные контактами Au⋯Cl псевдополимерные цепи из анионов  $[Au(CN)_2Cl_2]^-$ , а также минорного продукта реакции – илидного комплекса (цианометилтрифенилфосфоний)хлоридицианозолота.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Janiak C.* // Dalton Trans. 2003. № 14. P. 2781. <https://doi.org/10.1039/B305705B>
2. *Desiraju G.R.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2007. V. 46. № 44. P. 8342. <https://doi.org/10.1002/anie.200700534>
3. *Dunitz J.D., Gavezzotti A.* // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. № 9. P. 2622. <https://doi.org/10.1039/B822963P>
4. *Sculfort S., Braunstein P.* // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 5. P. 2741. <https://doi.org/10.1039/C0CS00102C>
5. *Alkorta I., Elguero J., Frontera A.* // Crystals. 2020. V. 10. № 3. P. 180. <https://doi.org/10.3390/cryst10030180>
6. *Rodina T.A., Loseva O.V., Ivanov A.V.* // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. P. 123. <https://doi.org/10.1134/S0022476621010157>
7. *Batten S.R., Champness N.R.* // Phil. Trans. R. Soc. A. 2017. V. 375. № 2084. ID 20160025. <https://doi.org/10.1098/rsta.2016.0032>
8. *Furukawa H., Cordova K.E., O’Keeffe M., Yaghi O.M.* // Science. 2013. V. 341. № 6149. ID 1230444. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>
9. *Liu J., Chen L., Cui H. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 16. P. 6011. <https://doi.org/10.1039/C4CS00094C>
10. *Liu J.-Q., Luo Z.-D., Pan Y. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 406. P. 213145. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213145>
11. *Baranov A.Yu., Rakhmanova M.I., Samsonenko D.G. et al.* // Inorganica Chim Acta. 2019. V. 494. P. 78. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.05.015>
12. *Petrovskii S.K., Paderina A.V., Sizova A.A. et al.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 38. P. 13430. <https://doi.org/10.1039/D0DT02583F>
13. *Kumar K., Stefańczyk O., Chorazy S. et al.* // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 9. P. 5677. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03634>
14. *Nicholas A.D., Bullard R.M., Pike R.D., Patterson H.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 7. P. 956. <https://doi.org/10.1002/ejic.201801407>
15. *Belyaev A., Eskelinen T., Dau T. et al.* // Chem. Eur. J. 2017. V. 24. № 6. P. 1404. <https://doi.org/10.1002/chem.201704642>
16. *Ovens J.S., Christensen P.R., Leznoff D.B.* // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. № 24. P. 8234. <https://doi.org/10.1002/chem.201505075>
17. *Ovens J.S., Geisheimer A.R., Bokov A.A. et al.* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 20. P. 9609. <https://doi.org/10.1021/ic101357y>
18. *Katz M.J., Leznoff D.B.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 51. P. 18435. <https://doi.org/10.1021/ja907519c>
19. *Thompson J.R., Goodman-Rendall K.A.S., Leznoff D.B.* // Polyhedron. 2016. V. 108. P. 93. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.12.026>
20. *Lefebvre J., Korčok J.L., Katz M.J., Leznoff D.B.* // Sensors. 2012. V. 12. № 3. P. 3669. <https://doi.org/10.3390/s120303669>
21. *Varju B.R., Ovens J.S., Leznoff D.B.* // Chem. Commun. 2017. V. 53. № 48. P. 6500. <https://doi.org/10.1039/C7CC03428H>
22. *Ovens J.S., Leznoff D.B.* // Chem. Mater. 2015. V. 27. № 5. P. 1465. <https://doi.org/10.1021/cm502998w>
23. *Ovens J.S., Leznoff D.B.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 13. P. 7332. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b03153>
24. *Ovens J.S., Leznoff D.B.* // CrystEngComm. 2018. V. 20. № 13. P. 1769. <https://doi.org/10.1039/C7CE02167D>
25. *Lefebvre J., Chartrand D., Leznoff D.B.* // Polyhedron. 2007. V. 26. № 9–11. P. 2189. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.10.045>
26. *Lefebvre J., Tyagi P., Trudel S. et al.* // Inorg. Chem. 2009. V. 48. № 1. P. 55. <https://doi.org/10.1021/ic801094m>
27. *Geisheimer A.R., Huang W., Pacradouni V. et al.* // Dalton Trans. 2011. V. 40. № 29. P. 7505. <https://doi.org/10.1039/C0DT01546F>
28. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova N.M., Efremov A.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 2. P. 169. <https://doi.org/10.1134/S0036023620020151>
29. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Eltsov O.S.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 9. P. 631. <https://doi.org/10.1134/S1070328420090031>
30. *Шарутин В.В.* // Вест. Южно-Урал. гос. ун-та. Сер. хим. 2020. Т. 12. № 2. С. 74 (*Sharutin V.V.* // Bull. South Ural State Univ., Ser. Chem. 2020. V. 12. № 2. P. 74). <https://doi.org/10.14529/chem200208>
31. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Tarasova N.M. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69 № 10. P. 1892. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2975-4>
32. *Efremov A.N., Sharutin V.V., Sharutina O.K. et al.* // Изв. вузов. Сер. хим. технол. 2020. Т. 63. № 3. С. 10. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206303.6097>
33. *Шевченко Д.П., Хабина А.Е.* // Вест. Южно-Урал. гос. ун-та. Сер. хим. 2021. Т. 13. № 1. С. 58 (*Shevchenko D.P., Khabina A.E.* // Bull. South Ural State Univ. Ser. Chem. 2021. V. 13. № 1. P. 58). <https://doi.org/10.14529/chem210106>
34. *Johnson A.* Doctoral Thesis. Zaragoza: Zaragoza University, 2018. 401 p.
35. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
36. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
37. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
38. *Vicente J., Chicote M.T.* // Coord. Chem. Rev. 1999. V. 193–195. P. 1143. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00083-1](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00083-1)

39. Djordjevic B., Schuster O., Schmidbaur H. // Z. Naturforsch. B. 2005. V. 60. № 2. P. 169.  
<https://doi.org/10.1039/C3CY00240C>
40. Ahlsten N., Perry G.J.P., Cambeiro X.C. et al. // Catal. Sci. Technol. 2013. V. 3. № 11. P. 2892.  
<https://doi.org/10.1515/znb-2005-0207>
41. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. М.: Мир, 2006. 440 с.
42. Cordero, B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al. // Dalton Trans. 2008. № 21. P. 2832.  
<https://doi.org/10.1039/B801115J>
43. Johnson A., Marzo I., Gimeno M.C. // Chem. Eur. J. 2018. № 45. P. 11693.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201801600>
44. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. № 19. P. 5806.  
<https://doi.org/10.1021/jp8111556>

УДК 541.6;541.49;54.057;544.176

## КЛАТРОХЕЛАТЫ ЖЕЛЕЗА(II) В УСТРОЙСТВАХ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПИНТРОНИКИ: ВЕРТИКАЛЬНЫЙ СПИНОВЫЙ КЛАПАН

© 2022 г. И. С. Злобин<sup>1, 2</sup>, Р. Р. Айсин<sup>1, 2</sup>, В. В. Новиков<sup>1, 2, \*</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

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

Поступила в редакцию 13.05.2021 г.

После доработки 30.06.2021 г.

Принята к публикации 01.07.2021 г.

При помощи электронной спектроскопии впервые показано, что термическая возгонка известного клеточного комплекса (клатрохелата) железа(II) позволяет получать тонкие пленки этого соединения на различных субстратах без разрушения его целостности. Продемонстрирована неизменность его спинового состояния по сравнению с поликристаллическим образцом и раствором. На основе выбранного клатрохелата железа(II) изготовлены первые прототипы устройств молекулярной спинтронники в виде вертикального спинового клапана и изучены их электрон-транспортные свойства.

*Ключевые слова:* вертикальный спиновый клапан, клатрохелаты, комплексы железа(II), молекулярная спинтроника, молекулярный магнетизм, пленки, спиновое состояние, электронная спектроскопия

**DOI:** 10.31857/S0132344X2201008X

Возможность использования спина электрона для хранения и обработки информации представляла особый интерес как для фундаментальной науки, так и различных технологических применений [1, 2] с момента открытия эффекта гигантского магнитосопротивления (ГМР) Фертом [3] и Грюнбергом [4], которые обнаружили диффузию спин-поляризованных носителей заряда через немагнитный слой в контакте с ферромагнитными слоями. Это открытие привело к революции в современных методах хранения информации [5–7] и дало огромный толчок для изучения и разработки устройств спиновой логики [8–10] и спинтронники [1, 2, 7, 11–13], в основе которых лежит воздействие на электронные свойства материи внешним магнитным полем. Дальнейшее изучение эффекта ГМР в немагнитном металлическом слое [1, 2, 14] позволило предложить и реализовать на практике спинтронные устройства, используемые для считывания и записи информации в современных компьютерах [15–18], а также в качестве сверхчувствительных сенсоров магнитного поля [19, 20], ячеек энергонезависимой магниторезистивной оперативной памяти [18, 21] и элементов квантового компьютера [22, 23].

Спектр потенциальных приложений полностью металлических устройств спинтронники, однако, ограничен малым временем спиновой ре-

лаксации (порядка пикосекунд) [24, 25] и отсутствием возможности существенно менять характер проводимости под действием внешних факторов, например температуры или давления [25–28]. В качестве альтернативы немагнитному металлическому слою в таких устройствах в последнее время активно рассматриваются органические полупроводники [29–31], способные эффективно влиять на инжекцию [32, 33] и фильтрацию [34–36] спина в масштабе отдельно взятой молекулы [37], что лежит в основе так называемой “молекулярной спинтронники” [38, 39].

Из-за возможности непосредственно взаимодействовать со спином транспортного электрона [40, 41], для задач молекулярной спинтронники подходят “молекулярные магнетики” [41, 42], к которым традиционно относят молекулярные соединения, проявляющие магнитные свойства [25, 28]. Среди них особый интерес представляют комплексы металлов с магнитной бистабильностью [43], позволяющие проследить зависимость проводящих свойств спинтронного устройства от магнитного состояния центрального иона металла без серьезных структурных перестроек органического лиганда [44]. К сожалению, такие соединения часто бывают заряженными и не обладающими высокой термической стабильностью [27], необходимой для создания на их основе мо-

лекулярного слоя при помощи традиционного используемого при изготовлении спинтронных устройств метода термической возгонки [25, 45–49].

Одним из классов соединений, обладающих скомпенсированным зарядом и потенциально подходящих для нанесения на подложки различной природы термической возгонкой, являются клеточные комплексы (клатрохелаты) переходных металлов [50], для которых известны проявления магнитной бистабильности в виде температурно-индуцированного спинового перехода [51] и мономолекулярного магнетизма [52–54].

В настоящей работе на примере одного из известных представителей данного ряда – *трис*-диоксиматного комплекса  $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BBu})_2$  (I) [50], в котором ион железа(II) инкапсулирован клеточным лигандом с атомами хлора и бутильными группами в качестве реберных и апикальных заместителей соответственно (схема 1), мы предприняли попытки изготовления прототипов устройств молекулярной спинтроники в виде вертикального спинового клапана на основе выбранного уникального класса “молекулярных магнетиков” и изучения их электрон-транспортных свойств.

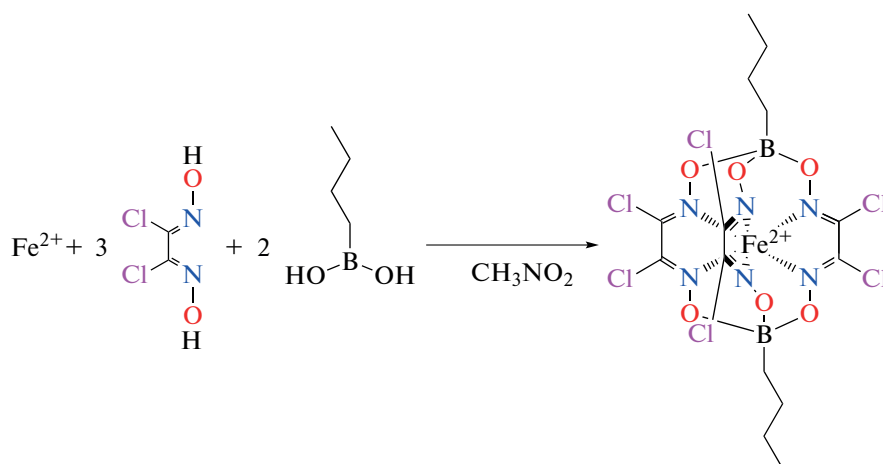


Схема 1.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом комплекса в соответствии с литературной методикой (схема 1 [50]), выполняли на воздухе с использованием коммерчески доступных *n*-бутилборной кислоты, хлорида железа  $\text{FeCl}_2$ , органических растворителей и сорбентов. Дихлорглюксим и  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Cl}_2$  получали по ранее описанным методикам [55].

Анализ на углерод, азот и водород проводили на микроанализаторе Carlo Erba, модель 1106. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  регистрировали в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  на спектрометре Bruker Avance 400 (с рабочей частотой для протонов 400 МГц). Значения химических сдвигов в спектрах определяли относительно остаточного сигнала растворителя.

**Синтез комплекса I ( $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BBu})_2$ ).** Дихлорглюксим (6.28 г, 40 ммоль) и *n*-бутилборную кислоту (4.08 г, 22 ммоль) растворяли/суспендировали в сухом кипящем нитрометане (70 мл) при перемешивании в атмосфере аргона, после чего постепенно добавляли  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Cl}_2$  (2.91 г, 10 ммоль). Полученную реакционную смесь кипятили с обратным холодильником при перемешивании в те-

чение 8 ч, затем частично отгоняли растворитель (30 мл) и охлаждали до комнатной температуры. Мелкокристаллический коричневый продукт отфильтровывали, промывали этанолом (20 мл, 2 порции), диэтиловым эфиром и гексаном и высушивали в вакууме. Выход 5.1 г (78%).

Найдено, %: C 25.69; H 2.75; N 12.84.

Для  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{B}_2\text{N}_6\text{O}_6\text{Cl}_6\text{Fe}$

вычислено, %: C 25.59; H 2.74; N 12.80.

ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 400 МГц; 290 К;  $\delta$ , м.д.): 0.72 (м., 4H,  $\text{VCH}_2$ ), 0.93 (т., 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.39 (м., 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.41 (м., 4H,  $\text{CH}_2$ ). ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 100 МГц; 290 К;  $\delta$ , м.д.): 14.1 (с.,  $\text{CH}_3$ ), 16.0 (ш.с.,  $\text{VCH}_2$ ), 25.6 (с.,  $\text{CH}_2$ ), 25.8 (с.,  $\text{CH}_2$ ), 130.5 (с.,  $\text{C}=\text{N}$ ).

**Получение пленок комплекса I.** Пленки наносили на кварцевые подложки, предварительно очищенные в воздушной плазме в течение 60 с размером  $15 \times 15$  мм в испарительной камере в боксе с инертной атмосферой, нагреванием мелкокристаллического порошка полученного

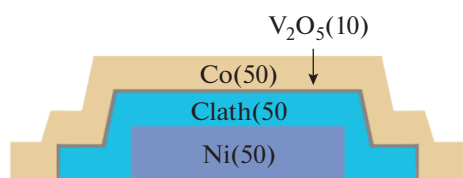


Рис. 1. Схематическое изображение конфигурации изготовленных спинтронных устройств типа "вертикальный спиновый клапан".

комплекса I до температуры 350 К при давлении  $10^{-5}$  Торр. Подложки предварительно устанавливали в специальную маску-держатель, позволяющую одновременно получать несколько пленок в одинаковых условиях эксперимента.

**Электронные спектры поглощения (ЭСП)** (УФ и видимый диапазоны) для пленок на подложках регистрировали в области 300–600 нм в криостате в атмосфере аргона с помощью спектрофотометра Shimadzu i2600 при температурах 298 и 363 К. Спектры раствора в хлористом метиле регистрировали в области 300–800 нм с помощью спектрофотометра Cary 50 при комнатной температуре.

**Сканирующая электронная микроскопия.** Изображения сканирующей электронной микроскопии для объемных кристаллических образцов и пленок на подложках, помещенных на 25-миллиметровый алюминиевый столик и закрепленных проводящей углеродной лентой, получали в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ на настольном электронном микроскопе Hitachi TM4000Plus. Элементный анализ поверхности проводили с использованием подключенного к микроскопу энергодисперсионного спектрометра Bruker Quantax 75 при ускоряющем напряжении 15 кВ.

