-

_

Том 47, номер 1, 2021

Комплексы железа(III) на основе N-бензилиден-2-гидрокси-3,5-ди- <i>трет</i> -бутиланилина И. В. Ершова, А. С. Богомяков, С. П. Кубрин, А. В. Черкасов, А. В. Пискунов	3
Высокоспиновый комплекс кобальта(II) с рекордной анизотропией магнитной восприимчивости по данным парамагнитной спектроскопии ЯМР Я А Панкратова Ю В Нелюбина В В Новиков А А Павлов	13
Синтез и строение комплексных соединений никеля(II) на основе дианилинглиоксима. Стимулирующие протеолитические свойства [Ni(DAnH) ₂] · 0.25H ₂ O	10
Э. Б. Коропчану, Д. Уреке, А. П. Рижа, А. А. Чилочи, С. Ф. Клапко, Е. Г. Дворнина, И. И. Булхак, М. Коку, П. Н. Боурош	21
Фазовый переход в кристалле тетраметоксисилана по данным <i>in situ</i> рентгенодифракционного исследования <i>А. Ф. Смольяков, Ю. В. Нелюбина</i>	30
 4-Фенил-5-(2-тиенилметил)-2,4-дигидро-3<i>H</i>-1,2,4-триазол-3-селон и 3,3'-ди[4-фенил-5-(2-тиенилметил)-4<i>H</i>-1,2,4-триазолил]диселенид: синтез, структура и биоцидные свойства В. К. Османов, Е. В. Чипинский, Р. К. Аскеров, М. М. Гришина, В. Н. Хрусталев, А. С. Перегудов, А. О. Чижов, О. Н. Смирнова, А. В. Борисов 	37
Разнолигандные дитиокарбаматно-хлоридные комплексы висмута(III) состава [Bi(S ₂ CNR ₂)Cl ₂] и [Bi(S ₂ CNR ₂) ₂ Cl] (R = C ₃ H ₇ , <i>изо</i> -C ₄ H ₉): получение, 1D-полимерные структуры, гетероядерный (¹³ C, ¹⁵ N) CP-MAS ЯМР и термическое поведение <i>Е. В. Новикова, К. Л. Исаковская, О. Н. Анцуткин, А. В. Иванов</i>	48
Спиновый переход в пленках клатрохелатов кобальта(II) по данным электронной спектроскопии <i>Р. Р. Айсин. А. С. Белов. С. А. Белова. И. А. Никовский. В. В. Новиков. Ю. В. Нелюбина</i>	58

УДК 546.723:547.562.4+548.0:537

КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(III) НА ОСНОВЕ N-БЕНЗИЛИДЕН-2-ГИДРОКСИ-3,5-ДИ-*трет*-БУТИЛАНИЛИНА

© 2021 г. И. В. Ершова¹, А. С. Богомяков², С. П. Кубрин³, А. В. Черкасов¹, А. В. Пискунов^{1, *}

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия ²Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия ³Научно-исследовательский институт физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия

> **e-mail: pial@iomc.ras.ru* Поступила в редакцию 18.04.2020 г. После доработки 28.05.2020 г. Принята к публикации 05.06.2020 г.

Синтезирована и детально охарактеризована серия пятикоординационных комплексов железа(III), содержащих в координационной сфере два бидентатно-координированных основания Шиффа (N-бензилиден-2-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутиланилина, (ImPh)H), а также атом галогена/азидную группу – (ImPh)₂FeX (X = Cl (I), Br (II), I (III), N₃ (IV)). Согласно измерениям магнитной восприимчивости поликристаллических образцов I–IV, а также данным мессбауэровской спектроскопии в интервале 2–300 К ион металла находится в высокоспиновом состоянии (HS Fe³⁺, d^5 , $S_{Fe} = 5/2$). Соединения I–IV устойчивы в кристаллическом состоянии в отсутствие кислорода и влаги воздуха, однако в растворе претерпевают симметризацию, приводящую к образованию *трис*-лигандного комплекса (ImPh)₃Fe (V), который также был синтезирован по реакции (ImPh)H и FeCl₃ (3 : 1). В отличие от пятикоординационных комплексов I–IV, в шестикоординационном комплексе V ион железа(III) является низкоспиновым (LS Fe³⁺, d^5 , $S_{Fe} = 1/2$). Молекулярное строение комплекса I установлено методом PCA (CIF file CCDC № 1996527).

Ключевые слова: железо(III), основания Шиффа, спиновое состояние, магнитные свойства, PCA, мессбауэровская спектроскопия

DOI: 10.31857/S0132344X21010011

Координационные соединения трехвалентного железа вызывают пристальный интерес исследователей по всему миру, поскольку, наряду с комплексами железа(II), являются наиболее распространенным классом соединений, демонстрирующих эффект спин-кроссовера (spin-crossover, SCO) [1-3]. Явление SCO заключается в переключении спинового состояния комплекса при изменении температуры, давления [4], реже - под действием светового облучения [5-7] или магнитного поля [8]. Процесс переключения между высокоспиновым (high spin, HS) и низкоспиновым (low spin, LS) состояниями комплекса сопровождается изменением его физических свойств (магнитного момента, цвета, диэлектрической константы и электрического сопротивления), ввиду чего SCO-активные соединения являются крайне перспективными кандидатами для использования в качестве молекулярных магнитных устройств, сенсоров, а также компонентов мультифункциональных материалов [9]. Активный поиск SCO-систем проводится не только экспериментальными методами, но и в ходе теоретических исследований [10–15]. В отличие от комплексов железа(II) соединения железа(III) в большинстве случаев устойчивы к окислению на воздухе, что делает их более привлекательными объектами для потенциального использования в будущих устройствах. На сегодняшний день наиболее многочисленными и детально изученными SCOактивными комплексами Fe(III) являются производные на основе мультидентатных оснований Шиффа: симметричных и асимметричных лигандов на основе салицилальдегида или ацетилацетона [2, 3]. Однако вне зависимости от дентатности указанных лигандов (три- (N_2O, SNO) , тетра- (N_2O_2) , пента- (N_3O_2) или гексадентатные (N_6, N_4O_2) основания Шиффа) заполнение координационной сферы иона Fe³⁺ происходит таким образом, что он находится в октаэдрическом координационном окружении, при котором спиновый переход происходит между HS ($S_{\text{Fe}} = 5/2$) и LS ($S_{\text{Fe}} = 1/2$) состояниями. Исключение составляют пятикоординационные нитрозильные производные железа(III) (координационной центр FeN₃O₂), содержащие в координационной сфере тетрадентатный лиганд N₂O₂, а также молекулу NO [16-22]. Для данного класса соединений характерным является спиновый переход между низко- и среднеспиновым (intermediate spin, IS) состояниями LS ($S_{\text{Fe}} =$ = 1/2) \leftrightarrow IS ($S_{\text{Fe}} = 3/2$). Для пятикоординационных порфириновых производных железа(III) характерна лабильная природа спинового состояния иона металла (HS-IS) [23]; редкий для данных систем спиновый переход HS ($S_{\text{Fe}} = 5/2$) \leftrightarrow IS ($S_{\text{Fe}} = 3/2$) был детектирован в комплексе [Fe^{III}(OMTArP) (H₂O)]ClO₄, где OMTArP – периферически замещенный октаметилтетрафенилпорфинин [24]. Другим классом SCO-активных пятикоординационных комплексов железа(III) являются его бис-о-иминобензосемихиноновые производные - $(ImSQ^R)_{2}Fe^{III}X$, где ImSQ — моновосстановленная форма R-фенил замещенного *о*-иминобензохинона, Х – неорганический анион) [25–29]. Тонкая настройка спинового состояния иона Fe³⁺ (HS ($S_{Fe} = 5/2$) или IS ($S_{Fe} = 3/2$)) посредством вариации как заместителя X (X = Hal, N₃, NCO, NCS), так и за счет введения заместителей R (H, Me, OMe) в редокс-активный ImSQ-лиганд делает возможным протекание в (ImSQ^R)₂Fe^{III}X спинового перехода HS ($S_{\text{Fe}} = 5/2$) \leftrightarrow IS ($S_{\text{Fe}} = 3/2$). Согласно недавнему теоретическому исследованию серии тетрагонально-пирамидальных комплексов $(ImSQ^{H})_{2}FeX (X = галогенид/псевдогало$ генид), наблюдаемый спиновый переход обусловлен комбинацией свойств O,N-хелатных ImSQлигандов и апикального лиганда X [30].

Цель настоящего исследования — экспериментальное подтверждение принципиальной роли анион-радикальных ImSQ-лигандов для осуществления спин-кроссовера в пятикоординационных производных с координационным ядром FeN₂O₂X. Для этого была синтезирована серия пятикоординационных производных железа(III) — (ImPh)₂FeX (X = Hal, N₃) на основе диамагнитного аналога ImSQ-лиганда — N-бензилиден-2-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутиланилина ((**ImPh)H**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу комплексов железа проводили в условиях отсутствия кислорода и влаги воздуха. Использованные в работе растворители очищали согласно рекомендациям [31]. В работе применяли коммерческие реактивы (Aldrich): хлорид железа(III), бромид калия, иодид калия, азид натрия, триэтиламин. Лиганд (ImPh)Н синтезировали согласно методике, описанной в [32]. Элементный анализ выполняли на элементном анализаторе Elementar Vario EL cube. Масс-спектры соединений регистрировали на масс-спектрометре Polaris Q/TraceGC Ultra, масс-анализатор – ионная ловушка, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, температура ионного источника 250°C, температура образца

50-450°С. ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре FSM-1201 в вазелиновом масле (диапазон: 4000-400 см⁻¹) в кюветах из KBr. Электронные спектры поглошения (ЭСП) комплексов записывали на Perkin-Elmer Lambda 25 UV/Vis спектрометре (диапазон: 220-1100 нм) при комнатной температуре. Магнитную восприимчивость (γ) поликристаллических образцов измеряли на SOUID-магнетометре MPMSXL фирмы "Quantum Design" в интервале 2-300 К при напряженности магнитного поля 5 кЭ. Парамагнитные составляющие магнитной восприимчивости определяли с учетом диамагнитного вклада, оцененного из констант Паскаля. Эффективный магнитный момент вычисляли по формуле $\mu_{abb} = [3k\chi T/$ $(N_{\rm A}\mu_{\rm B}^2)]^{1/2}$, где $N_{\rm A}$, $\mu_{\rm B}$ и k – число Авогадро, магнетон Бора и постоянная Больцмана соответственно. Мессбауэровские спектры регистрировали на MS1104Em спектрометре. В качестве источника гамма-излучения использовали ⁵⁷Со в родиевой матрице. При охлаждении образцы помещали в ка-

Синтез комплекса (ImPh), FeCl (I). Навески FeCl₃ (0.13 г. 0.81 ммоль) и (ImPh)Н (0.5 г. 1.62 ммоль) растворяли в 15 мл ТНF. Добавление к полученной гомогенной реакционной смеси избытка Et₃N (0.3 мл) сопровождалось моментальным изменением ее цвета на красно-коричневый и выпадением светлого осадка. Реакционную смесь выдерживали 15 мин при комнатной температуре, после чего удаляли растворитель при пониженном давлении. Сухой остаток растворяли в толуоле (15 мл) и полученный раствор фильтровали от [Et₃NH]Cl на стеклянном фильтре Шотта № 4. Комплекс I кристаллизовали из гексана (10 мл) при выдерживании раствора при –18°С в течение суток. Выход темного коричнево-зеленого высушенного на воздухе кристаллического осадка I составил 0.21 г (37%).

меру гелиевого криостата CCS-850. Величины изомерного сдвига δ приведены относительно α-Fe.

Найдено, %:	C 71.62;	Н 7.59;	N 3.88.
Для C ₄₂ H ₅₂ N ₂ O ₂	ClFe		
вычислено, %:	C 71.23;	H 7.40;	N 3.96.

EI-MS (*m*/*z*): 708 (100%), 709 (51%), 710 (42%), 711 (18%) [M]⁺. ЭСП (CH₂Cl₂) нм (є, л моль⁻¹ см⁻¹): 230 (96279), 237 пл (92673), 262 (90912), 267 (87942), 302 пл (44163), 638 пл (1574). ИК-спектр (v, см⁻¹): 1594 с, 1575 ср, 1551 сл, 1409 ср, 1362 с, 1295 ср, 1272 с, 1255 о.с, 1224 с, 1203 ср, 1182 сл, 1160 ср, 1130 сл, 1028 сл, 976 сл, 957 ср, 916 сл, 886 сл, 857 сл, 833 с, 812 сл, 772 сл, 755 с, 691 с, 668 сл, 644 сл, 573 с, 559 сл, 540 сл, 495 сл, 478 сл. При перекристаллизации комплекса (ImPh)₂FeCl (I) из *н*-гексана получили кристаллы I \cdot 1.25C₆H₁₄, пригодные для PCA.

Синтез комплекса (ImPh)₂FeBr (II). К навеске KBr (0.42 г, 3.5 ммоль) в метаноле (10 мл) приливали коричнево-зеленый раствор I (0.25 г, 0.35 моль) в THF (10 мл). Полученную гетерогенную реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 сут, при этом ее цвет менялся на бордово-фиолетовый. Растворители удаляли при пониженном давлении, сухой остаток растворяли в гексане (15 мл). Реакционную смесь отделяли от галогенидов калия фильтрацией. Комплекс II выделяли из реакционной смеси в виде темно-коричневого кристаллического осадка при выдерживании сконцентрированного фильтрата при -18° C в течение суток. Выход 0.08 г (31%).

Найдено, %:	C 67.32;	H 7.14;	N 3.67.
Для C ₄₂ H ₅₂ N ₂ O ₂	BrFe		
вычислено, %:	C 67.03;	H 6.96;	N 3.72.

EI-MS (*m*/*z*): 752 (76), 753 (100), 754 (43%) [M]⁺. ЭСП (CH₂Cl₂) нм (є, л моль⁻¹ см⁻¹): 274 (23786), 369 (11856), 653 (2105). ИК-спектр (v, см⁻¹): 1594 с, 1575 с, 1551 ср, 1445 о.с, 1409 с, 1364 с, 1321 сл, 1295 ср, 1274 с, 1255 о.с, 1222 с, 1205 ср, 1186 сл, 1160 ср, 1127 сл, 1025 сл, 976 сл, 959 ср, 921 сл, 914 сл, 886 сл, 864 сл, 836 с, 812 сл, 772 ср, 755 с, 689 с, 668 сл, 646 сл, 620 сл, 575 с, 540 ср, 497 сл, 483 сл.

Синтез комплекса (ImPh)₂FeI (III). К навеске KI (0.59 г, 3.5 ммоль) в метаноле (10 мл) приливали коричнево-зеленый раствор I (0.25 г, 0.35 моль) в THF (10 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение суток, при этом осадок KI растворялся, а цвет раствора менялся на бордово-красный. Растворители удаляли при пониженном давлении, сухой остаток растворяли в толуоле (15 мл) и отделяли реакционную смесь от галогенидов калия фильтрацией. Толуол из фильтрата удаляли при пониженном давлении, сухой остаток растворяли в пентане (10 мл) и выдерживали при –18°С в течение суток. Комплекс III выделили из реакционной смеси в виде темно-коричневого кристаллического осадка. Выход 0.12 г (42%).

Найдено, %:	C 63.37;	H 6.67;	N 3.43.
Для C ₄₂ H ₅₂ N ₂ O ₂	FeI		
вычислено, %:	C 63.09;	Н 6.55;	N 3.50.

EI-MS (*m*/*z*): 800 (100), 801 (57), 802 (47%) [M]⁺. ЭСП (CH₂Cl₂) нм (є, л моль⁻¹ см⁻¹): 232 (27074), 270 (27626), 308 пл (22233), 367 (11734), 659 (2035). ИК-спектр (v, см⁻¹): 1593 ср, 1572 ср, 1548 сл, 1411 ср, 1364 с, 1322 сл, 1296 ср, 1271 с, 1254 с, 1224 ср, 1205 ср, 1186 сл, 1161 сл, 1126 сл, 1027 сл, 976 сл, 957 сл, 915 сл, 885 сл, 864 сл, 857 сл, 836 с, 810 сл, 773 сл, 756 с, 691 ср, 668 сл, 647 сл, 618 сл, 574 ср, 539 сл, 497 сл, 483 сл.

Синтез комплекса (ImPh)₂FeN₃ (IV). К навеске NaN₃ (0.23 г, 3.5 ммоль) приливали коричнево-зеленый раствор I (0.25 г, 0.35 моль) в THF (20 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение суток, при этом ее цвет менялся на бордово-красный. Растворители удаляли при пониженном давлении, сухой остаток растворяли в толуоле (15 мл) и отделяли реакционную смесь от осадков NaCl и NaN₃ фильтрацией. В фильтрате удаляли растворитель при пониженном давлении, сухой остаток растворяли в гексане (10 мл) и выдерживали при -18° С в течение недели. Комплекс IV выделили из реакционной смеси в виде темно-коричневого кристаллического осадка. Выход 0.10 г (39%).

Найдено, %:	C 70.72;	H 7.49;	N 9.71.
Для $C_{42}H_{52}N_5O_2$	Fe		
вычислено, %:	C 70.58;	Н 7.33;	N 9.80.

EI-MS (m/z): 713 (100%), 714 (78%), 715 (17%) [M]⁺. ЭСП (CH₂Cl₂) нм (ε , л моль⁻¹ см⁻¹): 231 (83736), 276 (31478), 357 (13819), 635 пл (1511). ИКспектр (v, см⁻¹): 2094 о.с, 1594 с, 1575 ср, 1551 сл, 1409 с, 1362 с, 1298 ср, 1272 с, 1255 о.с, 1222 с, 1203 ср, 1182 сл, 1160 ср, 1130 сл, 1025 сл, 980 сл, 959 сл, 914 сл, 886 сл, 859 сл, 833 с, 812 сл, 772 сл, 755 с, 694 ср, 687 ср, 668 сл, 644 сл, 620 сл, 594 сл, 573 с, 540 сл, 495 сл, 478 сл.

Синтез комплекса (ImPh)₃Fe (V) аналогичен синтезу комплекса I, но при стехиометрическом соотношении стартовых реагентов 1 : 3 (0.09 г FeCl₃ (0.54 ммоль), 0.5 г (ImPh)H (1.62 ммоль)). Комплекс V выделяли из реакционной смеси в виде оранжево-коричневого мелкокристаллического осадка при выдерживании сконцентрированного раствора в гексане при -18° C в течение суток. Выход 0.11 г (21%).

Найдено, %:	C 77.41;	H 8.15;	N 4.19.
Для C ₆₃ H ₇₈ N ₃ O ₃]	Fe		
вычислено. %:	C 77.12:	H 8.01:	N 4.28.

EI-MS (m/z): 981 (100), 982 (71), 983 (13%) [M]⁺. ЭСП (CH₂Cl₂) нм (є, л моль⁻¹ см⁻¹): 253 (40896), 306 (31934), 403 пл (14243), 485 пл (7632). ИКспектр (v, см⁻¹): 1596 с, 1575 ср, 1549 сл, 1497 ср, 1411 с, 1359 с, 1284 ос, 1260 ос, 1236 с, 1222 с, 1203 с, 1182 ср, 1158 с, 1130 сл, 1025 сл, 1002 сл, 985 сл, 968 ср, 952 ср, 931 сл, 916 сл, 883 ср, 864 с, 833 ос, 810 ср, 777 сл, 750 ос, 691 с, 668 ср, 641 сл, 620 сл, 604 сл, 563 с, 554 с, 537 с, 495 ср, 480 ср.

РСА. Сбор дифракционных данных монокристалла I · $1.25C_6H_{14}$ (0.50 × 0.31 × 0.13 мм) проведен на дифрактометре Rigaku OD Xcalibur (ω-сканирование, Мо K_{α} -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å, T = 298 K, $2\theta = 54.2^{\circ}$). Измерение и интегрирование экспериментальных наборов интенсивностей, учет поглощения и уточнение структуры проведены с использованием программных пакетов CrysAlis^{Pro} [33] и SHELX [34]. Соединение I ($C_{42}H_{52}ClFeN_2O_2$ · · 1.25С₆H₁₄) кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/n$ (a = 16.0380(6), b = 13.6024(5), c == 24.0414(9) Å, β = 109.103(4)°, V = 4955.9(3) Å³, Z = 4, $\rho_{\text{расч}} = 0.949 \text{ г/см}^3$, $\mu = 0.386 \text{ мм}^{-1}$). Измерено 68869 отражений, 10896 независимых отражений $(R_{int} = 0.0427)$ были использованы для решения структуры и последующего уточнения 550 пара-

метров полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Водородные атомы в I помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно с фиксированными тепловыми параметрами $U(H)_{_{H30}} = 1.2U(C)_{_{3KB}} (U(H)_{_{H30}} = 1.5U(C)_{_{3KB}}$ для метильных групп). Инструкции DFIX, ISOR и RIGU использованы для ограничения геометрических характеристик разупорядоченных третбутильных групп и анизотропных параметров атомных смещений при уточнении структуры. Вклад сольватных молекул гексана в структурную модель I учтен с помощью процедуры SQUEEZE (Platon) [35]. После финального уточнения $wR_2 =$ = 0.1152 и $S(F^2) = 1.005$ для всех отражений ($R_1 =$ = 0.0400 для всех отражений, удовлетворяющих условию $I > 2\sigma(I)$. Остаточные максимум и минимум электронной плотности составили $0.26/-0.16 e/Å^3$.

Структура I зарегистрирована в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1996527; ccdc.cam.ac.uk/structures).

t-Bu

2

t-Bú

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках поставленной цели исследования. призванной оценить роль радикальных лигандов в осуществлении процессов спин-кроссовера в пятикоординационных производных железа(III), было необходимо синтезировать схожие по строению соединения металла, содержащие диамагнитные моноанионные O,N-хелатирующие лиганды, максимально близко воспроизводящие координационный узел бис-о-иминобензосемихинолятов типа $(ImSO^R)_2Fe^{III}X$, где ImSO - моновосстановленная форма R-фенил замещенного о-иминобензохинона, Х – неорганический анион (схема 1) [25-29].



Схема 1.

В качестве лигандной системы было выбрано основание Шиффа, образующееся в ходе конденсации 4,6-ди-трет-бутил-о-аминофенола с бензальдегидом. Последующая обменная реакция между (ImPh)Н и безводным FeCl₃ в стехиометрическом соотношении 2:1 в анаэробных условиях и в присутствии основания приводит к образованию целевого комплекса (ImPh)₂FeCl (I) (схема 2).

t-Bu

t-Bu



Схема 2.

Производные $(ImPh)_2FeX (X = Br (II), I (III),$ N₃ (IV)) были получены при взаимодействии I с десятикратным избытком KBr, KI и NaN₃ соответственно (схема 3).





Соединения I–IV выделены из реакционных смесей в виде темных кристаллических осадков, устойчивых в условиях отсутствия кислорода и влаги воздуха. Высокая растворимость I–IV в большинстве органических растворителей обуславливает низкие препаративные выходы комплексов (30–40%); кроме того, продолжительное нахождение I–IV в растворе приводит к симметризации и образованию *трис*-лигандного оранжевого мелкокристаллического комплекса (ImPh)₃Fe (V). Комплекс V также был получен встречным синтезом при взаимодействии FeCl₃ с 3 экв. (ImPh)H (схема 4).







На ИК-спектрах I–V отсутствуют полосы в области 3100–3500 см⁻¹, присутствующие в некоординированном (ImPh)Н-лиганде и отвечающие валентным колебаниям v(OH), что однозначно указывает на образование металлокомплексов. О бидентатной координации ImPh-лигандов на металл свидетельствует смещение полосы, отвечающей колебаниям связи C=N (v(C=N) 1623 см⁻¹ в некоординированном (ImPh)H, 1593–1594 см⁻¹ в I–IV, 1596 см⁻¹ в V). Кроме того, на ИК-спектре IV присутствует интенсивная полоса при 2090 см⁻¹, отвечающая валентным колебаниям азидной группы v(N₃). На масс-спектрах I–IV помимо пика молекулярного иона [M]⁺ (см. экспериментальную часть) также присутствует интенсивный пик,

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 1 2021

отвечающий фрагменту $[(ImPh)_2Fe]^+ - [M-X]^+$ (EI-MS (*m*/*z*): 672 (100), 673 (47), 674 (14%)). Наличие интенсивного пика $[M-X]^+$ наряду с $[M]^+$ указывает на легкое элиминирование заместителя X в условиях регистрации масс-спектров. Ранее такое поведение наблюдалось при анализе масс-спектров схожих пятикоординационных *бис-о*-иминобензосемихиноновых производных трехвалентных металлов (ImSQ)₂MX (M = Al, Ga, Mn, Fe) [28, 29, 36–38]. Наличие атома галогена в I–III, как и его отсутствие в V, также контролировалось с помощью метода, предложенного Бельштейном [39].

ЭСП комплексов I–V были зарегистрированы в хлористом метилене при 25°С в диапазоне 200– 1000 нм (рис. 1). ЭСП комплексов I–V в УФ-диапа-



Рис. 1. ЭСП комплексов I–V в УФ- и видимой области, зарегистрированные в CH₂Cl₂ при 298 К.



Рис. 2. а – молекулярная структура комплекса I · $1.25C_6H_{14}$ (атомы водорода опущены для ясности); б – фрагменты структур двух изомеров I · $1.25C_6H_{14}$ (тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью).

зоне и на границе с видимой областью содержат высокоинтенсивные полосы поглощения (рис. 1б); видимая область спектра в случае I–IV представлена слабоинтенсивной уширенной полосой в области 500–900 нм, отсутствующей в ЭСП комплекса V (рис. 1а). Необходимо отметить, что родственные *бис-о*-иминобензосемихиноляты типа (ImSQ^R)₂Fe^{III}X [25–29], в отличие от I–V, демонстрируют очень интенсивную полосу поглощения в ближней ИК-области (700–850 нм), что вызвано анион-радикальной природой O,N-хелатирующих лигандов, обуславливающих возникновение переноса заряда лиганд—лиганд (LLCT) в ЭСП.

