

СОДЕРЖАНИЕ

Том 47, номер 2, 2021

К 50-летию Владимира Константиновича Иванова	67
Влияние условий синтеза на состав и строение комплексов хрома(III) с анионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты <i>Е. С. Бажина, М. А. Шмелев, А. А. Корлюков, М. А. Кискин, И. Л. Еременко</i>	69
Синтетические подходы к новым редокс-активным карбеновым лигандам <i>И. А. Никовский, К. А. Спиридонов, А. А. Павлов, Ю. В. Нелюбина, К. М. Карнаух, А. В. Полежаев</i>	81
Влияние фторированных ароматических фрагментов на структуру карбоксилатных комплексов кадмия и цинка на примере пентафторбензоатов и 2,3,4,5-тетрафторбензоатов <i>М. А. Шмелев, Г. Н. Кузнецова, Ф. М. Долгушин, Ю. К. Воронина, Н. В. Гоголева, М. А. Кискин, В. К. Иванов, А. А. Сидоров, И. Л. Еременко</i>	92
Кето-β-дикетиминатные комплексы иттрия и лития $[\{ 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me}) \}_2\text{CC}(\text{трет-Bu})=\text{O} \}_2\text{Y}(\mu^2\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2$ и $[\{ \{ 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me}) \}_2\text{CC}(\text{трет-Bu})=\text{O} \} \text{Li}(\text{THF}) \}_n]$. Синтез, молекулярная структура и исследование каталитической активности комплексов в полимеризации ε-капролактона <i>Г. Г. Скворцов, А. В. Черкасов, Д. Л. Ворожцов, Е. С. Щегравина, А. А. Трифонов</i>	109
Тетра-, пента- и гексакоординированные стереоизомеры бислигандных комплексов Zn(II) и Cd(II) на основе (N,O,S(Se))-тридентатных азометинов. Квантово-химическое исследование <i>Н. Н. Харабаев</i>	121
XVII Международная конференция “Спектроскопия координационных соединений”	131

К 50-ЛЕТИЮ ВЛАДИМИРА КОНСТАНТИНОВИЧА ИВАНОВА



4 февраля 2021 г. исполнилось 50 лет чл.-корр. РАН В.К. Иванову — крупному российскому ученому в области неорганической химии, физико-химии и технологии неорганических веществ и материалов.

В.К. Иванов родился в Москве, в 1993 г. окончил химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова и поступил на работу в Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН), которым он руководит в настоящее время, пройдя весь путь от технолога до директора института.

Основные научные интересы В.К. Иванова лежат в области химии и технологии функциональных оксидных материалов, включая наноматериалы. Им разработаны принципиально новые функциональные материалы на основе редокс-активных оксидов переходных и редкоземельных элементов (РЗЭ) для терапии и диагностики (тераностики) социально значимых заболеваний. Предложены новые подходы к реализации золь-гель технологий, направленные на конструирование высокопористых аморфных неорганических

и гибридных материалов (аэрогелей, ксерогелей и стекол), обладающих каталитическими и фотокалалитическими, люминесцентными, супергидрофобными и другими практически значимыми свойствами. Методами рассеяния нейтронов и синхротронного излучения впервые в широком диапазоне масштабов исследована структура аморфных гелей гидроксидов и оксигидроксидов металлов и определены основные закономерности ее эволюции при термическом воздействии. Внесен крупный вклад в развитие химии РЗЭ в части разработки и реализации стратегий синтеза ряда новых твердофазных соединений РЗЭ со слоистой и туннельной структурой. Получены полифункциональные гибридные материалы на основе соединений РЗЭ. Созданы новые оксидные материалы — компоненты электрореологических жидкостей и эластомеров для электроуправляемых механических устройств. Предложены масштабируемые УЗ- и СВЧ-методы получения широкого круга оксидных наноматериалов. Выполнен детальный анализ механизмов и кинетических закономерностей формирования оксидных материалов в гидротермальных условиях, получены новые экспериментальные данные и развиты теоретические представления о неклассических механизмах роста кристаллов.

Владимир Константинович уделяет много внимания научно-организационной деятельности. Он является председателем Ученого совета ИОНХ РАН, председателем диссертационного совета по химии твердого тела при ИОНХ РАН, членом бюро Отделения химии и наук о материалах РАН, заместителем председателя Научного совета РАН по химической технологии, руководителем секции “Химия поверхности и синтез наноразмерных систем” Научного совета РАН по неорганической химии, членом бюро Научного совета РАН по новым конструкционным материалам. Его деятельность востребована также вне института и РАН. В.К. Иванов входит в состав Совета Правительства Российской Федерации по грантам для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых, Совета по научному приборостроению при Министерстве науки и высшего образования РФ, Экспертного совета по соблюдению прав и социальной защите педагогических и научных работников при Комитете по образованию и науке Государственной Думы РФ, Общественного совета при Департаменте образования и науки г. Москвы, экспертной комиссии по химико-

биологическим наукам МГУ им. М.В. Ломоносова, экспертной комиссии по присуждению золотой медали Н.С. Курнакова РАН.

С активной научной работой и научно-организационной деятельностью тесно связана и педагогическая работа В.К. Иванова, являющегося профессором факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова. Под его руководством подготовлено 6 кандидатских диссертаций. Он проводит последовательную политику максимального сохранения выпускников аспирантуры ИОНХ РАН в качестве научных сотрудников института.

Профессор В.К. Иванов — автор нескольких монографий, десятков патентов на изобретения и более 400 научных статей и обзоров в ведущих отечественных и зарубежных журналах, многочисленных научно-популярных статей, посвященных созданию новых неорганических и гибридных материалов. Владимир Константинович ведет активную просветительскую деятельность, ориентированную прежде всего на школьников. Им инициировано регулярное проведение научных конференций школьников и их научная работа в ИОНХ РАН.

В.К. Иванов является главным редактором реферативного журнала “Химия”, заместителем

главного редактора журнала “Химическая технология”, членом редакционных коллегий ряда российских и зарубежных журналов.

Заслуги В.К. Иванова получили высокую оценку в России и за рубежом. Он — лауреат премии г. Москвы в области образования, премии им. И.В. Гребенщикова РАН, премии Russian Chemical Reviews Award, обладатель медали РАН для молодых ученых; входит в состав Президиума Российского химического общества им. Д.И. Менделеева и Исполнительного комитета Российского нейтронографического общества; имеет звание почетного профессора факультета химии и экологической инженерии Технологического университета Цзянсу (Китай), является действительным членом Королевского химического общества (Великобритания) и Ирландского химического института.

Редколлегия и редакция журнала “Координационная химия” поздравляют Владимира Константиновича с юбилеем и желают ему здоровья, новых творческих идей и успехов в профессиональной деятельности.

Редколлегия

УДК 541.49:546.02:546.763

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СОСТАВ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА(III) С АНИОНАМИ ЦИКЛОБУТАН-1,1-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2021 г. Е. С. Бажина^{1, *}, М. А. Шмелев¹, А. А. Корлюков², М. А. Кискин¹, И. Л. Еременко^{1, 2}

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

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

*e-mail: evgenia-VO@mail.ru

Поступила в редакцию 24.06.2020 г.

После доработки 30.07.2020 г.

Принята к публикации 03.08.2020 г.

Исследовано взаимодействие $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с калиевой солью циклобутан-1,1-дикарбонической кислоты ($\text{K}_2(\text{Cbdc})$) в соотношении 1 : 3. Показано, что в зависимости от условий реакции и природы растворителей, используемых для синтеза и кристаллизации, из реакционной системы могут быть выделены соединения различного состава и строения. Проведение реакции в воде с последующей перекристаллизацией из этанола и метанола приводит к выделению 2D-полимерных комплексов $[\text{KCr}(\text{Cbdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (I) и $\{[\text{K}_4\text{Cr}_2(\text{OMe})_2(\text{Cbdc})_4(\text{MeOH})_6] \cdot \text{MeOH}\}_n$ (II) соответственно. Добавление к этой же реакционной смеси избытка КОН и перекристаллизация из спиртов приводит к формированию кристаллов 3D-полимерного соединения $[\text{K}_3\text{Cr}(\text{Cbdc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (III). Проведение реакции в метаноле с последующей медленной диффузией диэтилового эфира позволяет получить комплекс $[\text{K}_3\text{Cr}(\text{Cbdc})_3(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (IV), имеющий 2D-полимерное строение. Кристаллические структуры соединений I–IV установлены методом PCA (CIF file CCDC № 2006090 (I), 2006109 (II), 2006116 (III) и 2006117 (IV)).

Ключевые слова: хром(III), циклобутан-1,1-дикарбоническая кислота, карбоксилатные комплексы, синтез, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21020018

В последние годы интерес к синтезу комплексов переходных металлов с карбоксилатными лигандами повышается, прежде всего, благодаря проявляемым этими соединениями магнитным [1–5] и люминесцентным свойствам [6–8], а также их каталитической [9, 10] и биологической активности (антибактериальным, противогрибковым и противоопухолевым свойствам) [11–13]. Мостиковые карбоксилатные лиганды широко используются для сборки координационных полимеров и пористых металлоорганических каркасов и создания на их основе ион-селективных и электрохимических сенсоров [14–16], катализаторов [17] и сорбентов для разделения и хранения газов [18–20].

Замещенные аналоги малоновой кислоты ($\text{H}_2\text{R}^1\text{R}^2\text{Mal}$), благодаря сочетанию хелатирования и различных типов мостиковой координации, позволяют получать гетерометаллические комплексы и координационные полимеры, построенные на основе анионных “блоков” с двумя хелатно координированными анионами кислоты $\{\text{M}(\text{R}^1\text{R}^2\text{Mal})_2\}^{2-}$ ($\text{M} = \text{VO}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}). В этих соединениях в качестве мостиковых фрагментов, свя-

зывающих малонатные блоки, обычно выступают акватированные катионы *s*-, *3d*-, *4d*- и *4f*-элементов, при этом геометрия заместителей в малонатном лиганде оказывает влияние на растворимость образующихся комплексов, их строение и свойства [21]. Использование анионов замещенных малоновых кислот, в отличие от незамещенной кислоты, позволяет проводить некоторые реакции синтеза в органических средах, что обуславливает возможность получения соединений иного строения [22, 23].