**Изготовление спинтронных устройств.** Устройство типа "вертикальный спиновый клапан" Ni(50)/комплекс I(50)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(10)/Co(50) (рис. 1) и устройства сравнения Ni(50)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(10)/Co(50), где в скобках указана толщина каждого слоя в нм, в количестве 6 и 2 штук соответственно изготавливали в двух испарительных камерах в боксе с инертной атмосферой. В одной из камер производили напыление металлических электродов, а в другой — оксидного слоя и слоя молекулярного комплекса I. Все слои напыляли при давлении  $10^{-5}$  Торр из соответствующего порошка методом термической возгонки на кварцевые подложки размером 15 × 15 мм через маски необходимой геометрии. Толщину напыляемого слоя контролировали при помощи кварцевого толщиномера.

На предварительно очищенную в воздушной плазме в течение 60 с подложку наносили слой металлического никеля толщиной 50 нм. Затем

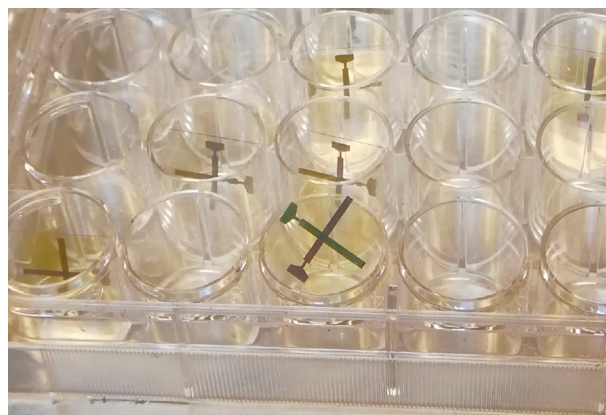


Рис. 2. Фотография готовых спинтронных устройств типа "вертикальный спиновый клапан" перед инкапсуляцией в боксе с инертной атмосферой.

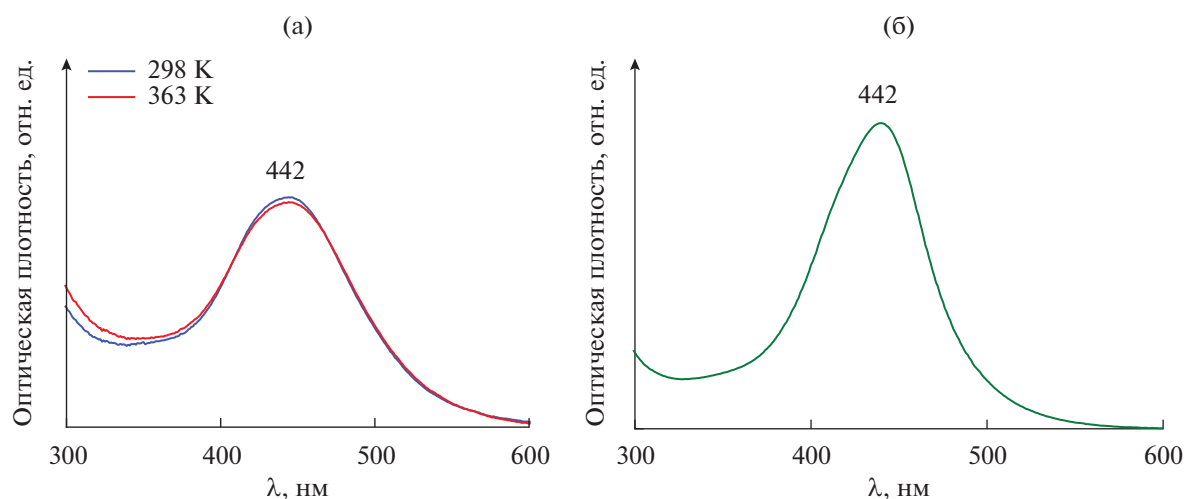
описанным выше способом наносили слой комплекса I толщиной 50 нм, который покрывали тонким (10 нм) слоем оксида ванадия V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. В качестве верхнего электрода выступал слой металлического кобальта толщиной 50 нм.

Полученные устройства (рис. 2) инкапсулировали для проведения измерения вольтамперных характеристик на воздухе при помощи стеклянной подложки размером 10 × 10 мм, перекрывающей активную зону устройства, но с доступом к контактам электродов.

**Измерение вольтамперных характеристик.** Вольтамперные характеристики полученных устройств измеряли при помощи прецизионного источника-измерителя Keithley 2401 с программно-задаваемым напряжением в пределах от –10 до 10 В с шагом в 0.1 В при установленных максимальных токах в –10 и 10 мА соответственно.

Измерение сопротивления в зависимости от приложенного внешнего поля проводили при постоянном напряжении в 100 мВ. Для лучшего контакта на подключаемый к источнику-измерителю участок ферромагнитных электродов наклеивали проводящий медный скотч, к которому во время измерений прикрепляли пружинные зажимы. Внешнее магнитное поле создавали посредством электромагнита BR-P100/40 (Bairun Electric Co., Китай), подключаемого к лабораторному источнику питания QJ3003H (QJE, Китай) через переключатель полярности тока. Индукция магнитного поля у поверхности измерительного столика в месте располагаемого прототипа устройства, измеренная лабораторным тесламетром ТУ43205 (Россия), составляла от 0 до 50 мТ.

Измерение магнитосопротивления проводили в двух температурных режимах: при комнатной температуре и при ~80 К и при двух положениях электромагнита: с перпендикулярным и параллельным направлением магнитного поля относительно



**Рис. 3.** Температурная зависимость ЭСП пленки комплекса I, полученной термической возгонкой при температуре 350 К и давлении  $10^{-5}$  Торр (а), и ЭСП его раствора в хлористом метиле при 298 К (б).

плоскости устройства. Для проведения низкотемпературных измерений прототип устройства вместе с измерительным столиком и электромагнитом помещали в широкогорлый сосуд Дьюара, заполненный жидким азотом.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез выбранного *трис*-диоксиматного клатрохелата железа(II) (I) проводили по описанной ранее методике [56] прямой темплатной реакцией дихлорглюксима, *n*-бутилборной кислоты и ацетонитрильного комплекса безводного хлорида железа(II) в жестких условиях (при кипячении в нитрометане) из-за низкой донорной способности дихлорглюксима (схема 1). В ходе реакции наблюдалась частичная отгонка относительно легко летучей борной кислоты из реакционной смеси, поэтому на первой стадии ее кипятили с обратным холодильником. Образующуюся воду и HCl азеотропно отгоняли вместе с нитрометаном, сдвигая таким образом равновесие в сторону целевого продукта.

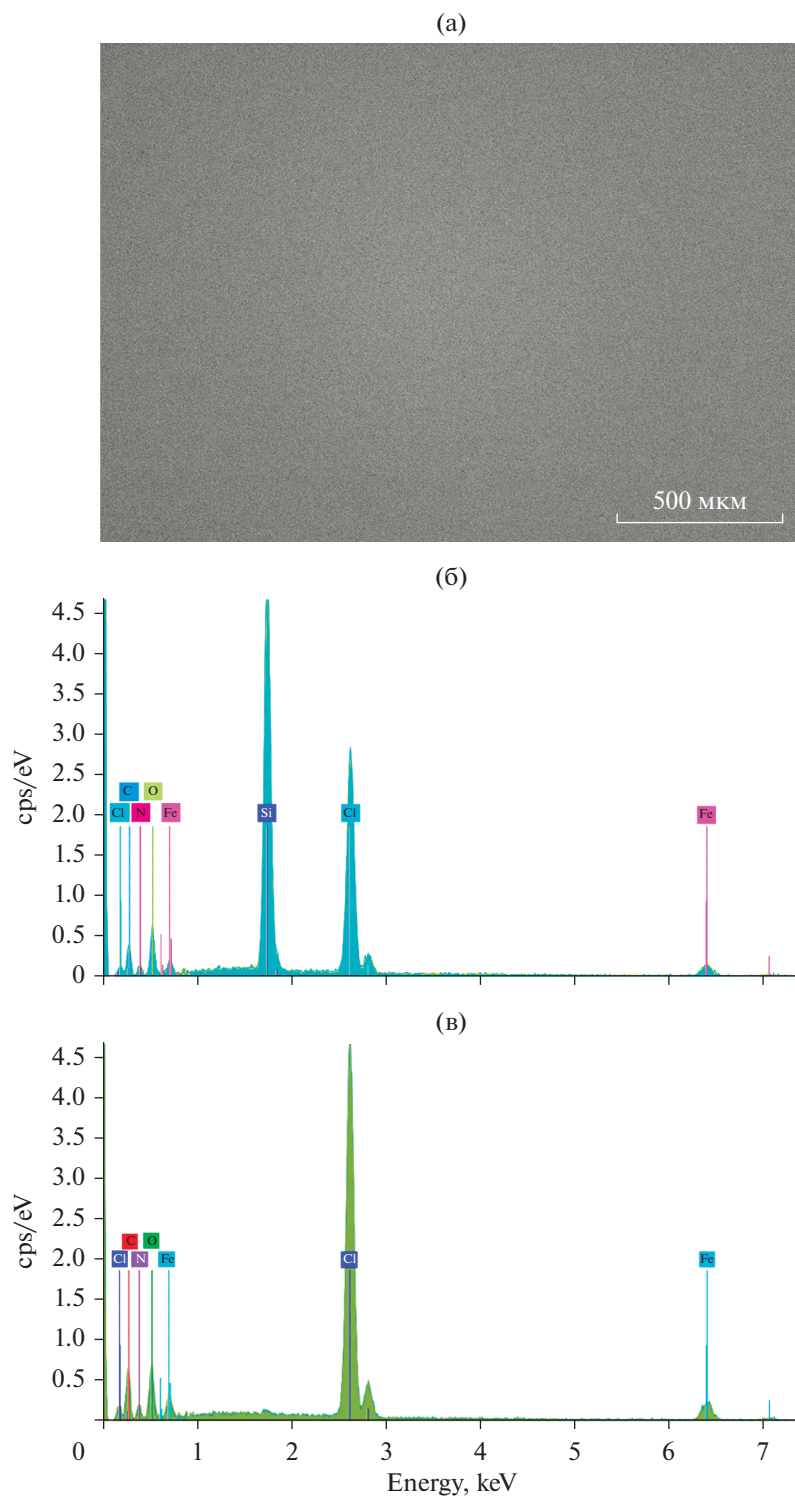
Как отмечалось ранее [56], ион железа(II) в комплексе I находится в низкоспиновом состоянии, что дополнительно подтверждали полученные нами данные электронной спектроскопии для его раствора в хлористом метиле. Действительно, спектры ЯМР в диапазоне температур от 290 до 330 К содержат только сигналы, соответствующие диамагнитному продукту, а в ЭСП (рис. 3б) при комнатной температуре присутствуют полосы переноса заряда металл–лиганд с максимумом около 440 нм, отвечающие низкоспиновому состоянию иона железа(II).

Пленки синтезированного клатрохелата железа(II) получали на поверхности оптически про-

зрачных (кварцевых) подложек, используемых для регистрации ЭСП, нагреванием его мелкокристаллического порошка до температуры 350 К при давлении  $10^{-5}$  Торр. Такой метод формирования пленок обеспечил их однородность и равновесность, о чем свидетельствуют данные сканирующей электронной микроскопии (рис. 4) и электронной спектроскопии при разных температурах (рис. 3а). Так, положение и полуширина полос переноса заряда металл–лиганд в ЭСП пленки практически не изменялись с температурой, указывая тем самым на низкоспиновое состояние иона железа(II) в интервале 298–363 К, а при ее повторном охлаждении/нагревании не происходило изменения базовой линии, интенсивности поглощений и общей контрастности ЭСП при той же температуре. Неизменность ЭСП и их сходство с соответствующим спектром для раствора в хлористом метиле (рис. 3б) указывает на то, что выбранный комплекс сохраняет свою структуру в условиях термической возгонки. Кроме того, элементный состав поверхности полученной пленки по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии полностью соответствовал ожидаемому для комплекса I (рис. 4б) и был идентичным таковому в его объемном поликристаллическом образце (рис. 4в) за исключением дополнительно обнаруженного пика кремния, отвечающего кварцевой подложке, на которую наносили пленки для регистрации ЭСП.

Возможность контролируемого формирования однородного слоя из клатрохелата железа(II) на подложке при помощи термической возгонки открывает широкие перспективы для его применения в составе устройств молекулярной спинтроники. Простейшим таким устройством является так называемый “вертикальный спиновый





**Рис. 4.** Изображение фрагмента поверхности пленки комплекса I, полученное при помощи сканирующей электронной микроскопии (а), и энергодисперсионные спектры данной пленки (б) и объемного поликристаллического образца исходного комплекса (в). Появление сигналов, соответствующих кремнию, и относительное увеличение сигналов кислорода в спектрах пленки вызвано диоксидом кремния в материале подложки.

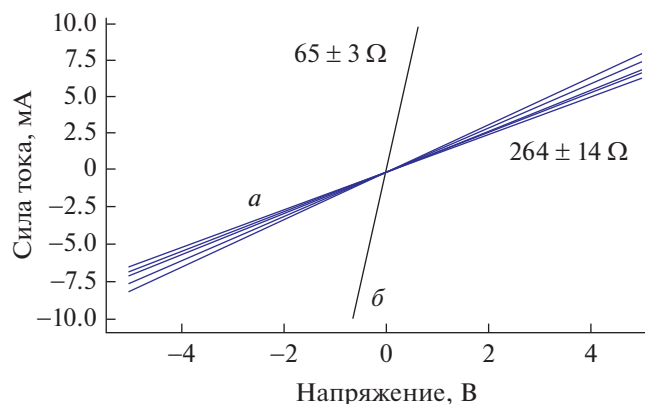


Рис. 5. Вольтамперные характеристики изготовленных устройств типа “вертикальный спиновый клапан” со слоем комплекса I (а) и в его отсутствие (б).

клапан” [25, 57], в котором два ферромагнитных электрода, изготовленные из материалов с различающейся коэрцитивной силой, разделены слоем молекулярного соединения [31, 32] с дополнительным тонким слоем изолятора [25, 36, 58], обеспечивающего возможность регистрации туннельного магнитосопротивления [59]. В качестве ферромагнитных электродов для изготовления прототипов вертикального спинового клапана, содержащих слой комплекса I в роли соответствующего молекулярного соединения, выбирали распространенные в области молекулярной спинтроники никель [39, 45] и кобальт [25, 32, 35, 58, 60], заметно различающиеся по коэрцитивной силе [61–64]. Это позволяет создать требуемую конфигурацию спинтронного устройства с противоположно направленной намагниченностью электродов для обеспечения спиновой фильтрации и, следовательно, магнитосопротивления [25, 28, 59]. Изолятором выступал слой оксида ванадия  $V_2O_5$ , диэлектрические свойства [65, 66] которого в сочетании с высокой однородностью при нанесении [67] позволяют его использовать в качестве туннельного барьера в спинтронных устройствах.

Термической возгонкой в боксе с инертной атмосферой было изготовлено шесть спинтронных устройств типа “вертикальный спиновый клапан” (рис. 1) состава Ni(50)/комплекс I(50)/ $V_2O_5$ (10)/Co(50) со слоем выбранного клатрохелата железа(II) толщиной 50 нм и два устройства сравнения состава Ni(50)/ $V_2O_5$ (10)/Co(50) (рис. 2), в которых такой слой отсутствовал. Для всех полученных устройств измеряли вольтамперные характеристики (рис. 5), имеющие вид прямых, подчиняющихся закону Ома. Отметим высокую воспроизводимость результатов этих измерений, в соответствии с которыми сопротивление для основной серии спинтронных устройств составляет  $264 \pm 14$  Ом, а для устройств сравнения —  $65 \pm 3$  Ом. Характер вольт-

амперных кривых указывает на высокую однородность слоя, сформированного термической возгонкой комплекса I, а также на отсутствие коротких замыканий или других дефектов, способных существенно повлиять на электрон-транспортные свойства изготовленных устройств. Более того, инкапсуляция последних при помощи стеклянной подложки позволила им сохранить свои вольтамперные характеристики и при перемещении за пределы инертной атмосферы перчаточного бокса, что свидетельствует о возможности использования таких устройств в реальных условиях (на воздухе).