Рентгеноструктурное исследование показало, что (ImPh)₂FeCl (I) представляет собой пятикоординационный комплекс, в котором катион металла связан с двумя атомами кислорода и двумя атомами азота ImPh-лигандов и одним атомом хлора (рис. 2a). Значения избранных длин связей и углов комплекса представлены в табл. 1. Наличие двух асимметричных хелатных колец в (ImPh)₂FeCl предполагает хиральность металлоцентра. Согласно данным РСА, комплекс кристаллизуется в центросимметричной пространственной группе $P2_1/n$, при этом в независимой области кристаллической ячейки располагается одна молекула комплекса в общем положении. Таким образом, в кристаллической ячейке представлены оба изомера I (рис. 26) в соотношении 1 : 1. Необходимо отметить, что в кристаллической ячейке также присутствуют сольватные молекулы гексана: на четыре молекулы комплекса приходится пять молекул растворителя. Другими словами, комплекс $(ImPh)_2$ FeCl кристаллизуется в виде I · 1.25C₆H₁₄.

При анализе координационной геометрии пятикоординационных комплексов и степени их

КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(III)

	•	(1 · · ·	0 14
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Fe(1)-O(1)	1.868(2)	C(1)-C(6)	1.411(2)
Fe(1)-O(2)	1.871(2)	C(2)–C(3)	1.396(2)
Fe(1) - N(1)	2.187(2)	C(3)–C(4)	1.379(2)
Fe(1)–N(2)	2.213(2)	C(4)–C(5)	1.398(3)
Fe(1)-Cl(1)	2.2294(6)	C(5)–C(6)	1.387(2)
O(1)–C(1)	1.347(2)	C(22)–C(27)	1.403(2)
O(2)-C(22)	1.343(2)	C(22)–C(23)	1.401(2)
N(1)–C(2)	1.436(2)	C(23)–C(24)	1.385(2)
N(2)–C(23)	1.426(2)	C(24)–C(25)	1.382(3)
N(1)-C(15)	1.287(2)	C(25)-C(26)	1.397(3)
N(2)-C(36)	1.287(2)	C(26)-C(27)	1.389(3)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(1)Fe(1)O(2)	118.62(6)	N(1)Fe(1)N(2)	163.13(5)
O(1)Fe(1)N(1)	80.57(5)	O(1)Fe(1)Cl(1)	117.60(5)
O(2)Fe(1)N(1)	90.54(5)	O(2)Fe(1)Cl(1)	123.78(4)
O(1)Fe(1)N(2)	92.54(5)	N(1)Fe(1)Cl(1)	98.62(4)
O(2)Fe(1)N(2)	79.20(5)	N(2)Fe(1)Cl(1)	98.22(4)

Таблица 1. Основные длины связей (Å) и валентные углы (град) в комплексе $I \cdot 1.25C_6H_{14}$

искажения часто используется геометрический параметр т, значение которого в идеальной тетрагональной пирамиде равно нулю, а в идеальной тригональной бипирамиде – единице [40]. В І $\tau = 0.74$ и геометрия координационного полиэдра FeN₂O₂Cl представляет собой искаженную тригональную бипирамиду, в экваториальной плоскости которой располагаются атомы кислорода и хлора, а в аксиальных положениях находятся атомы азота. Примечательно, что в бис-о-иминобензосемихиноновых производных (ImSQ)₂FeX значение т находится в диапазоне 0-0.55 [25-29]. Таким образом, переход от анион-радикальных ImSQлигандов к близким по строению диамагнитным ImPh-лигандам сопровождается изменением типа координационной геометрии в образующихся комплексах от тетрагональной пирамиды к тригональной бипирамиде.

Значения длин связей С–О (1.343(2)–1.347(2) Å), С–N (1.426(2)–1.436(2) Å), СН=N (1.287(2) Å) находятся в интервалах, характерных для одинарных С–О (1.32–1.37 Å), С–N (1.41–1.45 Å) и двойных СН=N (1.27–1.30 Å) связей в комплексах металлов с лигандами данного типа [41–44]. Длины связей С–С в ароматических кольцах С(1–6), С(22–27) в ІmPh-лигандах (1.379(2)–1.411(2) Å, средн. 1.39 Å) близки к таковым в молекуле бензола (1.40 Å). Значения длин связей Fe–O (1.868(2), 1.871(2) Å) меньше суммы ковалентных радиусов соответствующих элементов ($r_{ков}$ (Fe^{III}) = 1.36 Å, $r_{ков}$ (O) = = 0.73 Å [45]), что указывает на ковалентный тип связывания. Напротив, расстояния Fe–N (2.187(2), 2.213(2) Å) существенно превышают сумму ковалентных радиусов соответствующих атомов ($r_{\text{ков}}(\text{Fe}^{\text{III}}) = 1.36$ Å, $r_{\text{ков}}(\text{N}) = 0.74$ Å [45]); таким образом, взаимодействия Fe...N в I можно охарактеризовать как донорно-акцепторные.

Магнитная восприимчивость кристаллических образцов I-IV была измерена в интервале 2-300 К. Температурные зависимости эффективного магнитного момента $\mu_{\phi\phi}(T)$ для серии комплек $cob (ImPh)_2 FeX (X = Cl (I), Br (II), I (III), N_3 (IV))$ представлены на рис. 3 и имеют сходный характер. Для пятикоординационных комплексов I-IV высокотемпературные значения $\mu_{\phi\phi\phi}$ (5.69, 5.88, 5.74 и 5.62 µ_в в I–IV соответственно) близки к теоретическому чисто спиновому значению 5.92 µ_в, рассчитанному для системы, содержащей ион железа(III) в высокоспиновом состоянии (d⁵, HS, $S_{\rm Fe} = 5/2$). При понижении температуры до 30 К значение μ_{abb} изменяется незначительно, однако резко уменьшается при дальнейшем охлаждении и при температуре 2 К достигает значений 2.92, 2.89, 2.72 и 2.03 μ_B в I–IV соответственно. Уменьшение величины µ_{эфф} в интервале 30-2 К обусловлено наличием межмолекулярного обменного взаимодействия в кристаллических образцах I–IV.

Кристаллические образцы I–IV также были охарактеризованы методом мессбауэровской спектроскопии. Мессбауэровские спектры комплексов II и V приведены на рис. 4, параметры спектров для I–IV просуммированы в табл. 2. По-



Рис. 3. Температурные зависимости эффективного магнитного момента для комплексов (ImPh)₂FeX (X = Cl (I), Br (II), I (III), N₃ (IV)).

нижение температуры с 300 до 14 К не приводит к появлению существенных трансформаций в структуре спектров, указывающих на изменение спинового состояния иона Fe³⁺, что находится в согласии с данными магнетохимических измерений. Величины изомерного сдвига (δ) в пятикоординационных производных I–IV (0.30–0.52 мм с⁻¹) близки по значению к таковым для пятикоординационных *бис-о*-иминобензосемихиноновых производных (ImSQ^{Me})₂FeX, содержащих высокоспиновый ион Fe³⁺ (HS, $S_{Fe} = 5/2$), в то же время величины квадрупольного расщепления (ΔE_Q) в I–IV составляют 1.66–1.82 мм с⁻¹, что несколько превышает значения ΔE_Q в упомянутых (ImSQ^{Me})₂FeX комплексах

Таблица 2. Параметры мессбауэровских спектров для комплексов I–V*

Комплекс	<i>Т</i> , К	δ , мм с ⁻¹	$\Delta E_{\rm Q}$, мм с ⁻¹
Ι	300	0.36	1.72
	14	0.52	1.76
II	300	0.32	1.68
	14	0.43	1.72
III	300	0.30	1.68
	14	0.46	1.66
IV	300	0.33	1.70
	14	0.52	1.82
V	300	0.29	1.98
	14	0.41	1.96

* δ – изомерный сдвиг, ΔE_{O} – квадрупольное расщепление.



Рис. 4. Мессбауэровские спектры комплексов II (а), V (б), измеренные при 300 и 14 K.

(1.08–1.31 мм с⁻¹) [29]. Мессбауэровский спектр шестикоординационного комплекса (ImPh)₃Fe (V) (рис. 4) отличается от спектров пятикоординационных комплексов (ImPh)₂FeX (I–IV) и имеет параметры изомерного сдвига и квадрупольного расщепления (0.29–0.41 и 1.96–1.98 мм с⁻¹ соответственно), характерные для октаэдрических низкоспиновых производных железа(III) [2, 3]. Это находится в согласии с измерениями магнитной восприимчивости для соединения V – значение эффективного магнитного момента при 14 К составляет 1.72 $\mu_{\rm B}$, что отвечает одному иону Fe³⁺ в низкоспиновом (LS, $S_{\rm Fe} = 1/2$) состоянии.

Таким образом, в ходе настоящего исследования была синтезирована серия пятикоординационных *бис-о*-иминофенолятных производных железа(III) (ImPh)₂FeX (X = Cl (I), Br (II), I (III), N₃ (IV)) – структурных аналогов пятикоординационных *бис-о*-иминобензосемихиноновых производных железа(III). Несмотря на идентичность координационного ядра (FeN₂O₂X) в сериях соединений (ImPh)₂FeX и (ImSQ)₂FeX, строение их координационного полиэдра существенно отличается. При координации на металл иминофено-

лятных лигандов реализуется два типа связывания: ковалентное (Fe-O) и донорно-акцепторное (Fe-N), что приводит к формированию искаженной тригонально-бипирамидальной геометрии в образующихся комплексах (ImPh)₂FeX. Напротив, характер связей Fe-O и Fe-N. обусловленный горазло большей лелокализацией отрицательного заряла в анион-радикальном ImSQ-лиганде, способствует формированию идеальной/искаженной тетрагонально-пирамидальной геометрии в (ImSQ)₂FeX. Согласно совокупности данных физико-химических методов исследования ион Fe³⁺ в иминофенолятных комплексах I-IV находится в высокоспиновом состоянии во всем интервале 2-300 К. Полученный результат позволяет сделать вывод о том, что анион-радикальный характер О, N-хелатирующих ImSQ-лигандов в координационной сфере Fe³⁺ играет ключевую роль для протекания спин-кроссовера в пятикоординационных производных железа(III), обладающих координационным ядром FeN₂O₂X [25-30].

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены с использованием оборудования центра коллективного пользования "Аналитический центр ИМХ РАН" в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН при поддержке федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 гг." (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62120X0040).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 18-73-00268).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. van Koningsbruggen P.J., Maeda Y., Oshio H. // Top. Curr. Chem. 2004. V. 233. P. 259.
- Nihei M., Shiga T., Maeda Y., Oshio H. // Coord. Chem. Rev. 2007. V. 251. P. 2606.
- Harding D.J., Harding P., Phonsri W. // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 313. P. 38.
- 4. *Ksenofontov V., Gaspar A.B., Gütlich P. //* Top. Curr. Chem. 2004. V. 235. P. 23.
- 5. Hauser A. // Top. Curr. Chem. 2004. V. 234. P. 155.
- 6. Létard J.-F. // J. Mater. Chem. 2006. V. 16. P. 2550.
- 7. Cannizzo A., Milne C.J., Consani C. et al. // Coord. Chem. Rev. 2010. V. 254. P. 2677.
- Bousseksou A., Varret F., Goiran M. et al. // Top. Curr. Chem. 2004. V. 235. P. 65.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 1 2021

- 9. *Halcrow M.A.* Spin-Crossover Materials, Properties and Applications. N.Y.: John Wiley & Sons, Ltd., 2013.
- Starikova A., Starikov A.G., Minkin V.I. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. P. 1464.
- Starikova A.A., Starikov A.G., Minkin V.I. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. P. 718. https://doi.org/10.1134/S1070328417110094
- Starikov A.G., Chegerev M.G., Starikova A.A., Minkin V.I. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 675. https://doi.org/10.1134/S1070328419090082
- Starikov A.G., Starikova A.A., Chegerev M.G., Minkin V.I. // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. P. 725.
- Starikova A.A., Chegerev M.G., Starikov A.G., Minkin V.I. // J. Comput. Chem. 2019. V. 40. P. 2284.
- Starikova A.A., Metelitsa E.A., Starikov A.G. // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. P. 1219.
- 16. Earnshaw A., King E.A., Larkworthy L.F. // Chem. Commun. 1965. V. P. 180.
- 17. Earnshaw A., King E.A., Larkworthy L.F. // J. Chem. Soc. A. 1969. V. P. 2459.
- Haller K.J., Johnson P.L., Feltham R.D. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1979. V. 33. P. 119.
- Fitzsimmons B.W., Larkworthy L.F., Rogers K.A. // Inorg. Chim. Acta. 1980. V. 44. P. L53.
- 20. Wells F.V., McCann S.W., Wickman H.H. et al. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 2306.
- 21. Koenig E., Ritter G., Waigel J. et al. // Inorg. Chem. 1987. V. 26. P. 1563.
- 22. Weber B., Görls H., Rudolph M., Jäger E.-G. // Inorg. Chim. Acta. 2002. V. 337. P. 247.
- 23. *Nakamura M.* // Coord. Chem. Rev. 2006. V. 250. P. 2271.
- 24. Ohgo Y., Chiba Y., Hashizume D. et al. // Chem. Commun. 2006. P. 1935.
- 25. Chun H., Weyhermüller T., Bill E., Wieghardt K. // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. V. 40. P. 2489.
- 26. Chun H., Bill E., Weyhermüller T., Wieghardt K. // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 5612.
- 27. Abakumov G.A., Cherkasov V.K., Bubnov M.P. et al. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2006. V. 55. P. 44.
- Piskunov A.V., Pashanova K.I., Ershova I.V. et al. // J. Mol. Struct. 2018. V. 1165. P. 51.
- Ershova I.V., Bogomyakov A.S., Kubrin S.P. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 503. P. 119402.
- Credendino L., Sproules S. // Asian J. Org. Chem. 2019. V. 9. P. 421.
- Perrin D.D., Armarego W.L.F., Perrin D.R. Purification of Laboratory Chemicals. Oxford: Pergamon Press, 1980.
- Yasuhiko S., Norio K., Terunori F. // Chem. Lett. 2002. V. 31. P. 358.
- Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlis^{Pro} software system. Version 1.171.38.46. Wroclaw (Poland): Rigaku Corporation, 2015.
- 34. Sheldrick G.M. // Acta Crystfllogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
- 35. Spek A.L. // Acta Crystfllogr. C. 2015. V. 71. P. 9.
- 36. Piskunov A.V., Ershova I.V., Bogomyakov A.S. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 6090.

- 37. Piskunov A.V., Ershova I.V., Bogomyakov A.S., Fukin G.K. // Inorg. Chem. Commun. 2016. V. 66. P. 94.
- Ershova I.V., Bogomyakov A.S., Fukin G.K., Piskunov A.V. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. P. 938.
- 39. Beilstein F. // Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1872. V. 5. P. 620.
- 40. *Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J. et al.* // Dalton Trans. 1984. P. 1349.
- 41. Mukherjee S., Weyhermüller T., Bothe E., Chaudhuri P. // Eur. J. Inorg. Chem. 2003. V. 2003. P. 1956.
- 42. Suzuki Y., Tanaka H., Oshiki T. et al. // Chem. Asian J. 2006. V. 1. P. 878.
- 43. *Zhang L., Luo X., Gao W. et al.* // Organometallics. 2013. V. 32. P. 6277.
- 44. *Safaei E., Alaji Z., Panahi F. et al.* // New J. Chem. 2018. V. 42. P. 7230.
- Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. С. 3015 (*Batsanov S.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1991. V. 36. P. 1694).

УДК 541.6;541.49;54.057;544.176

ВЫСОКОСПИНОВЫЙ КОМПЛЕКС КОБАЛЬТА(II) С РЕКОРДНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ПО ДАННЫМ ПАРАМАГНИТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

© 2021 г. Я. А. Панкратова^{1, 2}, Ю. В. Нелюбина¹, В. В. Новиков¹, А. А. Павлов^{1, *}

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия ²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*e-mail: pavlov@ineos.ac.ru Поступила в редакцию 11.04.2020 г. После доработки 14.05.2020 г. Принята к публикации 19.05.2020 г.

Получен и охарактеризован тетраэдрический комплекс кобальта(II) $[CoL_2](HNEt_3)_2$ (I), где L – 1,2бис(метансульфонамидо)бензол, проявляющий свойства мономолекулярного магнита. С помощью парамагнитной спектроскопии ЯМР определены параметры электронной структуры комплекса I, полностью воспроизводящие результаты менее доступных методов исследования мономолекулярных магнитов. Оцененное для I значение аксиальной анизотропии магнитной восприимчивости ($\Delta \chi_{akc} = 34.5 \times 10^{-32}$ м³ при 20°C) является рекордным среди всех комплексов переходных металлов, изученных методом ЯМР, что открывает широкие возможности для использования комплекса I в качестве парамагнитной метки для структурной биологии или сдвигающего агента и даже сенсора температуры для медицинской диагностики. Полученные данные также свидетельствуют о преимуществах парамагнитной спектроскопии ЯМР как метода исследования магнитных свойств и электронной структуры высокоанизотропных комплексов переходных металлов – предшественников многих функциональных материалов.

Ключевые слова: комплексы кобальта(II), магнитная анизотропия, спектроскопия ЯМР, парамагнитные соединения, мономолекулярные магниты

DOI: 10.31857/S0132344X20120051

Парамагнитные комплексы металлов, демонстрирующие высокую магнитную анизотропию, имеют ряд перспективных практических применений в областях молекулярной электроники [1], магнитно-резонансной томографии (МРТ) [2] и структурной биологии [3]. Благодаря своим свойствам некоторые из этих комплексов, испытав воздействие внешнего постоянного магнитного поля, могут сохранять приобретенную в поле намагниченность на молекулярном уровне, т.е. вести себя подобно классическим магнитам [4, 5]. Такие соединения, которые принято называть мономолекулярными магнитами (МММ), в будущем могут лечь в основу устройств хранения информации на молекулярном уровне [6]. Подобное поведение МММ объясняется значительной магнитной анизотропией. приводяшей к расшеплению электронных уровней (так называемое расщепление в нулевом поле). В результате релаксация намагниченности связана с преодолением энергетического барьера (1):

$$U = DS^2, \tag{1a}$$

$$U = D\left(S^2 - \frac{1}{4}\right),\tag{16}$$

где *D* – энергия расщепления в нулевом поле, *S* – полный электронный спин.

В случае, если барьер U оказывается много больше тепловой энергии kT, наблюдается длительное сохранение намагниченности при условии отсутствия побочных механизмов (таких как квантовое туннелирование, прямой и Рамановский механизмы) (2):

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right),\tag{2}$$

где т – время релаксации намагниченности.

На данный момент существует большое разнообразие методов изучения МММ, главный из которых — магнитометрия. Указанный метод в динамической вариации (в переменном магнитном поле) позволяет напрямую оценить времена релаксации намагниченности, а моделирование данных магнитометрии в постоянном поле дает возмож-

ность более подробно изучить причины наблюдаемых свойств путем нахождения параметров электронной структуры (д-тензора, тензора расщепления в нулевом поле и др.). Однако процесс определения этих параметров подразумевает моделирование экспериментальных данных некоторой моделью, которая не всегда оказывается уникальной, что может приводить к избыточной параметризации модели и, как следствие, к искаженным результатам. Комбинирование разных методов изучения электронной структуры парамагнитных комплексов металлов, таких как оптическая спектроскопия [7], магнитный круговой дихроизм [8] или спектроскопия ЭПР [9], позволяет получить более достоверные результаты [10, 11].

Спектроскопия ЯМР, традиционно используемая для установления строения диамагнитных соединений, редко применяется для исследования парамагнитных координационных комплексов ввиду сложности регистрации и интерпретации данных. Однако в последние годы подходы спектроскопии ЯМР для исследования магнитных свойств и электронной структуры именно таких соединений активно развиваются нами [12] и другими научными группами [13–16].

В настоящей работе мы синтезировали тетраэдрический комплекс кобальта(II) $[CoL_2](HNEt_3)_2$ (I), где L – 1,2-*бис*(метансульфонамидо)бензол (схема 1), проявляющий свойства MMM [17]. Указанный комплекс выделен в чистом виде, а его состав и строение однозначно подтверждены данными спектроскопии ЯМР и РСА.



Методом парамагнитной спектроскопии ЯМР определены параметры электронной структуры I, которые хорошо согласуются с результатами других методов исследования, полученными ранее. Оцененное значение аксиальной анизотропии магнитной восприимчивости ($\Delta \chi_{acc} = 34.5 \times 10^{-32}$ м³ при 20°C) для комплекса I рекордное среди всех комплексов переходных металлов, изученных методом ЯМР. Это открывает широкие возможности для его использования в качестве сдвигающего агента или даже сенсора температуры в МРТ, а также в качестве парамагнитной метки для исследования пространственной структуры биологических макромолекул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплекса I и лиганда L проводили на воздухе с использованием коммерчески доступных органических растворителей и реагентов. Элементный анализ на углерод, азот и водород проводили на микроанализаторе Carlo Erba, модель 1106.

Синтез лиганда L проводили по оптимизированной методике, ранее опубликованной в [18]. К кипящему раствору *о*-фенилендиамина (200 мг, 1.85 ммоль) в хлористом метилене (4 мл) по каплям добавляли раствор смеси пиридина (0.4 мл, 5.55 ммоль) и метансульфонилхлорида (0.3 мл, 4.07 ммоль). Реакционную смесь кипятили в течение 3.5 ч, затем медленно охлаждали в течение 12 ч. Образовавшийся светло-розовый осадок отфильтровывали, промывали хлористым метиленом, остатки растворителя удаляли на масляном насосе. Выход светло-розового мелкокристаллического продукта 228 мг (35%).

ЯМР ¹Н (CD₃CN, 300.15 МГц, 18°С, δ, м.д.): 2.98 (с., 6H, Me), 7.33 (м., 2H, Ar–H), 7.49 (м., 2H, Ar–H), 7.57 (уш.с., 2H, NH).

Синтез [CoL₂](HNEt₃)₂ (I) проводили по оптимизированной методике, ранее опубликованной в [17]. К суспензии L (124 мг, 0.47 ммоль) в ацетонитриле (3 мл) добавляли триэтиламин (130 мкл, 1.88 ммоль). Через 2 мин к полученному раствору добавляли раствор [Co(BF₄)] · 6H₂O (80 мг, 0.23 ммоль) в ацетонитриле (0.5 мл). Образовавшийся фиолетовый раствор оставляли на ночь при интенсивном перемешивании. После окончания реакции к реакционной смеси добавляли толуол (4 мл) и продукт кристаллизовали при пониженной температуре (4°C). Вывод малинового кристаллического продукта 45 мг (26%).

ЯМР ¹Н (CD₃CN, 600.22 МГц, 18°С, δ, м.д.): 112.37 (уш.с., 4Н, 2), 86.41 (уш.с., 4Н, 1), -7.10

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 1 2021

Параметр	Значение
M	787.92
Т, К	120
Сингония	Ромбическая
Пр. гр.	$P2_{1}2_{1}2_{1}$
Ζ	4
<i>a</i> , Å	12.1858(6)
b, Å	16.0022(8)
c, Å	18.3286(9)
<i>V</i> , Å ³	3574.1(3)
ρ(выч.), г см ⁻³	1.464
μ, см ⁻¹	7.69
<i>F</i> (000)	1668
2θ _{max} , град	60
Число измеренных отражений	38231
Число независимых отражений (<i>R</i> _{int})	10 870 (0.0740)
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	8726
Количество уточняемых параметров	434
$R_1, wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0439, 0.0826
R_1 , wR_2 (все данные)	0.0623, 0.0900
GOOF	0.997
$\Delta \rho_{\rm max} / \Delta \rho_{\rm min}$, <i>e</i> Å ⁻³	0.411/-0.339

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структуры [CoL₂](HNEt₃)₂

(уш.с., 18H, CH₃(Et)), -8.24 (уш.с., 12H, CH₂(Et)), -30.41 (уш.с., 12H, 3), -37.02 (уш.с., 2H, NH).

Найдено, %:	C 46.24;	H 6.61;	N 10.63.
Для C ₂₈ H ₅₂ N ₆ O ₈	S ₄ Co		
вычислено, %:	C 46.28,	Н 6.65,	N 10.67.

Спектры ЯМР регистрировали для растворов в ацетонитриле- d_3 на спектрометрах Bruker Avance 300 и 600 (Ларморова частота по протонам 300.15 и 600.22 МГц соответственно). Значения химических сдвигов (δ , м.д.) в спектрах ЯМР определяли относительно остаточного сигнала растворителя (ЯМР ¹Н 1.94 м.д.). Спектры комплекса I регистрировали с использованием следующих параметров: диапазон спектра 300 м.д., время регистрации 0.5 с, длительность релаксационной задержки 0.5 с, длительность импульса 6.5 мкс, количество накоплений 32. Для повышения соотношения сигнал/шум полученные спады свободной индукции обрабатывали путем экспоненциального взвешивания с коэффициентом до 7 Гц.

РСА І проведен на дифрактометре Bruker APEX2 CCD (Мо K_{α} -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Структура расшифрована с использованием программы ShelXT [19] и уточнена в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [20] в анизотропном прибли-

жении по F_{hkl}^2 . Атомы водорода NH-групп локализованы из разностных Фурье синтезов электронной плотности, положения остальных атомов водорода рассчитаны геометрически, и все они уточнены в изотропном приближении по модели наездника. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (ССDС № 1995722; http:// www.ccdc.cam.ac.uk/).