Анионы циклобутан-1,1-дикарбонической кислоты (H_2Cbdc) проявляют те же способы координации, что и анионы малоновой кислоты и других ее замещенных аналогов, но, благодаря наличию циклического углеводородного заместителя, способны повышать устойчивость гетерометаллических комплексов, что было продемонстрировано на примере систем с катионами оксованадия(IV). В этом случае использование анионов Cbdc^{2-} позволило выделить и структурно охарактеризовать гетерометаллические соединения K–V(IV) и K–Ln(III)–V(IV) , в то время как реакции с другими

замещенными малоновыми кислотами не приводили к формированию кристаллов целевых соединений [24, 25]. Являясь гибким мостиковым лигандом, способным принимать различные конформации, анион Cbdc^{2-} удобен для конструирования координационных полимеров Mn(II) , Cu(II) , Zn(II) , Cd(II) с N-донорными лигандами, обладающих полезными функциональными свойствами [26–30].

Гетерометаллические соединения переходных металлов с анионами Cbdc^{2-} , известные на сегодняшний день, получены для оксованадия(IV), меди(II) и никеля(II) [21, 24, 25, 31]. Для хрома(III) комплексы с малонатными лигандами ограничены только соединениями незамещенной малоновой кислоты [32–39].

В настоящей работе исследовано взаимодействие нитрата хрома(III) с калиевой солью циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты (K_2Cbdc) в соотношении 1 : 3 в водной и органических средах. Изучено влияние условий проведения реакции и природы используемых растворителей на состав и кристаллическую структуру формирующихся комплексов хрома(III) с анионами Cbdc^{2-} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез новых соединений выполняли на водухе с использованием дистиллированной воды, этанола (95%), метанола (99.9%), диэтилового эфира (99.7%), $\text{Cr(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99%, Acros Organics), KOH (99+%), H_2Cbdc (99%, Fluorochem). ИК-спектры соединений регистрировали в интервале частот 4000–400 см^{-1} на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Spectrum 65 (PerkinElmer), оборудованном приставкой Quest ATR Accessory (Specac), методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе EuroEA 3000 (EuroVector).

Синтез $[\text{KCr}(\text{Cbdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (I). К раствору $\text{Cr(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.2 г, 0.5 ммоль) в 10 мл дистиллированной воды при 100°C добавляли раствор K_2Cbdc , полученный нейтрализацией H_2Cbdc (0.216 г, 1.5 ммоль) и KOH (0.168 г, 3 ммоль) в 20 мл воды при 100°C. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч при 100°C и оставляли полученный раствор зеленого цвета при 22°C на 10 сут. К образовавшемуся стеклообразному продукту и бесцветным кристаллам добавляли 20 мл EtOH и перемешивали в течение 3 ч при 70°C. Раствор зеленого цвета отфильтровывали от аморфного осадка белого цвета и выдерживали в колбе Эрленмейера при медленном испарении при 22°C в течение 1 мес. Кристаллы бледно-сиреневого цвета, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора фильтрованием и сушили на воздухе.

Выход соединения I 0.042 г (20.4% в расчете на $\text{Cr(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

Найдено, %: C 35.19; H 4.03.

Для $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_{10}\text{KCr}$

вычислено, %: C 35.04; H 3.92.

ИК-спектр (НПВО; ν , см^{-1}): 3091 ш.ср ($\nu(\text{O}-\text{H})$), 3008 ср, 2962 ср, 2866 ср, 1599 с ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$), 1568 с ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$), 1447 ср, 1379 с ($\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$), 1256 ср, 1245 ср, 1228 с, 1161 сл, 1118 с, 1058 сл, 998 ср, 949 ср, 919 с, 839 ср, 757 с, 722 с, 661 с, 547 с, 509 с, 449 с, 416 с.

Синтез $[\text{K}_4\text{Cr}_2(\text{OMe})_2(\text{Cbdc})_4(\text{MeOH})_6] \cdot \text{MeOH}]_n$ (II). К раствору $\text{Cr(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.15 г, 0.375 ммоль) в 15 мл дистиллированной воды при 100°C добавляли раствор K_2Cbdc , полученный нейтрализацией H_2Cbdc (0.162 г, 1.12 ммоль) и KOH (0.126 г, 2.25 ммоль) в 20 мл воды. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при 100°C и оставляли полученный раствор зеленого цвета при 22°C на 1 мес. К образовавшемуся стеклообразному продукту и бесцветным кристаллам добавляли 20 мл MeOH и перемешивали в течение 3 ч при 70°C. Раствор зеленого цвета отфильтровывали от аморфного осадка белого цвета и выдерживали в колбе Эрленмейера при медленном испарении при 22°C в течение 2 нед. К выделившимся зеленым и бесцветным кристаллам добавляли 20 мл MeOH и смесь растворяли при 70°C. Раствор зеленого цвета отфильтровывали от аморфного осадка белого цвета и выдерживали в колбе Шленка при 22°C в течение 2 мес. Образовавшиеся кристаллы зеленого цвета, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией и сушили на воздухе. Выход соединения II 0.051 г (25.1% в расчете на $\text{Cr(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

Найдено, %: C 35.61; H 5.14.

Для $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{O}_{12}\text{K}_2\text{Cr}$

вычислено, %: C 35.48; H 5.03.

ИК-спектр (НПВО; ν , см^{-1}): 3543 сл ($\nu(\text{O}-\text{H})$), 3409 о. сл ($\nu(\text{O}-\text{H})$), 3178 о. сл ($\nu(\text{O}-\text{H})$), 3008 о. сл, 2963 сл, 2866 о.сл, 1657 сл, 1592 с ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$), 1575 с ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$), 1449 ср, 1419 ср, 1371 с ($\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$), 1258 с, 1242 ср, 1225 ср, 1158 сл, 1116 с, 1097 с, 1052 с, 1014 с, 956 ср, 915 с, 884 сл, 867 ср, 849 ср, 782 с, 719 с, 685 ср, 660 ср, 614 ср, 541 с, 505 с, 492 с, 448 с, 423 ср.

Синтез $[\text{K}_3\text{Cr}(\text{Cbdc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (III). К раствору $\text{Cr(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.1 г, 0.25 ммоль) в 10 мл дистиллированной воды при 100°C добавляли раствор K_2Cbdc , полученный взаимодействием H_2Cbdc (0.108 г, 0.75 ммоль) и KOH (0.113 г, 2 ммоль) в 20 мл воды. После перемешивания в течение 1 ч при

100°C раствор зеленого цвета оставляли при 22°C на 1 нед. К полученному стеклообразному продукту и бесцветным кристаллам добавляли 20 мл EtOH и перемешивали в течение 3 ч при 70°C. Образовавшийся раствор зеленого цвета отфильтровывали от аморфного осадка белого цвета и выдерживали в колбе Эрленмейера при медленном испарении при 22°C в течение 2 нед. Кристаллы зеленого цвета, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали EtOH и сушили на воздухе. Выход соединения III 0.070 г (44.3% в расчете на $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

Найдено, %: С 34.39; Н 3.80.
Для $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_{14}\text{K}_3\text{Cr}$
вычислено, %: С 34.23; Н 3.51.

ИК-спектр (НПВО; ν , см^{-1}): 3545 сл ($\nu(\text{O}-\text{H})$), 3407 сл ($\nu(\text{O}-\text{H})$), 3262 сл ($\nu(\text{O}-\text{H})$), 3011 о. сл., 2992 о.сл., 2969 о.сл., 2950 о.сл., 1657 сл., 1600 с ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$), 1575 с ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$), 1451 сл., 1419 ср., 1371 с ($\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$), 1328 с, 1257 ср., 1225 ср., 1187 о. сл., 1164 о. сл., 1118 с, 1053 о.сл., 1014 сл., 955 сл., 915 с, 891 сл., 878 сл., 849 о. сл., 770 ср., 718 ср., 652 ср., 617 ср., 542 с, 507 ср., 459 с, 447 с, 412 с.

Синтез $[\text{K}_3\text{Cr}(\text{Cbdc})_3(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (IV). К раствору $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.15 г, 0.375 ммоль) в 10 мл MeOH при 70°C добавляли раствор K_2Cbdc , полученный нейтрализацией H_2Cbdc (0.162 г, 1.12 ммоль) и КОН (0.126 г, 2.25 ммоль) в 30 мл MeOH. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при 70°C, охлаждали до 22°C и отфильтровывали раствор зеленого цвета от белого аморфного осадка. Раствор (5 мл) в небольшом сосуде помещали в герметично закрывающийся контейнер с 10 мл Et₂O на дне и выдерживали при 22°C в течение 7 сут. Кристаллы зеленого цвета, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией и сушили на воздухе. Выход соединения IV 0.043 г (16.7% в расчете на $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

Найдено, %: С 35.25; Н 3.12.
Для $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_{16}\text{K}_3\text{Cr}$
вычислено, %: С 35.03; Н 2.94.

ИК-спектр (НПВО; ν , см^{-1}): 3545 сл ($\nu(\text{O}-\text{H})$), 3400 сл ($\nu(\text{O}-\text{H})$), 3266 сл ($\nu(\text{O}-\text{H})$), 3010 о. сл., 2987 сл., 2956 сл., 2865 о. сл., 2831 о. сл., 1593 с ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$), 1436 сл., 1358 с ($\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$), 1256 ср., 1242 ср., 1230 ср., 1160 сл., 1118 с, 1097 ср., 1042 ср., 1021 ср., 1007 ср., 957 сл., 917 с, 874 о. сл., 855 о. сл., 769 с, 740 ср., 718 ср., 661 ср., 545 с, 504 с, 474 с, 451 с, 416, 410 с.

РСА монокристаллов I–IV выполнен на дифрактометре Bruker SMART APEX II, оборудованном CCD-детектором (MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$,

графитовый монохроматор) [40]. Введена полуэмпирическая поправка на поглощение по программе SADABS [41]. Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода при атомах углерода органических лигандов генерированы геометрически и уточнены в модели “наездника”. Атомы водорода ОН-групп в структурах I–III локализованы из разностных Фурье-синтезов. Расчеты проведены по комплексу программ SHELX-2014 [42] с использованием Olex2 1.3 [43]. В структуре II атом К(3), атом кислорода О(21) координированной к нему молекулы MeOH и атом С(18) одного из циклобутановых фрагментов лиганда разупорядочены по двум положениям с заселенностями, равными соответственно 0.078(2) и 0.922(2) (для К(3a) и К(3)), 0.312(10) и 0.688(10) (для О(21a) и О(21b)), 0.842(6) и 0.158(6) (для С(18a) и С(18b)). Кристаллографические параметры и детали уточнения структур I–IV приведены в табл. 1, основные длины связей и углы – в табл. 2.