Основной характеристикой вертикальных спиновых клапанов является магнитосопротивление. Оно представляет собой резкое изменение сопротивления спинтронного устройства при плавном изменении магнитного поля, соответствующем переходу от параллельной конфигурации, в которой оба ферромагнитных слоя намагничены одинаково, к анти-параллельной конфигурации, в которой приложение внешнего магнитного поля приводит к перемагничиванию ферромагнитного электрода с меньшей коэрцитивной силой. Для измерения магнитосопротивления изготовленных нами прототипов вертикального спинового клапана их помещали в поле электромагнита и измеряли для них сопротивление при постоянной разнице потенциалов на контактах устройств и плавном изменении силы и полярности тока, протекающего через электромагнит. Эксперименты проводили как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота. В результате для каждого из устройств вне зависимости от индукции приложенного магнитного поля и температуры было обнаружено постоянное сопротивление, совпадающее с полученным при измерении их вольтамперных характеристик. При этом одинаковые результаты наблюдались не только для устройств, содержащих слой выбранного клатрохелата железа(II), но и для их аналогов, в которых ферромагнитные электроды разделены только тонким туннельным барьером из оксида ванадия. Данный факт свидетельствует о том, что отсутствие магнитосопротивления связано не с быстрой спиновой релаксацией в клатрохелате, а с процессами, происходящими в туннельном барьерном слое. Замена материала указанного слоя или изготовление устройств с более тонким сплошным туннельным барьером (например, на основе частично окисленного алюминия [59, 68]) являются первым шагом на пути к созданию устройств молекулярной спинтроники на основе клатрохелатов переходных металлов, выгодно отличающихся от других комплексных соединений высокой термической стабильностью и широкими возможностями химической модификации для управления магнитными свойствами.

В результате проведенного исследования впервые продемонстрирована возможность получения тонких пленок на различных субстратах путем термической возгонки клатрохелатов переходных металлов или, по крайней мере, одного представителя такого ряда, содержащего в реберных и апикальных позициях клеточного лиганда атомы хлора и бутильные группы соответственно и обладающего необходимой термической стабильностью. Это позволило создать на его основе прототипы устройств молекулярной спинтроники в виде вертикального спинового клапана с электрон-транспортными характеристиками, демонстрирующими высокую воспроизводимость. По отсутствию ожидаемого магнитосопротивления в исследованном диапазоне температур даже для устройств сравнения, в которых отсутствовал слой выбранного клатрохелата, можно предположить очень быструю релаксацию носителей спина в туннельном оксидном слое. Изготовление вертикальных спиновых клапанов с тонким туннельным барьером из оксида алюминия должно уменьшить наблюдаемые релаксационные эффекты и сделать реальным создание таких устройств с клатрохелатами переходных металлов. Кроме того, возможность направленной функционализации их клеточного лиганда в сочетании с инкапсуляцией ионов различных металлов, которая позволяет в широком диапазоне варьировать магнитные свойства (включая различные проявления магнитной бистабильности), открывает широкие перспективы для использования данного класса соединений в устройствах молекулярной спинтроники с настраиваемыми рабочими характеристиками.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ полученного комплекса проведен с использованием оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Авторы также выражают благодарность А.С. Белову (ИНЭОС РАН) за синтез клатрохелата железа(II) по литературной методике.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wolf S.A., Awschalom, D.D., Buhrman, R.A. et al. // *Science*. 2001. V. 294. P. 1488.
2. Žutić I., Fabian J., Sarma S.D. // *Rev. Mod. Phys.* 2004. V. 76. P. 323.
3. Baibich M.N., Broto J.M., Fert A. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 61. P. 2472.
4. Binasch G., Grünberg P., Saurenbach F., Zinn W. // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 39. P. 4828.
5. Slonczewski J.C. // *J. Magn. Magn. Mater.* 1996. V. 159. P. L1.
6. Berger L. // *Phys. Rev. B*. 1996. V. 54. P. 9353.
7. Bader S.D., Parkin S.S.P. // *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 2010. V. 1. P. 71.
8. Dery H., Dalal P., Cywiński L., Sham L.J. // *Nature*. 2007. V. 447. P. 573.
9. Ney A., Pampuch C., Koch R., Ploog K.H. // *Nature*. 2003. V. 425. P. 485.
10. Behin-Aein B., Datta D., Salahuddin S., Datta S. // *Nat. Nanotechnol.* 2010. V. 5. P. 266.
11. Jedema F.J., Filip A.T., van Wees B.J. // *Nature*. 2001. V. 410. P. 345.
12. Schmidt G. // *J. Phys. D*. 2005. V. 38. P. 323001.
13. Veev J.P., Duan C.G., Burton J.D. et al. // *Nano Lett.* 2009. V. 9. P. 427.
14. Taguchi K., Yokoyama T., Tanaka Y. // *Phys. Rev. B* 2014. V. 89. 085407.
15. Kim Y., Yun J.G., Park S.H. et al. // *IEEE Trans. Electron Devices*. 2012. V. 59. P. 35.
16. Gajek M., Nowak J.J., Sun J.Z. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. P. 1.
17. Kawahara T., Ito K., Takemura R., Ohno H. // *Microelectron. Reliability*. 2012. V. 52. P. 613.
18. Khvalkovskiy A.V., Apalkov D., Watts S. et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2013. V. 46. P. 074001.
19. Rao C.N.R., Cheetham A.K. // *Science*. 1996. V. 272. P. 369.
20. Khvalkovskii A.V., Zvezdin K.A. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2006. V. 300. P. 270.
21. Bhatti S., Sbiaa R., Hirohata A. et al. // *Mater. Today*. 2017. V. 20. P. 530.
22. Burkard G., Engel H.A., Loss D. // *Fortschritte der Phys.* 2000. V. 48. P. 965.
23. Clemente-Juan J.M., Coronado E., Gaita-Ariño A. // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 7464.
24. Naber W.J.M., Faez S., van Der Wiel W.G. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. V. 40. P. R205.
25. Devkota J., Geng R., Subedi R.C., Nguyen T.D. // *Adv. Funct. Mater.* 2016. V. 26. P. 3881.
26. Real J.A., Gaspar A.B., Carmen Muñoz M. // *Dalton Trans.* 2005. V. 12. P. 2062.
27. Coronado E. // *Nature Rev. Mat.* 2020. V. 5. P. 87.
28. Forment-Aliaga A., Coronado E. // *Chem. Rec.* 2018. V. 18. P. 737.
29. Dediua S.B.V., Murgias M., Maticottas F.C. et al. // *Hydrobiologia*. 1980. V. 71. P. 181.
30. Djeghloul F., Ibrahim F., Cantoni M. et al. // *Sci. Rep.* 2013. V. 3. P. 1.
31. Xiong Z.H., Wu D., Vardeny Z.V., Shi J. // *Nature*. 2004. V. 427. P. 821.
32. Wang F.J., Yang C.G., Vardeny Z.V., Li X.G. // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 75. P. 245324.
33. Barraud C., Seneor P., Mattana R. et al. // *Nat. Phys.* 2010. V. 6. P. 615.

34. *Torres-Cavanillas R., Escorcia-Ariza G., Brotons-Alcázar I. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. P. 17572.
35. *Droghetti A., Thielen P., Rungger I. et al.* // *Nat. Commun.* 2016. V. 7. P. 1.
36. *Poggini L., Cucinotta G., Pradipto A.M. et al.* // *Adv. Mater. Interfaces.* 2016. V. 3. P. 1.
37. *Schmaus S., Bagrets A., Nahas Y. et al.* // *Nat. Nanotechnol.* 2011. V. 6. P. 185.
38. *Coronado E., Yamashita M.* // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 16553.
39. *Yamada R., Noguchi M., Tada H.* // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 98. P. 053110.
40. *Mercone S., Perroni C.A., Cataudella V. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. P. 1.
41. *Bogani L., Wernsdorfer W.* // *Nanosci. Technol. A Collect. Rev. Nat. J.* 2010. P. 194.
42. *Urdampilleta M., Nguyen N.V., Cleuziou J.P. et al.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2011. V. 12. P. 6656.
43. *Novikov V., Nelyubina Y.* // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. P. 703.
44. *Bedoya-Pinto A., Prima-García H., Casanova F. et al.* // *Adv. Electron. Mater.* 2015. V. 1. P. 1.
45. *Wang K., Yang Q., Duan J. et al.* // *Adv. Mater. Interfaces.* 2019. V. 6. P. 1.
46. *Jiang S.W., Chen B.B., Wang P. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104.
47. *Ding S., Tian Y., Dong H. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. V. 11. P. 11654.
48. *Bedoya-Pinto A., Miralles S.G., Vélez S. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 2018. V. 28. P. 1.
49. *Xia H., Zhang S., Li H. et al.* // *Results Phys.* 2021. V. 22. P. 103963.
50. *Voloshin Y.Z., Kostromina N.A., Krämer R.K.* Clathrochelates: Synthesis, Structure and Properties, Elsevier Ltd., 2002.
51. *Novikov V.V., Ananyev I.V., Pavlov A.A. et al.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. V. 5. P. 496.
52. *Novikov V.V., Pavlov A.A., Nelyubina Y.V. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. P. 9792.
53. *Nehrkorn J., Veber S.L., Zhukas L.A. et al.* // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. P. 15330.
54. *Aleshin D.Y., Pavlov A.A., Belova S.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. P. 1532.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023619120027>
55. *Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Novikov V.V. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010. P. 5401.
56. *Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Kron T.E. et al.* // *Inorg. Chem.* 2000. V. 39. P. 1907.
57. *Cucinotta G., Poggini L., Pedrini A. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 2017. V. 27. P. 1703600
58. *Li F., Li T., Chen F., Zhang F.* // *Org. Electron.* 2014. V. 15. P. 1657.
59. *Delprat S., Galbiati M., Tatay S. et al.* // *J. Phys. D.* 2018. V. 51. P. 473001.
60. *Wang F.J., Xiong Z.H., Wu D. et al.* // *Synth. Met.* 2005. V. 155 P. 172.
61. *Welch R.H., Speliotis D.E.* // *J. Appl. Phys.* 1970. V. 41. P. 1254.
62. *Tanaka T., Masuya H., Yazawa K.* // *IEEE Trans. Magn.* 1985. V. 21. P. 2090.
63. *Miller M.S., Stageberg F.E., Chow Y.M. et al.* // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 75. P. 5779.
64. *Yamanaka K., Takayama T., Ogawa Y. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 1995. V. 145. P. 255.
65. *Minagawa M., Shinbo K., Usuda K. et al.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2006. V. 45. P. 1.
66. *Schneider K., Maziarz W.* // *Sensors (Switzerland).* 2018. V. 18. P. 4177.
67. *Kumar A., Singh P., Kulkarni N., Kaur D.* // *Thin Solid Films.* 2008. V. 516. P. 912.
68. *Guo L., Gu X., Zhu X., Sun X.* // *Adv. Mater.* 2019. V. 31. P. 1.

УДК 546.562:541.49:548.736:548.737:579

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИСУЛЬФАНИЛАМИДГЛИОКСИМА И КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Ni(II) И Cu(II) С ЭТИМ ЛИГАНДОМ. СТИМУЛИРУЮЩИЕ ПРОТЕОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА [Cu(DsamH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]SO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O

© 2022 г. П. Н. Боурош<sup>1, 2, \*</sup>, Э. Б. Коропчану<sup>3</sup>, А. П. Риж<sup>2</sup>, Д. Уреке<sup>2</sup>, А. А. Чилочи<sup>4</sup>,  
С. Ф. Клапко<sup>4</sup>, Е. Г. Дворнина<sup>4</sup>, С. В. Лаблюк<sup>4</sup>, И. И. Булхак<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт прикладной физики, Кишинев, Республика Молдова

<sup>2</sup>Институт химии, Кишинев, Республика Молдова

<sup>3</sup>Тираспольский государственный университет, Кишинев, Республика Молдова

<sup>4</sup>Институт микробиологии и биотехнологии, Кишинев, Республика Молдова

\*e-mail: pavlina.bourosh@ifa.md

Поступила в редакцию 12.05.2021 г.

После доработки 23.06.2021 г.

Принята к публикации 28.06.2021 г.

При взаимодействии дихлорглиоксима с сульфаниламидом получен новый глиоксим – дисульфаниламидглиоксим (DsamH<sub>2</sub>, L), а на его основе синтезированы два координационных соединения [Ni(DsamH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O (I) и [Cu(DsamH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]SO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O (II), состав и структура которых определены методами элементного анализа, ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии, а для I и II проведен PCA (CIF files CCDC № 2080777 и 2080778 соответственно). Доказано, что в зависимости от условий синтеза были получены как *бис*-, так и *трис*-лигандные комплексы с этим лигандом. Различная степень депротонирования лиганда DsamH<sub>2</sub> в комплексах I и II привели к получению как молекулярного, так и ионного комплексного соединения. Комплексное соединение II в оптимально подобранных концентрациях оказывает стимулирующее действие на синтез протеаз штаммов микромицетов биотехнологического значения *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12 и *Trichoderma koningii* Oudemans CNMN FD 15.

**Ключевые слова:** дисульфаниламидглиоксим, координационные соединения никеля(II) и меди(II), структурные исследования, микроскопические грибы, протеазы

**DOI:** 10.31857/S0132344X22010017

Координационные соединения *d*-металлов с хелатообразующими лигандами, привлекают внимание их устойчивостью, которая обеспечена стабильностью образованного каркаса вокруг центрального иона металла, как в твердом состоянии, так и в растворах [1–3]. При этом в образовании комплексных соединений можно выделить как вклад атома металла, так и полидентатных лигандов, а также смешанных лигандов [2, 4]. Ряд исследований последних лет подтверждает, что большое разнообразие соединений с диоксимами получено введением в основном дополнительных лигандов, что привело к образованию моно- [2, 5], ди- [6–8] и полиядерных гомометаллических комплексов [9, 10]. Интерес к соединениям с диоксимами поддерживается также возможностями их использования в качестве моделей физиологически важных веществ [11, 12], в микробиологии [13, 14], медицине [15] и сельском хозяйстве [16], а в последнее время исследованы и люминес-

центные свойства соединений этого класса [9, 10]. Диверсификация диоксимов, особенно их объемное увеличение с добавлением донорных группировок, влияет как на состав и структуру координационных соединений, так и на свойства, в том числе биологические [17–19].

Перспективное направление в воспроизводстве естественного биосинтеза связано с синтезом химических соединений, которые могут быть использованы как модели биологических объектов, исследуя их воздействие на метаболические процессы микроорганизмов. Установлено, что внедрение различных диоксиматов Co(III) в питательные среды некоторых микроорганизмов стимулирует биосинтез ферментов у штаммов-продуцентов и повышает накопление биомассы [14, 20]. Таким образом, актуальной задачей является изучение биологической активности новых координационных соединений с металлами с целью выявления возможного их практического ис-

пользования, при этом результаты могут также служить теоретической основой для целенаправленного синтеза соединений с заданными свойствами.

При конденсации дихлорглюксима с сульфаниламидом получен новый диоксим — дисульфаниламидглиоксим (**DsamH<sub>2</sub>**, **L**). При взаимодействии DsamH<sub>2</sub> с хлоридом никеля и сульфатом меди(II) синтезированы координационные соединения [Ni(DsamH)<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O (**I**) и [Cu(DsamH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]SO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O (**II**), состав и структура которых определены методами элементного анализа, ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии, а для **L** и **II** кристаллическая структура определена методом РСА. Соединение **II** протестировано как стимулирующее синтез протеаз штаммов микромицетов биотехнологического значения *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12 и *Trichoderma koningii* Oudemans CNMN FD 15.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты NiCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, сульфаниламид, 25%-ый аммиачный раствор и растворители (“х. ч.”), полученные из коммерческих источников и дихлорглюксим, полученный синтетическим путем, использовались без дополнительной очистки.

**Синтез DsamH<sub>2</sub> (L)** выполняли по методике [21, 22], но при более долгом перемешивании в течении 5–6 ч. Выход 0.28 г (63%). Вещество растворимо в ДМФ, ДМСО, менее растворимо в спиртах.

Найдено, %: C 39.14; H 3.58; N 19.54.  
Для C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>  
вычислено, %: C 39.25; H 3.76; N 19.62.

Для получения соединений **I** и **II** использовали методику [22].