Квантово-химические расчеты для комплекса I проводили с помощью программного пакета OR-CA, v. 4 [21] в рамках теории функционала плотности (DFT) [22]. Геометрию комплекса оптимизировали без наложения симметрийных ограничений с использованием негибридного функционала PBE [23] и базисного набора def2-TZVP [24]. В качестве начального приближения использовали его структуру, установленную при помощи PCA. Эффекты сольватации учитывали в рамках модели СРСМ программного пакета ORCA, v. 4. В качестве растворителя выбирали ацетонитрил, в растворе которого регистрировали спектры ЯМР. На основе полученной геометрии комплекса рассчитывали значения *g*-тензора и констант сверхтонкого взаимодействия для протонов с использованием гибридного функционала РВЕ0 [25] и базисного набора def2-TZVP [24]. Далее рассчитывали величины контактного сдвига по следующему выражению:

$$\delta_{\rm KOH} = \frac{A}{\hbar} \frac{g_{\rm H30} \mu_{\rm B} S(S+1)}{3 \gamma_{\rm I} k T},\tag{3}$$

где $g_{\rm изo}$ — изотропное значение электронного *g*тензора, $\mu_{\rm B}$ — магнетон Бора, \hbar — постоянная Планка, $\gamma_{\rm I}$ — гиромагнитное отношение для протона, k — постоянная Больцмана, S — спиновое квантовое число, равное 3/2 для высокоспиновых комплексов кобальта(II), T — температура. Размерности всех величин выражены в системе СИ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплекс [CoL₂](HNEt₃)₂ (I) получали с умеренным выходом по оптимизированной методике, ранее опубликованной в [17] (схема 1), при комнатной температуре. При попытках кристаллизовать его из реакционной смеси диэтиловым эфиром происходило формирование осадка в виде масла серого цвета. Однако смешивание одной части реакционной смеси с одной частью толуола с последующим выдерживанием полученного раствора в течение 48 ч при температуре 4°С приводило к образованию крупных малиновых монокристаллов (1–2 мм) комплекса I, природа которого однозначно подтверждена результатами РСА (рис. 1). Согласно полученным данным, молекулярная и кристаллическая структура I при 120 К (см. Экспериментальную часть) близко воспроизводит установленную ранее [17] при 100 К. В ней анионный комплекс [CoL₂]²⁻ связан с дву-

мя катионами HNEt₃⁺ за счет N–H...О водородных связей (N...O 2.829(4) и 2.725(4) Å, NHO 160.3(2)° и 160.7(2)°), образованных атомами кислорода его двух SO₂-групп. В комплексе I ион кобальта(II) находится в высокоспиновом состоянии в окружении четырех атомов азота двух лигандов (Co-N 2.004(3)-2.018(3) Å), формирующих вокруг него практически идеальное тетраэдрическое окружение. Количественно его можно охарактеризовать при помощи так называемых "мер симметрии" (или continuous symmetry measures в англоязычной литературе [26]), описывающих отклонение формы координационного полиэдра CoN₄ от идеального тетраэдра S(T-4). Чем это значение меньше, тем лучше форма полиэдра описывается указанным многогранником. В случае исследуемого комплекса I соответствующее значение S(T-4), оцененное на основе рентгенодифракционных данных при 120 К, составляет

6.268. Для сравнения величина отклонения от идеального плоского квадрата S(SP-4) (так называемая плоскоквадратная "мера симметрии") достигает 23.219, что указывает на тетраэдрическое окружение иона кобальта(II) в комплексе I.

Для определения состава и строения комплекса I в растворе, а также описания его магнитных свойств и, соответственно, его потенциала в качестве слвигающего агента в МРТ или парамагнитной метки для структурной биологии мы использовали спектроскопию ЯМР. Одним из традиционных способов изучения парамагнитных соединений при помоши спектроскопии ЯМР является метод Эванса [27]. В основе этого метода лежит эффект сдвига положения резонанса в спектре ЯМР любого ядра, находящегося в растворе парамагнитного вещества. Как правило, выбираются ядра, принадлежащие молекулам растворителя или соединения сравнения, специально добавленного в раствор. Величина наблюдаемого сдвига пропорциональна изотропному значению магнитной восприимчивости (χ_M) изучаемого парамагнитного комплекса:

$$\chi_M = \frac{\Delta \delta M}{v_0 S_f m} - \chi_M^{\text{aua}},\tag{4}$$

$$\chi_{_{\rm H3O}} = (\chi_{\|} + 2\chi_{\perp})/3, \tag{5}$$

где χ_{\parallel} и χ_{\perp} — параллельная и перпендикулярная компоненты тензора χ .

Вместе с тем ядра, входящие в состав парамагнитного комплекса, демонстрируют больший сдвиг в спектрах ЯМР, который принято называть парамагнитным (δ_{nap}):

$$\delta_{\rm ofill} = \delta_{\rm gaa} + \delta_{\rm frap} = \delta_{\rm gaa} + \delta_{\rm k} + \delta_{\rm frk}, \qquad (6)$$

где $\delta_{\text{общ}}$ и $\delta_{\text{диа}}$ — наблюдаемый химический сдвиг и его диамагнитная часть, обусловленная экранированием спаренных электронов.

Сдвиг $\delta_{\text{пар}}$, в свою очередь, принято разделять на контактный (б_к), обусловленный наличием спиновой плотности на ядре, и псевдоконтактный ($\delta_{n\kappa}$). Поскольку экспериментально определить распределение спиновой плотности в молекуле весьма затруднительно, величину контактного сдвига обычно рассчитывают методами квантовой химии. Так как в основе псевдоконтактного сдвига лежит дипольное взаимодействие магнитных моментов ядра и неспаренного электрона, величина этого сдвига зависит от взаимного расположения взаимодействующих частиц. В качестве центра локализации неспаренных электронов выбирают парамагнитный ион, а координаты ядер определяют по данным РСА и/или квантово-химического расчета с оптимизацией геометрии молекулы.



Рис. 1. Общий вид комплекса I в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний (*p* = 30%). Атомы водорода за исключением принадлежащих NH группам не показаны.

$$\delta_{\rm IIK} = \frac{1}{12\pi r^3} \Big[\Delta \chi_{\rm akc} \left(3\cos^2 \theta - 1 \right) \Big], \tag{7}$$

где *r* и θ – полярные координаты ядра.

Аксиальная анизотропия магнитной восприимчивости, выражаемая как разница межлу собственными значения соответствующего тензора $(\Delta \chi_{akc} = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp})$, является важной характеристикой электронной структуры молекулы. Во-первых, величина анизотропии сама по себе характеризует перспективность соединения в качестве парамагнитной метки и сдвигающего агента или сенсора температуры в МРТ, поскольку для этих целей наиболее целесообразно выбирать системы с наибольшей анизотропией. Во-вторых, анизотропия $\Delta \chi_{acc}$ вместе с изотропным значением $\chi_{u_{30}}$, которое может быть получено методом Эванса, полностью характеризует тензор магнитной восприимчивости χ , который непосредственно связан с электронными уровнями энергии через уравнение ван-Флека:

$$\chi_a = \frac{N_A kT}{10} \frac{\partial^2}{\partial B_a^2} \ln\left(\sum_i e^{-\frac{\psi_i |\hat{\mathcal{H}}|\psi_i}{kT}}\right),\tag{8}$$

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 1 2021

где $a = \|$ или \bot (параллельная или перпендикулярная компонента тензора); $\hat{\mathcal{H}}$ – спин-гамильтони-

ан (оператор энергии магнитных взаимодействий), выражаемый следующим уравнением:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{D}{\hbar} \left(S_z^2 - \frac{S^2}{3} \right) + \frac{\mu_{\rm B}}{\hbar} g B \hat{S}, \qquad (9)$$

где *D* – энергия расщепления в нулевом поле.

Для выбранного нами комплекса кобальта I спектры ЯМР ¹Н регистрировали в диапазоне 235-345 К (рис. 2). Наблюдаемые значения химического сдвига для ядер 1 и 2 (соответствующая нумерация приведена на схеме 1) моделировали уравнениями (6) и (7). В качестве $\delta_{\text{диа}}$ использовали спектры ЯМР для свободного лиганда L, δ_{ν} рассчитывали методами квантовой химии (см. Экспериментальную часть). Для всех температур было достигнуто отличное совпадение экспериментальных сдвигов ядер 1 и 2 с расчетными (рис. 3), характеризуемое высоким значением критерия $R^2 > 0.99$, что позволило получить достоверные значения анизотропии магнитной восприимчивости ($\Delta \chi_{akc}$). Сходимость экспериментальных сдвигов с расчетными для протонов метильной группы



Рис. 2. Спектры ЯМР ¹Н комплекса I (600.22 МГц, CD₃CN) в температурном диапазоне 235–345 К. Нумерация ядер приведена на схеме 1.

ожидаемо оказалась несколько хуже. Подобное расхождение, которое обсуждалось ранее [28, 29], связано с конформационной лабильностью координационных соединений в растворе. При комнатной температуре соответствующее значение $\Delta \chi_{akc}$ для комплекса I составило 34.5 × 10⁻³² м³, что является абсолютным рекордом среди комплексов переходных металлов, изученных методом



Рис. 3. Температурная зависимость химических сдвигов в спектрах $\text{ЯМР}^{-1}\text{H}$ для ядер 1–3 комплекса I (600.22 МГц, CD₃CN). Экспериментальные значения показаны точками, расчетные — сплошными линиями.

ЯМР. В частности, для большинства комплексов кобальта(II) - наиболее анизотропного иона переходных металлов - это значение лежит в интервале $3-7 \times 10^{-32}$ м³ [30], для наиболее анизотропных комплексов, известных к настоящему моменту, оно лостигает 20–25 × 10⁻³² м³ [31]. Столь большая магнитная анизотропия позволяет рассматривать комплекс I в качестве перспективной парамагнитной метки для структурной биологии или сдвигающего агента и даже сенсора температуры в МРТ. Это связано с тем, что большая магнитная анизотропия парамагнитного соединения приводит к появлению более сильных парамагнитных сдвигов в спектре ЯМР, что позволяет исследовать макромолекулы большего размера и легче детектировать сигнал в МРТ даже при низкой концентрации агента, а в случае сенсора – более точно определять температуру *in vivo*. При этом следует заметить, что многие магнитно-анизотропные комплексы химически нестабильны в растворе. Однако при использовании спектроскопии ЯМР химическая стабильность комплекса в данном фазовом состоянии подтверждается де-факто, что является важным преимуществом метода.

Применение метода Эванса позволило найти изотропное значение магнитной восприимчивости ($\chi_{\rm изо}$) для комплекса I в диапазоне 235–345 К. Полученные данные моделировали уравнением ван-Флека (8) вместе с температурной зависимостью анизотропии магнитной восприимчивости $\Delta\chi_{\rm akc}$ с применением спин-гамильтониана (9), что дало следующие параметры электронной струк-



Рис. 4. Температурная зависимость $\Delta \chi_{akc}$ для комплекса I (а) и его температурная зависимость χ_{H30} , полученная методом Эванса (б). Сплошные линии соответствует одновременному моделированию данных спин-гамильтонианом с параметрами $g_{\perp} = 2.49$, $g_{\parallel} = 3.13$, D = -140 см⁻¹.

туры: $g_{\perp} = 2.49 \pm 0.07$, $g_{\parallel} = 3.13 \pm 0.10$, $D = -140 \pm 30$ см⁻¹ (рис. 4). Указанный разброс значений вызван как недостаточно высокой точностью квантово-химического расчета контактных сдвигов, так и погрешностью измерения методом Эванса [32, 33]. Полученные значения находятся в соответствии со значением энергии второго Крамерсова дублета 230 см⁻¹, оцененного по данным дальней ИК-спектроскопии в магнитном поле [17], что соответствует энергии расщепления в нулевом поле |D| = 115 см⁻¹.

Таким образом, мы синтезировали тетраэдрический комплекс кобальта(II) (I), проявляющий свойства мономолекулярного магнита. Структура комплекса I подтверждена методом PCA, а при помощи парамагнитной спектроскопии ЯМР изучены его магнитные свойства в растворе. В частности, значение $\Delta \chi_{acc}$ при комнатной температуре

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 1 2021

для него составила 34.5×10^{-32} м³, что является рекордным среди всех известных комплексов переходных металлов, изученных методом ЯМР. Это позволяет рассматривать комплекс І в качестве перспективной парамагнитной метки для структурной биологии. а также сдвигающего агента и сенсора температуры в МРТ. Значения изотропной магнитной восприимчивости, измеренные параллельно методом Эванса, вместе с анизотропией магнитной восприимчивости, оцененной в ходе анализа наблюдаемых химических сдвигов в спектрах ЯМР, были смоделированы уравнением Ван-Флека в рамках формализма спин-гамильтониана. Полученные параметры электронной структуры ($g_{\perp} = 2.49 \pm 0.07$, $g_{\parallel} = 3.13 \pm 0.10$, $D = -140 \pm$ ± 30 см⁻¹) находятся в полном соответствии с данными менее доступных методов исследования мономолекулярных магнитов, таких как дальняя ИК-спектроскопия в магнитном поле и магнитный круговой дихроизм. Полученные результаты также демонстрируют перспективность парамагнитной спектроскопии ЯМР как метода исследования магнитных свойств и электронной структуры высоко-анизотропных комплексов переходных металлов, являющихся предшественники многих функциональных материалов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-73-00113).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Winpenny R.E. // Ang. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. № 42. P. 7992.
- Sinharay S., Pagel M.D. // Ann. Rev. Anal. Chem. 2016. V. 9. P. 95.
- Yagi H., Pilla K.B., Maleckis A. et al. // Structure. 2013. V. 21. № 6. P. 883.
- Sessoli R., Gatteschi D., Caneschi A. et al. // Nature. 1993. V. 365. № 6442. P. 141.
- Sessoli R., Powell A.K. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 19–20. P. 2328.
- 6. Frost J. M., Harriman K. L., Murugesu M. // Chem. Sci. 2016. V. 7. № 4. P. 2470.
- 7. *Chia Y., Tay M.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. № 35. P. 13159.

- 8. Larrabee J.A., Alessi C.M., Asiedu E. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 18. P. 4182.
- 9. Palacios M.A., Nehrkorn J., Suturina E.A. et al. // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. № 48. P. 11649.
- Ishikawa N. // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. № 30. P. 5831.
- 11. *Pavlov A.A., Nehrkorn J., Pankratova Y.A. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. № 16. P. 8201.
- 12. *Novikov V.V., Pavlov A.A., Nelyubina Y.V. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 31. P. 9792.
- Polovkova M.A., Martynov A.G., Birin K.P. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 18. P. 9258.
- Damjanovic M., Katoh K., Yamashita M., Enders M. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 38. P. 14349.
- 15. *Hiller M., Krieg S., Ishikawa N., Enders M.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 24. P. 15285.
- 16. Suturina E.A., Mason K., Botta M. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 23. P. 8400.
- 17. Rechkemmer Y., Breitgoff F.D., Van Der Meer M. et al. // Nat. Commun. 2016. V. 7. № 1. P. 1.
- Wu Z., Wen K., Zhang J., Zhang W. // Org. Lett. 2017. V. 19. № 11. P. 2813.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.

- 21. *Neese F.* // WIREs Comput. Mol. Sci. 2018. V. 8. № 1. P. e1327.
- Runge E., Gross E.K.U. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52.
 № 12. P. 997.
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865.
- 24. Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. № 18. P. 3297.
- 25. Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 13. P. 6158.
- 26. Alvarez S. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 24. P. 13447.
- 27. Schubert E.M. // J. Chem. Educ. 1992. V. 69. № 1. P. 62.
- 28. Comba P., Enders M., Groβhauser M. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 1. P. 138.
- 29. Damjanović M., Samuel P.P., Roesky H.W., Enders M. // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 16. P. 5159.
- 30. Bertini I., Luchinat C., Parigi G., Pierattelli R. // Chem-BioChem. 2005. V. 6. № 9. P. 1536.
- 31. *Pavlov A.A., Savkina S.A., Belov A.S. et al.* // ACS Omega. 2018. V. 3. № 5. P. 4941.
- Ostfeld D., Cohen I.A. // J. Chem. Educ. 1972. V. 49. № 12. P. 829.
- Yatsunyk L.A., Walker F.A. // Inorg. Chem. 2004. V. 43. № 2. P. 757.

УДК 541.49:546.742

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ(II) НА ОСНОВЕ ДИАНИЛИНГЛИОКСИМА. СТИМУЛИРУЮЩИЕ ПРОТЕОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА [Ni(DAnH)₂] · 0.25H₂O

© 2021 г. Э. Б. Коропчану^{1, 2, *}, Д. Уреке^{1, 2}, А. П. Рижа^{1, 2}, А. А. Чилочи³, С. Ф. Клапко³, Е. Г. Дворнина³, И. И. Булхак¹, М. Коку¹, П. Н. Боурош^{1, 4}

¹Институт химии, Кишинев, Республика Молдова

²Тираспольский государственный университет, Кишинев, Республика Молдова

³Институт микробиологии и биотехнологии, Кишинев, Республика Молдова

⁴Институт прикладной физики, Кишинев, Республика Молдова

*e-mail: coropceanu.eduard@ust.md

Поступила в редакцию 18.05.2020 г. После доработки 02.07.2020 г. Принята к публикации 29.07.2020 г.

При взаимодействии дианилинглиоксима (DAnH₂) с хлоридом никеля(II) в разных условиях получены два новых *бис-* и *трис*-сольватоморфа с формулами $[Ni(DAnH_2] \cdot 0.25H_2O(I)$ и $[Ni(DAnH_2)_3]Cl_2 \cdot 6CH_3OH(II)$. Молекулярное строение комплексов I и II установлено методом PCA (CIF files CCDC № 1998570 и 1998571 соответственно). Комплексное соединение I в оптимально подобранных концентрациях обеспечивает стимулирующее действие на синтез протеаз штамма микромицетов биотехнологического значения *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12, увеличивая активность на 83.0% кислых протеаз и на 68.2% нейтральных протеаз по сравнению с контролем, и его можно рассматривать как потенциальный биостимулятор ферментообразования у некоторых штаммов мицелиальных грибов.

Ключевые слова: дианилинглиоксим, координационные соединения никеля(II), ИК- и ЯМР-спектры, РСА, микроскопические грибы, протеазы

DOI: 10.31857/S0132344X21010023

Диоксимы представляют собой удобные хелатные лиганды для синтеза устойчивых координационных соединений (КС) с широким спектром практического применения: в аналитической и биологической химии, медицине, окраске хлопчатобумажных тканей и т.д. [1]. Помимо того, что диоксиматы кобальта могут служить моделями витамина В₁₂ [2], этот класс соединений продолжает вызывать интерес в качестве веществ, способных влиять на физиологические процессы микромицет, водорослей и сельскохозяйственных растений [3-10]. При этом клатратохелатные трис-диоксимины проявляют свойства, которые могут позволить вовлечь их в исследовании в области раковой терапии, а реакция самосборки клатратохелатов и их взаимодействие с нуклеиновыми кислотами может быть широко использовано в имуннологии и молекулярной биологии [11-13]. Би- и полиядерные соединения на основе диоксимов могут служить началом для получения пористых и люминесцентных материалов [14-16]. Интерес представляет синтез КС этого класса от моноядерных до координационных полимеров [17–24].

Получение виц-диоксимов открывает новые возможности для повышения разнообразия комплексов с новым составом, структурой и свойствами, которые могут зависеть от природы "крыльев" этих хелатных лигандов в моно- и полиядерных соединениях [25, 26]. Так как комплексы Co(III), содержащие сульфаниламид, проявляют свойства биостимуляторов процессов ферментообразования [27], представляют интерес присоединение этого фрагмента к молекуле диоксима с целью получения новых лигандов и выявление степени влияния КС переходных металлов с последними на биологические процессы. Кроме того, более объемные диоксиматы могут создать благоприятные условия для образования пористых материалов.

Дианилинглиоксим ($DAnH_2$) получен поэтапно, в результате трех известных реакций (глиоксим—дихлорглиоксим— $DAnH_2$), а его взаимодействие с хлоридом никеля приводит к образованию новых сольватоморфов известных бис- и *трис*-лигандных комплексов $[Ni(DAnH)_2]$ и $[Ni(DAnH_2)_3]Cl_2$ [28] с формулами $[Ni(DAnH)_2] \cdot 0.25H_2O$ (I) и $[Ni(DAnH_2)_3]Cl_2 \cdot 6CH_3OH$ (II), состав и структура которых определены методами элементного анализа, ИК-, ЯМР-спектроскопии и РСА. Для соединения I исследовано стимулирующее действие на синтез протеаз штамма микромицетов биотехнологического значения *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12. Ранее мы получили кристаллы и определили структуру DAnH₂ в виде гидратных солей $[DAnH_3](ClO_4) \cdot H_2O$, $[DAnH_3](ClO_4) \cdot 1.25H_2O$ и трех биядерных соединений цинка(II) и марганца(II) с этим лигандом [29].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали коммерческие химические соединения, в том числе растворители, без предварительной очистки. Синтезы проводили согласно методикам: для глиоксима [29], дихлорглиоксима [30], DAnH₂ [31].

Синтез комплекса I. Навеску $DAnH_2$ (0.27 г, 1 ммоль) растворяли в 10 мл метанола и нагревали на водянной бане при 50°С в течение 15 мин. К полученному раствору добавляли 0.12 г (0.5 ммоль) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ в 10 мл метанола. Через 5 мин к раствору добавляли 1-2 капли аммиачного раствора. Образованный коричневый осадок фильтровали, промывали холодным метанолом, затем эфиром. Выход ~56%. Кристаллы пригодные для РСА получали перекристаллизацией комплекса из метанола. Вещество растворимо в ДМФ, но слабо растворимо в спиртах и ДМСО.

Найдено, %: С 55.64; Н 4.36; N 18.46; Ni 9.61. Для С₂₈Н_{26.5}N₈O_{4.25}Ni вычислено, %: С 55.88; Н 4.44; N 18.62; Ni 9.75.

Синтез комплекса II. К теплому раствору, содержащему 0.27 г (1 ммоль) DAnH₂, растворенного в 20 мл метанола, добавляли 0.15 г (0.5 ммоль) NiCl₂ · 6H₂O в 10 мл метанола, после чего подкисляли 1–2 каплями HCl (1 : 1) для сохранения кислой среды раствора (pH ~ 2). Через 2–3 сут в растворе образовывались кристаллы в форме призм зеленного цвета. Выход ~34%. Вещество растворимо в спиртах, ДМФ и ДМСО.

Найдено, %: С 50.77; Н 5.64; N 14.73; Ni 5.02. Для С₄₈Н₆₆N₁₂O₁₂Cl₂Ni вычислено, %: С 50.90; Н 5.87; N 14.84; Ni 5.18.

Состав и строение соединений I и II установили на основе элементного анализа, ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии, а для их монокристаллов провели РСА. ИК-спектры снимали на FT-IR Perkin-Elmer Spectrum 100 в вазелиновом масле в области 4000–400 см⁻¹ и АТР в области 4000–650 см⁻¹, УФ-спектры – на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 25, спектры ЯМР ¹H, ¹³С – на спектрометре 400 Brucker с рабочей частотой 400.13 MHz для ¹H и 100.61 MHz для ¹³С в растворах ДМСО-d₆, используя внутренний стандард TMS. Сигналы выражены в м.д.

РСА. Структурные данные получены при комнатной температуре на дифрактометре Xcalibur E, излучение Мо K_{α} ($\lambda = 0.71073$ Å), графитовый монохроматор и ω -сканирование. Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву экспериментальных данных. Кристаллические структуры решены прямыми методами и уточнены полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов (SHELX-97) [32]. Позиции атомов водорода частично рассчитаны геометрически, частично определены их Фурье синтезов и уточнены изо-

тропно в модели "жесткого тела". Кристаллографические данные и характеристики эксперимента для I и II приведены в табл. 1, межатомные расстояния и валентные углы в координационных полиэдрах – в табл. 2, геометрические параметры водородных связей – в табл. 3.

Полная структурная информация для I и II депонирована в Кембриджском банке структурных данных (**КБСД**) (№ 1998570 и 1998571 соответственно; www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Биологические методы. Биологические свойства синтезируемых КС оценивали по степени их воздействия на процесс ферментообразования микромицетов *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12 – активными продуцентами протеолитических ферментов [33]. Штаммы хранятся в Национальной Коллекции Непатогенных Микроорганизмов Республики Молдова при Институте микробиологии и биотехнологии.

Культивирование продуцентов осуществляли глубинным способом в конических колбах объемом 0.5 л с 0.1 л питательной среды ранее подобранного оптимального состава [34, 35] при 28-30°С, в условиях постоянного перемешивания на качалке со скоростью вращения 200 об./мин. Продолжительность культивирования для штамма Fusarium gibbosum CNMN FD 12 – 6 сут. Комплексные соединения вносили в стерильную питательную среду в растворенном виде в концентрациях 5, 10, 15 мг/л одновременно с посевным материалом. Контролем служила среда без добавления КС. В качестве посевного материала использовали водную суспензию спор 12-15-и сут культуры, выращенной на скошенной сусло-агаровой среде, в количестве 10% от инокулированного объема с плотностью спор $1-3 \times 10^6$ в мл.

Таблица 1. Кристаллографические данные и характеристики эксперимента для І и ІІ

Попомотри	Значение	
параметры	Ι	Ш
M	601.78	1132.74
Сингония	Моноклинная	Тригональная
Пр. гр.	$P2_1/c$	$R\overline{3}c$
Параметры элементарной ячейки		
<i>a</i> , Å	13.9314(14)	14.5230(5)
b, Å	13.6263(11)	14.5230(5)
<i>c</i> , Å	14.7047(13)	48.521(2)
α, град	90	90
β, град	105.468(9)	90
ү, град	90	120
<i>V</i> , Å ³	2690.3(4)	8862.9(6)
Ζ	4	6
ρ(выч.), г/см ³	1.486	1.273
μ, мм ⁻¹	0.774	0.484
<i>F</i> (000)	1250	3576
Размеры кристала, мм	0.18 imes 0.12 imes 0.04	$0.30\times0.30\times0.15$
Область θ, град	2.87-25.50	3.08-25.49
Интервалы индексов отражений	$-16 \le h \le 15,$	$-16 \le h \le 17,$
	$-16 \le k \le 8,$	$-15 \le k \le 13,$
	$-17 \le l \le 17$	$-24 \le l \le 22$
Число измеренных/независимых рефлексов (R_{int})	8423/4979 (0.0526)	11279/1848 (0.0302)
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	1986	1292
Заполнение, %	99.3 ($\theta = 25.50^{\circ}$)	99.8 ($\theta = 25.49^{\circ}$)
Число уточняемых параметров	374	147
GOOF	1.006	1.007
$R_1, wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0424, 0.0859	0.0290, 0.0722
<i>R</i> факторы (по всему масиву)	$R_1 = 0.1339,$	$R_1 = 0.0468,$
	$wR_2 = 0.1168$	$wR_2 = 0.0748$
$\Delta \rho_{\text{max}}, \Delta \rho_{\text{min}}, e \text{ Å}^{-3}$	0.287, -0.227	0.219, -0.198

Активность кислых (pH 3.6) и нейтральных (pH 7.4) протеаз определяли по методу Вильштеттера, основаному на определении количества свободных карбоксильных групп, образовавшихся при гидролизе 5%-ного раствора желатина. За единицу протеолитической активности принимали количество фермента, которое образует 1 мг аминного азота за 1 ч в стандартных условиях опыта [36].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии хлорида никеля(II) с дианилинглиоксимом в различных условиях получены

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 1 2021

бис-диоксимат и *трис*-диоксимин никеля(II). При этом для образования *трис*-диоксимина необходим pH ~ 2, а *бис*-диоксимата — pH ~ 5—6; создание в растворе менее кислой или щелочной среды осуществлялось добавлением 1-2 капель аммиачно-го раствора, а кислой — соляной кислоты.

Для комплексов $[Ni(DAnH)_2] \cdot 0.25H_2O$ (I), $[Ni(DAnH_2)_3]Cl_2 \cdot 6CH_3OH$ (II) была определена кристаллическая структура. В результате установлено, что (хотя эти КС известны в литературе [28]) изменение условий синтеза привели к образованию новых сольватоморфов, отличающихся как внешней сферой, так и способом упаковки компонентов.