Структурные параметры депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC № 2006090 (I), 2006109 (II), 2006116 (III) и 2006117 (IV)); deposit@ccdc.cam.ac.uk; www: http://www.ccdc.cam.ac.uk).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с K_2Cbdc (получена реакцией H_2Cbdc и КОН в воде) в мольном соотношении 1 : 3 в водном растворе при 100°C приводило к образованию бесцветных кристаллов нитрата калия и стеклообразного продукта зеленого цвета. Перекристаллизация такой смеси из этанола при 70°C с последующим отделением нитрата калия в виде осадка белого цвета позволила получить сиреневые кристаллы соединения $[\text{KCr}(\text{Cbdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (I), имеющего 2D-полимерное строение. При перекристаллизации этой смеси из метанола не удалось выделить кристаллы, пригодные для РСА. Однако использование предварительного концентрирования реакционной смеси и повторная перекристаллизация из метанола с отделением выпавших кристаллов нитрата калия позволили получить зеленые кристаллы 2D-полимера $\{[\text{K}_4\text{Cr}_2(\text{OMe})_2(\text{Cbdc})_4(\text{MeOH})_6] \cdot \text{MeOH}\}_n$ (II). Реакция $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с K_2Cbdc в воде в соотношении 1 : 3 с добавлением 2 моль КОН также привела к образованию стеклообразного продукта, при перекристаллизации которого из MeOH или из EtOH, удалось выделить из раствора зеленые кристаллы 3D-полимера $[\text{K}_3\text{Cr}(\text{Cbdc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (III). Взаимодействием $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с K_2Cbdc в соотношении 1 : 3 в метаноле и последу-

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры расчетов структуры кристаллов I–IV

Параметр	Значение			
	I	II	III	IV
M , г/моль	411.35	541.57	631.65	695.74
T , К	296	120	296	150
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
a , Å	9.1802(9)	11.2052(7)	8.4516(8)	8.6240(9)
b , Å	8.1659(10)	12.6600(7)	17.3830(15)	10.9551(11)
c , Å	10.7250(12)	17.6107(10)	17.1707(14)	15.6353(16)
α , град	90	78.7070(10)	90	73.204(2)
β , град	99.687(4)	86.6970(10)	103.176(3)	79.928(2)
γ , град	90	67.7540(10)	90	77.236(2)
V , Å ³	792.53(15)	2267.1(2)	2456.2(4)	1369.4(2)
Z	2	4	4	2
ρ (выч.), г см ^{–3}	1.724	1.587	1.708	1.687
μ , мм ^{–3}	1.035	0.930	1.043	0.949
$\theta_{\min}$ – $\theta_{\max}$, град	3.15–25.99	1.77–30.68	2.34–26.37	1.97–28.31
$F(000)$	422	1124	1292	718
$T_{\min}/T_{\max}$	0.621/ 0.746	0.489/ 0.746	0.674/ 0.746	0.833/ 0.981
Интервалы индексов отражений	$-11 \leq h \leq 11$, $-9 \leq k \leq 10$, $-12 \leq l \leq 11$	$-15 \leq h \leq 16$, $-18 \leq k \leq 17$, $-25 \leq l \leq 25$	$-10 \leq h \leq 10$, $-21 \leq k \leq 21$, $-21 \leq l \leq 21$	$-11 \leq h \leq 11$, $-14 \leq k \leq 14$, $-20 \leq l \leq 20$
Измерено отражений	5068	30594	22482	14612
Независимых отражений	1549	13996	5023	6750
R_{int}	0.0758	0.0259	0.1273	0.0241
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	1231	12061	3075	5637
GOOF	1.057	1.036	1.038	1.171
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0530$, $wR_2 = 0.1442$	$R_1 = 0.0410$, $wR_2 = 0.1067$	$R_1 = 0.0797$, $wR_2 = 0.1469$	$R_1 = 0.0556$, $wR_2 = 0.1255$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0652$, $wR_2 = 0.1541$	$R_1 = 0.0493$, $wR_2 = 0.1112$	$R_1 = 0.1391$, $wR_2 = 0.1719$	$R_1 = 0.0668$, $wR_2 = 0.1294$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	–0.605/ 0.675	–1.280/ 0.865	–0.547/ 0.783	–0.681/ 0.976

Таблица 2. Основные длины связей (d) и углы (ω) в соединениях I–IV

Связь	d , Å			
	I	II	III	IV
Cr–O (Cbdc)	1.903(2), 1.984(2)	1.9390(14)–1.9727(13)	1.941(4)–1.968(4)	1.936(3)–2.005(3)
K–O (Cbdc)	2.765(2)–3.302(2)	2.5675(15)–3.3539(15)	2.618(5)–3.277(6)	2.618(3)–3.172(3)
K–O (H ₂ O)			2.661(6), 2.817(5), 2.851(5)	2.830(3)–3.286(3)
K–O (MeOH)		2.615(2)–2.8061(19)		2.642(4), 2.817(3)
Угол	ω , град			
OCrO (смежн.)	74.39(9)–105.61(9)	79.04(5)–97.14(6)	85.87(17)–98.28(18)	85.70(11)–96.12(12)

ющей медленной диффузией диэтилового эфира в реакционный раствор получены кристаллы 2D-

полимерного соединения $[K_3Cr(Cbdc)_3(MeOH)_2(H_2O)_3]_n$ (IV) (схема 1).

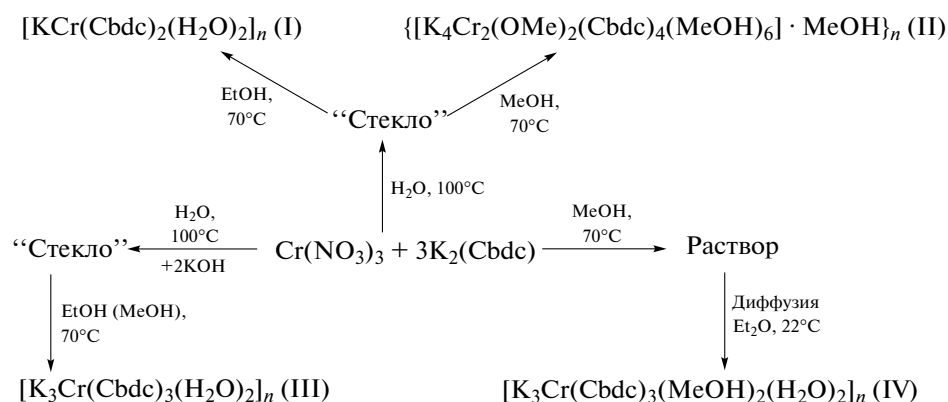


Схема 1.

Центросимметричная структура I (центр инверсии находится на атоме Cr) образована моноядерными хромсодержащими анионами $[Cr(Cbdc)_2(H_2O)_2]^-$ и связывающими их катионами K^+ . Атом Cr находится в октаэдрическом координационном окружении: он хелатно координирует два дианиона $Cbdc^{2-}$, атомы O (O(2), O(4)) которых находятся в экваториальной плоскости полиэдра, и две молекулы воды, атомы O (O(5)) которых занимают аксиальные позиции (Cr(1)—O(5) 2.126(2) Å (табл. 2, рис. 1а). Координационный полиэдр металла сильно искажен — величины смежных углов OCrO значительно отклоняются от 90° (табл. 2). В кристаллической упаковке I анионные фрагменты $\{Cr(Cbdc)_2(H_2O)_2\}$ связаны в слоистую структуру за счет координации атомов K карбоксилатными атомами O (O(1), O(2), O(3), O(4)) (табл. 2), причем связи, образуемые атомом K с O(1) и O(4) (3.293(3) и 3.302(2) Å соответственно) оказываются длиннее, чем аналогичные связи с атомами O(2) и O(3) (2.765(2) и 2.990(3) Å). В кристалле I каждый хромсодержащий фрагмент окружен четырьмя кристаллографически эквивалентными атомами K так, что кратчайшее расстояние Cr...K составляет 4.0830 Å, а расстояния Cr...Cr одинаковы и равны 6.7399 Å (рис. 1б). Полимерный слой дополнительно стабилизируется водородными связями с участием атомов O(1) и O(3) карбоксильных групп и координированных молекул воды (табл. 3).

Основным структурным блоком соединения II является биядерный тетраанион $[Cr_2(OMe)_2(Cbdc)_4]^{4-}$, в котором два атома Cr координируют по два хелатных дианиона $Cbdc^{2-}$ и связаны между собой двумя μ -мостиковыми группами OMe (Cr—O 1.9783(14)—1.9921(14) Å). Координационный по-

лиэдр Cr представляет собой октаэдр, который искажен вследствие различий в длинах связей Cr—O (табл. 2). В структуре II два типа таких блоков, содержащих кристаллографически независимые атомы Cr(1) и Cr(2) и характеризующихся незначительно отличающимися длинами связей Cr—O, а также четыре типа неэквивалентных атомов K (K(1), K(2), K(3), K(4)). Атом K(3) разупорядочен по двум положениям K(3a) и K(3) с заселенностями ~0.1 и ~0.9 соответственно. Расстояния Cr(1)...Cr(1) и Cr(2)...Cr(2) близки и равны, соответственно, 3.0658 и 3.0574 Å. Чередующиеся биядерные фрагменты $\{Cr(1)_2(OMe)_2(Cbdc)_4\}$ и $\{Cr(2)_2(OMe)_2(Cbdc)_4\}$ связаны атомами K(1), K(2), K(3) и K(4) в полимерные цепочки (табл. 2, рис. 2а). Каждый из четырех неэквивалентных атомов K координирует по одной молекуле MeOH (O(19), O(20), O(21), O(24)), а атомы K(1) и K(4), K(2) и K(3) связаны между собой μ -мостиковыми молекулами MeOH O(22) и O(23) соответственно (K(1)...K(4) 3.5220, K(2)...K(3) 4.4179, K(4)...K(3), 4.7184, K(1)...K(3) 3.796, K(4)...K(2) 6.0034 Å (табл. 2). Атом K(4) дополнительно образует связь с атомом O(9) мостиковой группы OMe фрагмента $\{Cr(1)_2(OMe)_2(Cbdc)_4\}$ (2.8905(13) Å), в то время как аналогичное расстояние между атомом K(3) и атомом O(18) группы OMe фрагмента $\{Cr(2)_2(OMe)_2(Cbdc)_4\}$ значительно больше (3.3896(15) Å). Связывание цепочек в полимерные слои происходит за счет координации карбоксилатных атомов (O(8) и O(13)) атомами K(1) и K(2) соседних цепочек (K—O 2.6001(14), 2.7982(16) Å; K(2)...K(2) 4.2338 Å) (рис. 2б). Полимерный слой дополнительно стабилизируется сеткой водородных связей с участием атомов кислорода карбоксильных