**Синтез [Ni(DsamH)<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O (I)**. К теплomu раствору 0.214 г (0.5 ммоль) дисульфаниламидглиоксима в 30 мл метанола добавляли 0.06 г (0.25 ммоль) NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O в 15 мл метанола. Смесь перемешивали в течении 15 мин при 60°C. При перемешивании добавляли 5–6 капель аммиака, после чего в растворе появлялся осадок коричневого цвета. Осадок отфильтровывали, промывали холодным метанолом, эфиром, после чего высушивали на воздухе. Выход 0.2 г (43%). Вещество растворимо в ДМФ, ДМСО, но слабо растворимо в метаноле. Получить качественные монокристаллы, пригодные для РСА не удалось, вероятно, из-за слабой рас-

творимости комплекса в легко улетучиваемых растворителях.

Найдено, %: C 35.47; H 3.54; N 17.62; Ni 5.92.  
Для C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>N<sub>12</sub>O<sub>14</sub>S<sub>4</sub>Ni  
вычислено, %: C 35.41; H 3.61; N 17.70; Ni 6.18.

**Синтез [Cu(DsamH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]SO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O (II)**. Дисульфаниламидглиоксим массой 0.214 г (0.5 ммоль) растворяли в 40 мл метанола, раствор нагревали на водяной бане до 60°C (раствор 1). Сульфат меди(II) пентаводный массой 0.063 г (0.25 ммоль) растворяли в минимальном количестве воды, после чего добавляли 20 мл метанола (раствор 2). Раствор 2 капельно, при постоянном перемешивании, добавляли к раствору 1, полученный раствор отфильтровывали и оставляли для медленного испарения при комнатной температуре. В течение 5 сут в растворе образовывались кристаллы в виде продолговатых пластинок. Выход 0.4 г (52%). Вещество слабо растворимо в ДМФ, ДМСО.

Найдено, %: C 32.72; H 3.71; N 16.34; Cu 3.99.  
Для C<sub>42</sub>H<sub>58</sub>N<sub>18</sub>O<sub>27</sub>S<sub>7</sub>Cu  
вычислено, %: C 32.86; H 3.81; N 16.42; Cu 4.14.

Состав и строение соединений **L**, **I**, **II** устанавливали на основе элементного анализа, ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии, а для монокристаллов **L** и **II** — методом РСА. ИК-спектры снимали на FT-IR Perkin-Elmer Spectrum 100 в вазелиновом масле в области 4000–400 см<sup>-1</sup>, АТР — 4000–650 см<sup>-1</sup>, УФ-спектры — на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 25. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C регистрировали на спектрометре 400 Bruker с рабочей частотой для <sup>1</sup>H 400.13 МГц и для <sup>13</sup>C 100.61 МГц в растворах ДМСО-d<sub>6</sub>, используя внутренний стандарт ТМС. Сигналы выражены в м.д.

**РСА.** Экспериментальные данные для **L** и **II** получены при комнатной температуре 293(2) К на дифрактометре Xcalibur E (MoK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор). Параметры элементарной ячейки уточнены по всему массиву, и остальные экспериментальные данные получены с использованием комплекса программ CrysAlis Oxford Diffraction [23]. Структура соединений решена прямыми методами и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном полноматричном варианте для неводородных атомов (SHELX-97) [24]. Позиции атомов водорода сольватных молекул воды определены из разностного Фурье-синтеза, остальных атомов H — рассчитаны геометрически. Все атомы H уточнены изотропно в модели “жесткого тела” с U<sub>эфф</sub> = 1.2U<sub>экр</sub> или 1.5U<sub>экр</sub> соответствующих атомов — C, N и O. Характеристики эксперимента и уточнения структуры соединений **L** и **II** приведены в табл. 1, некото-

**Таблица 1.** Кристаллографические данные и характеристики эксперимента для L и II

Параметры	L	II
Эмпирическая формула	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>58</sub> N <sub>18</sub> O <sub>27</sub> S <sub>7</sub> Cu
<i>M</i>	428.45	1535.02
Сингония	Тригональная	Моноклинная
Пр. гр.	<i>P</i> 3 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	8.2460(3)	15.3303(9)
<i>b</i> , Å	8.2460(3)	14.9756(7)
<i>c</i> , Å	23.6703(17)	28.782(2)
α, град	90	90
β, град	90	97.818(6)
γ, град	120	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1393.85(12)	6546.4(7)
<i>Z</i>	3	4
ρ(выч.), г/см <sup>3</sup>	1.531	1.557
μ, мм <sup>-1</sup>	1.027	0.651
<i>F</i> (000)	666	3172
Размеры кристалла, мм	0.18 × 0.18 × 0.12	0.50 × 0.30 × 0.02
Область θ, град	2.98–25.50	2.86–25.05
Интервалы индексов отражений	–9 ≤ <i>h</i> ≤ 5, –3 ≤ <i>k</i> ≤ 9, –17 ≤ <i>l</i> ≤ 28	–18 ≤ <i>h</i> ≤ 17, –10 ≤ <i>k</i> ≤ 17, –34 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Число измеренных/независимых рефлексов ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	2472/1680 (0.0263)	24527/11594 (0.0932)
Число рефлексов с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	1524	3262
Заполнение, %	99.8 (θ = 25.50°)	99.9 (θ = 25.05°)
Число уточняемых параметров	128	876
GOOF	1.000	1.007
<i>R</i> факторы ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0471 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1002	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0632 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1429
<i>R</i> факторы (по всему масиву)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0542 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1073	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.2095 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1830
Δρ <sub>max</sub> /Δρ <sub>min</sub> , e Å <sup>-3</sup>	0.243/–0.302	0.870/–0.430

рые межатомные расстояния и валентные углы – в табл. 2, геометрические параметры межмолекулярных водородных связей (МВС) – в табл. 3.

Позиционные и тепловые параметры атомов соединений L и II депонированы в Кембрижском банке структурных данных (КБСД) (№ 2080777, 2080778 соответственно); deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

**Биологические методы.** Объектами исследования служили штаммы мицелиальных грибов *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12 и *Trichoderma koningii* Oudemans CNMN FD 15 – активные продуценты комплекса протеолитических ферментов (кислых, нейтральных и щелочных протеаз) [25, 26].

Эти штаммы хранятся в Национальной коллекции непатогенных микроорганизмов Республики Молдова при Институте микробиологии и биотехнологии.

Культивирование продуцентов осуществлялось глубинным способом.

Активность кислых (рН 3.6) и нейтральных (рН 7.4) протеаз в культуральной жидкости определяли по методу Вильштеттера, который основан на определении количества свободных карбоксильных групп, образующихся при гидролизе 5%-ного раствора желатина. При этом за единицу протеолитической активности принимали количество фермента, которое образует 1 мг аминного азота

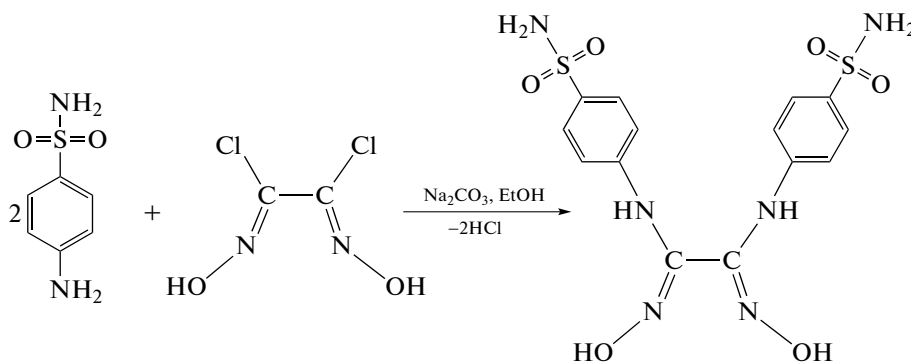
**Таблица 2.** Межатомные расстояния ( $d$ ) и валентные углы ( $\omega$ ) в соединении II и лиганде L

В координационном полиэдре Cu(II) соединения II				
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	
Cu(1)–N(1)	2.019(6)	Cu(1)–N(4)	1.989(6)	
Cu(1)–N(2)	1.978(6)	Cu(1)–N(5)	2.005(6)	
Cu(1)–N(3)	2.508(5)	Cu(1)–N(6)	2.282(6)	
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$	
N(1)CuN(2)	79.6(3)	N(2)CuN(6)	100.6(2)	
N(1)CuN(3)	100.0(2)	N(3)CuN(4)	71.4(3)	
N(1)CuN(4)	168.8(2)	N(3)CuN(5)	82.4(3)	
N(1)CuN(5)	94.9(3)	N(3)CuN(6)	154.2(2)	
N(1)CuN(6)	91.0(2)	N(4)CuN(5)	91.0(2)	
N(2)CuN(3)	104.3(2)	N(4)CuN(6)	99.9(2)	
N(2)CuN(4)	95.4(3)	N(5)CuN(6)	73.3(2)	
N(2)CuN(5)	171.9(3)			
Во фрагментах органической молекулы L и координированного лиганда в II				
Связь	L	II		
	$d, \text{Å}$			
N(1)–C(1)	1.283(5)	1.299(9)	1.298(9)	1.302(9)
N(1)–O(1)	1.421(4)	1.379(7)	1.394(6)	1.388(7)
N(2)–C(2)		1.311(9)	1.311(9)	1.296(9)
N(2)–O(2)		1.395(7)	1.399(6)	1.418(8)
C(1)–C(1)* / C(2)	1.488(8)	1.480(10)	1.489(9)	1.495(10)
Угол	$\omega, \text{град}$			
O(1)N(1)C(1)	108.7(3)	112.9(6)	111.3(6)	113.0(6)
O(2)N(2)C(2)		110.9(6)	111.2(5)	110.1(7)
N(1)C(1)C(1)* / (2)	115.3(3)	113.7(7)	113.3(7)	111.2(7)
N(2)C(2)C(1)		109.6(6)	114.5(6)	112.0(7)

за 1 ч в стандартных условиях опыта [27]. Статистическую обработку результатов проводили с использованием компьютерных программ по методу Доспехова [28].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При конденсации дихлорглюксима с сульфаниламидом в молярном соотношении 1 : 2 был получен дисульфаниламидглюксим (схема 1) [22].



**Схема 1.**



**Таблица 3.** Геометрические параметры межмолекулярных водородных связей в структуре I и II

Контакт D—H...A	Расстояние, Å			Угол ДНА, град	Преобразования симметрии для A
	D—H	H...A	D...A		
L					
O(1)—H(1)···O(2)	0.82	2.03	2.838(5)	167	$-x + y + 1, -x, z - 1/3$
N(2)—H(1)···O(3)	0.86	2.35	3.122(5)	149	$x, y, z$
N(3)—H(2)···N(1)	0.96	2.11	3.028(5)	158	$-x + 2, -x + y + 2, -z + 1/3$
N(3)—H(1)···N(3)	0.92	2.11	3.004(5)	163	$x - y + 1, -y + 1, -z + 2/3$
II					
O(1)—H(1)···O(2S)	0.82	1.75	2.563(7)	171	$x, y, z$
O(2)—H(2)···O(4S)	0.82	1.79	2.605(7)	177	$-x + 2, y + 1/2, -z + 3/2$
O(3)—H(3)···O(3S)	0.82	1.94	2.762(7)	174	$x, y, z$
O(4)—H(4)···O(3S)	0.82	1.83	2.651(7)	178	$-x + 2, y + 1/2, -z + 3/2$
O(5)—H(5)···O(1w)	0.79	2.31	2.936(7)	137	$x, y, z$
O(6)—H(6)···O(3)	0.82	2.46	3.142(7)	141	$-x + 2, y + 1/2, -z + 3/2$
N(11)—H(1)···O(11)	0.86	2.33	3.049(12)	141	$-x + 2, -y + 1, -z + 1$
N(21)—H(2)···O(62)	0.86	2.47	3.224(12)	150	$x + 1, y, z$
N(22)—H(1)···O(32)	0.86	2.17	2.853(11)	136	$-x + 3, y - 1/2, -z + 3/2$
N(22)—H(2)···O(1w)	0.86	2.21	3.025(9)	158	$-x + 2, y - 1/2, -z + 3/2$
N(31)—H(1)···O(2w)	0.86	2.36	3.161(10)	156	$-x + 2, y - 1/2, -z + 3/2$
N(32)—H(1)···O(12)	0.90	2.53	3.276(13)	141	$x, -y + 3/2, z + 1/2$
N(41)—H(1)···O(3w)	0.86	2.27	3.054(10)	151	$-x + 2, y + 1/2, -z + 3/2$
N(42)—H(2)···O(1S)	0.90	1.95	2.739(11)	145	$-x + 2, -y + 1, -z + 2$
N(51)—H(1)···O(3w)	0.86	2.07	2.905(8)	162	$x, y, z$
N(52)—H(2)···O(7w)	0.86	1.98	2.82(2)	166	$x, y, z$
N(61)—H(2)···O(2w)	0.86	2.11	2.935(9)	161	$x, y, z$
O(1w)—H(1)···O(52)	0.85	2.04	2.815(9)	151	$-x + 1, y - 1/2, -z + 3/2$
O(1w)—H(2)···O(1S)	0.93	2.01	2.934(9)	171	$x, y, z$
O(2w)—H(1)···O(21)	0.83	2.01	2.845(10)	179	$-x + 2, -y + 1, -z + 1$
O(2w)—H(2)···O(42)	0.87	2.03	2.899(11)	179	$x, -y + 3/2, z - 1/2$
O(3w)—H(1)···O(4w)	0.87	2.06	2.929(14)	180	$-x + 2, -y + 1, -z + 1$
O(3w)—H(2)···O(2S)	0.90	2.08	2.979(9)	179	$x, y, z$
O(4w)—H(1)···O(6w)	0.85	1.85	2.70(2)	179	$-x + 3, -y + 1, -z + 1$
O(4w)—H(2)···N(32)	0.88	2.48	3.16(2)	134	$x, -y + 3/2, z - 1$
O(5w)—H(1)···O(4S)	0.92	1.86	2.77(2)	170	$x, y + 1, z$
O(5w)—H(2)···O(51)	0.85	1.86	2.71(2)	179	$x, y, z$
O(6w)—H(1)···O(6w)	0.85	2.31	3.16(4)	173	$-x + 3, -y + 1, -z + 1$
O(6w)—H(2)···N(12)	0.90	2.46	3.26(3)	148	$x, y, z$
O(6w)—H(2)···O(12)	0.90	2.43	3.26(2)	152	$x, y, z$
O(7w)—H(1)···O(61)	0.85	2.59	3.34(2)	177	$x, y, z$
O(7w)—H(2)···O(1S)	0.85	2.48	3.33(2)	179	$-x + 1, y + 1/2, -z + 3/2$

В ИК-спектре  $DsamH_2$  наблюдаются полосы при 3424, 3357, 3283  $\nu(NH)$ , 3076  $cm^{-1}$   $\nu(OH)$ , которые смещены в сторону более низких значений частот благодаря молекулярным ассоциациям на основе оксимных  $NOH$ - и  $NH$ -групп, а также при 1642  $\nu(C=N)$ , 1592  $\nu(CC)_{аром}$ , 1302, 1150  $\nu(SO)$ , 935  $\nu(NO)$  и 767, 725  $cm^{-1}$   $\delta(CH)$  [29–32].

В спектре ЯМР  $^1H$   $DsamH_2$  два дублета при 7.54 м.д. (2H,  $J = 8.78$  Гц) и 6.89 м.д. (2H,  $J = 8.78$  Гц) принадлежат ароматическому кольцу, сигнал при 7.16 м.д. соответствует  $NH_2$ -группе, а сигнал при 8.77 м.д. принадлежит  $NH$ -группе сульфаниламидного фрагмента. Результаты спектра ЯМР  $^1H$  подтверждают, что конденсация сульфаниламида с дихлордиоксимом происходит через  $NH_2$ -группу, непосредственно связанную с ароматическим кольцом, поскольку она претерпевает самое сильное смещение в слабое поле, а при интегрировании сигналов становится заметным потеря протона у этой группы. Сигнал, соответствующий протонам оксимной группы, присутствует при 10.89 м.д. В спектре ЯМР  $^{13}C$   $DsamH_2$  сигналы 118.71 и 126.77 м.д. соответствуют третичным атомам углерода, при 136.17 и 143.01 м.д. — углерода ароматического кольца, а сигнал при 142.50 м.д. принадлежит оксимному атому углерода.