Таблица 2. Межатомные расстояния (d) и валентные углы (ω) в координационных полиэдрах соединений I и II*

Chast	d, Å		
Связь	Ι	II	
Ni(1)–N(1)	1.851(4)	2.075(1)	
Ni(1)–N(2)	1.847(4)		
Ni(1)–N(3)	1.863(3)		
Ni(1)–N(4)	1.875(4)		
Угол	ω, град		
N(1)NiN(2)/N(1) ^{#1}	82.9(2)	166.32(7)	
N(1)NiN(3)/N(1) ^{#2}	177.9(2)	76.73(7)	
N(1)NiN(4)/N(1) ^{#3}	97.4(2)	94.08(5)	
N(2)/N(1)NiN(3)/N(1)#4	96.5(2)	96.64(7)	
N(2)/N(1)NiN(4)/N(1)#5	175.5(2)	94.08(5)	
N(3)NiN(4)	83.1(2)		

* Преобразования симметрии: ^{#1} – x + 4/3, –x + y + 2/3, –z + 1/6; ^{#2} y + 1/3, x – 1/3, –z + 1/6; ^{#3} –x + y + 1, –x + 1, z; ^{#4} x – y + 1/3, –y + 2/3, –z + 1/6; ^{#5} –y + 1, x – y, z (II).

Структурные исследования показали, что соединения с подобным *бис*-лигандным комплексом I и [Ni(DAnH)₂] · ДМФ (III) [28] кристаллизуются в пространственных группах $P2_1/c$ (табл. 1) и $P2_1/n$ моноклинной сингонии соответственно, но для них определены разные параметры элементарной ячейки (для III: a = 9.2341(4), b = 12.8587(5), c == 15.0715(6) Å, $\beta = 102.566(2)^\circ$, V 1746.70(12) Å³). При этом I содержит в кристалле остатки молекул воды, а III содержит молекулы ДМФ в соотношении к комплексам 2 : 1. Кроме того, если бис-лигандный комплекс III центросимметричный, то в I атом комплексообразователя находится в общем положении. Однако в комплексе I, так же как и в III, квадратно-плоскостной координационный полиэдр атома Ni(1) (рис. 1a) сформирован четырьмя атомами азота. принадлежащих двум монодепротонированным лигандам дианилинглиоксима. Длины связей Ni-N находятся в интервале 1.847(4)-1.875(4) Å (табл. 2) и сопоставимы со значениями, представленными в [28]. В результате N.N-бидентатного координирования этих лигандов образуются два пятичленных металлоцикла, расположеных практически в одной плоскости $(\pm 0.020 \text{ Å})$. Выход атома никеля из плоскости донорных атомов N₄ не превышает 0.056 Å. В комплексе межлу моноанионами диоксима образуются две внутримолекулярные водородные связи (ВС) О-Н…О с расстоянием донор…акцептор 2.486(4) и 2.492(4) Å. Такой способ стабилизации двух подобных лигандов с образованием псевдомакроцикла обнаружен практически во всех бисдиоксиматов переходных металлов найденных в КБСД [37].

В кристалле I можно выделить цепочки из комплексов, связанных между собой межмолекулярными ВС $N-H\cdots O$, в которых в качестве доноров протонов вовлечены группы NH, а в качестве акцепторов – атомы кислорода оксимных групп, стабилизированные дополнительно слабыми межмолекулярными ВС $C-H\cdots O$ (табл. 3, рис. 2). Однако комплексы Ni(II) объединены как напрямую, посредством водородных связей $N-H\cdots O$, так и посредством молекул кристаллизационной воды с образованием водородных связей типа $N-H\cdots O(w)$ и $O(w)-H\cdots O$ (табл. 3,

KOUTOKT D. HA		Расстояние, Å		Угол DHA,	Koopuulati Latomon A
KOHIAKI D-II''A	D–H	Н…А	D…A	град	Координаты атомов А
		Ι			
O(1)-H(1)···O(4)	0.82	1.70	2.492(4)	161	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>
O(3)-H(2)···O(2)	0.82	1.71	2.486(4)	158	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>
N(11)-H(1)····O(3)	0.85	2.37	3.062(5)	139	x, -y + 1/2, z - 1/2
N(21)–H(1)····O(1w)	0.92	2.20	2.91(1)	133	-x+2, -y+1, -z
N(31)-H(1)····O(1)	0.88	2.26	3.081(5)	155	x, -y + 1/2, z + 1/2
N(41)-H(1)O(4)	0.87	2.19	2.944(5)	145	-x + 1, -y, -z
O(1w)–H(1)…O(2)	0.85	2.36	3.21(1)	179	-x + 2, -y + 1, -z
O(1w)–H(2)…O(2)	0.86	1.95	2.77(1)	158	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>
O(1)-H(1)···Cl(1)	0.76	2.50	3.223(2)	160	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>
O(2)-H(1)···Cl(1)	0.93	2.33	3.232(2)	164	-x+2, -y+1, -z
N(2)-H(1)···O(2)	0.79	2.11	2.853(2)	158	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>

Таблица 3. Геометрические параметры внутри- и межмолекулярых водородных связей в структуре І и ІІ



Рис. 1. Структура комплексного соединения $[Ni(DAnH)_2]$ в I (а) и ионного соединения $[Ni(DAnH_2)_3]Cl_2 \cdot 6CH_3OH$ (II) (б).

рис. 3а). В результате в кристалле комплексы объединены в трехмерный каркас. В кристалле III молекулы ДМФ также связаны с комплексами межмолекулярными BC N-H…O.

C(14)

0

C(24)

Соединение II кристаллизуется в тригональной пространственной группе $R\overline{3}c$ (табл. 1) в отличие от соединения с трис-лигандным комплексом [Ni(DAnH₂)₃]Cl₂ · 2C₂H₅OH (IV) [28], содержащего в своем составе кристаллизационные молекулы этанола. Соединение IV кристаллизуется в пространственной группе Р2₁/с моноклинной сингонии (a = 9.2683(2), b = 22.9694(7), c == 24.0707(6) Å, β = 91.484(2)°, V = 5122.6(2) Å³). Соединение II, так же как и IV, ионное и состоит из комплексных катионов $[Ni(DAnH_2)_3]^{2+}$, анионов Cl⁻ и кристаллизационных молекул метанола в соотношении 1 : 2 : 6 (рис. 1б), но эти соединения отличаются сольватными молекулами. Симметрия комплексных катионов $[Ni(DAnH_2)_3]^{2+}$ в II и IV разная. Комплексный катион в II имеет



Рис. 2. Способ связывания [Ni(DAnH)₂] в цепочку в І.





Рис. 3. Фрагменты кристаллической структуры I (а) и II (б).

симметрию D_3 , так как центральный атом расположен на инверсионной оси третьего порядка, а оксимный лиганд имеет симметрию C_2 , при этом атом Cl(1) находится на тройной оси. В результате в комплексном катионе три лиганда диоксима координируются в нейтральной форме к комплексообразователю посредством атомов азота оксимных групп хелатно-бидентатным способом, образуя три пятичленных металлоцикла. В октаэдрическом координационном полиэдре металла межатомные расстояния Ni–N равны 2.075 Å (табл. 2), и они соответствуют подобным в IV [28], где длина связи Ni–N находится в интервале 2.039(3)–2.110(3) Å.

В кристалле II между комплексными катионами и анионами хлорида, кроме электростатистического взаимодействия, существует система межмолекулярных BC, в которых в качестве доноров протонов вовлечены группы OH оксимных фрагментов (табл. 3, рис. 36). Расстояние донор…акцептор в этих BC равно 2.223(2) и 2.232(2) Å. При этом молекулы метанола объединены BC как с анионами Cl⁻, в которых они вовлечены в качестве донора протонов, так и с комплексными катионами уже как акцепторы, в которых как доноры протонов выступают группы NH лигандов DAnH₂. Расстояние донор…акцептор в N—H…O равно 2.853(2) Å.

В кристаллической структуре II комплексные катионы объединены только посредством ВС, в которые вовлечены анионы и молекулы метанола. Таким образом, устойчивость кристаллической решетки соединения II зависит от молекул растворителя, а нестабильность на воздухе данного соединения по сравнению с І можно объяснить их потерей. Определено, что в І потеря молекул воды не приводит к изменениям в кристаллической структуре, поскольку ее остов образован системой межмолекулярных ВС, которая объединяет сами комплексы, а молекулы воды лишь нанизаны на образованную решетку. По-видимому, другие молекулы растворителя в кристаллической структуре II могли повлиять на структуру в целом, так как в трис-диоксимине Ni(II) IV [28] как кристаллизационные вовлечены молекулы этанола, которые образуют водородные связи только с комплексным катионом. Нельзя не учитывать и роль групп NH диоксиминного фрагмента в образовании супрамолекулярной структуры соединений, поскольку они участвуют в образовании ВС в кристаллах, тем самым способствуя их устойчивости.

Работы последних лет указывают на возможность использования комплексных соединений (**KC**) переходных металлов с различными органическими лигандами в качестве стимуляторов синтеза вторичных метаболитов у микроорганизмов, в том числе внеклеточных гидролитических ферментов [38–40]. В более ранних исследованиях мы выявили стимулирующее действие ряда диоксиматов кобальта на биосинтез внеклеточных гидролаз (пектиназ, амилаз, липаз). Было показано, что комплексы кобальта(III) с диметилглиоксимом (**DH**₂): [Co(DH)₂(Thio)₂]₃F[SiF₆] · 1.5H₂O, [Co(DH)₂(Thio)₂]₂[SiF₆] · 3H₂O, [Co(DH)₂(Thio)₂]-[BF₄] · 3H₂O – эффективные стимуляторы пектолитической активности штамма *Rhizopus arrhizus* FD 03 и увеличивают биосинтез фермента на 97.1–115.3% [41], а комплексы [Co(DH)₂(An)₂]₂-[TiF₆] · 3H₂O, [Co(NioxH)₂(Sam)₂]₂[TiF₆] · 3H₂O, [Co(NioxH)₂(Sam)₂]₂[TiF₆] · 3H₂O, [Co(NioxH)₂(An)₂]₂-[TiF₆] · 3H₂O, Signet a synthesis and synthesis are synthesis and synt

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

Добавление КС в концентрациях 5 и 10 мг/л в среду культивирования продуцента оказывает явный стимулирующий эффект на биосинтез как кислых, так и нейтральных протеаз. Активность ферментов в экспериментальных вариантах превышает уровень контроля на весь период культивирования. При концентрации 5 мг/л стимулирующий эффект составляет: 199.3 (4), 183.0 (5), 174.5% (6 сут) – для кислых протеаз, и 188.7 (4), 168.2 (5), 150.0% (6 сvт) – для нейтральных протеаз. При концентрации 10 мг/л стимулирующий эффект значительно ниже: 127.2% (4); 148.9% (5); 125.5% (6 сут) – для кислых протеаз, 136.2% (4); 128.9% (5); 133.3% (6 сут) – для нейтральных протеаз. Внесение в среду культивирования КС в более высокой концентрации (15 мг/л) оказывает ингибирующее воздействие, снижая активность кислых протеаз на 78.9% (4); 57.4% (5) и 71.5% (6 сут), а нейтральных – на 27.7% (4); 40.2% (5); 48.8% (6 сут) по сравнению с контролем (табл. 4).

Из табл. 4 видно, что максимум активности как кислых, так и нейтральных протеаз в контрольном варианте проявляется на 5-е сут культивирования продуцента и составляет 2.23 и 2.39 ед./мл соответственно. Сопоставление полученных результатов показывает, что этот максимум при использовании КС в концентрации 5 мг/л достигается на сутки (24 ч) раньше с превышением максимального контроля (5-е сут культивирования) на 31.4% (кислые протеазы) и 11.3% (нейтральные протеазы), составляя 2.93 и 2.66 ед./мл соответственно.

На 5-е сут культивирования продуцента – день проявления максимума в контрольном варианте, активности кислых и нейтральных протеаз в экспериментальных вариантах составляет 4.08 и

Концентрация	Активность кислых протеаз (рН 3.6)						
координационных	4-е сут		5-е сут		6-е	6-е сут	
соединений, мг/л	ед./мл	% к контролю	ед./мл	% к контролю	ед./мл	% к контролю	
5	2.93 ± 0.02	199.3/131.4*	4.08 ± 0.08	183.0	3.49 ± 0.06	174.5	
10	1.87 ± 0.04	127.2	3.32 ± 0.05	148.9	2.51 ± 0.01	125.5	
15	0.31 ± 0.01	21.1	0.95 ± 0.01	42.6	0.57 ± 0.01	28.5	
Контроль	1.47 ± 0.01	100.0	2.23 ± 0.04	100.0	2.00 ± 0.04	100.0	
	Активность нейтральных протеаз (рН 7.4)						
5	2.66 ± 0.02	188.7/111.3*	4.02 ± 0.07	168.2	1.26 ± 0.01	150.0	
10	1.92 ± 0.01	136.2	3.08 ± 0.05	128.9	1.12 ± 0.02	133.3	
15	1.02 ± 0.02	72.3	1.43 ± 0.02	59.8	0.43 ± 0.01	51.2	
Контроль	1.41 ± 0.01	100.0	2.39 ± 0.02	100.0	0.84 ± 0.01	100.0	

Таблица 4. Влияние комплекса $[Ni(DAnH)_2] \cdot 0.25H_2O$ на протеолитическую активность микромицета *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12

* По отношению к максимуму контроля (5-е сут культивирования).

4.02 ед./мл соответственно, превышая контроль на 83.0 и 68.2% (табл. 4).

Комплексное соединение [Ni(DAnH)₂] · 0.25H₂O в оптимально подобранной концентрации (5 мг/л) стимулирует биосинтез внеклеточных протеаз при глубинном культивировании микромицета *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12, обеспечивая:

 при оптимальном периоде культивирования штамма (5 сут) повышение активности кислых протеаз на 83.0% и нейтральных протеаз на 68.2% по сравнению с активностью в контроле;

– сокращение (на 24 ч) периода культивирования штамма (4 сут) при одновременном повышении активности на 31.4% (кислые протеазы) и на 11.3% (нейтральные протеазы) по сравнению с максимальной активностью, получаемой в контроле на сутки позже (5 сут).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Coropceanu E. // Studia Universitatis Moldaviae. Ştiinţe reale şi ale naturii. 2013. № 6(66). P. 183.
- Schrauzer G.N., Lee L.P. // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 6. P. 1551.
- 3. *Gerbeleu N., Simonov Yu., Deseatnic A. et al.* Patent MD 1203. 1999.
- 4. Deseatnic A., Tiurin J., Gerbeleu N. et al. Patent MD 1748. 2002.
- 5. Gerbeleu N., Simonov Yu., Bourosh P. et al. Patent MD 2833. 2005.
- 6. Deseatnic A., Stratan M., Coropceanu E. et al. Patent MD 3943. 2009.
- 7. 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. Р. 751). https://doi.org/10.1134/S1070328409100078

- 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. // Russ. J. Coord. Chem. 2013. V. 39. № 11. Р. 777). https://doi.org/10.1134/S107032841311002X
- 9. Rudic V., Coropceanu E., Cepoi L. et al. Patent MD 4254. 2013.
- 10. *Ştefîrţă A., Bulhac I., Botnari V. et al.* Patent MD 813. 2014.
- 11. Mokhir A., Kramer R., Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2004. V. 14. № 11. P. 2927.
- 12. Волошин Я.З., Варзатский О.А., Бубнов Ю.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2007. № 4. С. 555.
- 13. *Voloshin Y.Z., Kostromina N.A., Kramer R.* Clathrochelates: Synthesis, Structure and Properties. Amsterdam: Elsevier, 2002. 419 p.
- 14. *Coropceanu E., Rija A., Lozan V.* // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. № 2. P. 814.
- 15. *Croitor L., Coropceanu E.B., Siminel A.* // Inorg. Chim. Acta. 2011. V. 370. P. 411.
- Croitor L., Coropceanu E.B., Siminel A.V. // CrystEng-Comm. 2012. V. 14. P. 3750.
- 17. *Kabay N., Altunbaş A. K., Misir M.N., Gok Y. //* J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2012. V. 74. P. 285.
- Coropceanu E.B., Croitor L., Fonari M.S. // Polyhedron. 2012. V. 38. P. 68.
- Coropceanu E.B., Croitor L., Wicher B. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. P. 2151.
- 20. Coropceanu E.B., Croitor L., Siminel A.V., Fonari M.S. // Inorg. Chem. Commun. 2011. V. 14. P. 1528.
- 21. Coropceanu E.B., Croitor L., Botoshansky M.M., Fonari M.S. // Polyhedron. 2011. V. 30. P. 2592.
- 22. Croitor L., Coropceanu E., Masunov A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 17. P. 9217.
- 23. Croitor L., Coropceanu E., Petuhov O. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 17. P. 7896.
- 24. Croitor L., Grabco D., Coropceanu E. et al. // CrystEng-Comm. 2015. V. 17. № 12. P. 2450.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 1 2021

- 25. Ocak U., Kantekin H., Gok Y., Misir M.N. // New J. Chem. 2003. V. 27. № 8. P. 1251.
- 26. *Gumus G., Ahsen V., Lebrun C. et al.* // New J. Chem. 2004. V. 28. № 2. P. 177.
- Stratan M. Biotehnologii de cultivare a tulpinii Aspergillus niger 33-19 CNMN FD 02A producător de amilaze. Chişinău: CEP USM. 2011. 30 p.
- 28. Yuksel F., Gurek G., Durmus M. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2008. V. 361. № 8. P. 2225.
- Glyoxime, Diaminofurazan and Some Energetic Derivatives, by AXT // Sciencemadness.org. http://www.sciencemadness.org/member_publications/energetic_glyoxime_and_diaminofurazan_derivatives.pdf.
- 30. *Kurtoğlu M., Serin S. //* React. Inorg. Met.-Org. Chem. 2001. V. 31. № 7. P. 1129.
- Уреке Д., Булхак И., Рижа 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/10.1124/S107022841012008X
 - https://doi.org/10.1134/S107032841912008X
- 32. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.

- 33. Deseatnic-Ciloci A., Tiurina J., Lupaşcu G. et al. Patent MD 4186 // BOPI. 2012. № 11.
- 34. *Clapco S., Bivol C., Ciloc A. et al.* // Anal. Univ. din Oradea, Fasc. Biologie. 2013. V. 20. № 1. P. 53.
- 35. Deseatnic-Ciloci A., Coropceanu E., Clapco S. et al. // Studia universitatis moldaviae, seria Ştiinţe reale şi ale naturii. 2014. № 6(76). P. 57.
- Грачёва И.М., Грачёв Ю.П. и др. Лабораторный практикум по технологии ферментных препаратов. М.: Легкая и пищ. пром-ть, 1982. 240 с.
- 37. *Allen F.H.* // Acta Crystalljgr. B. 2002. V. 58. № 3–1. P. 380.
- Варбанец Л.Д., Разаева О.Н., Авдюк Е.В. и др. // Микробиол. журн. 2007. Т. 69. № 3. С. 11.
- 39. Varbaneţ L.D., Matselyukh E. V., Gudzenko E. V. et al. // Ukr. Biochem. J. 2011. V. 83. № 3. P. 25.
- 40. Varbaneţ L.D., Matseliukh E.V., Seifullina I.I. et al. // Ukr. Biochem. J. 2014. V. 86. № 3. P. 49.
- 41. Coropceanu E., Deseatnic A., Tiurin J. et al. // Analele USM. Ştiinţe chimico-biol. 2000. P. 256.

УДК 548.3,548.5,54.022,544.07,544.2

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В КРИСТАЛЛЕ ТЕТРАМЕТОКСИСИЛАНА ПО ДАННЫМ *IN SITU* РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

© 2021 г. А. Ф. Смольяков¹, Ю. В. Нелюбина^{1, 2, *}

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия ²Московский государственный технический университет им. Баумана, Москва, Россия *e-mail: unelva@ineos.ac.ru

> Поступила в редакцию 28.05.2020 г. После доработки 08.06.2020 г. Принята к публикации 15.06.2020 г.

С помощью оригинальной установки для *in situ* кристаллизации получены монокристаллы тетраметоксисилана (I), являющегося жидкостью при комнатной температуре. Исследование I методом РСА при двух разных температурах (CIF files CCDC № 2006156 и 2006157 для 150 и 200 К соответственно) позволило обнаружить у данного соединения фазовый переход, сопровождающийся разупорядочением метоксигрупп. Разработанная установка, отличающаяся от коммерческих аналогов необычайно низкой стоимостью и возможностью модификации всех составных частей, открывает широкие возможности роста кристаллов непосредственно на дифрактометре для определения структуры различных элементоорганических соединений и, возможно, комплексов металлов, находящихся в жидком или даже газообразном состоянии.

Ключевые слова: вязкие жидкости, зонная плавка, органосиланы, PCA, рост кристаллов, фазовый переход, элементоорганические соединения, *in situ* кристаллизация **DOI:** 10.31857/S0132344X21010060

Рентгеноструктурный анализ является основным методом определения структуры новых химических соединений при наличии для них монокристаллов подходящего качества [1]. К сожалению, данное требование обычно невыполнимо для соединений, представляющих собой жидкости при комнатной температуре. Из-за высокой молекулярной подвижности, определяющей их низкие барьеры вращения вокруг связей и деформации валентных углов [2], и отсутствия прочных межмолекулярных взаимодействий такие соединения кристаллизуются при низкой температуре с образованием рыхлой кристаллической упаковки с частичным разупорядочением отдельных молекулярных фрагментов [3-5]. В результате получаемые для них данные РСА зачастую страдают от погрешностей эксперимента, в первую очередь, низкой полноты массивы и точности определения геометрических параметров [3, 4].

Имеющиеся в литературе примеры рентгенодифракционных исследований веществ, являющихся жидкостями при комнатной температуре [5–8], как правило, посвящены органическим соединениям. Причиной этому могут быть трудности [9], связанные с очисткой элементоорганических соединений и комплексов металлов от примесей, их чувствительностью к влаге и кислороду воздуха, а также их более высокая вязкость, заметно осложняющая процесс кристаллизации. Одним из таких классов соединений являются простые органосиланы и силоксаны [10], широко применяемые в промышленности и медицине в качестве инертных загустителей, гидрофобизаторов и смазочных материалов [10]. К сожалению, при комнатной температуре они являются вязкими жидкостями [10], что препятствует установлению их структуры методом PCA и в результате определению широкого спектра их физико-химических свойств [11].

Решением данной проблемы может быть рост кристаллов таких соединений непосредственно на рентгеновском дифрактометре [4], который предполагает их охлаждение—нагревание при помощи специальных установок для зонной плавки [5, 12]. Начиная с пионерских работ по *in situ* кристаллизации бензола и циклогексана [13, 14], подобный подход позволял не только определять кристаллическое строение жидкостей [4], но и следить за ходом реакций [5], а также изучать сам процесс кристаллизации [12]. Для этого исследуемое соединение в жидком состоянии помещали в стеклянный капилляр, который устанавливали на



Рис. 1. Гониометрическая головка (а) и ее установка на рентгеновском дифрактометре (б).

специальную гониометрическую головку, снабженную направляющим столиком и находящуюся непосредственно на рентгеновском дифрактометре [4].

Ранее мы успешно осуществили *in situ* кристаллизацию жидкого диметилдиметоксисилана [15] с помощью разработанной нами оригинальной установки для *in situ* роста кристаллов, отличающейся от своего коммерческого аналога OHCD (Optical Heating and Crystallization Device) [16] заметно более низкой стоимостью и возможностью оперативной модификации всех ее составных частей.

В настоящей работе аналогичным образом мы получили монокристаллы тераметоксисилана (I). Строение данного соединения [17] было установлено в ходе РСА при двух разных температурах (150 и 200 K), что позволило обнаружить в его кристалле фазовый переход, сопровождающийся разупорядочением метоксильных групп.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали жидкий тетраметоксисилан (Sigma-Aldrich) без дополнительной очистки. Соответствующие монокристаллы, качество которых было пригодным для их последующего РСА, получали методом зонной плавки с помошью разработанной нами установки для in situ кристаллизации (рис. 1). Она включает в себя гониометрическую головку для рентгеновского дифрактометра, сконструированную из доступных компонентов, с возможностью снятия направляющего столика. Указанная конструктивная особенность гониометрической головки (рис. 1) позволяет ориентировать капилляр, заполненный исследуемым веществом, под разными углами по отношению к столику и потоку азота, выходящему из сопла низкотемпературной приставки. При этом удается добиться существенного увеличения диапазона углов сканирования в ходе рентгенодифракционного эксперимента, что необходимо для сбора соответствующих данных с высокой избыточностью.

После получения монокристалла исследуемого вещества методом зонной плавки в капилляре, помещенном на гониометрическую головку, оператор на персональном компьютере вводит все необходимые параметры в специально разработанную программу, обрабатывающую полученные данные и отправляющую их микроконтроллеру Arduino по протоколу беспроводных персональных сетей Blue-

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 1 2021

СМОЛЬЯКОВ, НЕЛЮБИНА

Параметр	Значение			
Температура	150 K	200 K		
Брутто-формула	$C_4H_{12}O_4Si$	$C_4H_{12}O_4Si$		
М	152.23	152.23		
<i>Т</i> , К	150	200		
Сингония	Моноклинная	Моноклинная		
Пр. гр.	P2/n	C2/c		
Ζ	4	4		
<i>a</i> , Å	11.4881(12)	13.039(3)		
b, Å	5.8655(6)	5.9999(18)		
<i>c</i> , Å	12.7824(12)	11.852(3)		
α, град	90	90		
β, град	116.249(3)	116.476(9)		
ү, град	90	90		
$V, Å^3$	772.50(14)	830.0(4)		
ρ(выч.), г см ⁻³	1.309	1.218		
μ, см ⁻¹	2.56	2.38		
<i>F</i> (000)	328	328		
2θ _{max} , град	52	52		
Число измеренных отражений	4662	2358		
Число независимых отражений (<i>R</i> _{int})	1613	787		
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	1438	673		
Количество уточняемых параметров	88	44		
$R_1, wR_2 (I \ge 2\sigma(I))$	0.0333, 0.0885	0.1700, 0.5017		
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (все данные)	0.0371, 0.0912	0.1766, 0.5147		
GOOF	1.072	2.511		
$\Delta \rho_{\rm max} / \Delta \rho_{\rm min}, e {\rm \AA}^{-3}$	0.276/-0.262	0.788/-0.781		

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения І при 150 и 200 К

tooth. Микроконтроллер Arduino генерирует управляющие импульсы, сообщая драйверу шагового двигателя установки на какой угол, с какой скоростью и в каком направлении вращать мотор. Драйвер управляет мотором, следуя полученным инструкциям. Такая последовательность передачи данных и отсутствие зависимостей между компонентами позволяет не только дистанционно управлять разработанной нами установкой для *in situ* роста кристаллов, но и заменять ее отдельные составляющие "на лету" без риска возникновения неполадок.