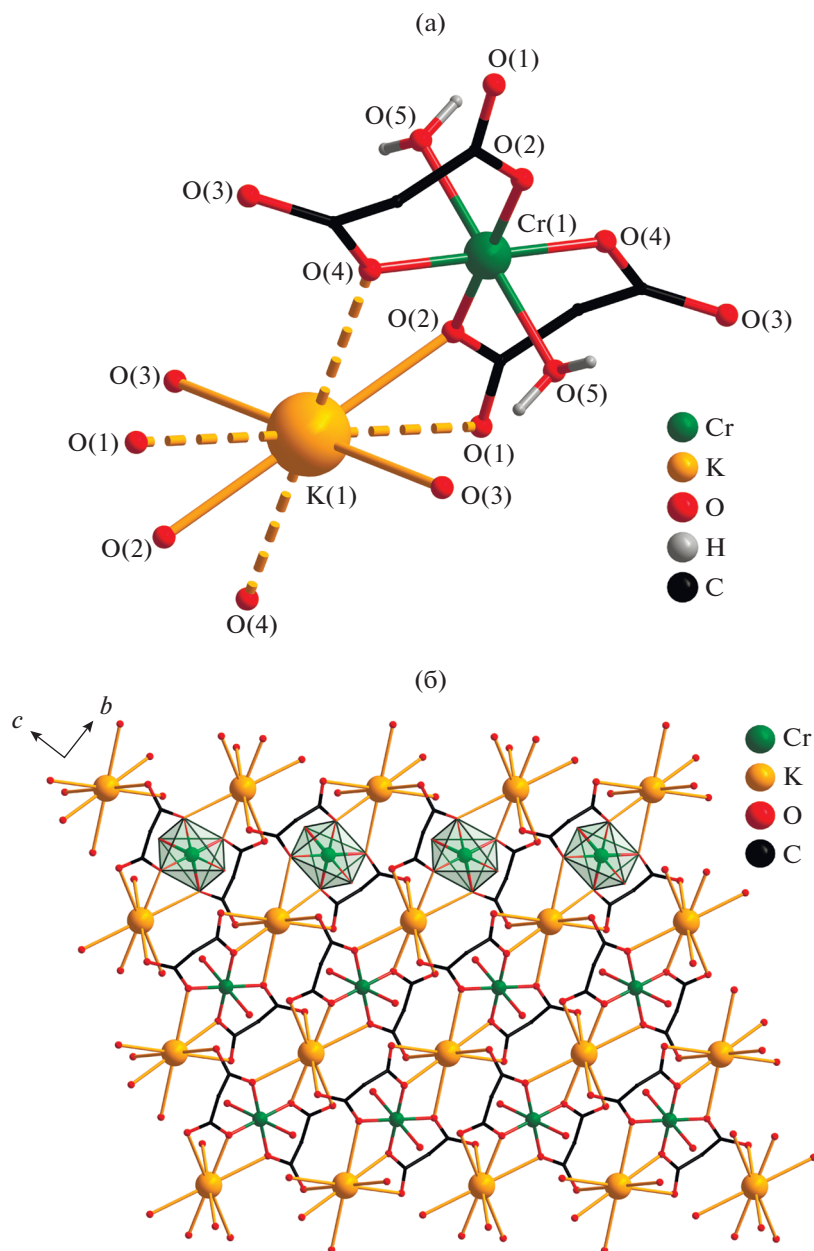


Рис. 1. Строение анионного фрагмента $[\text{Cr}(\text{Cbdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, окружение атомов К (а) и формирование слоистой структуры в кристаллах I (б). Пунктирными линиями показаны удлиненные связи К–О (а). Циклобутановые фрагменты анионов кислоты (а, б)) и атомы водорода молекул воды (б) не показаны.

групп (O(2), O(4), O(5), O(7), O(15) и O(17)) и координированных молекул метанола (табл. 3).

Структура III образована анионными фрагментами $[\text{Cr}(\text{Cbdc})_3]^{3-}$, в которых атом Cr находится в октаэдрическом координационном окружении и координирует три аниона Cbdc^{2-} , формирующих с атомом металла шестичленные хелатные циклы (табл. 2), тремя типами кристаллографически независимых атомов К (К(1), К(2), К(3)) и двумя молекулами H_2O (рис. 3а). Фрагменты $\{\text{Cr}(\text{Cbdc})_3\}$ по-

парно связаны в полимерные слои ленточного типа за счет координации карбоксилатных атомов О анионов Cbdc^{2-} атомами К(1), К(2), К(3) (Cr(1)⋯К(1) 3.7601, К(1)⋯К(2) 4.429, К(1)⋯К(3) 4.434, К(3)⋯К(2) 4.249 Å) (табл. 2, рис. 3б). Кратчайшее расстояние Cr⋯Cr в слое составляет 8.280 Å. Атомы К(1) и К(3) участвуют в объединении полимерных слоев в 3D-каркасную структуру за счет связывающей их мостиковой молекулы воды (К(1)–О(14) 2.830(5), К(3)–О(14) 2.862(6) Å) и атома

Таблица 3. Геометрические параметры водородных связей в структурах I–IV*

D–H⋯A	Расстояние, Å			Угол D–H⋯A, град
	D–H	H⋯A	D⋯A	
I				
O(5)–H(5 <i>a</i>)⋯O(1) ⁱ	0.87	1.77	2.581(3)	155
O(5)–H(5 <i>b</i>)⋯O(3) ⁱⁱ	0.87	1.70	2.540(3)	160
II				
O(23)–H(23)⋯O(5)	0.85	1.90	2.7310(19)	169
O(19)–H(19)⋯O(4) ⁱ	0.86	1.93	2.783(2)	175
O(20)–H(20)⋯O(17) ⁱⁱ	0.85	1.89	2.709(2)	161
O(21 <i>b</i>)–H(21 <i>b</i>)⋯O(15)	0.85	2.07	2.876(4)	157
O(24)–H(24)⋯O(2) ⁱⁱⁱ	0.84	1.94	2.7688(19)	170
O(22)–H(22)⋯O(7) ^{iv}	0.85	2.02	2.763(2)	145
III				
O(13)–H(13 <i>a</i>)⋯O(8) ⁱ	0.85	2.35	2.926(8)	125
O(13)–H(13 <i>b</i>)⋯O(12) ⁱⁱ	0.85	2.48	2.799(7)	104
O(14)–H(14 <i>a</i>)⋯O(8) ⁱⁱⁱ	0.85	2.14	2.815(8)	136
O(14)–H(14 <i>b</i>)⋯O(10) ^{iv}	0.85	2.57	2.899(7)	104
IV				
O(5 <i>w</i>)–H(5 <i>wa</i>)⋯O(7) ⁱ	0.90	1.88	2.769(4)	167
O(1 <i>s</i>)–H(1 <i>s</i>)⋯O(12) ⁱⁱ	0.95	1.90	2.708(7)	142
O(5 <i>w</i>)–H(5 <i>wb</i>)⋯O(7) ⁱⁱⁱ	0.87	2.23	3.072(4)	164
O(2 <i>s</i>)–H(2 <i>s</i>)⋯O(4)	0.83	1.86	2.670(5)	166
O(4 <i>w</i>)–H(4 <i>wa</i>)⋯O(5 <i>w</i>) ⁱ	0.84	2.05	2.772(5)	142
O(4 <i>w</i>)–H(4 <i>wb</i>)⋯O(2 <i>s</i>)	0.92	2.10	2.939(5)	152

* Коды симметрии: ⁱ $x, 1/2 - y, 1/2 + z$; ⁱⁱ $x, 3/2 - y, 1/2 + z$ (I); ⁱ $x - 1, y, z$; ⁱⁱ $-x + 2, -y, -z + 1$; ⁱⁱⁱ $x, y - 1, z + 1$; ^{iv} $-x + 1, -y + 2, -z$ (II); ⁱ $1 - x, 1 - y, 1 - z$; ⁱⁱ $x, 3/2 - y, -1/2 + z$; ⁱⁱⁱ $1 - x, -1/2 + y, 3/2 - z$; ^{iv} $-x, -1/2 + y, 3/2 - z$ (III); ⁱ $2 - x, 1 - y, 1 - z$; ⁱⁱ $x, 1 + y, z$; ⁱⁱⁱ $1 + x, y, z$ (IV).

кислорода O(6) карбоксилат-аниона (K(1)–O(6) 2.620(5) Å) (рис. 4). Атом K(2) монодентатно координирует вторую молекулу H₂O (K(2)–O(13) 2.652(6) Å) и не участвует в связывании слоев (рис. 3а, 4). Полимерная структура III дополнительно стабилизируется за счет водородных связей с участием атомов кислорода карбоксильных групп (O(8), O(10) и O(12)) и координированных молекул воды (табл. 3).

Кристаллическая структура IV, как и III, образована моноядерными анионами [Cr(Cbdc)₃]^{3–}, в которых атом Cr хелатно координирует три лиганда Cbdc^{2–}, тремя типами кристаллографически независимых атомов K (K(1), K(2), K(3)) и двумя молекулами воды. Но в отличие от III, структура IV содержит еще две молекулы метанола (табл. 2, рис. 5а). Атом Cr в IV, как и в III, нахо-