При взаимодействии солей меди или никеля с дисульфаниламидглиоксимом получены два различных комплексных соединения — *бис*-диоксимат никеля и *трис*-диоксимин меди, так как учитывалось, что образование *трис*-диоксиминов характерно при pH ~2, а *бис*-диоксиматов при pH ~5–6. При этом получение слабокислой среды осуществлялось добавлением 1–2 капель аммиачного раствора, а кислотной — добавлением соляной кислоты, подобно получению комплексов с дианилинглиоксимом [33].

В случае диоксимата Ni(II) с  $DsamH_2$  в УФ-спектре присутствуют полосы при 202 и 280 нм, которые указывают на наличие лиганда в комплексе. При этом при добавлении капли раствора аммиака наблюдается уменьшение интенсивности полосы в области 280 нм, связанное, по-видимому, с образованием внутримолекулярных водородных связей, характерных для *бис*-диоксиматов, что способствует сдвигу электронного облака с ароматического кольца к металлоциклу.

В ИК-спектре *бис*-диоксимата Ni(II) (I) значение  $\nu(OH)$  3076  $cm^{-1}$  — следствие сильной внутримолекулярной водородной связи типа  $O-H\cdots O$ . Так как оксимные группы  $=NOH$  в *бис*-диоксиматах переходных металлов образуют сильные водородные связи типа  $O-H\cdots O$ , полоса при 3650–3100  $cm^{-1}$ , соответствующая колебанию  $\nu(OH)$  некоординированных оксимных молекул [30, 32], смещается в спектрах в области 2350 и 2340  $cm^{-1}$ , например для  $Ni(Dmg)_2$  и  $Pd(Dmg)_2$  со-

ответственно ( $Dmg$  — анион диметилглиоксима). При этом установлена зависимость частоты  $\nu(OH)$  от расстояния  $O-H\cdots O$  [30, 32]. В ИК-спектре *трис*-диоксимины Cu(II) (II) присутствуют полосы ( $cm^{-1}$ ): 3469–3208  $\nu(NH)$ , 3071–3075  $\nu(OH)$ , 1643–1646  $\nu(C=N)$ , 1588–1595  $\nu(CC)_{аром}$ , 900–913  $\nu(NO)$  и 741–747  $\delta(CH)$ . Однако в спектре *бис*-диоксимата Ni(II) (I) проявляются как большинство из вышеприведенных полос, так и полосы, характерные для ионизированной оксимной группы при 1255 и 1093  $cm^{-1}$ .

В спектре ЯМР для I присутствует сигнал протона оксимной группы, который подтверждает образование внутримолекулярных водородных связей. Существенные сдвиги претерпевают сигналы протонов групп  $NH$  и атомов углерода ароматических колец, связанных с этими группами, что объясняется смещением электронной плотности от диоксимных фрагментов к металлоциклу. То же самое наблюдается и в спектрах ЯМР  $^{13}C$  комплексов I и II.

Соединение L кристаллизуется в тригональной пространственной группе  $P3_12_1$  (табл. 1). Независимая часть элементарной ячейки L содержит 1/2 органической молекулы  $DsamH_2$  с симметрией  $C_2$ . Молекулярная структура L показана на рис. 1. Диоксимный фрагмент  $DsamH_2$  стабилизирован в *анти* (*E,E*) конформацию, при этом торсионные углы  $NCCN$ , образованные с вовлечением атомов азота N(1) и N(2), равны, соответственно, 57.5° и –49.1°. Анализ результатов КБСД [34] указывает на подобное строение некоординированных диоксиминов, при этом кристаллизованных как в виде нейтральных молекул, так и как протонированных органических катионов. Межатомные расстояния  $O-N$  и  $N-C$  в оксимных фрагментах в L несущественно отличаются от подобных в нейтральных и в органических катионах модифицированных диоксиминов с аминогруппой [35–38]. Например, в L межатомное расстояние  $O-N$  равно 1.420(3) Å (табл. 2), а в нейтральных молекулах  $N,N'$ -*бис*(2-(морфолино)этиламино)глиоксима [35] — 1.434 и (2*Z*,3*Z*)хиноксалин-2,3(1*H*,4*H*)диондиоксима [36] — 1.422 Å.

В кристалле L молекулы  $DsamH_2$  объединены системой МВС  $O-H\cdots N$  и  $N-H\cdots O$  (табл. 3), в которых в качестве доноров протонов вовлечены  $OH$ -группы оксимных фрагментов и  $NH$ -группы как внутренних, так и концевых фрагментов молекулы, а как акцепторы выступают атомы азота оксимных фрагментов и атомы кислорода сулфо-групп. При этом в кристалле можно выделить формирование различных слоев (рис. 2).

Соединение II кристаллизуется в моноклинной пространственной группе  $P2_1/c$ . В независимой части элементарной ячейки соединения II ионного типа находится один комплексный кати-

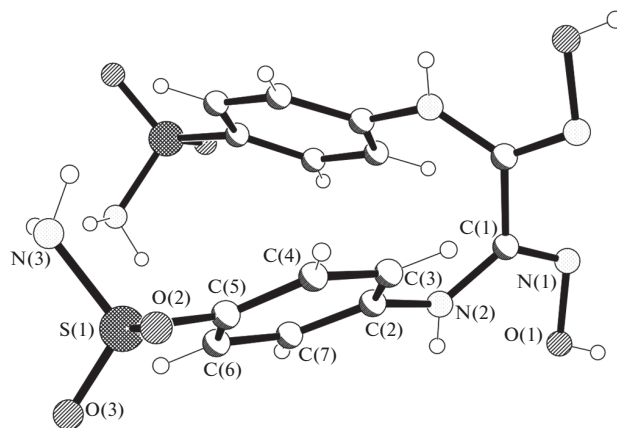


Рис. 1. Структура молекулы DsamH<sub>2</sub> и нотация кристаллографически независимых атомов в L.

он [Cu(DsamH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> в общем положении (рис. 3), один анион SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и семь молекул кристаллизационной воды, четыре из которых с коэффициентом заполнения 1/2. Координационный полиэдр Cu(II) в комплексном катионе имеет форму искаженной тетрагональной бипирамиды, образованной набором донорных атомов N<sub>6</sub>; все атомы азота, принадлежащие оксимным группам трех нейтральных лигандов DsamH<sub>2</sub>. Каждый органический лиганд DsamH<sub>2</sub> координируется к центральному атому металла хелатно-бидентатным способом, образуя пятичленные металлоциклы. Длины связей Cu–N в координационном полиэдре находятся в интервале 1.978(6)–2.508(5) Å (табл. 2). Подобное строение найдено в *трис*-комплексах Ni(II) [21,

33, 39–42] и Co(II) [43–46], в которых производные этого лиганда координированы бидентатно-хелатным способом в основном как нейтральный лиганд. Комплексные катионы [Cu(DsamH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> дополнительно стабилизированы слабыми внутримолекулярными π...π-взаимодействиями между ароматическими фрагментами лигандов, при этом расстояния центроид...центроид в них равны 3.580, 3.680 и 3.868 Å.

Анализ КБСД [34] выявил моноядерные *моно*- и *бис*-комплексы меди с оксамидоксимом [47–51], один биядерный комплекс и один координационный полимер Cu(II), содержащие по одному из этих лигандов, координированному бидентатно-хелатно к каждому атому металла, в которых мо-

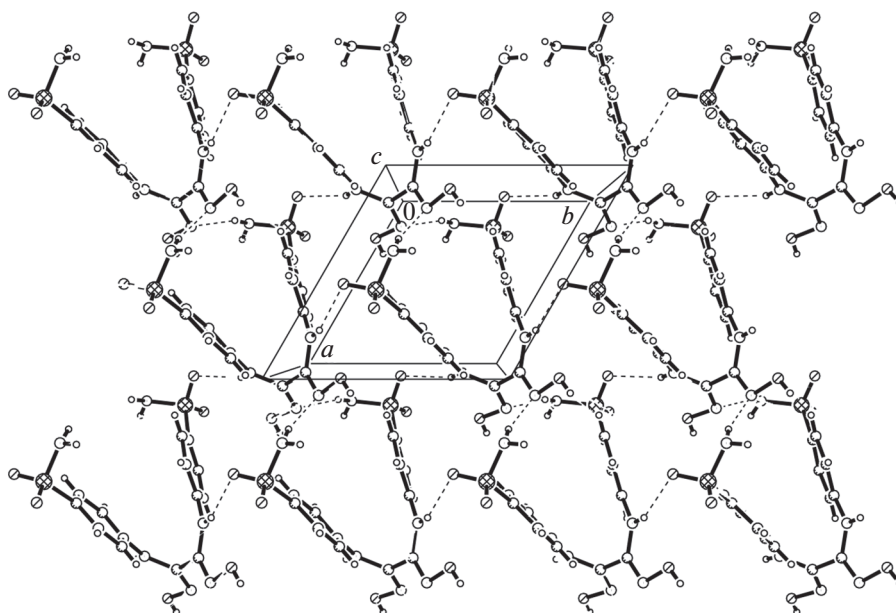


Рис. 2. Объединение молекул DsamH<sub>2</sub> водородными связями в слои вдоль оси z в кристалле L.

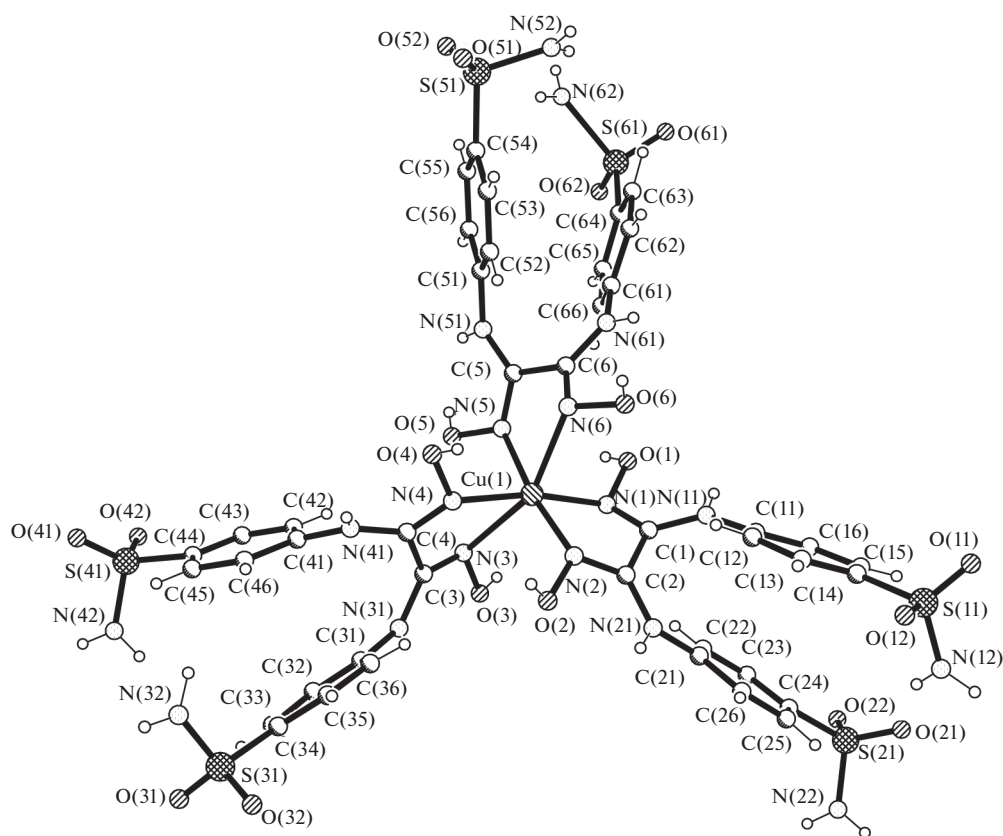


Рис. 3. Структура комплексного катиона  $[\text{Cu}(\text{DsamH}_2)_3]^{2+}$  с нотацией атомов в II.

стиковыми лигандами служат анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  [49]. При этом в комплексе Ni(II) с оксамидоксимом [52] для дополнительного сульфанилато-лиганда обнаружены два различных монодентатных способа координирования – как через один атом O, так и через один атом N. Так как в КБСД [34] обнаружены комплексы переходных металлов с лигандами, содержащими бензолсульфамидный фрагмент, координированные через атом O или N [53, 54], можно предположить, что при определенных условиях лиганд  $\text{DsamH}_2$  может быть вовлечен в комплекс как мостиковый.

В кристалле II комплексные катионы  $[\text{Cu}(\text{DsamH}_2)_3]^{2+}$ , анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  и кристаллизационные молекулы воды объединены сложной системой МВС (табл. 3), в которых в качестве доноров протонов вовлечены OH-группы оксимных фрагментов и NH-групп как внутренних, так и концевых фрагментов комплексных катионов и молекулы воды, а как акцепторы выступают атомы азота и кислорода концевых  $\text{SO}_2\text{NH}_2$ -групп лигандов, а также атомы O анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и кристаллизационных молекул воды. Комплексные катионы между собой связаны как МВС O–H...O и N–H...O, так и слабыми межмолекулярными

$\pi$ ... $\pi$ -взаимодействиями между ароматическими кольцами соседних молекул (расстояние центроид...центроид 4.044–4.284 Å). При этом комплексные катионы объединены между собой МВС с вовлечением внешнесферных компонентов: O–H...O с анионом  $\text{SO}_4^{2-}$ , O–H...O(w), N–H...O(w), O(w)–H...O и O(w)–H...N с вовлечением молекул воды, а также МВС O(w)–H...O между молекулами воды и анионами (рис. 4). В кристалле II комплексные катионы  $[\text{Cu}(\text{DsamH}_2)_3]^{2+}$  и анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  упаковываются сравнительно плотно, так что пустоты, доступные для кристаллизационных молекул, составляют 670.7 Å<sup>3</sup> из объема элементарной ячейки (или 10.2%), при этом без сравнительно объемного аниона  $\text{SO}_4^{2-}$  пустоты составляют 989.8 Å<sup>3</sup> из объема элементарной ячейки (или 15.1%). Таким образом, в II комплексные катионы  $[\text{Cu}(\text{DsamH}_2)_3]^{2+}$ , объединенные МВС, образуют собственную супрамолекулярную структуру, а внешние анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  и кристаллизационные молекулы воды, располагаясь в полостях посредством МВС, стабилизируют ее и существенно влияют на стабильность кристаллической структуры в целом.

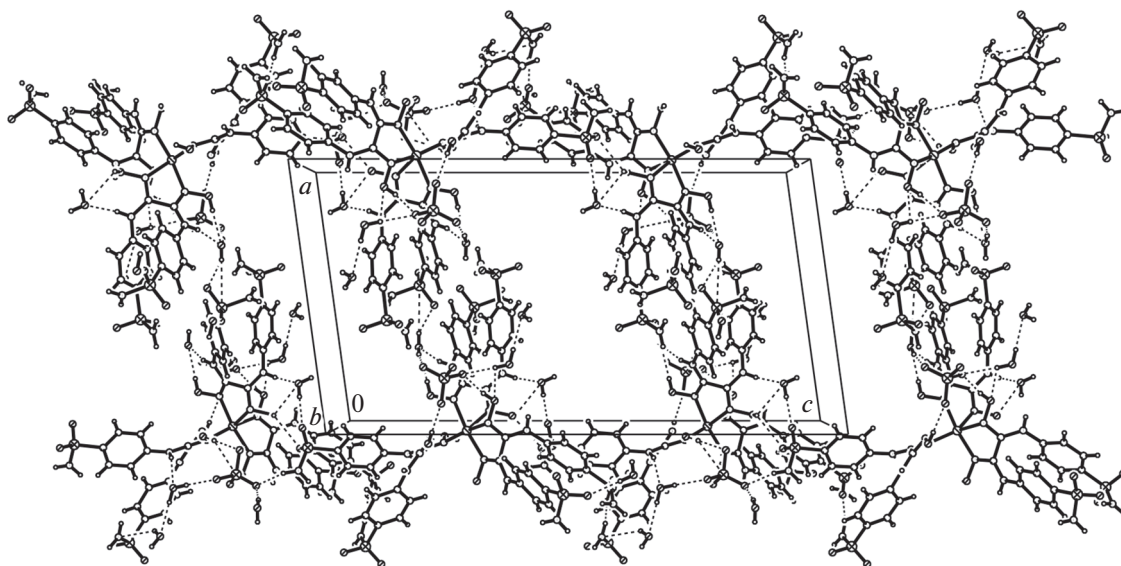


Рис. 4. Фрагмент кристаллической структуры II.