РСА монокристалла I проведен при температурах 150 и 200 К на дифрактометре Bruker APEX2 CCD (Мо $K\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Структура I расшифрована с использованием программы ShelXT [18] и уточнена в полноматричном MHK с помощью программы Olex2 [19] в анизотропном приближе-

нии по F_{hkl}^2 . Положения атомов водорода рассчи-

тывали геометрически и уточняли их в изотропном приближении по модели наездника. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для соединения I представлены в табл. 1.

Структурные параметры для I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2006156 и 2006157 для 150 и 200 К соответственно; http://www.ccdc.cam.ac.uk/).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Монокристалл подходящего качества для коммерчески доступного (Sigma-Aldrich) тетраметоксисилана I, представляющего собой вязкую жидкость при комнатной температуре, нам удалось получить только после нескольких попыток его *in situ* кристаллизации в стеклянном капилляре методом зонной плавки в диапазоне 150–200 К. При этом ключевым параметром оказалась скорость охлаждения—нагревания капилляра, которая в



Рис. 2. Общий вид двух симметрически независимых молекул соединения I в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний (p = 50%) при температуре 150 К.

оптимальном случае составляла 60 К/ч. Последующий РСА указанного монокристалла однозначно подтвердил структуру тетраметоксисилана I (рис. 2), чего не удавалось сделать ранее [17]. Более того, качество его монокристалла, выращенного с использованием изготовленной нами установки для in situ кристаллизации, позволило получить рентгенодифракционные данные при двух разных температурах: 150 и 200 К. Обнаруженное различие параметров элементарной ячейки при 150 и 200 К (табл. 1) свидетельствовало о протекании фазового перехода в соответствующем диапазоне температур. Хотя во всех случаях тетраметоксисилан I образует моноклинные кристаллы, при 150 К они принадлежат пространственной группе P2/n, при 200 К – пространственной группе C2/c.

Согласно полученным рентгенодифракционным данным, при температуре 150 К в элементарной ячейке присутствуют две симметрически независимые молекулы тетраметоксисилана I (рис. 2), занимающие в кристалле частное положение — ось симметрии второго порядка, проходящую через атомы кремния и середину отрезков O(1)...O(1) и O(2)...O(2). Отметим, что изученный нами ранее диметилдиметоксисилан [15], также являющийся жидкостью при комнатной температуре, кристаллизуется в пространственной группе C2/c с молекулой на кристаллографической оси симметрии второго порядка. В обоих случаях атом кремния находится в тетраэдрическом окружении (табл. 2), которое незначительно искажается при переходе от I к диметилдиметоксисилану [15] из-за замены двух метоксигрупп на метильные группы. Графически это можно представить в виде так называемых "мер симметрии" [20], описывающих отклонения формы полиэдра SiO_4 в I и SiO_2C_2 в диметилдиметоксисилане [15] от идеального тетраэдра (S(T-4)) и идеального плоского квадрата (S(SP-4)). Чем соответствующие значения меньше, тем лучше форма полиэдра описывается соответствующим многогранником. В соединении I величины тетраэдрической S(T-4) и плоско-квадратной S(SP-4) "мер симметрии", оцененные на основе рентгенодифракционных данных при 150 К с использованием программы Shape 2.1 [20], составляют 0.178, 29.418 и 0.190, 29.297 для двух независимых молекул тетраметоксисилана I (табл. 2). Для сравнения аналогичные значения в диметилдиметоксисилане [15] достигают 0.544 и 31.204 соответственно.

При нагревании кристалла I до температуры 200 К (табл. 1) происходит переход от пространственной группы P2/n к группе C2/c, в которой единственная независимая молекула тетраметоксисилана лежит на оси симметрии второго поряд-

Параметр	Диметилдиметоксисилан	150 K	200 K
Si–O, Å	1.6391(11)	1.6107(12)-1.6161(11)	1.524(15)-1.649(14)
Si–C, Å	1.8468(19)		
О–С, Å	1.420(2)	1.4258(19)-1.430(2)	1.382(15)-1.522(14)
OSiO, град	110.92(7)	106.85(6)-114.60(9)	103.4(11)-120.5(11)
OSiC, град	111.82(8)		
CSiC, град	113.98(10)		
S(T-4)	0.544	0.178, 0.190	0.101, 0.285
S(SP-4)	31.204	29.418, 29.297	32.875, 29.426

Таблица 2. Основные геометрические параметры для ранее изученного диметилдиметоксисилана [15] и тетраметоксисилана I по данным РСА при 150 и 200 К*

* S(T-4) и S(SP-4) — отклонения формы полиэдра SiX₄ (X = O, C) от идеального тетраэдра (T-4) и плоского квадрата (SP-4) соответственно.



(б)



Рис. 3. Фрагмент кристаллической упаковки соединения I: а – 150 К, б – 200 К (показаны обе компоненты разупорядоченных метоксигрупп).



Рис. 4. Общий вид соединения I в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний (p = 50%) при температуре 200 К. Показаны обе компоненты разупорядоченных метоксигрупп.

ка, также проходящей через атом кремния и середину отрезков O(1)...O(1) и O(2)...O(2). При этом наблюдается существенная перестройка кристаллической упаковки тетраметоксисилана I (рис. 3). Из-за отсутствия у него эффективных доноров и акцепторов протона при 150 К она образована за счет контактов С-Н...О (с минимальным расстоянием С...О 3.455(3) Å), тогда как при 200 К за ее формирование уже отвечают более слабые взаимодействия С-Н...Н (с минимальным расстоянием С...Н 3.123(4) Å). Подобная перестройка кристаллической структуры при нагревании сопровождается ожидаемым увеличением объема элементарной ячейки, приходящегося на одну молекулу тетраметоксисилана, с 193.12 до 207.5 Å³ (табл. 1).

Дополнительное отличие от низкотемпературной фазы заключается в том, что при 200 К атомы кислорода метоксильных групп оказываются разупорядоченными по двум положениям с одинаковой заселенностью 50 : 50 (рис. 4), по-видимому, вследствие высокой симметрии и слабости межмолекулярных взаимодействий, приводящих к суперпозиции указанных групп. Следует отметить, что уточнение координат и тепловых параметров атомов в разупорядоченных заместителях при атоме кремния очень затруднительно, поэтому их уточняли с большим количеством ограничений. В пределах вызванных этим погрешностей эксперимента и уточняемой модели атом кремния сохраняет свое ковалентное окружение (табл. 2), которое остается очень близким к тетраэдрическому. Действительно, величины тетраэдрической S(T-4) и плоско-квадратной S(SP-4) "мер симметрии", оцененные для обеих компонент разупорядоченной молекулы при 200 К, составляют 0.101, 32.875 и 0.285, 29.426 соответственно (табл. 2).

Таким образом, с помощью оригинальной установки для *in situ* кристаллизации (рис. 1) нами получены монокристаллы тетраметоксисилана, являющегося вязкой жидкостью при комнатной температуре. Их рентгеноструктурный анализ при 150 и 200 К позволил не только однозначно установить структуру данного соединения, но и обнаружить наблюдающийся у него в данном диапазоне температур фазовый переход, сопровождающийся разупорядочением метоксильных групп. К сожалению, нам не удалось повторно провести рентгенодифракционное исследование при 150 К из-за технических сбоев в работе низкотемпературной приставки, приведших к расплавлению соответствующего монокристалла в вязкую жидкость. Последующие попытки вырастить из нее монокристаллы аналогичного качества, подходящего для рентгеноструктурного анализа, не увенчались успехом. Несмотря на это, разработанная нами установка, отличающаяся от своего коммерческого аналога OHCD (Optical Heating and Crystallization Device) [16] значительно более низкой стоимостью и возможностью оперативной модификации ее различных компонентов, открывает широкие перспективы реализации походов in situ кристаллизации для элементоорганических соединений и, возможно, комплексов металлов, находящихся в жидком или даже газообразном состоянии [3] (в последнем случае – при условии их запаивания в кварцевые капилляры).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенодифракционные исследования проведены на научном оборудовании Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Авторы выражают благодарность А.Н. Биляченко (ИНЭОС РАН) за предоставление образца тетраметоксисилана.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-73-00257).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Brooks-Bartlett J.C., Garman E.F.* // Interdiscipl. Sci. Rev. 2015. V. 40. № 3. P. 244.
- Davey R.J., Garside J. From Molecules to Crystallizers. An Introduction to Crystallization. Oxford: Oxford Univ. Press, 2001.
- Howard J.A.K., Probert M.R. // Science. 2014. V. 343. № 6175. P. 1098.
- 4. Roland B. // Z. Krist. 2014. V. 229. № 9. P. 595.
- Dey D., Chopra D. // Resonance. 2014. V. 19. № 12. P. 1104.
- Antipin M.Y. // Russ. Chem. Rev. 1990. V. 59. № 7. P. 607.
- Otálora F., Gavira J.A., Ng J.D. et al. // Progr. Biophys. Mol. Biol. 2009. V. 101. № 1. P. 26.
- McPherson A., Cudney B. // Acta Crystallogr. F. 2014. V. 70. № 11. P. 1445.
- Elschenbroich C. Organometallics. 3rd ed. Completely Revised and Extended. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2003.

- Organosilanes: Properties, Performance and Applications / Eds. Wyman E.B., Skief M.C. Hauppauge: Nova Science Publishers, 2010.
- 11. Корлюков А.А., Нелюбина Ю.В. // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 7. С. 677.
- 12. Eyer A., Nitsche R., Zimmermann H. // J. Cryst. Growth. 1979. V. 47. № 2. P. 219.
- Hassel O., Kringstad H. // Tids. Kjemi Bergvesen. Met. 1930. V. 10. P. 128.
- Bacon G.E., Curry N.A., Wilson S.A. // Proc. R. Soc. Lond. A. 1964. V. 279. P. 98.
- 15. Fedyanin I.V., Smol'yakov A.F., Lyssenko K.A. // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. № 5. P. 531.
- Choudhury A.R., Yufit D.S., Howard J.A.K. // Z. Kristallogr. 2014. V. 229. P. 625.
- Eulitz Z. // Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem. 1931. V. 80. P. 204.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
- 20. Alvarez S. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 13447.

УДК 543.442.3,543.429.23,544.022.4,547.792,579.6

4-ФЕНИЛ-5-(2-ТИЕНИЛМЕТИЛ)-2,4-ДИГИДРО-3*H*-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-СЕЛОН И 3,3'-ДИ[4-ФЕНИЛ-5-(2-ТИЕНИЛМЕТИЛ)-4*H*-1,2,4-ТРИАЗОЛИЛ]ДИСЕЛЕНИД: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И БИОЦИЛНЫЕ СВОЙСТВА

© 2021 г. В. К. Османов^{1, *}, Е. В. Чипинский¹, Р. К. Аскеров², М. М. Гришина³, В. Н. Хрусталев^{3, 4, 5}, А. С. Перегудов⁶, А. О. Чижов⁵, О. Н. Смирнова⁷, А. В. Борисов¹

¹Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия

²Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

³Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

⁴Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

⁵Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

⁶Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

⁷Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

> *e-mail: tantalovk@yandex.ru Поступила в редакцию 11.03.2020 г. После доработки 29.04.2020 г. Принята к публикации 04.05.2020 г.

Синтезировано три новых селенорганических соединения – N-фенил-2-(2-тиенилацетил)гидразинкарбоселеноамид (I), 4-фенил-5-(2-тиенилметил)-2,4-дигидро-3*H*-1,2,4-триазол-3-селон (II) и 3,3'-ди[4-фенил-5-(2-тиенилметил)-4*H*-1,2,4-триазолил] диселенид (III), два из которых (II) и (III) охарактеризованы методом PCA (CIF files CCDC № 1956602 (II) и 1956603 (III)). Соединение II кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/n$, с двумя кристаллографически независимыми молекулами A и B, представляющими различные конформеры относительно вращения вокруг связи N_{Trz}-C_{Trz}-C(H₂)-C_{Tph}, где Trz = триазол и Tph = тиофен (*гош*-A (51.4(3)°), и *цис*-B (4.2(4)°)). В кристалле соединения II молекулы A и B образуют цепочки вдоль кристаллографической оси *a* за счет прочных водородных связей N–H···Se. Далее цепочки связаны в трехмерный каркас посредством межмолекулярных невалентных взаимодействий Se···S (3.3857(11) Å). Диселенид III имеет типичную вследствие аномерного эффекта *гош*-конформацию заместителей при связи Se–Se (торсионный угол CSeSeC 83.5(4)°), стабилизированную слабой внутримолекулярной водородной связью C–H···**π**. В кристалле соединения III молекулы образуют цепочки вдоль кристаллографической оси *b* за счет межмолекулярных невалентных взаимодействий Se···**π**(C–C) 3.404(6) и 3.458(12), Se···Se 3.8975(11) и S···N (3.250(5) Å. Изучена бактерицидная и фунгицидная активность полученных соединений.

Ключевые слова: 1,2,4-триазол-3-селон, 3,3'-ди[1,2,4-триазолил]диселенид, спектроскопия ЯМР, РСА, бактерицидная и фунгицидная активность

DOI: 10.31857/S0132344X21010047

Селенсодержащие гетероциклические соединения вызывают значительный интерес ученых-химиков и фармацевтов благодаря наличию у них широкого спектра биологической активности, включающего противоопухолевые, кардиопротекторные, антибактериальные, фунгицидные и противовирусные эффекты [1—4]. Однако химия селенорганических соединений недостаточно развита по сравнению с химией сераорганических соединений из-за нестабильности многих Se-содержащих соединений [5] и отсутствия доступных реагентов – прекурсоров.

Изоселеноцианаты известны как универсальные строительные блоки для получения различных селеносодержащих гетероциклических селенорганических соединений, в частности производных 1,2,4-триазол-3-селона [6–8].

Известны различные производные 1,2,4-триазол-3-селонов, содержащие в зависимости от метода получения арильные, амино-, алкоксигруппы в положении 5 и арильные и ацильные заместители в положениях 1, 2 и 4 [9, 10]. Однако 1,2,4-триазол-3-селоны, имеющие в положениях 4 и 5 только алкильные, арильные и гетероарильные заместители, в отличие от аналогичных 1,2,4-триазол-3тионов, до настоящего времени были почти не известны. Ранее синтез нескольких таких 1,2,4-триазол-3-селонов был описан в [11]. Диселениды, полученные на основе таких триазол-3-селонов в литературе вообще не описаны.

Мы провели реакцию фенилизоселеноцианата с гидразидом 2-тиофенуксусной кислоты в этаноле и получили по аналогии с работой [11] замещенный селеносемикарбазид (I), который при кипячении в 10%-ном водном растворе NaOH циклизовался в 1,2,4-триазол-3-селон (II).



Соединение II в процессе перекристаллизации в кипящем этаноле частично окисляется до соответствующего диселенида III.



Строение полученных соединений доказано методами PCA, спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C и ⁷⁷Se, масс-спектрометрии высокого разрешения, данными элементного анализа. Проведена оценка бактерицидных и фунгицидных свойств полученных веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали реагенты NaOH, HCl, квалификации не ниже "х.ч.", гидразид 2-тиофенуксусной кислоты (Acros Organics, Бельгия) без дополнительной очистки. Используемый фенилизоселеноцианат получали по методике [12].

Температуру плавления (разложения) определяли в вакуумированных запаянных капиллярах (приводятся без поправки). ИК-спектры образцов в таблетках KBr (соотношение вещество : KBr = = 1 : 200) регистрировали на приборе Shimadzu IR Prestige-21 в области 4000–400 см⁻¹. Спектры ЯМР ¹Н записывали на спектрометре Bruker Avance[™]

500 с рабочей частотой 500 МГц в режиме внутренней стабилизации полярно-резонансной линии 2H в CDCl₃ при 20°С. Отнесение сигналов проводили с использованием градиентной 2Dспектроскопии – протон-протонной корреляции (GE-COSY). ¹H-¹³С-корреляции (HSOC) и гетероядерной корреляции (НМВС). Химические сдвиги указаны в миллионных долях (м.д.) относительно тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта. Спектры ЯМР ¹³С записывали на спектрометре Bruker Avance[™] 500, спектры ЯМР ⁷⁷Se – на спектрометре Bruker Avance[™] 500 (с рабочей частотой 125.72, 95.38 МГц соответственно). Масс-спектры ИЭР ВР регистрировали на приборе Bruker micrOTOF II. Измерения выполняли на положительных ионах (напряжение на капилляре 4500 В). Диапазон сканирования (m/z)50-3000, калибровка – внутренняя (Agilent Tuning Mix, Agilent), значения m/z приведены для наиболее интенсивного пика изотопного кластера. Вещества в виде растворов в ацетонитриле вводили с

помощью шприца, скорость потока – 5 мкл/мин. Газ-распылитель – азот (4 л/мин), температура интерфейса 180°С.

Синтез N-фенил-2-(2-тиенилацетил)гидразинкарбоселеноамида (I). Раствор фенилизоселеноцианата (1.821 г, 10 ммоль) в этаноле (20 мл) добавляли к кипящему раствору гидразида 2-тиофенуксусной кислоты (1.562 г, 20 ммоль) в этаноле (30 мл). Реакционную смесь выдерживали при температуре кипения в течение 10 ч и охлаждали до комнатной температуры. Выпавший осадок промывали этанолом, а затем диэтиловым эфиром. Выход светло-коричневого порошка 1.895 г (56%). *Т*_{пл} = 144–145°C.

Найдено, %:	C 46.38;	Н 3.78;	N 12.31.
Для C ₁₃ H ₁₃ N ₃ OSS	Se		
вычислено, %:	C 46.16;	Н 3.87;	N 12.42.

Масс-спектр ЭРИ ВР (m/z): найдено 340.0017; вычислено для [$C_{13}H_{13}N_3OSSe + H$]⁺ 340.0020. ИКспектр (v, см⁻¹): 3360, 3289 (NH), 1690 (С=О), 1593 (С–С, Ph), 694 (С–С, Tph). ЯМР ¹H (DMSO-d₆; 500 МГц; 298 К; δ , м.д.): 10.24, 10.07, 10.02 (3 уш.с., NH), [7.38 (м., 1H), 6.98 (д., 2H, J = 40.2 Гц) Tph], [7.37 (м., 4H), 7.23 (м., 1H) Ph)], 3.76 (с., 2H, CH₂Tph). ЯМР ¹³С (DMSO-d₆; 125.72 МГц; 298 К; δ , м.д.): 179.34 (С=О), 169.28 (С=Se), 140.20 (1С, Ph), 136.70 (1С, Tph), 127.39 (2CH, Tph), 125.61 (1CH, Tph), 128.53, 127.07, 127.05, 126.44 (5CH, Ph), 34.91(CH₂Tph). ЯМР ⁷⁷Se (DMSO-d₆; 95.38 МГц; 298 К; δ , м.д.): 183.4 (уш.с., $v_{1/2} = 85.2$ Гц).

Синтез 4-фенил-5-(2-тиенилметил)-2,4-дигидро-3*H*-1,2,4-триазол-3-селона (II). К 100 мл 10%-ного водного раствора гидроксида натрия прибавляли I (1.692 г, 10 ммоль) и нагревали до кипения в течение 5 ч. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь фильтровали от нерастворившихся частиц и по каплям при перемешивании добавляли 10%-ный раствор соляной кислоты до рН 3. Выпавший желто-коричневый осадок промывали водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. Выход 1.258 г (79%). Полученное вещество кристаллизовали из 200 мл этанола при 0°С. Выход желто-зеленых кристаллов 0.685 г (43%). $T_{пл} = 172-173$ °С.

Найдено, %:	C 48.38;	H 3.48;	N 13.21.
Для C ₁₃ H ₁₁ N ₃ SSe			
вычислено, %:	C 48.75;	H 3.46;	N 13.12.

Масс-спектр ЭРИ ВР (m/z): найдено 321.9911; вычислено для [$C_{13}H_{11}N_3SSe + H$]⁺ 321.9923. ИКспектр (v, см⁻¹): 3094 (NH), 1593 (Ph), 1570 (C=N), 699 (Tph). ЯМР ¹Н (DMSO-d₆; 500 МГц; 298 К; δ , м.д.): 14.42 (уш.с., NH), [7.52 (м., 3H), 7.30 (м., 2H) Ph], [7.35 (д.д. 1H, J = 5.0, 1.0 Гц), 6.85 (д.д., J = 5.0, 3.5 1H), 6.63 (уш. д.д., 1H, $J = 3.5, 1.0 \Gamma$ u) Tph], 4.15 (с., 2H, CH₂Tph). ЯМР ¹³C (DMSO-d₆; 125.72 МГц; 298 К; δ , м.д.): 161.24 (C=Se), [152.75 (1C, Ph), 134.41, 130.14, 129.77, 128.71, 126.07 (5CH, Ph)], [136.39 (1C, Tph), 127.32, 127.30, 125.96 (3CH, Tph)], 26.40 (CH₂Tph). ЯМР ⁷⁷Se (DMSO-d₆; 95.38 МГц; 298 К; δ , м.д.): 34.86 (уш.с. $v_{1/2} = 74.8 \Gamma$ u).

3,3'-Ди[4-фенил-5-(2-тиенилметил)-4*H***-1,2,4триазолил]диселенид (III).** Маточный спиртовой раствор, полученный после кристаллизации II объемом 200 мл, упаривали до 50 мл и выдерживали при -20° С. Выпавший осадок III отфильтровывали и сушили при комнатной температуре. Выход желто-зеленых кристаллов 0.429 г (34.2%). $T_{пл} = 140-142^{\circ}$ С.

Найдено, %:	C 48.78;	H 3.18;	N 13.21.
Для C ₂₆ H ₂₀ N ₆ S ₂ S	Se ₂		
вычислено, %:	C 48.91;	H 3.16;	N 13.16.

Масс-спектр ЭРИ ВР (m/z): найдено 640.9596; вычислено для [$C_{26}H_{20}N_6S_2Se_2 + H$]⁺ 640.9591. ИК-спектр (v, см⁻¹): 1631, 1596, 1498, 1431, 697 (Трh). ЯМР ¹H (DMSO-d₆; 500 МГц; 298 К; δ, м.д.): [7.49 (м., 1H_{napa}), 7.40 (м., 2H_{мета}), 6.94 (д., 2H_{opmo}, J = 7.5 Гц) Ph], [7.34 (д., 1H, J = 5.0 Гц), 6.85 (д.д., J = 5.0, 3.5 1H), 6.55 (д., 1H, J = 3.5 Гц) Tph], 4.21 (с., 2H, CH₂Tph). ЯМР ¹³C (DMSO-d₆; 125.72 МГц; 298 К; δ, м.д.): 155.47 (С, Trz), 142.50 (С–Se), [137.60, 127.26, 125.85 (3CH, Tph), 126.87 (1C, Tph)], [133.75 (С, Ph.), 130.16_{мета}, 129.70_{пара}, 128.18_{opmo} (5CH, Ph)], 26.07 (CH₂Tph). ЯМР ⁷⁷Se (DMSO-d₆; 95.38 МГц; 298 К; δ, м.д.): 379.35 (уш.с. $v_{1/2} = 25.4$ Гц).

РСА. Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурных исследований, получали перекристаллизацией II и III из этанола. Эксперимент проведен на синхротронной станции "БЕЛОК" в НИЦ "Курчатовский институт" ($\lambda = 0.96990$ Å, детектор Rayonix SX165 CCD, φ -сканирование) [13]. Обработка экспериментальных данных проведена с помощью программы iMOSFLM, являющейся подпрограммой комплекса ССР4 [14]. Структуры решены прямым методом и уточнены полноматричным MHK по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Тиофе-

приближении для неводородных атомов. Тиофеновые циклы в соединении II (молекулы **A** и **B**) и один из тиофеновых циклов в III разупорядочены по двум позициям каждый с заселенностями 90: 10 и 75: 25 (II) и 70: 30 (III) соответственно. Атомы водорода аминогрупп в II выявлены объективно в разностных Фурье-синтезах и уточнены изотропно с фиксированными параметрами смещения ($U_{изо}$ (H) = $1.2U_{экв}$ (N)). Положения остальных атомов водорода в II и III рассчитаны геометрически и включены в уточнение с фикси-

Параматры	Значение		
параметры	II	III	
Брутто-формула	$C_{13}H_{11}N_3SSe$	$C_{26}H_{20}N_6S_2Se_2$	
Μ	320.27	638.52	
Температура, К	100	100	
Размеры кристалла, мм	$0.16 \times 0.10 \times 0.10$	$0.25 \times 0.20 \times 0.10$	
Сингония	Моноклинная	Триклинная	
Пр. гр.	$P2_1/n$	$P\overline{1}$	
a, Å	9.6850(8)	9.2390(19)	
b, Å	18.444(2)	11.316(2)	
<i>c</i> , Å	14.8771	13.877(3)	
α, град	90	75.919(11)	
β, град	91.262(6)	78.807(13)	
ү, град	90	68.137(12)	
<i>V</i> , Å ³	2656.9(5)	1297.4(5)	
Ζ	8	2	
ρ(выч.), г/см ³	1.601	1.635	
μ, мм ⁻¹	3.889	3.982	
<i>F</i> (000)	1280	636	
Область сбора данных по θ, град	31	31	
Измерено отражений	21112	17313	
Независимых отражений	5929	5832	
Число уточняемых параметров	344	332	
$R_1 (I \ge 2\sigma(I))$	0.0401	0.0624	
<i>wR</i> ₂ (все данные)	0.0998	0.1524	
GOOF	1.047	1.003	
T_{\min} ; T_{\max}	0.540; 0.660	0.390; 0.630	
Остаточная электронная плотность ($\Delta \rho_{min} / \Delta \rho_{max}$), <i>е</i> Å ⁻³	-0.659/0.873	-0.814/2.879	

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для соединений II и III

рованными позиционными параметрами (модель "наездника") и изотропными параметрами смещения ($U_{\mu_{30}}$ (H) = 1.2 $U_{\mu_{30}}$ (C)). Учет поглощения рентгеновского излучения проведен, соответственно, с использованием программных пакетов Scala [15]. Все расчеты по уточнению кристаллических структур проведены с использованием комплекса программ SHELXTL [16]. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурных экспериментов приведены в табл. 1.