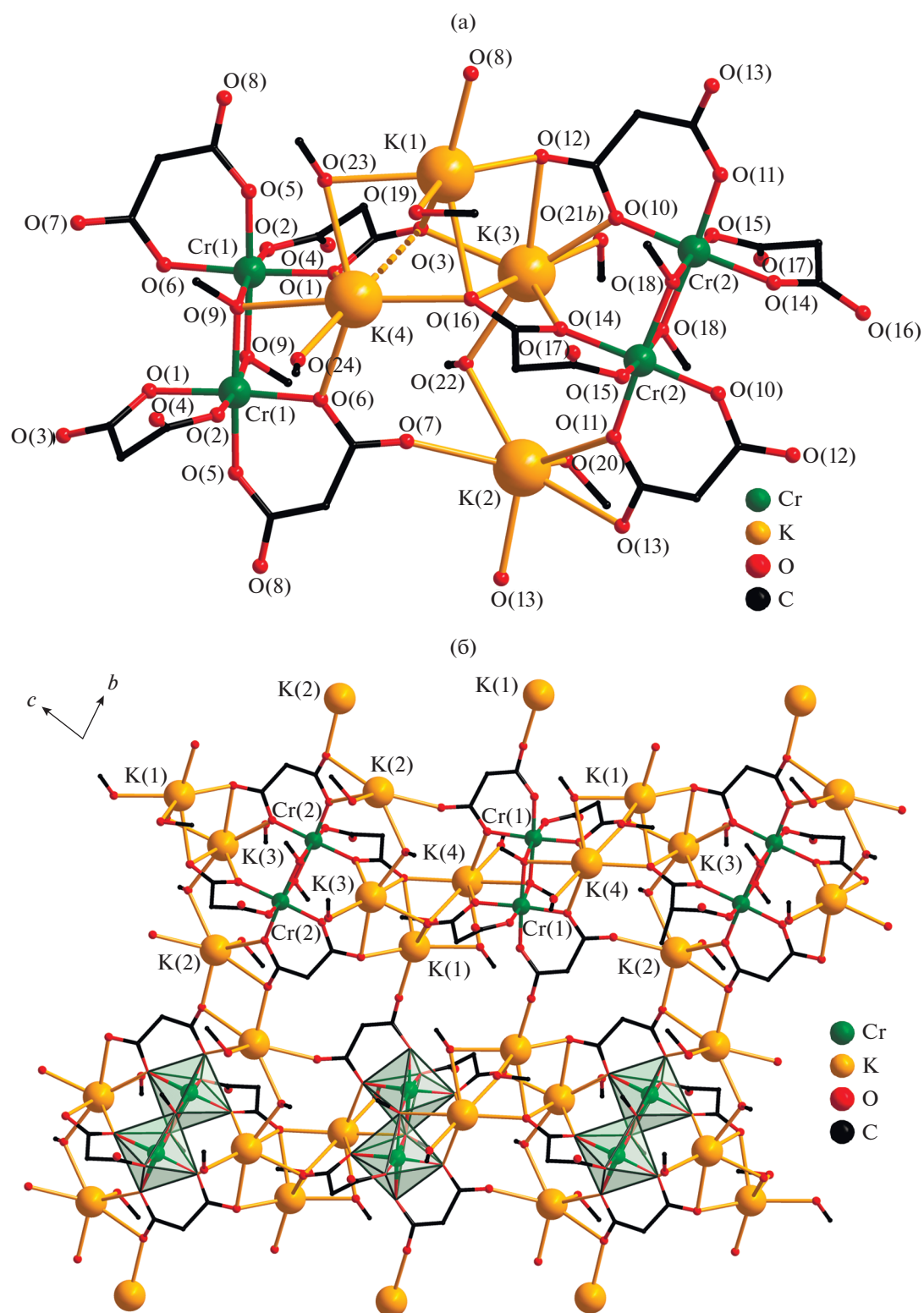


Рис. 2. Строение анионных фрагментов $[\text{Cr}_2(\text{MeO})_2(\text{Cbdc})_4]^{4-}$, связывание их в цепочку атомами К (а) и формирование слоистой структуры в кристаллах II (б). Позиции атомов К(3а) и О(21а) (а), циклобутановые фрагменты анионов кислоты и атомы водорода молекул метанола не показаны (а, б). Пунктирной линией показана удлиненная связь К—О (а).

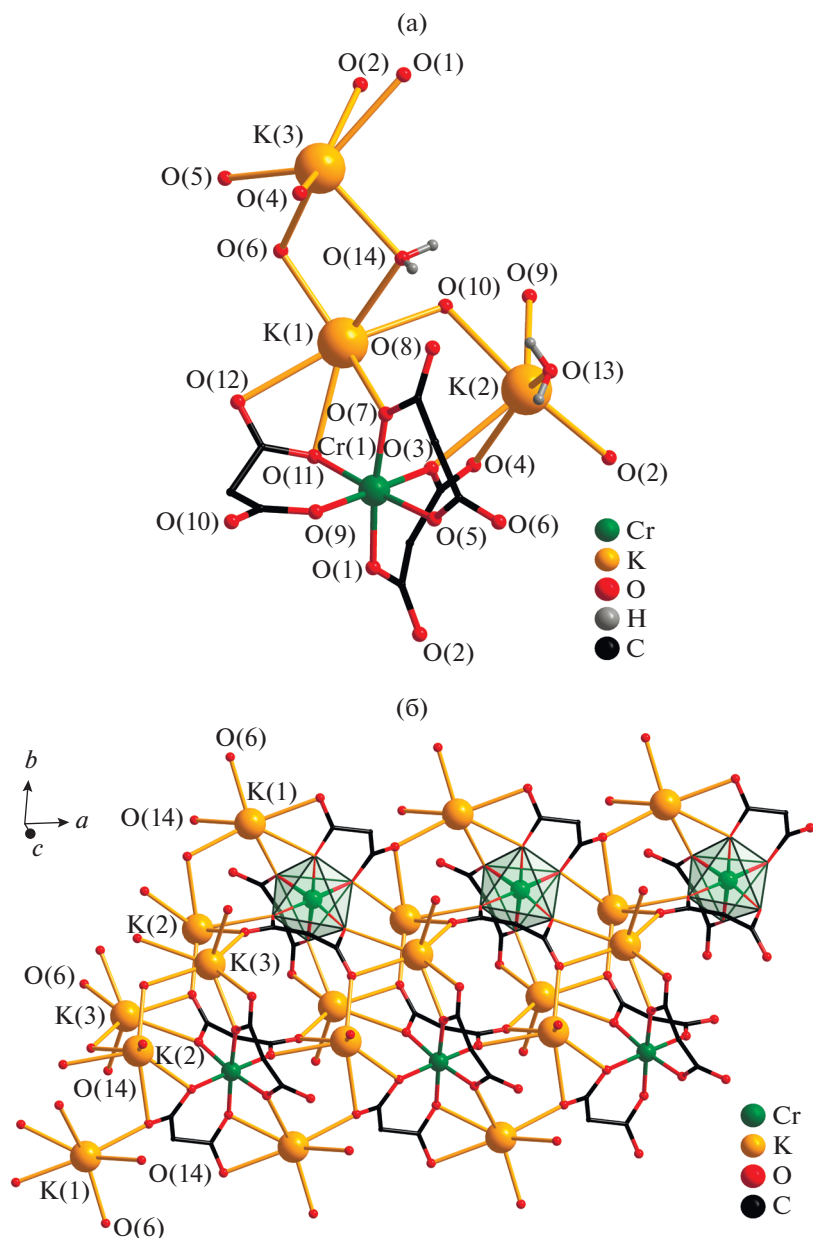


Рис. 3. Строение анионного фрагмента $[\text{Cr}(\text{Cbdc})_3]^{3-}$, окружение связанных с ним атомов К (а) и формирование полимерного слоя в структуре III (б). Циклобутановые фрагменты анионов кислоты (а, б) и атомы водорода молекул воды (б) не показаны.

дится в октаэдрическом координационном окружении; величины смежных углов OCrO незначительно отклоняются от 90° (табл. 2). В кристалле IV трисхелатные фрагменты $\{\text{Cr}(\text{Cbdc})_3\}$ попарно связаны в полимерные цепочки атомами К(1), К(2) и К(3) ($\text{Cr}(1)\cdots\text{K}(2)$ 3.5561, $\text{K}(1)\cdots\text{K}(3)$ 4.1906, $\text{K}(2)\cdots\text{K}(3)$ 3.5961 Å). Атомы К(1) и К(2) координируют по одной терминальной молекуле MeOH ($\text{O}(1s)$ и $\text{O}(2s)$), а атом К(3) – молекулу H_2O ($\text{O}(5w)$)

(табл. 2, рис. 5а). Объединение цепочек в слоистую структуру происходит за счет координации атомами К(1) и К(2) карбоксилатных атомов $\text{O}(8)$ и $\text{O}(6)$ соответственно, относящихся к фрагментам $\{\text{Cr}(\text{Cbdc})_3\}$ соседних цепочек, а также за счет мостиковых молекул воды $\text{O}(4w)$, связывающих атомы К(2) и К(3), принадлежащие соседним цепочкам ($\text{K}(2)\cdots\text{K}(3)$ 4.3718 Å) (рис. 5б, 5в). Кратчайшее расстояние $\text{Cr}\cdots\text{Cr}$ в слое составляет 7.515 Å

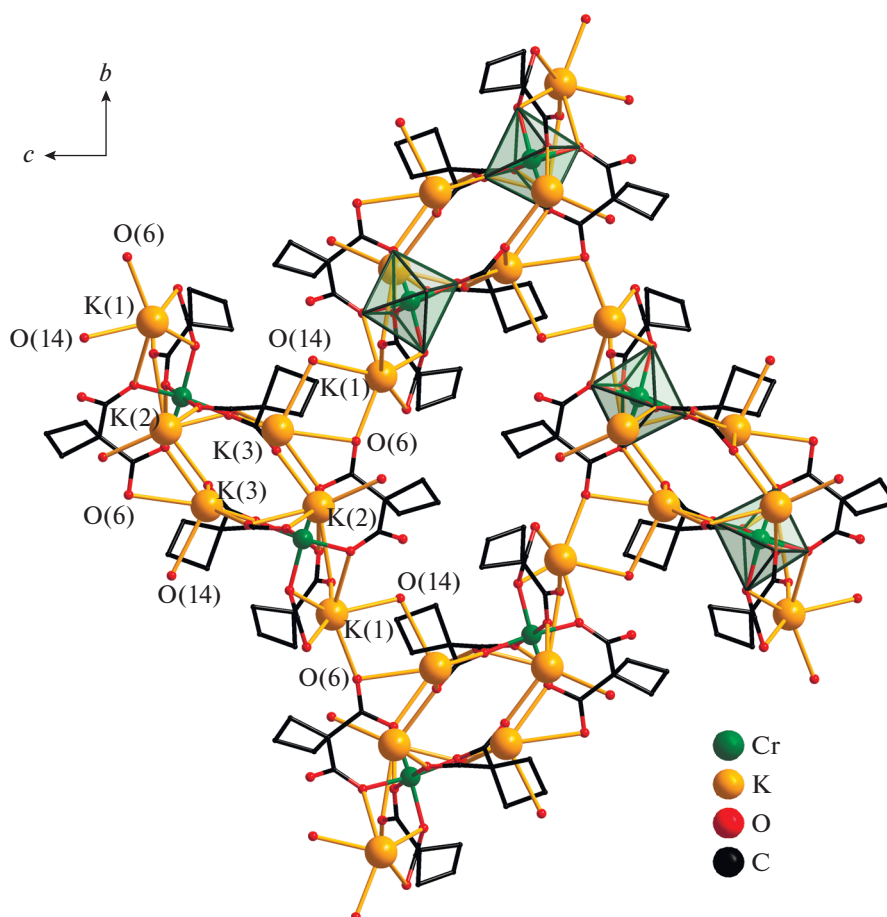


Рис. 4. Фрагмент каркасной структуры в кристаллах III (атомы водорода не показаны).