Влияние координационного соединения II на биосинтез протеаз штаммом микроскопического гриба *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12 изучалось в динамике на 4-е, 5-е и 6-е сут культивирования – период, соответствующий максимуму биосинтеза изучаемых ферментов при классическом культивировании продуцента.

При добавлении комплекса меди II в питательную среду, максимальное значение энзиматической активности регистрируется при концентрации 5.0 мг/л, на 5-е сут культивирования продуцента, и

совпадает со временем проявления максимума в контрольном варианте. Активность кислых протеаз в этот момент составляет 4.284 ед./мл по сравнению с 2.77 ед./мл в контроле, превышая уровень контроля на 54.5%. С увеличением концентрации до 10.0 и 15.0 мг/л активность кислых протеаз уменьшается в среднем на 5% по сравнению с контролем (табл. 4).

Активность нейтральных протеаз в экспериментальном варианте значительно превышает уровень контроля при всех испытываемых концентраци-

Таблица 4. Влияние комплекса Cu(II) (II) на протеолитическую активность микромицета *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12

Концентрация координационных соединений (мг/л)	Активность кислых протеаз (pH 3.6)						
	4-е сут		5-е сут		6-е сут		
	ед./мл	% к контролю	ед./мл	% к контролю	ед./мл	% к контролю	
5.0	0.25 ± 0.01	50.0	4.28 ± 0.07	154.5	2.02 ± 0.04	171.4	
10.0	0.59 ± 0.04	116.7	2.69 ± 0.07	97.0	0.76 ± 0.07	64.3	
15.0	0.42 ± 0.01	84.0	2.52 ± 0.07	90.9	0.17 ± 0.01	14.3	
Контроль	0.50 ± 0.04	100.0	2.77 ± 0.04	100.0	1.18 ± 0.07	100.0	
	Активность нейтральных протеаз (pH 7.4)						
	5.0	2.02 ± 0.04	160.0	6.30 ± 0.04	187.5	3.53 ± 0.04	140.0
	10.0	1.60 ± 0.04	126.7	5.96 ± 0.07	177.5	4.20 ± 0.08	166.7
	15.0	1.34 ± 0.07	104.3	4.79 ± 0.04	142.5	2.52 ± 0.07	100.0
	Контроль	1.26 ± 0.01	100.0	3.36 ± 0.07	100.0	2.52 ± 0.04	100.0

**Таблица 5.** Влияние комплекса Cu(II) (II) на протеолитическую активность микромицета *Trichoderma koningii* Oudemans CNMN FD 15

Концентрация координационных соединений (мг/л)	Активность кислых протеаз (pH 3.6)					
	8-е сут		9-е сут		10-е сут	
	ед./мл	% к контролю	ед./мл	% к контролю	ед./мл	% к контролю
5.0	1.76 ± 0.03	222.8/110.7*	0.92 ± 0.01	57.9	0.59 ± 0.04	140.5
10.0	1.93 ± 0.01	244.3/121.4*	0.08 ± 0.03	5.0	0.42 ± 0.02	100.0
15.0	0.84 ± 0.04	106.3				
Контроль	0.79 ± 0.01	100.0	1.59 ± 0.07	100.0	0.42 ± 0.02	100.0

Активность нейтральных протеаз (pH 7.4)						
5.0	4.04 ± 0.04	177.9/136.0*	4.53 ± 0.08	152.5	3.15 ± 0.04	138.8
10.0	3.03 ± 0.07	133.5	2.64 ± 0.07	88.9	3.27 ± 0.01	144.1/110.1*
15.0	2.01 ± 0.04	88.5	2.52 ± 0.01	84.8	2.64 ± 0.02	116.3
Контроль	2.27 ± 0.01	100.0	2.97 ± 0.02	100.0	2.27 ± 0.01	100.0

\* По сравнению с контролем того же дня/по сравнению с максимальным значением контроля (9-е сут).

ях, составляя 6.30, 5.96 и 4.79 ед./мл соответственно, по сравнению с 3/36 ед./мл в контрольном варианте, что на 42.5–87.5% выше контроля.

Максимум биосинтеза кислых протеаз мицелиального гриба *Trichoderma koningii* Oudemans CNMN FD (1.76–1.93 ед./мл) зарегистрирован на 8-е сут культивирования, превышая значение максимума контроля (1.59 ед./мл, 9-е сут) на 10.7–21.4%. Благоприятными концентрациями для биосинтеза являются 5.0 и 10.0 мг/л, а самые высокие значения достигнуты при концентрации 10 мг/л (1.93 ед./мл) (табл. 5).

Максимум активности нейтральных протеаз 4.53 ед./мл при концентрации комплекса 5.0 мг/л, проявляется на 9-е сут культивирования продуцента и совпадает с проявлением максимума биосинтеза в контрольном варианте, превышая уровень контроля на 52.5%. При данной концентрации активность нейтральных протеаз выше контроля в течение всего периода культивирования (8–10-е сут), превышая на 36.0% максимальный уровень контроля уже на 8-е сут. При концентрации комплекса в 10 мг/л активность нейтральных протеаз превышает уровень контроля (на 10.1%) только на 10-е сут культивирования.

Таким образом, выявлено, что новый диоксим – дисульфаниламидглиоксим – ведет себя подобно дианилинглиоксиму: *трис*-диоксимины и *бис*-

диоксиматы получают в зависимости от pH растворов. Введение дополнительных фрагментов, содержащих различные функциональные группировки, в диоксимный лиганд увеличивает его дентатность, а также влияет на способы вовлечения его в систему водородных связей. Комплексное соединение Cu(II) с лигандом DsamH<sub>2</sub> в оптимально подобранных концентрациях обеспечивает стимулирующее действие на синтез протеаз штаммов микромицетов биотехнологического значения *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12 и *Trichoderma koningii* Oudemans CNMN FD 15, увеличивая активность кислых и нейтральных протеаз на 21.4–54.5% и, соответственно, 52.5–87.5% по сравнению с контролем. В результате это соединение представляет интерес в биотехнологических разработках как потенциальный биостимулятор ферментообразования у штаммов мицелиальных грибов-продуцентов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках проектов Государственных программ 20.80009.5007.15 и 20.80009.5007.28 Национального агентства исследований и развития Республики Молдова.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Janiak Ch.* // Dalton Trans. 2003. P. 2781.
2. *Боурош П.Н., Коропчану Э.Б., Симонов Ю.А. и др.* // Коорд. химия. 2002. Т. 28. № 9. С. 689 (*Bourosh P.N., Coropceanu E.B., Siminov Yu.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2002. V. 28. № 9. P. 647). <https://doi.org/10.1023/A:1020095101054>
3. *Melnic E., Coropceanu E.B., Forni A. et al.* // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. № 11. P. 6275.
4. *Croitor L., Coropceanu E.B., Chisca D. et al.* // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 6. P. 3015.
5. *Coropceanu E.B., Croitor L., Fonari M.S.* // Polyhedron. 2012. V. 38. № 1. P. 68.
6. *Coropceanu E., Croitor L., Gdaniec M. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. № 7. P. 2151.
7. *Coropceanu E.B., Croitor L., Botoshansky M.M. et al.* // Polyhedron. 2011. V. 30. № 15. P. 2592.
8. *Coropceanu E., Rija A., Lozan V. et al.* // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. № 2. P. 814.
9. *Croitor L., Coropceanu E.B., Siminel A.V. et al.* // CrystEngComm. 2012. V. 14. № 10. P. 3750.
10. *Coropceanu E.B., Croitor L., Siminel A.V. et al.* // Polyhedron. 2016. V. 109. P. 107.
11. *Bresciani Pahor N., Farcolin M., Marzilli L.G. et al.* // Coord. Chem. Rev. 1985. V. 63. P. 1.
12. *Randaccio L., Bresciani Pahor N., Zangrando E., Marzilli L.G.* // Chem. Soc. Rev. 1989. V. 18. P. 225.
13. *Десятник А.А., Гэрбэлэу Н.В., Коропчану Э.Б. и др.* // Коорд. химия. 2002. Т. 28. № 2. С. 144 (*Desyatnik A.A., Gerbeleu N.V., Koropchanu E.B. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2002. V. 28. № 2. P. 135). <https://doi.org/10.1023/A:1014240303176>
14. *Боурош П.Н., Коропчану Э.Б., Десятник А.А. и др.* // Коорд. химия. 2009. Т. 35. № 10. С. 761 (*Bourosh P.N., Koropchanu E.B., Ciloci A.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2009. V. 35. № 10. P. 751). <https://doi.org/10.1134/S1070328409100078>
15. *Mokhir A., Krämer R., Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2004. V. 14. № 11. P. 2927.
16. *Коропчану Э.Б., Булхак И., Штефьрицэ А.А. и др.* // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 3. С. 156 (*Coropceanu E.B., Bulhac I.I., Shtefyrtse A.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 3. P. 164). <https://doi.org/10.1134/S1070328417030046>
17. *Ocak U., Kantekin H., Gok Y., Misir M.N.* // New J. Chem. 2003. V. 27. P. 1251.
18. *Gumus G., Ahsen V., Lebrun C. et al.* // New J. Chem. 2004. V. 28. P. 177.
19. *Уреке Д., Рижка А., Булхак И. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 12. С. 1633 (*Ureche D., Rija A., Bulhac A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 12. P. 1838). <https://doi.org/10.1134/S0036023620120189>
20. *Боурош П.Н., Коропчану Э.Б., Чилочи А.А. и др.* // Коорд. химия. 2013. Т. 39. № 11. С. 669 (*Bourosh P.N., Coropceanu E.B., Ciloci A.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2013. V. 39. № 11. P. 777). <https://doi.org/10.1134/S107032841311002X>
21. *Yuksel F., Gurek G., Durmus M. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2008. V. 361. № 8. P. 2225.
22. *Rija A., Bulhac I., Coropceanu E. et al.* // Chem. J. Mold. 2011. V. 6. № 2. P. 73. [http://www.cjm.asm.md/sites/default/files/article\\_files/Rija%20016%20.pdf](http://www.cjm.asm.md/sites/default/files/article_files/Rija%20016%20.pdf)
23. CrysAlis RED, O.D.L. Version 1.171.34.76. Data Collection and Processing Software for Agilent X-ray Diffractometers, 2003.
24. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
25. *Deseatnic-Ciloci A., Tiurina J., Lupascu G. et al.* // Brevet MD 4186. BOPI 2012. № 11.
26. *Deseatnic-Ciloci A., Tiurina J., Lupascu G. et al.* // Brevet MD 4285. BOPI 2014. № 5.
27. *Грачева И.М., Грачев Ю.П., Мосичев М.С. и др.* Лабораторный практикум по технологии ферментных препаратов. М.: Легкая и пищ. пром-ть, 1982. 240 с.
28. *Доспехов Б.* Планирование полевого опыта и статистическая обработка данных. М.: Колос, 1985. С. 192.
29. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во ИЛ, 1963. 590 с.
30. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
31. *Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М., 2012. 54 с.
32. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 411 с.
33. *Коропчану Э.Б., Уреке Д., Рижка А.П. и др.* // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 1. С. 21 (*Coropceanu E.B., Ureche D., Rija A.P. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 1. P. 17). <https://doi.org/10.1134/S1070328421010024>
34. *Allen F.H.* // Acta Crystallogr. B. 2002. V. 58. № 3–1. P. 380.
35. *Durmus M., Ahsen V., Luneau D., Pecaute J.* // Inorg. Chim. Acta. 2004. V. 357. P. 588.
36. *Kakanejadifard A., Amani V.* // Acta Crystallogr. E. 2008. V. 64. P. o1512.
37. *Endres H., Schendzielorz M.* // Acta Crystallogr. C. 1984. V. 40. P. 453.
38. *Уреке Д., Булхак И., Рижка А. и др.* // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 12. С. 720 (*Ureche D., Bulhac I., Rija A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 12. P. 843). <https://doi.org/10.1134/S107032841912008X>
39. *Belombe M.M., Nenwa J., Kammo A.L., Poudeu P.F.P.* // Acta Crystallogr. E. 2006. V. 62. P. m2583.
40. *Belombe M.M., Nenwa J., Mbiangue Y.A. et al.* // Acta Crystallogr. E. 2008. V. 64. P. m1440.
41. *Endres H., Jannack T.* // Acta Crystallogr. B. 1980. V. 36. P. 2136.
42. *Nenwa J., Djonwouo P.L., Belombe M.M. et al.* // ScienceJet. 2013. V. 2. P. 43.
43. *Belombe M.M., Nenwa J., Mbiangue Y.A. et al.* // Dalton Trans. 2009. P. 4519.
44. *Belombe M.M., Nenwa J., Bebga G. et al.* // Acta Crystallogr. E. 2007. V. 63. P. m2037.

45. *Bekaroglu O., Sarisaban S., Koray A.R. et al.* // Acta Crystallogr. B. 1978. V. 34. P. 3591.
46. *Belombe M.M., Nenwa J., Lonnecke P., Hey-Hawkins E.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2009. V. 635. P. 420.
47. *Kawata S., Kitagawa S., Machida H. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 1995. V. 229. P. 211.
48. *Endres H., Genc N., Nothe D.* // Z. Naturforsch. B. 1983. V. 38. P. 90.
49. *Endres H., Nothe D., Rossato E., Hatfield W.E.* // Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 3467.
50. *Endres H., Genc N.* // Acta Crystallogr. C. 1983. V. 39. P. 704.
51. *Nenwa J., Djonwouo P.L., Nfor E.N. et al.* // Z. Naturforsch. B. 2014. V. 69. P. 321.
52. *Endres H.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1984. V. 513. P. 78.
53. *Tommasino J.-B., Pilet G., Renaud F.N.R. et al.* // Polyhedron. 2012. V. 37. P. 27.
54. *Xiao B., Gong T.-J., Xu J. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 1466.



УДК 546.865+547.53.024+548.312.5

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИ(*мета*-ТОЛИЛ)СУРЬМЫ (3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)R]<sub>2</sub> (R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-3, CH=CHPh, C≡CPh) И [(3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SbOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>]<sub>2</sub>O

© 2022 г. В. В. Шарутин<sup>1</sup>, \*, О. К. Шарутина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Южно-Уральский государственный университет  
(национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия

\*e-mail: vvsharutin@rambler.ru

Поступила в редакцию 09.02.2021 г.

После доработки 18.02.2021 г.

Принята к публикации 20.02.2021 г.

Взаимодействием три(*мета*-толил)сурьмы с 3-фторфенилхлоруксусной, коричной и фенилпропиоловой кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (молярное соотношение 1 : 2 : 1 соответственно) в эфире синтезированы дикарбоксилаты три(*мета*-толил)сурьмы (3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-3]<sub>2</sub> (I), (3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)CH=CHPh]<sub>2</sub> (II) и (3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)C≡CPh]<sub>2</sub> (III) соответственно. В аналогичных условиях реакция три(*мета*-толил)сурьмы с трифторметансульфоновой кислотой приводит к образованию  $\mu$ -оксо-*бис*[три(*мета*-толил)(трифторметансульфонато)сурьмы] [(3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SbOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>]<sub>2</sub>O (IV). Атомы Sb в I–IV имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с электроотрицательными лигандами в аксиальных положениях.

**Ключевые слова:** *бис*(3-фторфенилацетат), дигиннамат, *бис*(фенилпропионат), три(*мета*-толил)сурьма,  $\mu$ -оксо-*бис*[три(*мета*-толил)(трифторметансульфонато)сурьма], синтез, строение, дифракционные исследования

DOI: 10.31857/S0132344X22010042

Известно, что дикарбоксилаты триарилсурьмы способны оказывать противоопухолевое, антилейшманиозное и антибактериальное действие, обладают электрохимическими, фотолюминисцентными и фотокаталитическими свойствами [1–16]. К настоящему времени наиболее изучены дикарбоксилаты трифенил- и *n*-толилсурьмы [17]. Гораздо в меньшей степени известно об *орто*- и *мета*-толильных производных сурьмы [18, 19]. В настоящей работе осуществлен синтез и выявлены особенности строения новых производных три(*мета*-толил)сурьмы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали 3-фторфенилуксусную, коричную, фенилпропиоловую, трифторметансульфоновую кислоты и *трет*-бутилгидропероксид (Alfa Aesar). Три(*мета*-толил)сурьму получали по методике, описанной в [17]. Растворители квалификации “х. ч.” перед проведением синтеза высушивали над хлоридом кальция и перегоняли.