Структуры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (ССDС № 1956602 (II) и 1956603 (III); ccdc.cam.ac.uk/getstructures).

Методы микробиологических исследований. Бактерицидность I, II оценивали по отношению к бактериям: грамположительному штамму *Staphylococcus aureus* и грамотрицательному штамму *Escherichia coli*. Соединения помещали в чашки Петри в лунки в агаризованной среде МПА (D = 5 мм) и инокулировали бактериальной суспензией, приготовленной в физрастворе (1×10^8 кл./мл). Инкубирование проводили в термостате при 37°С в течение 24 ч.

Для оценки фунгицидных свойств соединений I, II использовали смешанную культуру (ассоциация) грибов: Aspergillus niger; Aspergillus terreus; Aspergillus oryzae; Chaetomium globosum; Paecilomyces variotii; Penicillium funiculosum; Penicillium chrysogenum; Penicillium cyclopium; Trichoderma viride, которая широко применяется в стандартных методах испытаний для тестирования устойчивости промышленных материалов к биоповреждениям.

Составы помещали в чашки Петри в лунки в агаризованной среде Чапека–Докса. Испытания к ассоциации (смеси) тест-культур проводили в течение 14 сут при температуре ±29°С и влажности более 90%. О степени бактерицидности или фунгицидности судили по величине зоны ингибирования роста тест-культур, образующейся вокруг лунок с исследуемым соединением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мы предприняли попытку синтезировать 1,2,4-триазол-3-селон (II) в условиях, описанных в [11]. На первом этапе в реакции фенилизоселеноцианата с гидразидом 2-тиофенуксусной кислоты в этаноле был получен по аналогии с работой [11] замещенный селеносемикарбазид (I). Однако получить соответствующий II в условиях, описанных в [11], нам не удалось. Кипячение соединения I в этаноле или метаноле в течение 10 ч не привело к образованию II даже в следовых количествах. Поэтому для получения II мы провели циклизацию полученного селенокарбазида кипячением в 10%-ном водном растворе NaOH, в течение 5 ч. Известно, что данный метод широко используется для получения аналогичных 1,2,4-триазол-3-тионов.



Известно, что гетероциклические тиолы и селенолы могут существовать как в тионовой или селоновой, так и в тиольной или селенольной формах [17]. Однако более устойчивой для них является тионовая или селоновая формы (IIa) [17, 18]. В спектре ПМР полученного соединения II, снятого в ДМСО-d₆, имеется уширенный синглет в области 14.38 м.д., отвечающий сигналу NHгруппы соединения IIa. Уширение сигнала, вероятно, обусловлено быстрыми обменными процессами между двумя таутомерными формами соединений. В спектре ЯМР ⁷⁷Se соединения II также наблюдается значительное уширение сигнала. Его ширина на половине высоты сигнала $(v_{1/2})$, равна 74.8 Гц, что также можно объяснить обменными процессами между двумя таутомерными формами.

В спектре ЯМР ¹H L¹ для протонов NH-групп также наблюдается значительное уширение сигналов. В спектре ЯМР ⁷⁷Se $v_{1/2} = 85.2$ Гц. Это можно объяснить как быстрыми обменными процессами в таутомерных формах HN–C=O \leftrightarrow N=C–OH и HN–C=Se \leftrightarrow N=C–SeH, так и затрудненным вращением молекулы из-за частичной двоесвязанности атомов C и N в амидном и селеноамидном фрагментах.

Строение селона II подтверждается результатами рентгеноструктурных исследований. В асимметрической части кристаллической ячейки соединения II содержатся две кристаллографически независимые молекулы **A** и **B**, представляющие различные конформеры относительно вращения вокруг связи N_{Trz} - C_{Trz} - $C(H_2)$ - C_{Tph} , где Trz = триазол и Tph = тиофен (*гош*-A (51.4(3)°) и *транс*-В (-176.0(2)°)). В остальном молекулы A и В имеют идентичное строение (рис. 1), поэтому

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 1 2021

при обсуждении структуры соединения II приводятся геометрические характеристики только молекулы А.

Соединение II включает три цикла — триазольный (A), фенильнй (B) и тиофеновый (C). Фенильные циклы (B) в молекулах A и B почти перпендикулярны триазольным циклам (A) (торсионные углы C(1)N(3)C(8)C(13) и C(14)N(6)C(21)C(26) равны 66.9(3)° и 104.1(3)° соответственно). В молекуле B тиофеновый цикл (C) располагается почти перпендикулярно к обеим плоскостям (A) и (C), тогда как в молекуле A плоскости циклов (C) почти параллельны плоскости фенильного кольца (B) и перпендикулярны плоскости триазольного кольца (A).

Углы между плоскостями (A), (B) и (C) следующие: в молекуле А – A/B 63.90(10)°, A/C 81.08(11)°, B/C 26.72(10)°; в молекуле В – A/B 76.09(10)°, A/C89.18(13)°, B/C 50.75(11)°.

Вследствие стерических причин валентные углы C(2)C(3)C(4) и C(15)C(16)C(17) в молекулах А и В увеличены по сравнению с идеальным тетраэдрическим значением 109.5° и равны 112.9(2)° и 113.7(2)° соответственно.

Длины связей А: N(1)–N(2) 1.377(3), N(1)–C(1) 1.325(3), N(3)–C(1) 1.368(3), N(3)–C(2) 1.383(3) Å и В: N(4)–N(5) 1.376(3), N(4)–C(14) 1.325(3), N(6)–C(14) 1.366(3), N(6)–C(15) 1.377(3) Å в селенотриазольном фрагменте соответствуют одинарному характеру, тогда как связи А: Se(1)=C(1) 1.847(3), N(2)=C(2) 1.305(3) Å и В: Se(2)=C(14) 1.845(3), N(5)=C(15) 1.298(3) Å двойные, и их длины близки соответствующим расстояниям в родственных 1,2,4-триазол-3-селонах (табл. 2) [11, 19].

Следует отметить, что полученное в [11] соединение близко по строению селону II. Однако, по



Рис. 1. Молекулярное строение соединения II (А и В). Штриховой линией показана межмолекулярная водородная связь N–H…Se.

словам авторов [11], из-за плохого качества кристаллов данные PCA оказались неудовлетворительными и геометрические параметры не обсуждались.

В кристалле соединения II молекулы А и В образуют цепочки вдоль кристаллографической оси *а* за счет прочных водородных связей N–H···Se (N(4)–H(4)···Se(1) (x, y, z), N–H 0.88(3), H···Se 2.50(3) Å, угол N–H···Se 170(3)°, N(1)–H(1)···Se(2) (1 + x, y, z), N–H 0.90(3), H···Se 2.51(3) Å, угол N–H···Se 167(3)°). Далее цепочки связаны в трехмерный каркас посредством межмолекулярных нева-

Chapt	$d, \mathrm{\AA}$		Валантин й угол	ω, град	
Связь	А	В	Валентный угол	А	В
Se(1)-C(1)	1.847(3)	1.845(3)	N(1)C(1)Se(1)	126.94(2)	126.55(2)
N(1) - C(1)	1.325(3)	1.325(3)	N(3)C(1)Se(1)	128.8(2)	129.4(2)
N(1)–N(2)	1.377(3)	1.376(3)	C(2)N(2)N(1)	103.6(2)	103.5(2)
N(2)–C(2)	1.305(3)	1.298(3)	C(1)N(3)C(2)	107.4(2)	107.4(2)
N(3) - C(1)	1.368(3)	1.366(3)	C(2)C(3)C(4)	112.9(2)	113.7(2)
N(3)–C(2)	1.383(3)	1.377(3)	C(1)N(3)C(8)	127.1(2)	127.0(2)
N(3)–C(8)	1.441(3)	1.440(3)	C(2)N(3)C(8)	125.4(2)	125.6(2)
C(2)–C(3)	1.492(3)	1.494(3)	N(3)C(2)C(3)	124.8(2)	122.0(2)
C(3)–C(4)	1.504(3)	1.470(3)	N(2)C(2)N(3)	111.0(2)	111.4(2)
C(4)–C(5)	1.358(2)	1.387(4)	Tomorrowski uno z	γ, 1	град
C(5)–C(6)	1.422(2)	1.388(4)	Торсионный угол	А	В
C(6)–C(7)	1.360(2)	1.380(5)	C(2)C(3)C(4)C(5)	15.7(9)	106.6(7)
S(1)–C(4)	1.715(2)	1.685(2)	C(2)C(3)C(4)S(1)	52.3(3)	-91.8(3)
S(1)–C(7)	1.716(2)	1.732(2)	C(1)N(3)C(8)C(13)	66.9(3)	104.1(3)
			C(2)N(3)C(8)C(9)	62.0(3)	103.5(3)

Таблица 2. Избранные значения длин связей, валентных и торсионных углов в соединении II

лентных взаимодействий Se^{...}S (3.3857(11) Å, сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов селена и серы равна 3.80 Å [20, 21] (рис. 2а)) и слабых водородных связей типа C–H^{...} π между атомами водорода метиленовых групп и тиофеновыми циклами (C_{Tph} = центр тиофенового кольца) (расстояния H(3A)...C_{Tph}, C(7)...H(3A) и C(6)...H(3A) составляют 2.63, 2.84 и 2.90 Å соответственно) [22] (рис. 2б).

По данным спектра ЯМР ¹Н, осажденный из водного раствора II не содержит других продуктов. Однако было установлено, что в процессе перекристаллизации II в кипящем этаноле происходит частичное его превращение в диселенид III. Кроме того, наблюдается выпадение элементарного селена.

Образование III, вероятно, протекает в процессе окисления селона II кислородом воздуха при повышенной температуре. В пользу этого предположения говорит результат специально проведенного опыта по кипячению II в абсолютном этаноле в среде аргона. В этом случае, по данным спектроскопии ЯМР ¹Н, через 5 ч образование даже следовых количеств III не происходит.

Известно, что многие диселениды в процессе образования склонны элиминировать селен, образуя соответствующие селениды. Однако образование селенида в нашем случае не происходит. Выделение элементарного селена, вероятно, происходит в процессе разложения селона II, что приводит к существенному уменьшению выхода соединения II после перекристаллизации из этанола. Подобные процессы разложения и окислительной димеризации 5-амино-4-фенил-2,4-дигидро-3*H*-1,2,4-триазол-3-селона были описаны в [9].

Помимо триазолдиселенида, содержащего аминогруппы в положении 5 и фенильные группы в положении 4, описанного в [9], известны триазолдиселениды с незамещенной NH-группой в положении 4 [23–25]. Однако триазолдиселениды, содержащие в положении 4 и 5 алкильные, арильные заместители, до настоящей работы были не известны.

Соединение III является диселенидом и состоит из двух триазольных фрагментов соединения II, связанных между собой через диселенидный мостик — Se—Se— (рис. 3).

Вследствие аномерного эффекта диселенид III имеет типичную *гош*-конформацию заместителей при связи Se–Se (торсионный угол CSeSeC равен 83.5(4)°), стабилизированную слабой внутримолекулярной водородной связью C(13)– H(13)··· π (C(24)–C(25)) (расстояния H(13)···C(24) и H(13)···C(25) равны 2.90 и 3.06 Å соответственно). Фенильные заместители скручены относительно триазольных циклов (углы между плоскостями составляют 78.33° и 72.92° соответственно) и расположены практически перпендикулярно друг другу (двугранный угол равен 94.5(2)°).

В одном из органических фрагментов тиофеновый цикл почти копланарен триазольному циклу (угол между плоскостями составляет $13.6(2)^{\circ}$), в то время как в другом тиофеновый цикл развернут относительно триазольного цикла на угол $83.8(2)^{\circ}$.

Длина связи Se–Se в соединении III составляет 2.3461(8) Å и находится в ряду соответствующих расстояний в родственных диселенидах (табл. 3).

Длины связей в селенотриазольных фрагментах молекулы III Se(1)–C(1) 1.888(5), N(3)–C(1) 1.377(6), N(3)–C(2) 1.358(6), N(1)–N(2) 1.390(6), Se(2)–C(14) 2.3462(8), N(6)–C(14) 1.366(6), N(6)– C(15) 1.370(6), N(4)–N(5) 1.396(6) Å соответствуют одинарному характеру, тогда как связи N(1)=C(1) 1.318(6), N(2)=C(2) 1.325(6), N(4)=C(14) 1.306(6), N(5)=C(15) 1.328(6) Å двойные (табл. 3).

В кристалле соединения III молекулы образуют цепочки вдоль кристаллографической оси *b* за счет межмолекулярных невалентных взаимодействий Se··· π (C–C) (3.404(6), 3.458(12) и 3.335(9)), Se···Se (3.8975(11)) и S···N (3.250(5) Å) (суммы вандер-ваальсовых радиусов атомов селена и углерода, двух атомов селена и атомов серы и азота равны 3.75, 4.00 и 3.30 Å соответственно [20, 21] (рис. 4а).

При более детальном изучении кристаллической упаковки было обнаружено, что между молекулами III атомы водорода H(25) фенильного фрагмента располагаются практически с небольшим смещением напротив центра тиофенового цикла. Расстояние от атома водорода H(25A) фенильного фрагмента к центру тиофенового цикла составляет 2.63 Å. Кратчайшее расстояние С···H между атомами C(17)···H(25) 2.90 Å и C(19)···H(25) 2.90 Å указывают на существование слабых водородных связей типа C–H···π [22], которые связывают молекулы III в цепочки вдоль кристаллографической оси *a* (рис. 46).

Результаты проведенных испытаний соединений I—III на антимикробные свойства представлены в табл. 4, 5.

Из полученных результатов видно, что соединение II обладает как бактерицидным, так и фунгицидным действием по отношению ко всем используемым тест-культурам микроорганизмов. Соединение I проявило более сильные, чем у соединения II, фунгицидные свойства и слабобактерицидные по отношению к *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*. Соединение III обладает самым низким антимикробным действием (нефунгицидно и небактерицидно) и проявило лишь слабобактерицидные свойства относительно культуры *Staphylococcus aureus*.

Современные промышленные биоцидные препараты применяются в концентрациях от 0.05 до 3%. Полученные в нашей работе соединения I и II в концентрации 1% сопоставимы с ними по биоцидной активности.



Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры II в проекции на плоскость: a0c (a), ab0 (б). Штриховыми линиями показаны водородные связи N–H…Se и невалентные взаимодействия Se…S (a) и межмолекулярные водородные связи N–H…Se и C–H… π (б).

Таким образом, в работе синтезированы и охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии высокого разрешения и РСА три новых селенорганических соединения – N-фенил-2-(2-тиенилацетил)гидразинкарбоселеноамид (I), 4-фенил-5-(2-тие-

нилметил)-2,4-дигидро-3*H*-1,2,4-триазол-3-селон (II) и 3,3'-ди[4-фенил-5-(2-тиенилметил)-4*H*-1,2,4-триазолил]диселенид (III). Выявлено, что селенотриазол II как в кристалле, так и в растворе существует в форме селона (расстояние C=Se в кристалле равно 1.847(3) и 1.845(3) Å для двух кристаллогра-



Рис. 3. Молекулярное строение соединения III. Штриховой линией показана слабая внутримолекулярная водородная связь C–H···π.

Связь	d, Å	Валентный угол	ω, град
Se(1)-Se(2)	2.346(8)	C(1)Se(1)Se(2)	100.03(15)
Se(1)–C(1)	1.888(5)	C(14)Se(2)Se(1)	97.37(14)
Se(2)–C(14)	1.898(5)	N(1)C(1)Se(1)	123.8(4)
N(1)–N(2)	1.390(6)	N(4)C(14)Se(2)	124.4(4)
N(1)-C(1)	1.318(6)	C(2)C(3)C(4)	112.3(4)
N(2)-C(2)	1.325(6)	C(15)C(16)C(17)	116.2(4)
N(3)–C(1)	1.377(6)	C(1)N(1)N(2)	107.0(4)
N(3)–C(2)	1.358(6)	C(2)N(2)N(1)	107.5(4)
C(2)–C(3)	1.488(7)	C(2)N(3)C(1)	105.3(4)
C(3)–C(4)	1.512(7)	C(14)N(4)N(5)	106.5(4)
N(3)-C(8)	1.445(6)	C(15)N(5)N(4)	107.6(4)
N(4)-N(5)	1.396(6)	C(14)N(6)C(15)	104.8(4)
N(4)-C(14)	1.306(6)	N(5)C(15)N(6)	109.6(4)
N(5)-C(15)	1.328(6)	Торсионный угол	ү, град
N(6)-C(14)	1.366(6)	C(1)Se(1)Se(2)C(14)	-83.5(2)
N(6)-C(15)	1.370(6)	C(2)C(3)C(4)C(5)	15.7(9)
N(6)-C(21)	1.442(6)	C(15)C(16)C(17)C(18)	106.6(7)
C(15)-C(16)	1.489(7)	C(1)N(3)C(8)C(13)	104.6(6)
C(16)-C(17)	1.517(6)	C(14)N(6)C(21)C(26)	70.9(7)

Таблица 3. Избранные длины связей, значение валентных и торсионных углов в соединении III







Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки соединения III в проекции на плоскость: b0c (а), a0c (б). Для наглядности атомы водорода, не участвующие в межмолекулярных водородных связях, удалены. Пунктирными линиями показаны контакты Se…C, Se…Se, S…N (а) и водородные связи C–H… π (б).

Таблица 4. Исследование бактерицидного действия соединений I-III

	Staphylococcu	s aureus	Escherichia coli		
Соединение	<i>D</i> зоны ингибирования роста, мм (без учета диаметра лунки)	характеристика бактерицидности препарата	<i>D</i> зоны ингибирования роста, мм (без учета диаметра лунки)	характеристика бактерицидности препарата	
Ι	8	Слабобактерициден	4	Небактерициден	
II	10	Бактерициден	10	Бактерициден	
III	6	Слабобактерициден	0	Небактерициден	

Таблица 5. Исследование фунгицидного действия соединений I–III

Соединение	D зоны ингибирования роста, мм без учета диаметра лунки	Характеристика фунгицидности
Ι	16	Фунгициден
II	10	Фунгициден
III	Зона ингибирования отсутствует	Нефунгициден

фически независимых молекул). Диселенид III в кристалле имеет вследствие аномерного эффекта *гош*-конформацию заместителей при связи Se–Se, стабилизированную слабой внутримолекулярной водородной связью С–H···π. Изучена антимикробная активность полученных соединений. Установлено, что соединения I и II обладают бактерицидной и фунгицидной активностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Banerjee B., Koketsu M. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 339. P. 104.
- 2. Zhang S., Wang Z., Hu Z. et al. // Chem. Med. Chem. 2017. V. 12. № 3. P. 235.
- Álvarez-Pérez M., Ali W., Marć M.A. et al. // Molecules. 2018. V. 23. P. 628.
- Miao Q., Xu J., Lin A., et al. // Curr. Med. Chem. 2018. V. 25. № 17. P. 2009.
- Ninomiya M., Garud D.R., Koketsu M. // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255. P. 2968.
- 6. *Garud D.R., Koketsu M., Ishihara H. //* Molecules. 2007. V. 12 P. 504.
- Heimgartner H., Zhou Y., Plamen K. et al. // Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. 2008. V. 183. P. 840.
- Karabanovich G., Roh J., Padelkova Z. et al. // Tetrahedron. 2013. V. 69. P. 8798.

- 9. Sommen G.L., Linden A., Heimgartner H. // Helv. Chim. Acta. 2007. V. 90. P. 641.
- 10. Favero F., Sommen G.L., Linden A., Heimgartner H. // Heterocycles. 2006. V. 67. P. 749.
- 11. Pieczonka A.M., Ciepielowski K., Cebulska Z. et al. // Helv. Chim. Acta. 2013. V. 96. P. 397.
- 12. Zakrzewski J., Huras B., Kiełczewska A. // Synthesis. 2016. V. 48. P. 85.
- 13. Lazarenko V.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V. et al. // Crystals. 2017. V. 7. № 11. P. 325.
- 14. Battye T.G.G., Kontogiannis L., Johnson O. et al. // Acta Crystallogr. D. 2011. V. 67. P. 271.
- 15. Evans P. // Acta Crystallogr. D. 2006. V. 2. P. 72.
- 16. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
- 17. Штефан Е.Д., Введенский В.Ю. // Успехи химии. 1995. V. 65. Р. 326.
- Akkurt M., Ozturk S., Servi S. et al. // Acta Crystallog. E. 2004. V. 60. P. 1507.
- 19. Fleischhauera J., Beckerta R., Horniga D. et al. // Z. Naturforsch. B. 2008. V. 63. P. 415.
- 20. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 441.
- 21. *Rowland R.S., Taylor R.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 7384.
- 22. Christoph J. // Dalton Trans. 2000. P. 3885.
- 23. Piccotti E. Patent DE 2148633. 1972.
- 24. Brown J.C., Fry D.J., Keogh P.J. Patent DE 2162856. 1972.
- 25. Dyke J.M. Patent DE 2331220. 1974.

УДК 54-386+546.87+548.73+543.421.424+543.429.23+544.016.2

РАЗНОЛИГАНДНЫЕ ДИТИОКАРБАМАТНО-ХЛОРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВИСМУТА(III) СОСТАВА [Bi(S₂CNR₂)Cl₂] И [Bi(S₂CNR₂)₂Cl] (R = C₃H₇, u30-C₄H₉): ПОЛУЧЕНИЕ, 1D-ПОЛИМЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ, ГЕТЕРОЯДЕРНЫЙ (¹³C, ¹⁵N) СР-МАЅ ЯМР И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

© 2021 г. Е. В. Новикова¹, К. Л. Исаковская^{2, 3}, О. Н. Анцуткин^{4, 5}, А. В. Иванов^{1, *}

¹Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия ²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия ³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия ⁴Университет технологий, Лулео, Швеция ⁵Университет Варвика, Ковентри, Великобритания *e-mail: alexander.v.ivanov@chemist.com Поступила в редакцию 18.03.2020 г. После доработки 22.04.2020 г. Принята к публикации 06.05.2020 г.

Получены кристаллические дитиокарбаматно-хлоридные комплексы висмута(III) состава $[Bi{S_2CN(C_3H_7)_2}Cl_2]$ (I) и $[Bi{S_2CN(u_{30}-C_4H_9)_2}_2Cl]$ (II), которые сравнительно исследованы методами CP-MAS ЯМР (¹³C, ¹⁵N), ИК-спектроскопии и PCA (CIF files CCDC № 1971976 и 1971975 соответственно). Для дитиокарбаматных лигандов характерна S,S'-*u*₃₀- (I) или *ани*₃₀- (II) бидентатно-терминальная координация. В каждом из соединений за счет одного или двух лигандов μ_2 -Cl⁻ соседние молекулы объединяются в зигзагообразные полимерные цепочки, в которых комплексообразователь формирует шестерное окружение: $[BiS_2Cl_4]$ (I) или $[BiS_4Cl_2]$ (II). Узел связывания в полимерных цепочках I представляет собой четырехчленный металлоцикл $[Bi-(\mu-Cl)_2-Bi]$ в конформации "бабочка" (двугранный угол 140.51(3)°). Поэтому следствием более высокой степени связывания разнолигандных молекул I в полимерных цепочках является существенно меньшее межатомное расстояние Bi–Bi (4.0904(4) Å) в сравнении с цепочками II (4.8772(4) Å). Термическое поведение разнолигандных соединений висмута(III) изучено методом синхронного термического анализа с одновременной регистрацией кривых TГ и ДСК. Хотя основным продуктом термических превращений I и II является Bi₂S₃, использование метода микрозонда позволило также выявить присутствие восстановленного висмута и BiCl₃.

Ключевые слова: полимерные соединения висмута(III), диалкилдитиокарбаматно-хлоридные комплексы, структурная организация, термическое поведение, гетероядерная (¹³C, ¹⁵N) CP-MAS ЯМР спектроскопия

DOI: 10.31857/S0132344X21010035

Наряду с дитиокарбаматными комплексами, висмут(III) образует и дитиокарбаматно-галогенидные соединения со смешанной координационной сферой [1–8]. Некоторые из них являются удобными прекурсорами в одностадийных термохимических процессах получения наноразмерных сульфидов висмута(III) Bi_2S_3 [1]; тогда как для других обнаружена высокая цитотоксическая активность в отношении раковых клеток [2, 3]. Структурные данные о разнолигандных дитиокарбаматно-хлоридных соединениях висмута(III) относительно немногочисленны: к настоящему времени структуры установлены только для четырех комплексов общего состава $[Bi(S_2CNR_2)_2Cl] \cdot L$ (R = CH₃ [2], C₃H₇ [4]; R₂ = C₂H₅, C₂H₄OH; L = H₂O [5], R₂ = (CH₂)₄; L = CHCl₃ [1]) и одного биядерного аддукта с тиомочевиной $[Bi_2{SC(NH_2)_2}_2-{S_2CN(CH_2)_4}_4(\mu_2-Cl)_2]$ [6]. Однако очевидно, что при переходе от BiX₃ к [Bi(Dtc)₃] (Dtc – дитиокарбаматный лиганд) вышеуказанным комплексам должны предшествовать соединения состава [Bi(Dtc)X₂]. Действительно, в [9] был получен и структурно охарактеризован представитель такого рода дитиокарбаматно-галогенидных комплексов висмута(III) [Bi(S₂CNEt₂)I₂]. Однако кристаллизация соответствующего дихлоридного аналога из раствора в пиридине привела к выделению аддукта состава $[Bi(S_2CNEt_2)Cl_2(Py)_3] \cdot Py$, включающего как внешне-, так и внутрисферные молекулы N-донорного основания [10]; тогда как из смеси диметилформамид-бутанол неожиданно была получена сольватированная форма пентаядерного соединения [$Bi_5(S_2CNEt_2)_8Cl_7$] · Dmf [11]. И только спустя 13 лет были получены соответствующие кристаллы и методом РСА установлены структуры комплексов состава [Bi(S₂CNEt₂)X₂] (X = Cl, Br) [12], которые вместе с [Bi(S₂CNR₂)I₂] $(R = CH_3 [3], C_2H_5 [9])$ до настоящего времени остаются единственными представителями разнолигандных соединений висмута(III) данного типа.