между атомами металла двух соседних цепочек. Слоистая структура IV дополнительно стабилизируется за счет водородных связей с участием атомов кислорода карбоксильных групп (O(4), O(7) и O(12)) и координированных молекул воды и метанола (табл. 3).

Таким образом, показано, что у соединений K–Cr(III) с анионами Cbdc^{2–} (в отличие от ранее полученного комплекса K–V(IV) [24]) появляется растворимость в метаноле и этаноле. Это позволило исследовать влияние указанных растворителей, а также избытка KOH, введенного в данную реакцию, на состав и строение формирующихся продуктов. Установлено, что использование этанола при перекристаллизации стеклообразного продукта, полученного взаимодействием Cr(NO₃)₃ с K₂Cbdc (1 : 3) в воде, приводит к выделению соединения I, содержащего бисхелатные фрагменты [Cr(Cbdc)₂(H₂O)₂][–], несмотря на достаточное для образования трисхелатного комплекса количество анионов Cbdc^{2–} в реакционной системе. Анало-

гичная перекристаллизация из метанола приводит к формированию необычной 2D-полимерной структуры соединения II, образованной биядерными анионными фрагментами [Cr₂(μ-OMe)₂(Cbdc)₄]^{4–}. Соединения III и IV, содержащие трисхелатные фрагменты [Cr(Cbdc)₃]^{3–}, могут быть выделены, соответственно, при добавлении в реакцию в воде избытка KOH с последующей перекристаллизацией из спиртов или при проведении реакции в метаноле с последующей медленной диффузией диэтилового эфира. Однако в случае III формируется 3D-полимерная структура, а в случае IV, вследствие координации молекул метанола, – 2D-полимер.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

CHNS-анализ, ИК-спектроскопия и PCA выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ

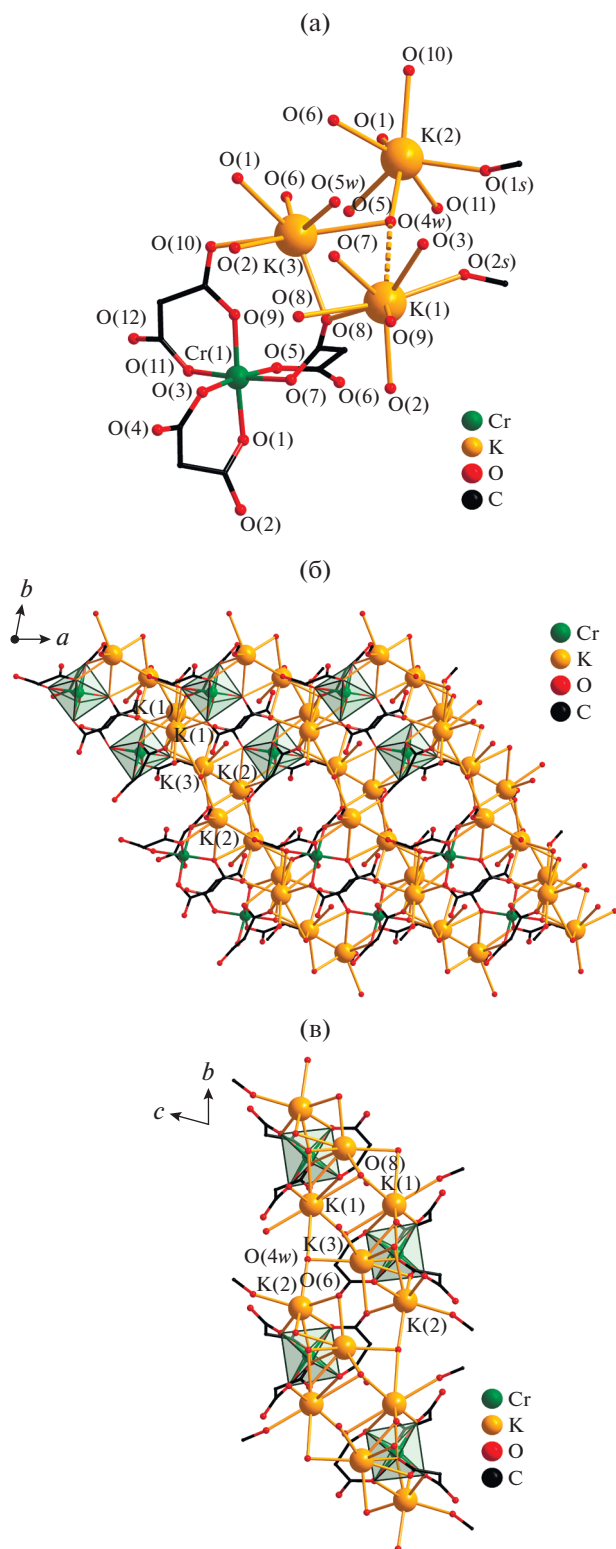


Рис. 5. Строение моноядерного аниона $[\text{Cr}(\text{Cbdc})_3]^{3-}$, окружение связанных с ним атомов К (а) и фрагмент кристаллической упаковки соединения IV: проекция на плоскость ab (б) и bc (в). Циклобутановые фрагменты анионов кислоты и атомы водорода молекул воды и метанола не показаны. Пунктирной линией показана удлиненная связь К–О (а).

ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-10181).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fiorini G., Carrella L., Rentschler E., Alborés P. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 932.
2. Darii M., Kravtsov V.Ch., Krämer K. et al. // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. P. 33.
3. Arizaga L., Cañon-Mancisidor W., Gancheff J.S. et al. // Polyhedron. 2019. V. 174. P. 114165.
4. Yin J.-J., Chen C., Zhuang G.-L. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59, P. 1959.
5. Lockyer S.J., Fielding A.J., Whitehead G.F.S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 14633.
6. Li W.-D., Chen S.-S., Han S.-S., Zhao Y. // J. Solid State Chem. 2020. V. 283. P. 121133.
7. Zhao L., Meng L., Liu X. et al. // RSC Adv. 2019. V. 09. P. 40203.
8. Zhang J.-W., Liu W.-H., Wang C.-R. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 502. P. 119343.
9. Liang F., Ma D. // J. Mol. Struct. 2020. V. 1208. P. 127814.
10. Dridi R., Cherni S.N., Fettar F. et al. // J. Mol. Struct. 2020. V. 1205. P. 127573.
11. Świdorski G., Wojtulewski S., Kalinowska M. et al. // Polyhedron. 2020. V. 175. P. 114173.
12. Nayak M., Singh A.K., Prakash P. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 501. P. 119263.
13. Obaleye J.A., Ajibola A.A., Bernardus V.B. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 503. P. 119404.
14. Liu Y., Shi W.-J., Lu Y.-K. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 16743.
15. Huo J., Li H., Yu D., Arulsamy N. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 502. P. 119310.
16. Zhang Y., Zhao D., Liu Z. et al. // J. Solid State Chem. 2020. V. 282. P. 121086.
17. Markad D., Khullar S., Mandal S.K. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 12547.
18. Yan P., Yang J., Hao X. et al. // CrystEngComm. 2020. V. 22. P. 275.
19. Cui H., Ye Y., Arman H. et al. // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19. P. 5829.
20. Yang H., Wang Y., Krishna R. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. P. 2222.
21. Бажина Е.С., Гоголева Н.В., Зорина-Тихонова Е.Н. и др. // Журн. структур. химии. 2019. Т. 60. № 6. С. 893 (Bazhina E.S., Gogoleva N.V., Zorina-Tikhonova E.N. et al. // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. P. 855).
22. Бажина Е.С., Александров Г.Г., Ефимов Н.Н. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 4. С. 962 (Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Efimov N.N. et al. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). 2013. V. 62. P. 962).

23. Бажина Е.С., Александров Г.Г., Кискин М.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 1. С. 249 (*Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Kiskin M.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). 2016. V. 65. P. 249).
24. Бажина Е.С., Александров Г.Г., Кискин М.А. и др. // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 11. С. 641 (*Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Kiskin M.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. P. 709).
<https://doi.org/10.1134/S107032841711001X>
25. *Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Kiskin M.A. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. P. 5075.
26. *Ushakov I.E., Goloveshkin A.S., Zorina-Tikhonova E.N. et al.* // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. P. 643.
27. *Liu A., Wang C.-C., Wang C.-Z. et al.* // J. Colloid Interf. Sci. 2018. V. 512. P. 730.
28. *Hu M., Peng D.-L., Zhao H. et al.* // J. Coord. Chem. 2015. V. 68. P. 1947.
29. *Lee D.N., Kim Y.* // Acta Crystallogr. E. 2015. V. 71. P. m150.
30. *Baldomá R., Monfort M., Ribas J. et al.* // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 8144.
31. *Bazhina E.S., Gogoleva N.V., Aleksandrov G.G. et al.* // Chem. Select. 2018. P. 13765.
32. *Butler K.R., Snow M.R.* // Dalton Trans. 1976. P. 251.
33. *Scaringe R.P., Hatfield W.E., Hodgson D.J.* // Inorg. Chem. 1977. V. 16. P. 1600.
34. *Lethbridge J.W.* // Dalton Trans. 1980. P. 2039.
35. *Radanovic D.J., Trifunovic S.R., Grujic S.A. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 1989. V. 157. P. 33.
36. *Hernandez-Molina M., Lorenzo-Luis P.A., Ruiz-Perez C. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2001. V. 313. P. 87.
37. *Lemmer M., Lerner H.-W., Bolte M.* // Acta Crystallogr. E. 2002. V. 58. P. m447.
38. *Ghosh D., Powell D.R., Van Horn J.D.* // Acta Crystallogr. E. 2004. V. 60. P. m764.
39. *Delgado F.S., Sanchiz J., Lopez T. et al.* // CrystEngComm. 2010. V. 12. P. 2711.
40. SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS, Inc., 1997.
41. *Sheldrick G.M.* SADABS. Program for Scanning and Correction of Area Detector Data. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 2004.
42. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
43. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.

УДК 661.783/.789;547.15

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К НОВЫМ РЕДОКС-АКТИВНЫМ КАРБЕНОВЫМ ЛИГАНДАМ

© 2021 г. И. А. Никовский¹, К. А. Спиридонов^{1,2}, А. А. Павлов¹,
Ю. В. Нелюбина^{1,3}, К. М. Карнаух^{1,4}, А. В. Полежаев^{1,3,*}

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

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

³Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

⁴Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия

*e-mail: avp@emtc.ru

Поступила в редакцию 02.05.2020 г.