Синтез *бис*(3-фторфенилацетато)три(*мета*-толил)сурьмы (3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-3]<sub>2</sub> (I) проводили по методике, описанной в [20]. Выход бесцветных кристаллов 91%,  $T_{пл} = 63^\circ\text{C}$ . ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3084 сл, 3055 сл, 1662 о.с, 1614 ср,

1591 с), 1487 с, 1471 ср, 1448 ср, 1292 о.с, 1276 ср, 1265 сл, 1244 с, 1139 ср, 1099 ср, 1074 сл, 1045 сл, 991 ср, 964 с, 924 с, 889 сл, 868 ср, 829 сл, 783 с, 769 о.с, 721 с, 686 с, 638 ср, 580 ср, 549 сл, 520 ср, 509 сл, 472 сл, 439 сл, 424 с.

Найдено, %: C 63.65; H 4.98.

Для C<sub>38</sub>H<sub>35</sub>O<sub>4</sub>F<sub>2</sub>Sb

вычислено, %: C 63.78; H 4.90.

Соединения II–IV синтезировали по аналогичной методике.

(3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)CH=CHPh]<sub>2</sub> · PhH (II · PhH): бесцветные прозрачные кристаллы, выход 84%,  $T_{пл} = 140^\circ\text{C}$ . ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3055 ср, 3024 ср, 2914 сл, 1641 о.с, 1587 о.с, 1477 с, 1449 с, 1337 о.с, 1288 с, 1215 сл, 1202 ср, 1101 с, 1070 сл, 1036 сл, 988 ср, 974 с, 885 сл, 872 ср, 850 сл, 773 о.с, 739 с, 716 сл, 683 о.с, 590 с, 548 ср, 507 ср, 486 ср, 426 с, 410 сл. Кристаллы II · PhH, пригодные для PCA, получали перекристаллизацией соединения II из смеси бензол–октан (3 : 1 объемн.).

Найдено, %: C 70.22; H 5.47.

Для C<sub>45</sub>H<sub>41</sub>O<sub>4</sub>Sb

вычислено, %: C 70.31; H 5.34.

(3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb[OC(O)C≡CPh]<sub>2</sub> (III): бесцветные прозрачные кристаллы, выход 88%,  $T_{\text{разл}} = 152^\circ\text{C}$ . ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3051 сл, 2924 сл, 2254 сл, 2210 с, 1625 о.с, 1614 с, 1595 с, 1491 с, 1473 с, 1445 с, 1398 сл, 1319/1313 о.с, 1215 о.с, 1175 ср, 1123 сл, 1099 ср, 1072 сл, 1026 сл, 991 ср, 939 ср, 920 сл, 885 сл, 829 сл, 779 с, 767/759 о.с, 687 с, 615 с, 534 ср, 511 ср, 426 с.

Найдено, %: C 68.26; H 4.65.

Для C<sub>39</sub>H<sub>31</sub>O<sub>4</sub>Sb

вычислено, %: C 68.32; H 4.53.

[(3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SbOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>]<sub>2</sub>O (IV): бесцветные прозрачные кристаллы, выход 38%,  $T_{\text{разл}} = 110^\circ\text{C}$ . ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3051 сл, 2924 ср, 2854 сл, 1591 ср, 1570 сл, 1473 с, 1450 сл, 1408 сл, 1383 сл, 1328 о.с, 1253 ср, 1234 о.с, 1199 о.с, 1174/1166 с, 1097 ср, 1034 с, 1005 о.с, 875 сл, 827 сл, 770 о.с, 760 с, 685 с, 633 о.с, 579 ср, 516 с, 503 сл, 424 с.

Найдено, %: C 47.69; H 3.95.

Для C<sub>44</sub>H<sub>42</sub>O<sub>7</sub>F<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>

вычислено, %: C 47.83; H 3.80.

ИК-спектры соединений I–IV записывали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках KBr в области 4000–400 см<sup>-1</sup>.

РСА кристаллов I, II · PhH, III, IV проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (MoK<sub>α</sub>-излучение,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения

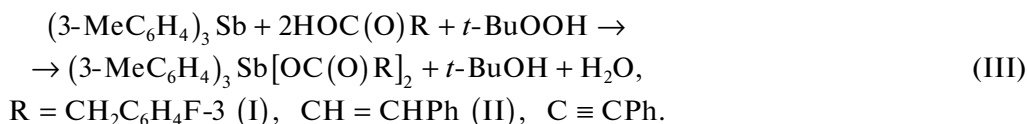
проведены по программам SMART и SAINT-Plus [21]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXL/PC [22] и OLEX2 [23]. Структуры I–IV определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур I, II · PhH, III, IV приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных [CCDC № 2049792 (I), 2050081 (II · PhH), 2049694 (III), 2050999 (IV)]; deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

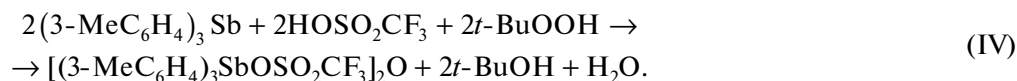
Известно, что окисление триарилсурьмы пероксидом водорода или *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии карбоновых кислот приводит к синтезу дикарбоксилатов триарилсурьмы общей формулы Ar<sub>3</sub>Sb[OC(O)R]<sub>2</sub> [16–20].

Мы установили, что взаимодействие три(*мета*-толил)сурьмы с 3-фторфенилхлоруксусной, коричной и фенилпропиоловой кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида при мольном соотношении 1 : 2 : 1 соответственно в диэтиловом эфире протекает по схеме реакции окислительного присоединения с образованием дикарбоксилатов три(*мета*-толил)сурьмы согласно реакции:



Подобная реакция с трифторметансульфоновой кислотой привела к образованию  $\mu$ -оксо-

*бис*[три(*мета*-толил)(трифторметансульфонато)сурьмы] (IV) с выходом 38%.



Установлено, что изменение мольного соотношения исходных реагентов (1 : 1 : 1 вместо 1 : 2 : 1) сопровождалось повышением выхода целевого продукта до 80%. Очевидно, что образование соединения сурьмы мостикового типа можно объяснить стерическими затруднениями, вызываемыми объемными трифторметансульфонатными заместителями у атома металла.

Соединения I–IV представляют собой устойчивые к действию влаги и кислорода воздуха бесцветные кристаллические вещества с четкой температурой плавления, хорошо растворимые в ароматических углеводородах и полярных органических растворителях.

В ИК-спектрах соединений I, II, III и IV наблюдаются интенсивные полосы при 424, 426, 426

**Таблица 1.** Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I, II · PhH, III, IV

Параметр	Значение			
	I	II · PhH	III	IV
<i>M</i>	715.41	767.53	685.39	1104.40
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	19.728(19)	9.129(3)	10.593(17)	12.624(8)
<i>b</i> , Å	10.271(7)	10.762(5)	12.75(3)	14.937(9)
<i>c</i> , Å	16.106(11)	20.376(7)	13.56(3)	24.837(15)
$\alpha$ , град	90.00	100.25(2)	65.29(10)	90.00
$\beta$ , град	96.22(3)	98.031(13)	73.95(7)	90.23(2)
$\gamma$ , град	90.00	94.178(19)	81.20(7)	90.00
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3244(4)	1940.7(12)	1598(6)	4683(5)
<i>Z</i>	4	2	2	4
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.465	1.313	1.425	1.566
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.901	0.752	0.903	1.313
<i>F</i> (000)	1456.0	788.0	696.0	2200.0
Размер кристалла, мм	0.64 × 0.3 × 0.15	0.38 × 0.32 × 0.18	0.48 × 0.29 × 0.09	0.45 × 0.23 × 0.08
Область сбора данных по 2 $\theta$ , град	6.22–55.84	5.62–54.3	5.2–58.9	5.7–49.5
Интервалы индексов отражений	–25 ≤ <i>h</i> ≤ 25, –13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, –21 ≤ <i>l</i> ≤ 20	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, –13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, –26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, –18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, –17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, –29 ≤ <i>l</i> ≤ 29
Измерено отражений	20531	47743	32614	100440
Независимых отражений ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	3866 (0.0302)	8578 (0.0268)	6971 (0.0629)	7981 (0.0576)
Отражений с <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	3080	7939	5605	6334
Переменных уточнения	207	454	400	556
GOOF	1.082	1.091	1.341	1.043
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0471, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1248	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0226, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0541	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0945, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2654	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0386, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0937
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0615, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1382	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0260, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0561	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1314, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.3108	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0555, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1054
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å <sup>3</sup>	1.16/–1.74	0.27/–0.52	2.18/–2.50	1.91/–0.87

и 424 (Sb–C), 1487, 1477, 1491 и 1474 (Ar), 2924, 2914, 2924 и 2924 (H–C<sub>Alk</sub>), 3055, 3055, 3051 и 3051 см<sup>-1</sup> (H–C<sub>Ar</sub>) соответственно. В области валентных колебаний карбонильных групп в спектрах соединений I, II, III наблюдаются полосы при 1663, 1641 и 1626 см<sup>-1</sup> соответственно. В ИК-спектрах III и IV присутствуют полосы (2210 и 1234 см<sup>-1</sup>), которые можно отнести к колебаниям групп C≡C и S=O соответственно.

По данным PCA, в молекулах I–III атомы Sb имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксильных лигандов в аксиальных положениях (рис. 1–3).

В V-образной биядерной молекуле IV (угол SbOSb 138.84(18)°) атомы металла имеют тригонально-бипирамидальное окружение с алкансульфонатным лигандом и мостиковым атомом кислорода в аксиальных положениях (рис. 4).

Суммы валентных углов CSbC в экваториальной плоскости составляют 359.99° (I), 359.97° (II), 359.9° (III) и 357.7°, 356.55° (IV). Атомы Sb в I лежат на экваториальной плоскости C<sub>3</sub> и отклоняются от нее на 0.02 Å к атому O(1) в II, на 0.027 Å к атому O(3) в III и на 0.188, 0.226 Å к мостиковому атому O(1) в IV. Значения углов OSbC отличаются от теоретических не более чем на 4°: 87.84(7)°–91.76(15)° (I), 87.66(6)°–91.69(6)° (II),

Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы в структурах I, II · PhH, III, IV\*

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$
I			
Sb(1)–O(1)	2.107(4)	O(1)Sb(1)O(1) <sup>#</sup>	175.68(14)
Sb(1)–O(1) <sup>#</sup>	2.107(4)	O(1)Sb(1)C(1)	91.76(15)
Sb(1)–C(1)	2.112(3)	O(1)Sb(1)C(1) <sup>#</sup>	89.80(14)
Sb(1)–C(1) <sup>#</sup>	2.112(3)	O(1)Sb(1)C(1)	89.79(14)
Sb(1)–C(11)	2.119(5)	O(1)Sb(1)C(11)	87.84(7)
O(1)–C(28)	1.303(5)	C(1)Sb(1)C(1)	137.87(19)
O(2)–C(28)	1.209(6)	C(1)Sb(1)C(11)	111.06(9)
C(23)–F(1)	1.331(8)	C(1)Sb(1)C(11)	111.06(9)
Sb(1)⋯O(1)	3.169(5)		
II · PhH			
Sb(1)–C(1)	2.1249(18)	C(1)Sb(1)O(1)	87.66(6)
Sb(1)–O(1)	2.1389(12)	C(11)Sb(1)C(1)	107.20(7)
Sb(1)–C(11)	2.1112(17)	C(11)Sb(1)O(1)	91.69(6)
Sb(1)–O(3)	2.1137(12)	C(11)Sb(1)O(3)	89.60(6)
Sb(1)–C(21)	2.1116(18)	C(11)Sb(1)C(21)	146.87(8)
O(1)–C(39)	1.311(2)	O(3)Sb(1)C(1)	88.18(6)
O(2)–C(39)	1.229(2)	O(3)Sb(1)O(1)	175.84(4)
O(3)–C(49)	1.307(2)	C(21)Sb(1)C(1)	105.90(8)
O(4)–C(49)	1.229(2)	C(21)Sb(1)O(1)	91.07(6)
Sb(1)⋯O(2)	2.790(1)	C(21)Sb(1)O(3)	90.01(6)
Sb(1)⋯O(4)	2.879(1)	C(39)O(1)Sb(1)	107.96(10)
III			
Sb(1)–C(1)	2.112(9)	C(1)Sb(1)O(3)	90.0(3)
Sb(1)–C(21)	2.099(8)	C(1)Sb(1)O(1)	89.9(3)
Sb(1)–C(11)	2.095(10)	C(21)Sb(1)C(1)	108.2(3)
Sb(1)–O(3)	2.129(7)	C(21)Sb(1)C(11)	108.5(4)
Sb(1)–O(1)	2.120(7)	C(21)Sb(1)O(3)	89.0(3)
O(3)–C(49)	1.309(10)	C(21)Sb(1)O(1)	88.9(3)
O(1)–C(39)	1.275(10)	C(11)Sb(1)C(1)	143.2(3)
O(2)–C(39)	1.232(11)	C(11)Sb(1)O(3)	88.7(3)
O(4)–C(49)	1.227(10)	C(11)Sb(1)O(1)	92.7(3)
Sb(1)⋯O(2)	2.990(9)	O(1)Sb(1)O(3)	177.73(19)
Sb(1)⋯O(4)	2.872(9)		
IV			
Sb(1)–O(1)	1.946(3)	O(1)Sb(1)O(5)	178.48(14)
Sb(1)–O(5)	2.368(3)	O(1)Sb(1)C(21)	92.46(16)
Sb(1)–C(21)	2.094(5)	O(1)Sb(1)C(11)	98.42(17)
Sb(1)–C(1)	2.116(5)	C(21)Sb(1)O(5)	87.05(16)
Sb(1)–C(11)	2.099(5)	C(21)Sb(1)C(1)	119.8(2)
Sb(2)–O(1)	1.950(3)	C(21)Sb(1)C(11)	115.8(2)
Sb(2)–O(2)	2.396(3)	C(1)Sb(1)O(5)	87.01(18)
Sb(2)–C(31)	2.091(5)	C(11)Sb(1)O(5)	80.52(17)
Sb(2)–C(51)	2.108(5)	C(11)Sb(1)C(1)	122.1(2)

Таблица 2. Окончание

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$
Sb(2)–C(41)	2.084(5)	O(1)Sb(2)O(2)	174.17(13)
S(1)–O(2)	1.435(4)	Sb(1)O(1) Sb(2)	138.84(18)
S(1)–O(3)	1.508(6)	O(1)Sb(2)C(51)	95.01(17)
S(1)–O(4)	1.379(5)	O(1)Sb(2)C(41)	100.12(16)
S(1)–C(38)	1.772(8)	C(31)Sb(2)O(2)	81.97(16)
S(2)–O(5)	1.450(4)	C(31)Sb(2)C(51)	120.76(18)
S(2)–O(6)	1.428(5)	C(41)Sb(2)O(2)	85.31(15)
S(2)–O(7)	1.422(4)	C(41)Sb(2)C(31)	117.83(18)
S(2)–C(8)	1.808(10)	C(41)Sb(2)C(51)	117.96(19)
F(2)–C(38)	1.395(12)	O(2)S(1)O(3)	110.4(3)

\* Преобразования симметрии: #  $-1 - x, y, 3/2 - z$  (I).

88.7(3)°–92.7(3)° (III). В IV аналогичные отклонения значительно выше (80.52(17)°–98.42(17)°). Аксиальные углы OSbO (175.68(14)° в I, 175.84(4)° в II, 177.73(19)° в III и 178.48(14)°, 174.17(13)° в IV) несколько отличаются от идеального значения 180°. Длины связей Sb–C имеют близкие значения: 2.107(4)–2.119(5) Å в I, 2.1112(17)–2.1249(18) Å в II, 2.095(10)–2.112(9) Å в III и 2.091(5)–2.116(5) Å в IV. Расстояния Sb–O (2.107(4) Å в I, 2.1137(12), 2.1389(12) Å в II, 2.120(7), 2.129(7) Å в III) несколько превышают сумму ковалентных радиусов атомов

сурьмы и кислорода (2.05 Å [20]), длины связей Sb–O(1) (1.946(3), 1.950(3) Å) в IV значительно короче терминальных связей Sb–O (2.368(3), 2.396(3) Å), как и в подобных биядерных соединениях с линейным строением центрального фрагмента [24–26].