В продолжение наших исследований комплексов висмута(III) настоящая работа посвящена синтезу и сравнительному исследованию разнолигандных дитиокарбаматно-хлоридных соединений состава $[Bi{S_2CN(C_3H_7)_2}Cl_2]$ (I) и $[Bi{S_2CN(u_{30}-C_4H_9)_2}_2Cl]$ (II), охарактеризованных методом гетероядерной (¹³С, ¹⁵N) СР-МАЅ ЯМР спектроскопии. В 1D-полимерных структурах полученных кристаллических комплексов, установленных прямым методом РСА, все атомы хлора выполняют μ₂-мостиковую функцию. Изучение термического поведения комплексов по данным синхронного термического анализа (СТА) позволило установить характер протекания их термолиза, а также идентифицировать промежуточные и финальные продукты термических превращений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N.N-диалкилдитиокарбаматы натрия состава $Na{S_2CN(C_3H_7)_2} \cdot H_2O$ и $Na{S_2CN(u30-C_4H_9)_2} \cdot 3H_2O$ получали взаимодействием диалкиламинов, $HN(C_3H_7)_2$ (Merck) и $HN(u30-C_4H_9)_2$ (Aldrich) coответственно, с сероуглеродом (Merck) в щелочной среде [13].

Синтез 1D-полимерных комплексов катенаполи[ди(µ₂-хлоро)-(N,N-дипропилдитиокарбамато-S,S')висмута(III)] (I) и катена-поли[(µ2-хлоро)-бис(N,N-ди-изо-бутилдитиокарбамато-S,S')висмута(III)] (II) получали по следующим реакциям:

$$\begin{split} &\text{BiCl}_{3} + \text{Na}\{\text{S}_{2}\text{CN}(\text{C}_{3}\text{H}_{7})_{2}\} = \\ &= [\text{Bi}\{\text{S}_{2}\text{CN}(\text{C}_{3}\text{H}_{7})_{2}\}\text{Cl}_{2}] + \text{Na}\text{Cl}; \\ &\text{BiCl}_{3} + 2\text{Na}\{\text{S}_{2}\text{CN}(\textit{uso-C}_{4}\text{H}_{9})_{2}\} = \\ &= [\text{Bi}\{\text{S}_{2}\text{CN}(\textit{uso-C}_{4}\text{H}_{9})_{2}\}_{2}\text{Cl}] + 2\text{Na}\text{Cl}. \end{split}$$

Реакции между $BiCl_3 \cdot H_2O$ и $Na\{S_2CN(C_3H_7)_2\}$ · \cdot H₂O/Na{S₂CN(*изо*-C₄H₉)₂} \cdot 3H₂O проводили в растворе ацетона. Исходные соли висмута использовали в 3%-ном сверхстехиометрическом избытке. Реакционные смеси перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 ч и оставляли на сутки при комнатной температуре. Затем растворы полученных комплексов отделяли от осадков NaCl фильтрованием. Светло-желтые/блестящие лимонно-желтые кристаллы I/II получали медленным испарением ацетона/смеси ацетон-этанол (1 : 1) при комнатной температуре. Выход 84.8/82.2%; $T_{\pi\pi} = 186 - 190^{\circ} \text{C} / 130 - 134^{\circ} \text{C}$.

ИК-спектры I (КВг; v, см⁻¹): 2964 с, 2930 ср, 2872 ср, 1504 о.с, 1463 ср, 1430 с, 1380 сл, 1364 ср, 1343 сл, 1305 ср, 1271 сл, 1243 с, 1190 ср, 1146 с, 1102 сл, 1086 ср, 1039 о.сл, 1030 сл, 959 ср, 894 сл, 768 сл, 750 ср, 625 сл, 599 сл, 530 сл; и II (КВг; v, см⁻¹): 2965 с, 2948 сл, 2930 ср, 2919 о.сл, 2865 ср, 1486 о.с, 1467 ср. 1433 сл. 1424 с. 1385 ср. 1352 ср. 1338 ср. 1285 ср, 1245 с, 1193 ср, 1172 сл, 1148 с, 1121 сл, 1093 с, 972 ср, 918 ср, 880 сл, 819 сл, 615 сл, 606 сл.

Спектры CP-MAS ЯМР (¹³C, ¹⁵N) для I (δ, м.д.): 189.2 (-S₂CN=); 57.9, 57.6 (1 : 1, =NCH₂-); 22.1, 20.7 (1 : 1, $-CH_2-$); 13.8, 13.5 (1 : 1, $-CH_3$); 165.2 (-S₂CN=); и для II (б, м.д.): 204.3 (25)¹, 200.8 $(31)^1$ (1:1, $-S_2CN=$); 64.2, 62.4, 59.1, 58.3 (1:1:1:1, =NCH₂-); 29.2, 28.8, 28.2, 28.1 (1 : 1 : 1 : 1, >CH-); 24.5, 23.6, 23.1, 22.9, 22.3, 20.8 (1 : 1 : 1 : 1 : 2 : 2, $-CH_3$; 142.2, 135.9 (1 : 1, $-S_2CN=$).

Спектры CP-MAS ЯМР ¹³C/¹⁵N регистрировали на спектрометре Ascend Aeon (Bruker)² с рабочей частотой 100.64/40.55 МГц, сверхпроводящим магнитом ($B_0 = 9.4$ Тл) с замкнутым циклом конденсации гелия через внешний компрессор и Фурье-преобразованием. Использовали кроссполяризацию (СР) с протонов: контактное время ¹H-¹³C/¹H-¹⁵N 2.0/1.5 мс. Подавление взаимолействий ¹³C-¹H/¹⁵N-¹H основывалось на эффекте декаплинга при использовании радиочастотного поля на резонансной частоте протонов (400.21 МГц) [16]). Поликристаллические образцы I/II массой ~103/63 мг помещали в 4.0 мм керамический ротор из ZrO2. При измерениях ЯМР ¹³С/¹⁵N использовали вращение образцов под магическим углом (MAS) на частоте 5300-6300/4000-5000(1) Гц; число накоплений 720-2000/22700-85880; длительность протонных $\pi/2$ -импульсов 2.7/2.7 мкс; интервал между импульсами 2.0/2.0 с. Изотропные хим. сдвиги, $\delta({}^{13}C)/\delta({}^{15}N)$ даны относительно одной из компонент внешнего стандарта — кристаллического адамантана ($\delta = 38.48$ м.д. относительно тетраметилсилана)/кристаллического NH₄Cl ($\delta = 0.0$ м.д., -341 м.д. в абсолютной шкале [17]) с поправкой на дрейф напряженности магнитного поля, частотный эквивалент которого составил 0.031/0.011 Гц/ч.

 $^{^1}$ Асимметричные $^{13}\mathrm{C}-^{14}\mathrm{N}$ дублеты (в Гц) [14, 15]. 2 Часть измерений MAS ЯМР $^{13}\mathrm{C}$ была выполнена на спектрометре Bruker Avance III 500 (Bruker) с рабочей частотой 125.76 МГц ($B_0 = 11.74$ Тл) в Университете г. Умео, Швеция.

Параматр	Значение		
параметр	Ι	II	
Брутто-формула	C ₇ H ₁₄ NS ₂ Cl ₂ Bi	C ₁₈ H ₃₆ N ₂ S ₄ ClBi	
Μ	456.21	653.16	
Сингония	Ромбическая	Моноклинная	
Пр. гр.	$Pna2_1$	$P2_{1}/c$	
Ζ	4	4	
a, Å	7.8651(6)	10.0413(4)	
b, Å	16.5286(13)	26.1320(10)	
<i>c</i> , Å	10.0539(8)	9.5518(4)	
α, град	90	90	
β, град	90	91.8160(10)	
ү, град	90	90	
<i>V</i> , Å ³	1307.00(18)	2505.13(17)	
ρ(выч.), г/см ³	2.318	1.732	
μ, см ⁻¹	141.77	74.85	
F(000)	848	1288	
Размер кристалла, мм	$0.20 \times 0.15 \times 0.01$	0.66 imes 0.20 imes 0.18	
Область сбора данных по θ, град	2.37-29.00	2.03-26.00	
Интервалы индексов отражений	$-10 \le h \le 11,$	$-12 \le h \le 12,$	
	$-23 \le k \le 23,$	$-32 \le k \le 32,$	
Π	$-14 \le l \le 14$	$-11 \le l \le 11$	
Число измеренных отражении	114/0	24550	
Число независимых отражении	3460	4924	
Число отражении с $I > 2\sigma(I)$	3035	4292	
Количество уточняемых параметров	120	243	
R_1 (для отражении с $I > 2G(I)$)	0.02/4	0.0254	
<i>wR</i> ₂ (для всех отражений)	0.0578	0.0510	
GOOF	0.831	1.067	
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/Å^3$	-1.426/1.285	-1.634/0.577	

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур І и ІІ

ИК-спектры комплексов I и II, запрессованных в таблетках с КВг, регистрировали на интерференционном ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием ФСМ–1201 в диапазоне 400–4000 см⁻¹. Управление прибором и обработку спектров осуществляли по программе FSpec (версия 4.0.0.2 для Windows, ООО "Мониторинг", Россия).

РСА выполнен с пластинчатых (I) и столбчатых (II) монокристаллов на дифрактометре Bruker Apex II DUO при 120 К (ССD-детектор, MoK_{α} , $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор). Расчеты по определению структур выполнены при использовании программы SHELXT [18]; последующее уточнение проводили в полноматричном MHK с помощью программы OLEX2 [19] в анизотропном приближении неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели "наездника". Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структур I, II приведены в табл. 1, основные длины связей и углы — в табл. 2.

Координаты атомов, длины связей, валентные углы и температурные параметры для полученных комплексов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (ССDС № 1971976 (I) и 1971975 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http:// www.ccdc.cam.ac.uk).

Термическое поведение I/II изучали методом СТА с одновременной регистрацией кривых термогравиметрии (**TГ**) и дифференциальной сканирующей калориметрии (**ДСК**). Исследование

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	d, Å
	1	I	1
Bi(1)-S(1)	2.6437(13)	S(1)-C(1)	1.747(5)
Bi(1) - S(2)	2.6323(14)	S(2)-C(1)	1.735(6)
$Bi(1)-Cl(1)^a$	2.6823(14)	N(1)-C(1)	1.311(7)
$Bi(1)-Cl(2)^a$	2.8798(13)	N(1)-C(2)	1.474(7)
Bi(1)-Cl(1)	3.0668(13)	N(1)–C(5)	1.479(7)
Bi(1)–Cl(2)	2.7717(13)		
Bi(1) - S(1)	2 7845(10)	S(3) - C(10)	1 731(4)
Bi(1) - S(2)	2.6287(10)	S(4) - C(10)	1.728(4)
Bi(1)-S(3)	2.7590(10)	N(1)-C(1)	1.331(5)
Bi(1)-S(4)	2.6468(10)	N(1)-C(2)	1.480(5)
Bi(1)–Cl(1)	2.9606(10)	N(1)-C(6)	1.476(5)
$Bi(1)-Cl(1)^a$	3.0424(9)	N(2)-C(10)	1.332(5)
S(1)–C(1)	1.724(4)	N(2)–C(11)	1.479(5)
S(2)–C(1)	1.740(4)	N(2)-C(15)	1.476(5)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
S(2)C(1)S(1)	117 2(3)		88 44(4)
S(2)E(1)S(2)	68 57(A)	S(2)Bi(1)Ci(1) S(2)Bi(1)Ci(2)	88.90(4)
S(1)B(1)S(2) S(1)Bi(1)Cl(1)	70.48(4)	S(2)DI(1)CI(2) $S(2)Di(1)CI(2)^{a}$	85.38(4)
S(1)B(1)C(1)	05.00(4)	S(2)DI(1)CI(2)	00.46(4)
$S(1)BI(1)CI(1)^{*}$ S(1)Bi(1)CI(2)	93.09(4)	$BI(1)CI(1)BI(1)^{*}$	90.40(4)
S(1)B(1)C(2)	91.44(4)	$Bi(1)Cl(2)Bi(1)^{a}$	92.71(3)
$S(1)Bi(1)Cl(2)^{a}$	153.94(4)	$CI(1)BI(1)CI(1)^{a}$	109.01(4)
S(2)BI(1)CI(1)	136.60(4)	$ \prod_{i=1}^{n} Cl(2)Bi(1)Cl(2)^{a} $	88.45(3)
S(1)C(1)S(2)	117.7(2)	$\ \mathbf{S}(2)\mathbf{Bi}(1)\mathbf{S}(4) \ $	85.63(3)
S(1)Bi(1)S(2)	66.33(3)	S(1)Bi(1)Cl(1)	97.00(3)
S(3)C(10)S(4)	118.0(2)	S(2)Bi(1)Cl(1)	160.85(3)
S(3)Bi(1)S(4)	66.48(3)	S(3)Bi(1)Cl(1) ^a	74.21(3)
S(1)Bi(1)S(3)	137.76(3)	S(4)Bi(1)Cl(1) ^a	81.57(3)
S(1)Bi(1)S(4)	78.30(3)	Bi(1)Cl(1)Bi(1) ^b	108.67(3)
S(2)Bi(1)S(3)	87.75(3)	$Cl(1)Bi(1)Cl(1)^{a}$	122.17(3)
Угол	ф, град	Угол	ф, град
$B_{i}(1)S(1)S(2)C(1)$	-1794(4)	$\frac{1}{\ S(1)C(1)N(1)C(5)\ }$	17(7)
S(1)Bi(1)C(1)S(2)	-179.5(3)	S(2)C(1)N(1)C(2)	0.0(7)
S(1)C(1)N(1)C(2)	-178.8(4)	S(2)C(1)N(1)C(5)	-179.5(4)
		II	
Bi(1)S(1)S(2)C(1)	177.7(3)	S(2)C(1)N(1)C(2)	-177.2(3)
Bi(1)S(3)S(4)C(10)	168.8(3)	S(2)C(1)N(1)C(6)	-0.8(5)
S(1)Bi(1)C(1)S(2)	178.0(2)	S(3)C(10)N(2)C(11)	-4.1(5)
S(3)Bi(1)C(10)S(4)	170.3(2)	S(3)C(10)N(2)C(15)	-177.1(3)
S(1)C(1)N(1)C(2)	4.2(5)	S(4)C(10)N(2)C(11)	173.0(3)
S(1)C(1)N(1)C(6)	-179.4(3)	S(4)C(10)N(2)C(15)	0.1(5)

Таблица 2. Длины связей (*d*, Å), валентные (ω , град) и торсионные (ϕ , град) углы в структурах I и II*

* Симметрические преобразования: ^а 1/2 + x, 1/2 - y, z (I); ^а x, 3/2 - y, -1/2 + z; ^b x, 3/2 - y, 1/2 + z (II).

проводили на приборе STA 449C Jupiter (фирмы NETZSCH) в корундовых тиглях под крышкой с отверстием. обеспечивающим давление паров в процессе термолиза, равное 1 атм. Скорость нагрева составляла 5°С/мин до 400°С в атмосфере аргона. Масса исследуемых образцов 4.897-13.235/ 3.457-10.411 мг. Точность измерения температуры $\pm 0.7^{\circ}$ С, изменения массы $\pm 1 \times 10^{-4}$ мг. После проведения термического анализа комплексов дисперсность и морфологические особенности образцов остаточного вещества исследовали на растровом электронном микроскопе Zeiss SIGMA (Германия), оснащенном системой микроанализа Oxford X-MAX (Англия) с дисперсией по энергии и длинам волн. Качественное определение химического состава выполняли методом микрозонда с применением энергодисперсионного спектрометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектрах комплексов I/II наиболее интенсивные полосы поглощения при 1504/1486 см⁻¹ обусловлены валентными колебаниями связи v(C-N) в группах =NC(S)S- лигандов PrDtc и изо-BuDtc. Оба эти значения не попадают в диапазоны колебаний ни ординарных, v(C-N) 1360-1250 см⁻¹, ни двойных связей, v(C=N) 1690–1640 см⁻¹, занимая промежуточное положение между ними, что указывает на частично двойной характер связи С--- N в дитиокарбаматных группах. При этом, поскольку большей частоте колебаний обсуждаемой связи v(C-N) соответствует больший вклад двоесвязанности, среди изученных нами дитиокарбаматно-хлоридных соединений висмута(III) наиболее короткая связь N-C(S)S ожидается для комплекса I (в сравнении с II и [Bi{S₂CN(C₃H₇)₂}₂Cl] ν (C–N) 1493 см⁻¹ [4]). Кроме того, важно отметить, что в ряду соединений [Bi{S₂CN(C₃H₇)₂}₃] (1487, 1476 см⁻¹) [20], $[Bi{S_2CN(C_3H_7)_2}_2Cl] [4], [Bi{S_2CN(C_3H_7)_2}Cl_2]$ 3aмещение лигандов PrDtc на хлорид-ионы сопровождается последовательным возрастанием частоты колебаний связи С-N в дитиокарбаматной группе.

Интенсивные полосы поглощения при 1146/1148 см⁻¹ и полосы средней интенсивности при 959/972 см⁻¹ отнесены к асимметричным $v_{as}(CS_2)$ и симметричным $v_s(CS_2)$ валентным колебаниям соответственно [21–23]. В ИК-спектрах I/II отмечены также полосы, обусловленные валентными колебаниями связей С–Н в алкильных заместителях при атоме азота Dtc лигандов [24]: $v_{as}(CH_3)$ 2964/2965 см⁻¹ и $v_s(CH_3)$ 2872/2865 см⁻¹, $v_{as}(CH_2)$ 2930/2930 см⁻¹ и v(CH) 2919 см⁻¹.

Структура полученных соединений висмута(III) была установлена методом РСА. В состав элемен-



Рис. 1. Проекции полимерной структуры I на плоскости xz (а) и yz (б). Полимерные цепочки направлены вдоль оси x.

тарной ячейки I/II входят четыре формульные единицы [Bi{S₂CN(C₃H₇)₂}Cl₂]/[Bi{S₂CN(*uso*-C₄H₉)₂]₂Cl] (табл. 1, рис. 1, 2). Внутренняя сфера комплексов включает один или два лиганда Dtc, у которых длина связей N–C(S)S (1.311–1.332 Å) свидетельствует о значительном вкладе двоесвязанности (за счет проявления мезомерного эффекта дитиокарбаматных групп). При этом, как и ожидалось из данных ИК-спектроскопии, длина связи N–C(S)S в комплексе I (1.311 Å) заметно короче, чем в II (1.331 и 1.332 Å).

Близкие значения длины связей Bi-S 2.6323 и 2.6437 Å в первом соединении (табл. 2) определяют практически S,S'-изобидентатную координацию лиганда PrDtc. Тогда как во втором, характер координации структурно неэквивалентных лигандов изо-BuDtc выраженно S,S'-анизобидентатный: длина связей Bi-S 2.6287, 2.7845 Å и 2.6468, 2.7590 Å. Координация каждого из дитиокарбаматных лигандов сопровождается формированием четырехчленного металлоцикла [BiS₂C]. При этом в структуре I геометрия обсуждаемого цикла близка к идеально плоской: отклонение от 180° соответствующих торсионных углов BiSSC и SBiCS не превышает 0.6° (табл. 2). В структуре II торсионные углы BiSSC (177.7° и 168.8°) указывают на различную степень отклонения атомов от копланарного расположения в двух металлоциклах $[BiS_2C]$, что можно представить небольшим перегибом их плоскостей вдоль оси S-S. Угол



Рис. 2. Проекции полимерной структуры II на плоскости *xz* (а) и *yz* (б). Полимерные цепочки направлены вдоль оси *z*.

между среднеквадратичными плоскостями обсуждаемых циклов близок к прямому (85.38(3)°).

В разнолигандных комплексах I и II для всех анионов Cl⁻ характерна µ₂-мостиковая структурная функция, что приводит к асимметричному связыванию соседних молекул [Bi{S₂CN(C₃H₇)₂}Cl₂] или $[Bi{S_2CN(u30-C_4H_9)_2}_2Cl]$ с формированием соответствующих зигзагообразных полимерных цепочек (рис. 3, 4), ориентированных вдоль оси x (I) или z (II). В обеих цепочках комплексообразователь (при учете дополнительной координации мостиковых лигандов) имеет шестерное окружение: [BiS₂Cl₄] (в I) или [BiS₄Cl₂] (в II). При этом полимерная цепочка в II (∠Bi(1)^aBi(1)Bi(1)^b 156.605(5)°) имеет несколько более сглаженный характер, чем в I (\angle Bi(1)^aBi(1)Bi(1)^b 148.059(5)°). Существенное структурное различие между обсуждаемыми цепочками заключается в том, что в первом случае ближайшие металлические атомы объединяются при участии двух лигандов μ_2 -Cl⁻, тогда как во втором – в связывании участвует только один лиганд. Поэтому для соединения I узлом связывания является четырехчленный металлоцикл [Bi-(µ-Cl)₂-Bi], характеризующийся конформацией "бабочка", двугранный угол которой (между плоскостями [BiCl₂]) составляет 140.51(3)°. В обеих цепочках длина одной из связей Bi-Cl практически одинакова (табл. 2); тогда как остальные связи Bi-Cl (2.6823-2.8798 Å) в цепи I заметно короче, чем в II (2.9606 Å). Следствием более высокой общей прочности связывания атомов висмута в цепочке I является весьма существенное уменьшение межатомного расстояния Bi-Bi (4.0904(4) Å) в сравнении с соответствующим расстоянием в II (4.8772(4) Å) или $[Bi{S_2CN(C_3H_7)_2}_2Cl]$ (4.9128(6) Å [4]).



Рис. 3. Двухзвенный фрагмент полимерной цепочки $[Bi\{S_2CN(C_3H_7)_2\}Cl_2]_n$. Эллипсоиды 50%-ной вероятности; симметрическое преобразование: ^а 1/2 + x, 1/2 - y, *z*. Атомы водорода не приводятся.

По данным гетероядерной (¹³C, ¹⁵N) спектроскопии CP-MAS ЯМР кристаллические соединения I. II представляют собой индивидуальные вещества. В экспериментальных спектрах ЯМР ¹³С и ¹⁵N группы >NC(S)S- представлены одним или двумя (1:1) резонансными сигналами (рис. 5а, 5б), что корректно отражает присутствие в структуре комплексов одного лиганда PrDtc или двух неэквивалентных изо-BuDtc. При этом спектральная картина групп >NCH₂- (1 : 1), -CH₂-(1:1) и –СН₃ (1:1) в I, а также групп >NCH₂– (1:1:1:1), >CH-(1:1:1:1) и -CH₃(1:1:1:1:1): 2 : 2) в II указывает на неэквивалентность соответственных химических групп в соседних цепочках алкильных заместителей, $-C_3H_7$ и $-u30-C_4H_9$, в составе дитиокарбаматных лигандов. Следует также отметить, что для резонансных сигналов неэквивалентных групп >NC(S)S- в спектре ЯМР ¹³С комплекса II проявляется асимметрия, обусловленная диполь-дипольным взаимодействием ядер ¹³С (I = 1/2) с квадрупольным ядром ¹⁴N (I = 1). Экспериментальные спектры MAS ЯМР ¹⁵N (рис. 5в, 5г), включающие один или два (1:1) резонансных сигнала дитиокарбаматных групп, полностью согласуются с обсуждавшимися выше данными ЯМР ¹³С, независимым образом подтверждая вхождение соответствующего числа лигандов PrDtc и изо-BuDtc в структуру кристаллических комплексов I и II. При этом сопоставление данных MAS ЯМР ¹³С, ¹⁵N позволяет отметить, что переход от 1D-полимерного $[Bi{S_2CN(C_3H_7)_2}_2Cl]_n$ (ближайшее окружение комплексообразователя [S₄Cl₂] [4]) к 1D-поли-



Рис. 4. Двухзвенный фрагмент полимерной цепочки [Bi{S₂CN(*изо*-C₄H₉)₂}₂Cl]_{*n*}. Эллипсоиды 50%-ной вероятности; симметрическое преобразование: ^а x, 3/2 - y, -1/2 + z. Атомы водорода не приводятся.



Рис. 5. Спектры СР-MAS ЯМР ¹³С (а, б) и ¹⁵N (в, г) поликристаллических образцов I (а, в) и II (б, г). Число накоплений/частота вращения образцов (в Гц) составили: 2000/5300 (а), 720/6300 (б), 22700/5000 (в) и 85880/4000 (г).

мерному [Bi{S₂CN(C₃H₇)₂}Cl₂]_{*n*} (I) (окружение [S₂Cl₄]) сопровождается весьма существенным антибатным изменением хим. сдвигов ¹³C и ¹⁵N для групп >NC(S)S-: в среднем значения δ (¹³C) уменьшаются на 10.5 м.д. при одновременном возрастании δ (¹⁵N) на 22.7 м.д. (Последнее свидетельствует о более высокой чувствительности

хим. сдвига 15 N, в сравнении с хим. сдвигом 13 C, к малым структурным различиям дитиокарбаматных лигандов.)

Термическое поведение разнолигандных комплексов висмута(III) изучено в атмосфере аргона методом СТА с одновременной регистрацией кривых ТГ и ДСК (рис. 6, 7). Комплексы I/II тер-



Рис. 6. Кривые ТГ (*a*) и ДСК (*б*) комплекса I.

мически устойчивы до 210/200°С. Соответствующие участки кривых ДСК (рис. 6б, 7б) регистриэндоэффекты (с экстремумами руют при 191.1/138.8°С), обусловленные плавлением комплексов: экстраполированные $T_{\pi\pi} = 187.6/132.7^{\circ}$ C. (Диапазоны плавления веществ в стеклянном капилляре: 186-189/131-134°С.) Интенсивный термолиз комплексов, который отражают крутопадающие участки кривых ТГ, начинается с 216/230°С. Для комплекса II формально он проходит в одну стадию (230-305°С) с основной потерей массы в 59.76% (рис. 7а). На кривой ДСК процесс термолиза отображается эндоэффектом при 267.6°С (рис. 7б). Последующий пологий участок кривой ТГ обусловлен плавной десорбцией летучих продуктов термолиза (1.19%). Масса остатка (39.05%), регистрируемая по завершении процесса при 400°С, близка к ожидаемому значению (расч. 39.36%) для образующегося Bi₂S₃.

Крутопадающий участок кривой ТГ соединения I включает две точки перегиба при 255 и 317°С, разделяющие его на три сопряженные ступени (рис. 6а), что указывает на сложный характер протекания термолиза. Потеря массы в 19.42% на первой ступени (210.0-255.0°) согласуется с предположением о диссоциации алкильных заместителей лиганда PrDtc (расч. 18.45%). На второй ступени (255.0-317.0°С) с потерей массы в 12.19% продолжающийся термолиз комплекса включает диссоциацию связей Bi-Cl (расч. 15.54%) с восстановлением небольшой части висмута(III) до элементного состояния. На это указывает узкий низкоинтенсивный эндоэффект на кривой ДСК при 267.9°С (экстраполированная $T_{\rm пл} = 267.0^{\circ}{\rm C}$), обусловленный плавлением висмута (*T*_{пл} компактного металла 271.442°С [25]).