После доработки 21.05.2020 г.

Принята к публикации 25.05.2020 г.

Создание новых редокс-переключаемых молекул требует разработки простых и эффективных синтетических подходов. В настоящей работе показана возможность *орто*-литирования ферроценил-карб(арил)иминов (Ia–Iv) с последующей реакцией с кетонами с образованием 1,2-дизамещенных ферроценов (IIa–IIv). Последние, в свою очередь, могут быть подвергнуты циклизации под действием триметилсилилтрифлата с образованием катионных предшественников ферроценосодержащих N-гетероциклических карбенов (IIIa–IIIc), в которых гетероцикл аннелирован с одним из цикlopentаденильных колец ферроцена. Обработка IIIa–IIIv основанием в присутствии источника родия позволила получить карбеновые комплексы родия (IVa, IVб), в которых карбеновый лиганд по своим электронодонорным свойствам близок к циклическим алкиламинокарбенам. Соединения Ib и IVa исследованы методом PCA (CIF files CCDC № 2000413 и 2000414 соответственно).

Ключевые слова: N-гетероциклические карбены, карбеновые комплексы, комплексы переходных металлов, молекулярные переключатели, направленный дизайн, редокс-активные лиганды

DOI: 10.31857/S0132344X21020055

Создание современных “умных” материалов требует внедрения в их молекулярную структуру различных функциональных групп, способных предсказуемо изменять свое состояние при определенном направленном внешнем воздействии (так называемых молекулярных переключателей) [1–4]. Одним из наиболее простых способов такого переключения является обратимое изменение степени окисления одного из атомов в молекуле под действием электрического потенциала или окислителя/восстановителя [5]. Редокс-переключение может быть использовано в катализе [6], наномедицине [7], при создании химических логических элементов [2], сенсоров [8, 9], датчиков [10] или оптических элементов [8], в спинтронике [11, 12] и при создании других “умных” материалов [13]. Редокс-переключаемый катализ представляет собой атомно-экономный метод, в котором катализатор может существовать в нескольких каталитически активных состояниях с различной реакционной способностью, переключаемых с помощью окисления/восстановле-

ния лиганда. Поскольку эти состояния происходят от одного предшественника, стоимость химического синтеза снижается [6, 14].

В последние двадцать лет N-гетероциклические карбены постепенно заменяют традиционные фосфиновые лиганды благодаря уникальному сочетанию свойств [15, 16], включающих простоту получения, нечувствительность предшественников лигандов и комплексов к кислороду и влаге воздуха, прочное связывание с металлом [17], что позволяет проводить катализ в воздушной атмосфере или при высоких температурах и давлениях, если это необходимо [18, 19]. К недостаткам таких лигандов следует отнести относительно узкий диапазон электронодонорной способности [20], а также создание умеренной (по сравнению с фосфинами) стерической нагрузки вокруг атома металла [21, 22]. Одними из наиболее перспективных лигандов являются циклические алкил(амино)карбены (CAACs) [23], которые обладают большей донорной способностью, чем тра-

диционные имидазолиевые и имидазолиновые карбены [24].

Ранее мы разработали методологию получения предшественников ферроценсодержащих N-гетероциклических карбенов [25], а также ферроценсодержащих пинцентных комплексов [26–28]. В настоящей работе мы использовали этот синтетический подход к N-гетероциклическим карбенам и их комплексам, содержащим аннелированный ферроценильный фрагмент, для последующего их использования в редокс-переключаемом катализе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом комплексов, выполняли в среде аргона в сосудах Шленка с использованием аргон/вакуумной линии или в атмосфере сухого азота в перчаточном боксе MBraun с использованием коммерчески доступных органических растворителей и реагентов. 2,6-Диизопропиланилин, ферроценкарбоксальдегид, бензофенон, бутиллитий, пиридин (Sigma-Aldrich) использовали без дальнейшей очистки. Растворители очищали перегонкой над натрием с бензофеноном или гидридом кальция. N-(2,6-Диметилфенил)-1-ферроценилметиленимин (**Ia**) и N-(2,6-диизопропилфенил)-1-ферроценилметиленимин (**Ib**) синтезировали по ранее описанной методике [25]. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F регистрировали на спектрометрах Bruker Avance 400 и 600 (с рабочими частотами для протонов 400 и 600.22 МГц соответственно). Анализ на углерод, азот и водород проводили на микроанализаторе Carlo Erba, модель 1106.

Синтез N-(2,6-диэтилфенил)-1-ферроценилметиленимина (Iб). Ферроценилкарбоксальдегид (2 г, 10.75 ммоль) и 2,6-диэтиланилин (1.77 мл, 10.75 ммоль) растворяли в толуоле (70 мл) и добавляли 0.5 г молекулярных сит 4 Å. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 8 ч. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры и фильтровали, толуол упаривали на роторном испарителе. Темно-красное масло перекристаллизовывали из петролейного эфира два раза с получением красных кристаллов. Выход 2.63 г (71%).

ЯМР ^1H (CD_3CN ; 400 МГц; δ , м.д.): 8.27 (с., 1H, CH=N), 7.28 (д., 2H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Гц, ArH), 7.21 (т., 1H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Гц, ArH), 4.98 (с., 2H, C_5H_4), 4.68 (с., 2H, C_5H_4), 4.48 (с., 5H, C_5H_5), 4.27 (к., 4H, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Гц, CH(CH $_3$) $_2$), 1.39 (т., 6H, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, CH(CH $_3$) $_2$). ЯМР ^{13}C (CD_3CN ; 100 МГц; δ , м.д.):

162.42; 150.73; 133.18; 126.09; 123.59; 70.85; 69.06; 68.69; 24.62; 14.80.

Найдено, %: C 73.12; H 6.81; N 4.13.

Для $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NFe}$

вычислено, %: C 73.05; H, 6.71; N, 4.06.

Общая методика синтеза ферроценил дифенилметанолов. В колбу Шленка объемом 50 мл помещали соответствующий ферроценилимин (1.34 ммоль) и растворяли в 20 мл THF. Раствор охлаждали до -78°C и добавляли по каплям 589 мкл BuLi (1.1 экв., 2.5 М раствор в *n*-гексане). Смесь медленно нагревали до -20°C . В процессе нагревания образовывался красный осадок продукта литирования. Затем смесь охлаждали до -78°C и добавляли раствор бензофенона (1.5 ммоль) в 5 мл THF по каплям. Охлаждающую баню убирали, смесь нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение 1 ч. Затем добавляли несколько капель дистиллированной воды для гидролиза соли лития и растворитель удаляли на роторном испарителе. Образовавшийся красный смолистый остаток растворяли в дихлорметане, отфильтровывали, упаривали и перекристаллизовывали из *n*-гексана при -10°C .

(2-((2,6-Диметилфенилимино)метил)ферроценил)дифенилметанол (IIa) [25]. Выход 0.511 г (65%). ЯМР ^1H (CD_3CN ; 400 МГц; δ , м.д.): 8.40 (с., 1H, OH), 7.96 (с., 1H, CH=N), 7.48 (д., 2H, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Гц, ArH), 7.26 (т., 2H, $J_{\text{HH}} = 7.3$ Гц, ArH), 7.17 (т., 1H, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Гц, ArH), 7.03 (с., 5H, ArH), 6.84 (д., 2H, $J_{\text{HH}} = 7.3$ Гц, ArH), 6.75 (т., 1H, $J_{\text{HH}} = 7.3$ Гц, ArH), 4.69 (с., 1H, C_5H_3), 4.42 (с., 1H, C_5H_3), 4.26 (с., 5H, C_5H_5), 3.81 (с., 1H, C_5H_3), 1.65 (с., 6H, CH $_3$). ЯМР ^{13}C (CD_3CN ; 100 МГц; δ , м.д.): 167.64, 127.86, 127.82, 127.45, 127.19, 126.91, 126.5, 126.34, 123.87, 75.79, 74.64, 70.14, 69.10, 17.35.

Найдено, %: C 76.96; H 5.85; N 2.80.

Для $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{NOFe}$

вычислено, %: C 77.02; H 5.98; N 2.79.

(2-((2,6-Диэтилфенилимино)метил)ферроценил)дифенилметанол (IIб). Выход 0.430 г (61%). ЯМР ^1H (CDCl_3 ; 400 МГц; δ , м.д.): 8.50 (с., 1H, OH), 7.94 (с., 1H, CH=N), 7.56 (д., 2H, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Гц, ArH), 7.35 (т., 2H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Гц, ArH), 7.27 (т., 1H, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Гц, ArH), 7.14 (с., 5H, ArH), 6.98 (с., 3H, ArH), 4.56 (с., 1H, C_5H_3), 4.42 (с., 1H, C_5H_3), 4.36 (с., 5H, C_5H_5), 3.95 (с., 1H, C_5H_3), 2.04 (к., 4H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Гц, 2CH $_2$), 0.86 (т., 6H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Гц, CH $_3$). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; 100 МГц; δ , м.д.): 166.46, 127.89, 127.56, 127.38, 127.10, 126.59, 126.52, 125.82,

124.31, 77.12, 76.05, 74.75, 74.28, 70.17, 69.00, 24.10, 14.82.

Найдено, %: C 77.53; H 6.35; N 2.68.

Для $C_{34}H_{33}NOFe$

вычислено, %: C 77.42; H 6.31; N 2.66.

(2-((2,6-Диизопропилфенилимино)метил)ферроценил)дифенилметанол (Пв) [25]. Выход 0.740 г (72%). ЯМР 1H (CD_3CN ; 400 МГц; δ , м.д.): 8.28 (с., 1H, OH), 7.95 (с., 1H, CH=N), 7.45 (д., 2H, $J_{HH} = 7.75$ Гц, ArH), 7.26 (т., 2H, $J_{HH} = 7.37$ Гц, ArH), 7.26 (т., 1H, $J_{HH} = 7.75$ Гц, ArH), 7.07 (м., 3H, ArH), 7.00 (т., 2H, $J_{HH} = 3.53$ Гц, ArH), 6.93 (м., 3H, ArH), 4.74 (с., 1H, C_5H_3), 4.46 (с., 1H, C_5H_3), 4.25 (с., 5H, C_5H_5), 3.86 (с., 1H, C_5H_3), 2.82 (м., 2H, $CH(CH_3)_2$), 0.86 (д., 12H, $CH(CH_3)_2$). ЯМР ^{13}C (CD_3CN ; 100 МГц; δ , м.д.): 167.32, 127.88, 127.34, 127.27, 126.86, 126.56, 126.48, 124.54, 122.65, 75.72, 74.95, 69.97, 69.29, 27.07, 23.64, 22.62.