В I–III карбоксилатные лиганды имеют выраженный анизобидентатный характер связывания. Внутримолекулярные расстояния Sb⋯O(=C) составляют 3.169(5) Å в I, 2.790(1), 2.879(1) Å в II и 2.872(9), 2.990(9) Å в III, что меньше суммы ван-дер-

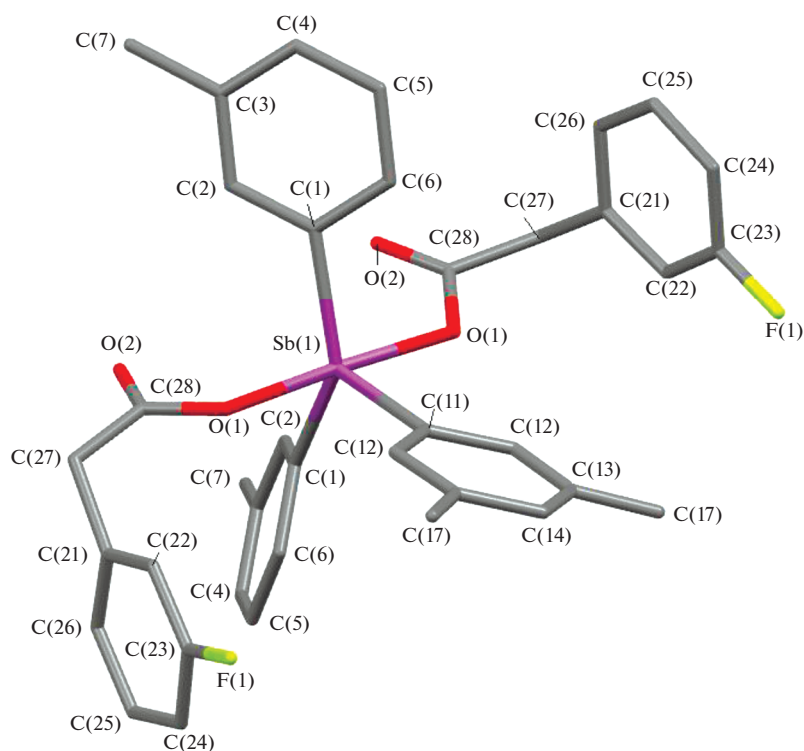


Рис. 1. Строение молекулы I (атомы водорода не показаны).

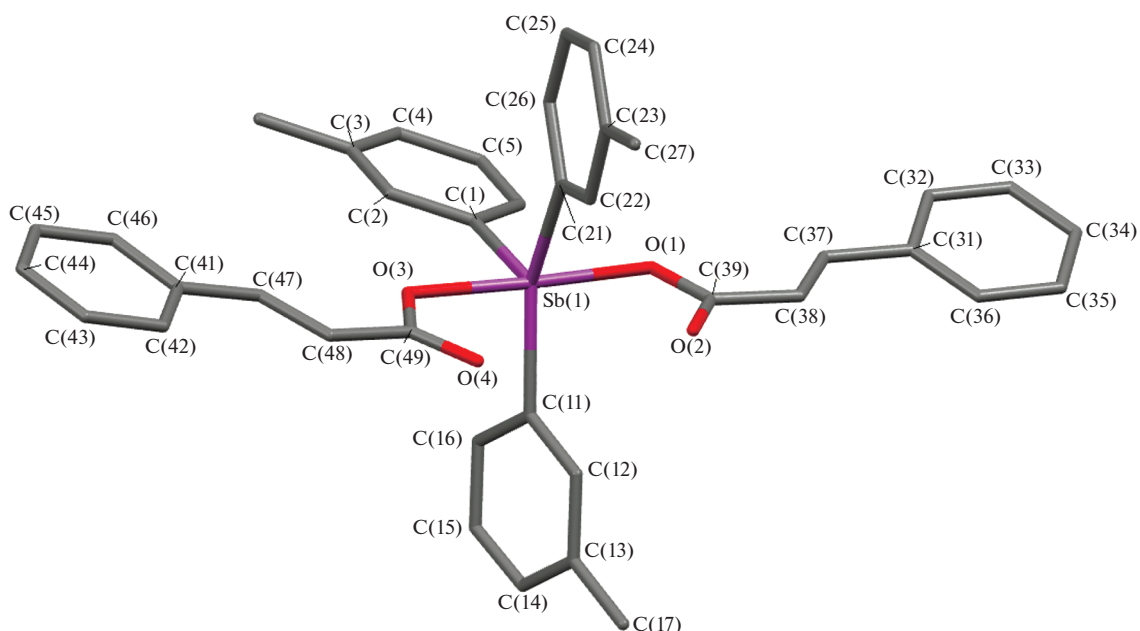


Рис. 2. Структура молекулы II в кристаллах II · PhH (атомы водорода и сольватная молекула бензола не показаны).

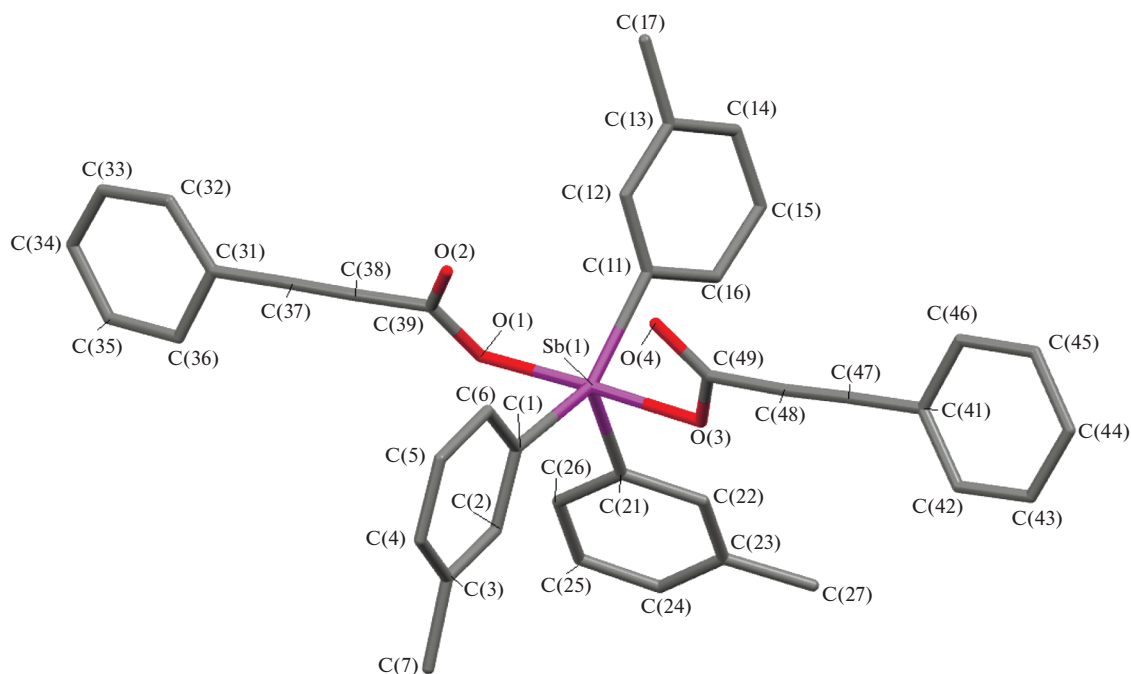


Рис. 3. Структура молекулы III (атомы водорода не показаны).

ваальсовых радиусов атомов сурьмы и кислорода (3.58 Å [27]) и приближаются по своему значению к аналогичным величинам, наблюдаемым в дикарбоксилатах трифенилсурьмы, содержащих электрооакцепторные заместители в карбоксилатных лигандах (например, 3.055 Å в  $\text{Ph}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_5]_2$  [28]). В карбоксильных

группах молекул I–III значения одинарной и двойной связей углерод–кислород различаются: 1.303(5) и 1.209(6) Å (I), 1.311(2), 1.307(2) и 1.229(2), 1.229(2) Å (II), 1.275(10), 1.309(10) и 1.232(11), 1.227(10) Å (III). В сульфатной группе молекулы IV одинарные связи S–O (1.508(6), 1.450(4) Å) длиннее двойных связей S=O (1.379(5)–1.435(4) Å).

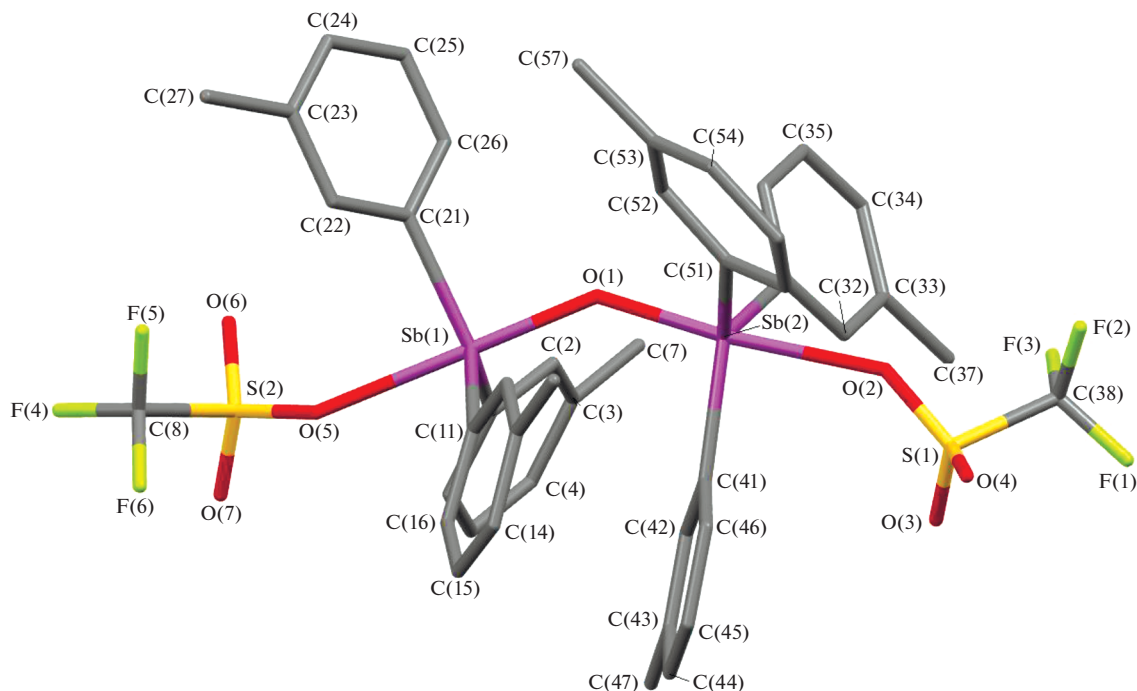


Рис. 4. Строение молекулы IV (атомы водорода не показаны).

Карбоксилатные лиганды в молекулах I, II и III расположены относительно фрагмента  $SbC_3$  таким образом, что внутримолекулярные контакты  $Sb \cdots O(=C)$  формируются внутри одного экваториального угла, значения которого возрастают до  $137.87(19)^\circ$ ,  $146.87(8)^\circ$  и  $143.2(3)^\circ$  соответственно, при этом можно отметить зависимость между прочностью контакта  $Sb \cdots O$  и величиной угла. В кристалле IV внутримолекулярные контакты отсутствуют.

Структурная организация кристаллов I–IV обусловлена множественными межмолекулярными водородными связями  $H \cdots O$  2.68 Å,  $H \cdots F$  2.57 Å в I,  $H \cdots O$  2.71 Å,  $H \cdots C$  2.82, 2.85 Å в II,  $H \cdots C$  2.82, 2.85 Å в III и  $H \cdots O$  2.38–2.67 Å в IV.

Таким образом, в полученных из три(*мета*-толил)сурьмы, карбоновой кислоты и *трет*-бутилгидропероксида в эфире (мольное соотношение 1 : 2 : 1) соединениях I–III наблюдаются характерные невалентные взаимодействия карбонильных атомов кислорода с центральным атомом металла. Наличие электроакцепторных атомов фтора в карбоксилатных лигандах соединения I обуславливает ослабление в нем внутримолекулярных взаимодействий  $Sb \cdots O(=C)$  по сравнению с II и III. Введение в реакцию окислительного присоединения три(*мета*-толил)сурьмы с трифторметансульфоновой кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида, независимо от соотношения исходных реагентов, приводит лишь к образованию соединения сурьмы мостикового

типа с аномально короткими связями между мостиковым атомом кислорода и атомами сурьмы.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iftikhar T., Rauf M.K., Sarwar S. et al.* // J. Organomet. Chem. 2017. V. 851. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.09.002>
2. *Mushtaq R., Rauf M.K., Bond M. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2016. V. 30. № 6. P. 465. <https://doi.org/10.1002/aoc.3456>
3. *Mushtaq R., Rauf M.K., Bolte M. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2017. V. 31. № 5. P. e3606. <https://doi.org/10.1002/aoc.3606>
4. *Ali M.I., Rauf M.K., Badshah A. et al.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 48. P. 16733. <https://doi.org/10.1039/c3dt51382c>
5. *Ma Y.Q., Yu L., Li J.S.* // Heteroat. Chem. 2002. V. 13. № 4. P. 299. <https://doi.org/10.1002/hc.10033>
6. *Islam A., Da Silva J.G., Berbet F.M. et al.* // Molecules. 2014. V. 19. № 5. P. 6009. <https://doi.org/10.3390/molecules19056009>
7. *Liu R.C., Ma Y.Q., Yu L. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2003. V. 17. № 9. P. 662. <https://doi.org/10.1002/aoc.491>
8. *Li J.S., Liu R.C., Chi X.B. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2004. V. 357. № 7. P. 2176. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2003.12.012>

9. *Ma Y., Li J., Xuan Z., Liu R.* // J. Organomet. Chem. 2001. V. 620. № 1–2. P. 235.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)00799-3](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)00799-3)
10. *Li J.S., Ma Y.Q., Cui J.R., Wang R.Q.* // Appl. Organomet. Chem. 2001. V. 15. № 7. P. 639.  
<https://doi.org/10.1002/aoc.200>
11. *Zhang X.-Y., Cui L., Zhang X. et al.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 134. P. 742.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.01.039>
12. *Lowe K., Powell R.* // J. Fluor. Chem. 2001. V. 109. № 1. P. 1.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(01\)00371-2](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(01)00371-2)
13. *Smart B.E.* // J. Fluor. Chem. 2001. V. 109. № 1. P. 3.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(01\)00375-X](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(01)00375-X)
14. *Park B.K., Kitteringham N.R.* // Drug Metab. Rev. 1994. V. 26. № 3. P. 605.  
<https://doi.org/10.3109/03602539408998319>
15. *Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L., Andrews P.C.* // J. Inorg. Biochem. 2020. V. 203. P. 110932.  
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2019.110932>
16. *Артемяева Е.В., Шарутина О.К., Шарутин В.В., Буланова А.В.* // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 1. С. 25 (*Artem'eva E.V., Sharutina O.K., Sharutin V.V., Bulanova A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 1. P. 22).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620010039>
17. *Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К.* // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 10. С. 579 (*Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 10. P. 663).  
<https://doi.org/10.1134/S1070328420100012>
18. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др.* // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56. № 7. С. 1125 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 7. P. 1060).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023611070242>
19. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Казаков М.В.* // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 10. С. 1352 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Kazakov M.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 10. P. 1115).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023614100167>
20. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Андреев П.В.* // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 5. С. 333 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Andreev P.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 5. P. 635).  
<https://doi.org/10.1134/S107032841810010X>
21. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
22. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
23. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
24. *Preut H., Westhoff T., Huber F.* // Acta Crystallogr. C. 1989. V. 41. P. 358.  
<https://doi.org/10.1107/S0108270185003900>
25. *Шарутин В.В., Егорова И.В., Павлушкина И.И. и др.* // Коорд. химия. 2003. Т. 29. № 2. С. 89 (*Sharutin V.V., Egorova I.V., Pavlushkina I.I. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2003. V. 29. № 2. P. 83).  
<https://doi.org/10.1023/A:1022325831721>
26. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Насонова Н.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 12. С. 2346.
27. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. № 19. P. 5806.  
<https://doi.org/10.1021/jp8111556>
28. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Бондарь Е.А. и др.* // Коорд. химия. 2002. Т. 28. № 5. С. 356 (*Sharutin V.V., Sharutina O.K., Bondar' E.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2002. V. 28. № 5. P. 333).  
<https://doi.org/10.1023/A:1015517216693>