Рис. 7. Кривые ТГ (*a*) и ДСК (б) комплекса II.

Понижение $T_{пл}$ висмута обусловлено присутствием Bi₂S₃ как основного компонента и малым размером металлических частиц [25]. Третья ступень завершает процесс термолиза с финальным формированием Bi₂S₃, испарением летучих продуктов термолиза и стабилизацией массы остаточного вещества (55.89%), которая несколько ниже расчетной для сульфида висмута(III) – 56.35%.

В обоих случаях при вскрытии тиглей обнаружены порошкообразные вещества черного цвета, исследованные методами растровой электронной микроскопии и микрозонда. Энергодисперсионные спектры позволили установить, что частицы остаточного вещества в основном представляют собой Bi_2S_3 (рис. 8а). Однако в продуктах термолиза обнаружено также присутствие восстановленного висмута: на рис. 86 показано сферическое образование диаметром 70 мкм, представляющее собой пустотелую микросферу, в окружении частиц Bi_2S_3 . Кроме того, на поверхности образцов отмечены области выделения $BiCl_3$ в форме тонких (~0.15 мкм) нитевидных кристаллов (рис. 8в).

Таким образом, препаративно выделены новые дитиокарбаматно-хлоридные комплексы висмута(III) состава [Bi{S₂CN(C₃H₇)₂}Cl₂] и [Bi{S₂CN(*изо*-C₄H₉)₂}₂Cl], детально охарактеризованные методами гетероядерного (¹³C, ¹⁵N) CP-MAS ЯМР, ИК-спектроскопии и РСА. В кристаллическом состоянии оба соединения формируют зигзагообразные 1D полимерные цепочки при участии одного или двух лигандов μ_2 -Cl⁻, в результате чего комплексообразователь достраивает свое окружение до шестерного – [BiS₂Cl₄] или [BiS₄Cl₂]. Термическое поведение разнолигандных комплексов висмута(III) изучено методом CTA с од-



Рис. 8. Размер, форма частиц и энергодисперсионные спектры Bi_2S_3 (а), восстановленного висмута (б), $BiCl_3$ (в).

новременной регистрацией кривых ТГ и ДСК. Исследование остаточного вещества методом микрозонда позволило, наряду с основным продуктом термических превращений комплексов – Bi₂S₃, также идентифицировать присутствие в образцах восстановленного металлического висмута и BiCl₃.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенодифракционные исследования проведены с использованием оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН. Электронно-микроскопические исследования и регистрация энергодисперсионных спектров выполнены в Аналитическом центре минералого-геохимических исследований Института геологии и природопользования Дальневосточного отделения РАН.

Выражаем признательность фонду Кнута и Алисы Валленберг (программа NMR for Life), лаборатории SciLifeLab и лично д-ру Т. Спаррману (Dr. Tobias Sparrman) за помощь в проведении некоторых MAS ЯМР ¹³С экспериментов в Университете г. Умео, Швеция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Koh Y.W., Lai C.S., Du A.Y. et al. // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 24. P. 4544.
- Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkoumelis N. et al. // Polyhedron. 2014. V. 67. P. 89.
- Arda M., Ozturk I.I., Banti C.N. et al. // RSC Adv. 2016.
 V. 6. № 35. P. 29026.
- Новикова Е.В., Иванов А.В., Егорова И.В. и др. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 10. С. 599 (Novikova E.V., Ivanov A.V., Egorova I.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 10. Р. 695). https://doi.org/10.1134/ S1070328419100038
- 5. *Jamaluddin N.A., Baba I., Halim S.N.A., Tiekink E.R.T.* // Z. Kristallogr. NCS. 2015. V. 230. № 3. P. 239.
- 6. *Battaglia L.P., Corradi A.B.* // Dalton Trans. 1986. № 8. P. 1513.
- 7. *Raston C.L., Rawbottom G.L., White A.H.* // Dalton Trans. 1981. № 6. P. 1352.
- Adeyemi J.O., Onwudiwe D.C. // Molecules. 2020. V. 25. № 2. P. 305.
- 9. *Raston C.L., Rawbottom G.L., White A.H.* // Dalton Trans. 1981. № 6. P. 1366.
- 10. *Raston C.L., Rawbottom G.L., White A.H.* // Dalton Trans. 1981. № 6. P. 1379.
- 11. *Raston C.L., Rawbottom G.L., White A.H.* // Dalton Trans. 1981. № 6. P. 1372.
- 12. *Bharadwaj P.K., Lee A.M., Skelton B.W. et al.* // Aust. J. Chem. 1994. V. 47. № 2. P. 405.
- Бырько В.М. Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. 341 с.
- Hexem J.G., Frey M.H., Opella S.J. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 7. P. 3847.
- 15. *Harris R.K., Jonsen P., Packer K.J.* // Magn. Reson. Chem. 1985. V. 23. № 7. P. 565.
- Pines A., Gibby M.G., Waugh J.S. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 4. P. 1776.
- 17. *Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A., Tse J.S.* // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 99. № 2. P. 177.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.

- 19. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339.
- 20. Иванов А.В., Герасименко А.В., Егорова И.В. и др. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 4. С. 266 (Ivanov A.V., Gerasimenko A.V., Egorova I.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 8. Р. 518). https://doi.org/10.1134/ S1070328418080043
- Yin H.D., Li F., Wang D. // J. Coord. Chem. 2007. V. 60. № 11. P. 1133.
- 22. Brown D.A., Glass W.K., Burke M.A. // Spectrochim. Acta. A. 1976. V. 32. № 1. P. 137.
- 23. *Kellner R., Nikolov G.S., Trendafilova N.* // Inorg. Chim. Acta. 1984. V. 84. № 2. P. 233.
- 24. *Казицына Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. 240 с.
- 25. *Lin J.-C., Sharma R.C., Chang Y.A.* // J. Phase Equilib. 1996. V. 17. № 2. P. 132.

УДК 541.6;541.49;54.057;544.176

СПИНОВЫЙ ПЕРЕХОД В ПЛЕНКАХ КЛАТРОХЕЛАТОВ КОБАЛЬТА(II) ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2021 г. Р. Р. Айсин¹, А. С. Белов¹, С. А. Белова¹, И. А. Никовский¹, В. В. Новиков¹, Ю. В. Нелюбина^{1, *}

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

*e-mail: unelya@ineos.ac.ru Поступила в редакцию 11.04.2020 г. После доработки 16.05.2020 г. Принята к публикации 19.05.2020 г.

Методом электронной спектроскопии впервые изучено спиновое состояние трех ранее описанных клатрохелатов кобальта(II) в виде пленок на кварцевой подложке. Показано, что температурно-индуцированный спиновый переход, наблюдавшийся ранее в их кристаллических образцах, по данным магнетохимического исследования, сохраняется и в их пленках, что позволяет рассматривать данный класс координационных соединений с высокой химической и термической стабильностью в качестве перспективных компонентов для устройств молекулярной спинтроники.

Ключевые слова: клатрохелаты, комплексы кобальта, молекулярная спинтроника, пленки, спиновое состояние, температурно-индуцированный спиновый переход, электронная спектроскопия (УФ-видимая области)

DOI: 10.31857/S0132344X20120014

Некоторые комплексы переходных металлов могут сушествовать в двух спиновых состояниях и переключаться между ними при приложении подходящего внешнего воздействия (например, температуры или давления) [1], что сопровождается значительными изменениями их магнитных и оптических свойств, некоторые из которых (например, изменение цвета) можно наблюдать невооруженным глазом. Это позволяет создавать на их основе разного рода молекулярные устройства и материалы [2, 3], включая сенсоры температуры или давления [4], а с недавнего времени – элементы в устройствах молекулярной спинтроники [5], способные "переключать" спиновую проводимость под действием указанных внешних возмущений. В последнем случае соответствующие комплексы наносятся на поверхность различных подложек [6] в виде тонких пленок [7, 8], для чего желательно использовать нейтральные комплексы, устойчивые при высоких температурах, необходимых для нанесения их молекул на подложку методом вакуумной возгонки [9].

Одним из классов соединений, претерпевающих спиновый переход под действием температуры [10, 11] и потенциально удовлетворяющих всем указанным требованиям, являются макробициклические *трис*-диоксиматные клеточные комплексы (клатрохелаты [12]) кобальта(II) (схема 1). Помимо высокой термической и химической стабильности они отличаются простотой получения и широкими возможностями химической модификации (по двум апикальным и четырем реберным положениям клеточного лиганда), позволяющими управлять их магнитными свойствами [13] и наносить их на разнообразные подложки [14]. Это делает клатрохелаты кобальта(II) отличными кандидатами в качестве мономолекулярных магнитов [13, 15, 16] и соединений со спиновыми переходами [10, 11] для устройств молекулярной спинтроники.

Однако несмотря на огромное число известных к настоящему моменту клатрохелатов разных переходных металлов [12] их магнитные свойства до сих пор не изучались в пленках. Среди существующих на данный момент методов анализа спиновых переходов в пленочных материалах (таких как рентгеновская спектроскопия поглощения [9, 17] или рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия [17, 18]) наиболее доступна в организациях химического профиля электронная спектроскопия [19]. Она позволяет определить спиновое состояние иона металла [20] по наличию характерных полос поглощения в соответствующих спектрах и их изменению с температурой, а в некоторых случаях — напрямую оценить температуру спинового перехода [21, 22].

В настоящей работе мы получили три ранее описанных клатрохелата кобальта(II) **I–III** (схема 1), отличающихся апикальными (R) и реберными (X) заместителями в лиганде и претерпевавших температурно-индуцированный спиновый переход в объемных кристаллических образцах [10, 23, 24], и изучили их спиновое состояние в виде пленок на кварцевой подложке методом электронной спектроскопии.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом комплексов, выполняли на воздухе с использованием коммерчески доступных *н*-бутил- и *н*-гексадецилборных кислот, CoCl₂, органических растворителей и сорбентов. Синтез комплексов I–III проводили по описанным ранее методикам [10, 23, 24]. Анализ на углерод, азот и водород проводили на микроанализаторе Carlo Erba, модель 1106. Спектры ЯМР ¹Н регистрировали в CD₂Cl₂ на спектрометрах Bruker Avance 400 и 600 (с рабочими частотами для протонов 400 и 600.22 МГц соответственно). Значения химических сдвигов в спектрах определяли относительно остаточного сигнала указанного растворителя.

Комплекс I [10]. ЯМР ¹Н (CD₂Cl₂; 400 МГц; δ, м.д.): 9.03 (уш. с., 6H, CH₃), 15.18 (уш. с., 4H, CH₂), 25.82 (уш. с., 4H, CH₂), 36.52 (уш. с., 4H, CH₂B).

Найдено, %:	C 25.42;	H 2.74;	N 12.73.
Для C ₁₄ H ₁₈ B ₂ N ₆ G	D ₆ Cl ₆ Co		
вычислено, %:	C 25.47;	Н 2.73;	N 12.74.

Комплекс II [23]. ЯМР ¹Н (CD₂Cl₂; 400 МГц; δ, м.д.): 9.08 (уш. с., 6H, CH₃), 15.01 (уш. с., 4H, CH₂), 26.00 (уш. с., 4H, CH₂), 35.14 (уш. с., 4H, CH₂B).

Найдено, %:	C 18.10;	H 1.88;	N 8.95.
Для C ₁₄ H ₁₈ B ₂ N ₆ C	D ₆ Br ₆ Co		
вычислено, %:	C 18.12;	H 1.94;	N 9.06.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 1 2021

Комплекс III [24]. ЯМР ¹Н (CD₂Cl₂; 600 МГц; δ, м.д.): 0.76 (м., 6H, CH₃), 1.31 (м., 8H, 14,15-CH₂), 1.45 (м., 4H, 13-CH₂), 1.80 (м., 4H, 12-CH₂), 2.10 (м., 4H, 10-CH₂), 2.53 (м., 4H, 9-CH₂), 3.18 (м., 4H, 8-CH₂), 4.12 (м., 4H, 7-CH₂), 5.52 (м., 4H, 6-CH₂), 7.59 (м., 4H, 5-CH₂), 11.07 (с., 4H, 4-CH₂), 16.69 (с., 4H, 3-CH₂), 29.17 (с., 4H, 3-CH₂), 39.41 (с., 4H, CH₂B).

Найдено, %:	C 45.91;	H 6.61;	N 8.36.
Для C ₃₈ H ₆₆ B ₂ N ₆	O ₆ Cl ₆ Co		
вычислено, %:	C 45.78;	H 6.63;	N 8.43.

Синтез пленок комплексов I—III. Сухой кристаллический порошок соответствующего комплекса (20 мг) растворяли в 600 мкл бензола, который затем фильтровали через слой целита. Пленки наносили на кварцевые подложки центрифугированием полученного раствора (4.5 мкл) при комнатной температуре со скоростью 2000 об./мин в течение 7 с, а затем высушивали в вакууме в течение 1 ч при комнатной температуре.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) для полученных пленок комплексов I–III регистрировали в УФ- и видимой областях (300–600 нм) с помощью спектрофотометра Carl Zeiss Jena Specord M400 в вакуумном криостате (10^{-2} Topp) в диапазоне температур 83–408 К.

Квантово-химические расчеты для модельных комплексов с метильными заместителями в апикальных положениях клеточного лиганда (I', II') проводили с помощью программного пакета ORCA, v. 4 [25], в рамках теории функционала плотности (**DFT**) [26]. Геометрию комплексов оптимизировали без наложения симметрийных ограничений с использованием гибридного функционала TPSSh [27] и базисного набора def2-TZVP [28], позволяющих надежно оценить разницу в энергии спиновых состояний для комплексов переходных металлов со спиновыми переходами [29]. В качестве начального приближения использовали структуру комплекса I, установленную методом PCA [10]. Симуляцию ЭСП проводили в рамках времязависимой теории функционала плотности (TD-DFT) для 50 первых электронных переходов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез комплексов I-III проводили по описанным ранее методикам [10, 23, 24] прямой темплатной реакцией соответствующего глиоксима, *н*-бутил- или *н*-гексадецилборной кислоты и безводного хлорида кобальта(II) в жестких условиях при кипячении в нитрометане – из-за низкой донорной способности дихлорглиоксима и дибромглиоксима (схема 1). В ходе реакции наблюдали частичную отгонку относительно легко летучих борных кислот из реакционной смеси, поэтому на первой стадии ее кипятили с обратным хо-Образующуюся воду лодильником. И HCl азеотропно отгоняли вместе с нитрометаном, сдвигая таким образом равновесие в сторону целевого продукта.

Из синтезированных комплексов I-III центрифугированием, традиционно применяемым для этих целей в лабораториях [7] (в том числе для соединений со спиновыми переходами [30]), из раствора бензола на поверхности кварцевой подложки формировали пленки, которые исследовали методом электронной спектроскопии в диапазоне 83-408 К (рис. 1-3). Выбранный метод получения пленок позволил обеспечить их равновесность, поскольку при их повторном охлаждениинагревании не происходило изменения базовой линии, интенсивности поглощений и общей контрастности ЭСП при той же температуре. Пленки сохраняли свою структуру на поверхности в условиях вакуумного криостата (10^{-2} Top), о чем свидетельствовала неизменность ЭСП при комнатной температуре и их сходство с соответствующими спектрами для растворов [10, 23, 24]. В последних независимо от выбранного глиоксима или борной кислоты в видимой области спектра наблюлались полосы переноса заряда металл-лиганд с максимумами около 430 и 470 нм [10, 23, 24]. Однако при нагревании пленок комплексов I и III выше 343 К происходила их медленная деградация. В частности, при данной температуре пропадали изобестические точки на соответствующих ЭСП (рис. 1, 3); интенсивная полоса при 356–364 нм соответствует преимущественно внутрилиганд-



Рис. 1. Температурная зависимость ЭСП для пленки комплекса I при ее охлаждении от комнатной температуры до 93 K (а) и последующем нагревании до 343 K (б).

ному π - π^* -переходу. Комплекс II оказался более термически стабильным, так как его деградация в пленке становилась заметной лишь при 373 К (рис. 2). Это не исключает возможность нанесения клатрохелатов кобальта(II) без потери целостности их молекул методом вакуумной возгонки уже не на оптически прозрачную подложку, необходимую для их исследований методом электронной спектроскопии, а на магнитные подложки, традиционно используемые в спинтронных устройствах.

При комнатной температуре ЭСП пленок всех трех комплексов I–III соответствовали смеси низкоспинового (HC) и высокоспинового (BC) состояний иона кобальта(II). Однако отвечающие им полосы поглощения (с максимумами в видимой области около 430 и 470 нм) накладывались друг на друга (рис. 1–3), что затрудняло интерпретацию данных электронной спектроскопии о протекании спинового перехода в комплексах кобальта(II) [31]. Для получения необходимой для этого допол-



Рис. 2. Температурная зависимость ЭСП для пленки комплекса II при ее охлаждении от комнатной температуры до 83 K (а) и последующем нагревании до 408 K (б).

нительной информации о клатрохелатах I–III мы провели квантово-химические расчеты в рамках времязависимой теории функционала плотности (TD-DFT) [26] для модельного соединения I', в котором конформационно-подвижный алкильный фрагмент в апикальном положении комплекса I (или его н-гексадецилзамещенного аналога III) заменен на метильную группу. Рассчитанные таким образом ЭСП для двух спиновых состояний подтверждают, что соответствующие им полосы поглощения в значительной степени перекрываются. Для состояния ВС выбранного модельного соединения (рис. 4а) они достаточно близко воспроизводят ЭСП, ранее наблюдавшиеся для растворов комплексов I и III [10, 23]. Однако в случае его состояния НС (рис. 4б) согласие с ними не столь хорошее, что, по-видимому, вызвано известными [32] проблемами DFT при описании систем со спаренными электронами при наличии близких по



Рис. 3. Температурная зависимость ЭСП спектра для пленки комплекса III при ее охлаждении от комнатной температуры до 88 К (а) и последующем нагревании до 383 К (б).

энергии состояний, в которых электроны не спарены. Аналогичный квантово-химический расчет для модельного комплекса II' с бромными заместителями в реберных положениях клеточного лиганда привел к такому же результату (рис. 4в, 4г). Интересно, что в обоих случаях ЭСП состояния HC оказались сдвинуты в длинноволновую область. С одной стороны, это согласуется с различием в окраске двух спиновых состояний, лежащим в основе использования соединений со спиновыми переходами в качестве сенсоров температуры, давления [4] или другого внешнего воздействия. С другой стороны, состояние HC таких комплексов, как правило, более интенсивно окрашено, а BC – наоборот [1].



Рис. 4. ЭСП, рассчитанные для модельных комплексов I' и II' в HC (а, в) и BC (б, г) состояниях соответственно.

При этом для обоих модельных комплексов I' и II' состояние HC оказывалось более энергетически выгодным. Разница в энергии двух состояний (2.4 и 3.1 ккал/моль для I' и II' соответственно) указывала на стабилизацию состояния HC иона кобальта(II) бромными реберными заместителями в лиганде, что согласуется с более высокой температурой спинового перехода в комплексе II (рис. 5) по результатам магнетохимических исследований кристаллических порошков I–III [10, 23, 24].

По данным электронной спектроскопии для пленок комплексов I–III понижение температу-



Рис. 5. Температурные зависимости эффективного магнитного момента для комплексов I—III.

ры до 83-93 К сопровождалось заметным увеличением интенсивности полос переноса заряда металл-лиганд в области 470-477 нм (рис. 1-3), что vказывало на постепенное заселение состояния НС иона кобальта(II) при охлаждении. Таким образом, в пленках комплексов I-III наблюдался температурно-индуцированный спиновый переход, аналогичный обнаруженному ранее в их кристаллических образцах (рис. 5) [10, 23, 24]. В последнем случае "обратный" спиновый переход. зафиксированный для комплексов II и III при ~270 и 230 К (см. "скачок" эффективного магнитного момента на рис. 5), связывали с фазовыми превращениями, обусловленными наличием в них конформационно-гибких алкильных заместителей [23, 24]. При этом, как и в случае кристаллических порошков, полный переход в состояние HC в пленках всех трех комплексов I-III не происходил даже при охлаждении до 83 К, а их последующее нагревание до температуры начала деградации (вплоть до 373 К) также не переводило их полностью в состояние ВС.

Отсутствие ЭСП для комплексов I-III в индивидуальных спиновых состояниях не позволяло напрямую определить температуру наблюдаемого спинового перехода ($T_{1/2}$), при которой половина молекул комплекса находилась в одном спиновом состоянии, а половина – в другом. Однако ее можно приближенно оценить по перегибу кривой изменения интенсивности полосы переноса заряда лиганд-металл в области 470-477 нм (рис. 6) при охлаждении-нагревании. Для пленок комплексов I, II и III соответствующий перегиб обнаруживался при температурах около 200, 220 и 170 К соответственно. Такая оценка позволила предположить из данных электронной спектроскопии следующий порядок изменения температуры спинового перехода: II > I > III. Несмотря на известные [31] сложности с интерпретацией данных



Рис. 6. Изменение интенсивности полосы при 470 нм в ЭСП для пленок комплексов I–III при охлаждении.

электронной спектроскопии для комплексов кобальта(II) (рис. 1–3) из-за перекрывания полос поглощения, отвечающих двум парамагнитным спиновым состояниям иона кобальта(II) (рис. 4), он полностью воспроизводит изменение заселенности состояния HC с температурой (II > I > III) в кристаллических образцах комплексов I–III (рис. 5) [10, 23, 24], что ожидаемо [33] для пленок нанометровой толщины и выше, используемых для регистрации ЭСП [19].

Таким образом, при помощи электронной спектроскопии впервые обнаружен температурно-индуцированный спиновый переход в пленках клатрохелатов кобальта(II), ранее наблюдавшийся в их кристаллических образцах по данным магнетохимического исследования. Выбранные комплексы достаточно устойчивы к нагреванию (хотя нет сомнений, что существуют другие клатрохелаты переходных металлов с более высокой термической и химической стабильностью [34]) и сохраняют свою целостность при нанесении на поверхность и при выдерживании в вакууме, что принципиально важно для последующего формирования на их основе тонких пленок на магнитных подложках методом вакуумного напыления. Возможность управления параметрами спинового перехода клатрохелатов в пленках введением различных заместителей в апикальные и реберные положения клеточного лиганда, что возможно при помощи множества хорошо отработанных и простых в исполнении синтетических подходов [12], открывает широкие перспективы для использования данного класса соединений в устройствах молекулярной спинтроники.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Spin-Crossover Materials: Properties and Applications / Ed. Halcrow M.A. N.Y.: John Wiley & Sons, 2013.
- Molnár G., Rat S., Salmon L. et al. // Adv. Mater. 2017. V. 30. № 5. P. 1703862.
- 3. *Kumar K.S., Ruben M.* // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. P. 176.
- Linares J., Codjovi E., Garcia Y. // Sensors. 2012. V. 12. P. 4479.
- 5. *Coronado E.* // Nature Rev. Mater. 2020. V. 5. № 2. P. 87.
- 6. *Gruber M., Miyamachi T., Davesne V. et al.* // J. Chem. Phys. 2017. V. 146. № 9. P. 092312.
- Cavallini M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. № 34. P. 11867.
- Mallah T., Cavallini M. // C. R. Chim. 2018. V. 21. № 12. P. 1270.
- 9. *Kumar K.S., Studniarek M., Heinrich B. et al.* // Adv. Mater. 2018. V. 30. № 11. P. 1705416.
- Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Novikov V.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. V. 2010. № 34. P. 5401.
- 11. *Novikov V.V., Ananyev I.V., Pavlov A.A. et al.* // J. Phys. Chem. Letts. 2014. V. 5. № 3. P. 496.
- Cage Metal Complexes: Clathrochelates Revisited / Eds. Voloshin Y., Belaya I., Krämer R. Luxemburg. Springer, 2017.
- 13. *Pavlov A.A., Nelyubina Y.V., Kats S.V. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2016. V. 7. № 20. P. 4111.
- 14. Voloshin Y.Z., Belov A.S., Vologzhanina A.V. et al. // Dalton Trans. 2012. V. 41. № 20. P. 6078.
- 15. *Novikov V.V., Pavlov A.A., Nelyubina Y.V. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 31. P. 9792.
- Pavlov A.A., Savkina S.A., Belov A.S. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 12. P. 6943.
- 17. *Atzori M., Poggini L., Squillantini L. et al.* // J. Mat. Chem. C. 2018. V. 6. № 33. P. 8885.
- 18. Wäckerlin C., Chylarecka D., Kleibert A. et al. // Nature Commun. 2010. V. 1. № 1. P. 61.
- 19. Gural'skiy I., Quintero C., Abdul-Kader K. et al. // J. Nanophotonics. 2012. V. 6. № 1. P. 063517.
- 20. *Gütlich P., Gaspar A.B., Garcia Y. //* Beilstein J. Org. Chem. 2013. V. 9. P. 342.
- 21. *Tissot A., Bardeau J.-F., Rivière E. et al.* // Dalton Trans. 2010. V. 39. № 33. P. 7806.
- 22. *Naggert H., Rudnik J., Kipgen L. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. № 30. P. 7870.

- 23. *Dolganov A.V., Belov A.S., Novikov V.V. et al.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 5. P. 2476.
- Vologzhanina A.V., Belov A.S., Novikov V.V. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 12. P. 5827.
- 25. *Neese F.* // Wiley Interdiscipl. Rev.: Computat. Mol. Sci. 2018. V. 8. № 1. P. e1327.
- Runge E., Gross E.K.U. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52.
 № 12. P. 997.
- 27. *Tao J., Perdew J.P., Staroverov V.N. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. № 14. P. 146401.
- Weigend F, Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. № 18. P. 3297.

- 29. Cirera J., Via-Nadal M., Ruiz E. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 22. P. 14097.
- Matsuda M., Tajima H. // Chem. Lett. 2007. V. 36.
 № 6. P. 700.
- 31. *Goodwin H.A.* // Spin Crossover in Transition Metal Compounds II. Topics in Current Chemistry. Berlin; Heidelberg: Springer, 2004. V. 234. P. 23.
- 32. Perdew J.P., Ruzsinszky A., Constantin L.A. et al. // J. Chem. Theor. Comput. 2009. V. 5. № 4. P. 902.
- 33. Zhang X., Palamarciuc T., Rosa P. et al. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. № 44. P. 23291.
- 34. Voloshin Y.Z., Novikov V.V., Nelyubina Y.V. et al. // Chem. Commun. 2018. V. 54. № 28. P. 3436.