Синтез (2-((2,6-диизопропилфенилимино)метил)ферроценил)дифенилэтанола (IIIг). В колбу Шленка объемом 50 мл помещали N-(2,6-диизопропилфенил)-1-ферроценилметиленимин (0.372 г, 0.67 ммоль) и 20 мл THF. Раствор охлаждали до $-78^\circ C$ и добавляли по каплям 294 мкл BuLi (1.1 экв., 2.5 М раствор в *n*-гексане). Смесь медленно нагревали до $-20^\circ C$. В процессе нагревания образовывался красный осадок продукта литирования. Затем смесь охлаждали до $-78^\circ C$ и добавляли раствор 1,1-дифенилоксирана (0.147 г, 0.75 ммоль) в 5 мл THF по каплям. Охлаждающую баню убирали, смесь нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение 1 ч. Затем добавляли несколько капель дистиллированной воды для гидролиза соли лития и растворитель удаляли на ротаторном испарителе. Образовавшийся красный смолистый остаток растворяли в дихлорметане, отфильтровывали и упаривали. Полученный продукт очищали с помощью колоночной хроматографии (элюент: толуол–гексан (1 : 1)). Выход 0.017 г (13%). ЯМР 1H (CD_3CN ; 400 МГц; δ , м.д.): 8.25 (с., 1H, CH=N), 7.83 (д., 1H, ArH), 7.64 (д., 2H, ArH), 7.56 (т., 1H, ArH), 7.51 (д., 2H, ArH), 7.29–7.32 (м., 5H, ArH), 7.23 (д., 2H, ArH), 4.62 (с., 1H, C_5H_3), 4.29 (с., 5H, C_5H_5), 4.25 (с., 1H, C_5H_3), 3.98 (с., 1H, C_5H_3), 3.96 (с., 2H, CH_2), 3.12 (септ., 2H, $J_{HH} = 6.9$ Гц, CH), 1.28 (д., 12H, $J_{HH} = 6.9$ Гц, $CH(CH_3)_2$), 1.14 (д., 12H, $J_{HH} = 6.9$ Гц, $CH(CH_3)_2$).

Найдено, %: C 78.10; H 6.81; N 2.38.

Для $C_{37}H_{39}NOFe$

вычислено, %: C 78.02; H 6.90; N 2.46.

Общая методика синтеза имидазолиниевых предшественников карбенов. В перчаточном боксе в 20 мл виале растворяли соответствующий дифенилметанол (1.8 ммоль) в 5 мл CH_2Cl_2 и добавляли 0.5 мл пиридина. Полученный раствор охлаждали до $-78^\circ C$ и добавляли ангидрид трифторметансульфоновой кислоты (82 мкл, 0.486 ммоль) по каплям. Реакционную смесь перемешивали в течение 40 мин при комнатной температуре. При перемешивании цвет реакционной смеси медленно менялся с темно-красного до ярко-фиолетового. Затем к полученному раствору добавляли 15 мл *n*-гексана, в результате выпадал осадок. Раствор декантировали, осадок промывали *n*-гексаном и растворяли в 5 мл CH_2Cl_2 . Полученный раствор охлаждали до $-78^\circ C$, отфильтровывали от осадка пиридиновой соли, добавляли 15 мл *n*-гексана и декантировали раствор. Полученный ярко-фиолетовый осадок высушивали в высоком вакууме.

6-(2,6-Диметилфенил)-5,5-дифенил-5H-пирроло[3,4-а]ферроцен-6-иум трифторметансульфонат (IIIа). Выход: 0.734 г (45%). ЯМР 1H (ацетон- d_6 ; 600 МГц; δ , м.д.): 10.10 (с., 1H, CH = N), 7.77 (д., 2H $J_{HH} = 7.4$ Гц, *o*-Ph'), 7.64 (т., 1H, $J_{HH} = 7.4$ Гц, *p*-Ph'), 7.55 (т., 2H, $J_{HH} = 7.4$ Гц, *m*-Ph'), 7.44 (т., 1H, $J_{HH} = 7.6$ Гц, *p*-PhMe₂), 7.39 (т., 1H, $J_{HH} = 7.8$ Гц, *p*-Ph), 7.29 (т., 2H, $J_{HH} = 7.8$ Гц, *m*-Ph), 7.20–7.17 (м., 2H, *m*-PhMe₂), 6.90 (д., 2H, $J_{HH} = 7.8$ Гц, *o*-Ph), 5.65 (с., 2H, C_5H_3), 5.42 (с., 1H, C_5H_3), 4.7 (с., 5H, C_5H_5), 1.85 (с., 1H, Me), 1.45 (с., 1H, Me). ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 ; 150.9 МГц; δ , м.д.): 181.27, 137.80, 137.46, 135.41, 131.90, 131.07, 130.20, 130.09, 129.89, 128.96, 128.82, 127.92, 127.64, 127.33, 102.90, 88.91, 81.94, 80.80, 73.26, 71.33, 66.38, 18.50, 18.38. ЯМР ^{19}F (ацетон- d_6 , 376 МГц; δ , м.д.): $= -78.67$ (с., 3F, TfO).

Найдено, %: C 62.85; H 4.56; N 2.35.

Для $C_{33}H_{28}NF_3O_3SFe$

вычислено, %: C 62.77; H 4.47; N 2.22.

6-(2,6-Диэтилфенил)-5,5-дифенил-5H-пирроло[3,4-а]ферроцен-6-иум трифторметансульфонат (IIIб). Выход 0.569 г (48%). ЯМР 1H (CD_2Cl_2 ; 400 МГц; δ , м.д.): 9.76 (с., 1H, CH=N), 7.60–7.51 (м., 3H, Ph), 7.48 (т., 1H, $J_{HH} = 7.7$ Гц, Ph(Et)2), 7.16 (т., 2H, $J_{HH} = 7.8$ Гц, Ph), 7.33–7.28 (м., 2H, Ph(Et)2), 7.20–7.14 (м., 4H, Ph), 6.71 (д., 1H, $J_{HH} = 7.7$ Гц, Ph), 5.63 (с., 1H, C_5H_3), 5.43 (с., 1H, C_5H_3), 5.04 (с., 1H, C_5H_3), 4.58 (с., 5H, C_5H_5), 2.15 (сек., 1H, $J_{HH} = 7.4$ Гц, Et), 1.87 (сек., 1H, $J_{HH} = 7.7$ Гц, Et), 1.67 (сек., 1H, $J_{HH} = 7.7$ Гц, Et), 1.54 (сек., 1H, $J_{HH} = 7.4$ Гц, Et), 0.92 (т, 3H, $J_{HH} = 7.7$ Гц, Et), 0.63 (т, 3H, $J_{HH} = 7.4$ Гц, Et). ЯМР ^{13}C (CD_2Cl_2 ; 100 МГц; δ , м.д.): 180.53, 143.03, 140.64, 137.01,

135.55, 131.40, 130.05, 129.92, 128.75, 128.64, 127.96, 127.75, 126.62, 102.43, 89.55, 81.78, 80.79, 73.20, 70.85, 66.87, 24.37; 13.97, 13.59. ЯМР ^{19}F (CD_2Cl_2 ; 376 МГц; δ , м.д.): -78.62 (с., 3F, TfO).

Найдено, %: C 63.81; H 4.96; N 2.03.

Для $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{NF}_3\text{O}_3\text{SFe}$

вычислено, %: C 63.74; H 4.89; N 2.12.

6-(2,6-Диизопропилфенил)-5,5-дифенил-5Н-пирроло[3,4-а]ферроцен-6-иум трифторметан-сульфонат (IIIв). Выход 0.668 г (54%). ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 ; 600 МГц; δ , м.д.): 9.89 (с., 1Н, $\text{CH}=\text{N}$), 7.53–7.44 (м., 6Н, Ph), 7.25 (т., 2Н, $J_{\text{HH}} = 7.9$ Гц, Ph(iPr)2), 7.16 (т., 3Н, $J_{\text{HH}} = 8.4$ Гц, Ph), 6.65 (д., 2Н, $J_{\text{HH}} = 7.9$ Гц, Ph(iPr)2), 5.69 (с., 1Н, C_5H_3) 5.40 (с., 1Н, C_5H_3), 4.90 (с., 1Н, C_5H_3), 4.62 (с., 5Н, C_5H_5), 2.44 (п., 1Н, $J_{\text{HH}} = 5.9$ Гц, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.24 (п., 1Н, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Гц, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.05 (д.д., 6Н, $J_{\text{HH}} = 5.9$ Гц, $J_{\text{HH}} = 83$ Гц, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.32 (д.д., 6Н, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Гц, $J_{\text{HH}} = 25.5$ Гц, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). ЯМР ^{13}C (CD_2Cl_2 ; 150.9 МГц; δ , м.д.): 181.04; 148.78, 146.17, 137.77, 133.33, 132.40, 131.27, 130.81, 130.32, 129.18, 128.65, 126.34, 125.28, 102.41, 90.07, 81.97, 81.19, 69.97, 67.26, 53.47, 29.91, 29.25, 26.80, 25.24, 21.46, 20.54. ЯМР ^{19}F (CD_2Cl_2 ; 376 МГц; δ , м.д.): -78.64 (с., 3F, TfO).

Найдено, %: C 64.69; H 5.37; N 2.08.

Для $\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{NF}_3\text{O}_3\text{SFe}$

вычислено, %: C 64.63; H 5.28; N 2.04.

Общая методика синтеза карбеновых комплексов родия. В перчаточном боксе в 20 мл виале смешивали бис(триметилсилил) амид лития (85 мг, 0.51 ммоль), циклооктадиен родий хлорид димер (200 мг, 0.51 ммоль) и соответствующий имидазолиновый предшественник карбена (0.25 ммоль). После этого смесь сухих веществ охлаждали до -78°C и добавляли к ней THF. Полученный раствор перемешивали при -78°C в течение 30 мин, а затем нагревали до комнатной температуры и перемешивали еще 30 мин. Полученный комплекс очищали колоночной хроматографией (элюент: петролейный эфир—этил ацетат (5 : 1)).

Хлорциклооктадиен [2-(2,6-диметилфенил)-3,3-дифенил-ферросо[с]пиррол-2-илиден]родий (IVa). Выход 41 мг (23%). ЯМР ^1H (CDCl_3 ; 600 МГц; δ , м.д.): 7.65 (с., 2Н, *o*-Ph), 7.43 (т., 1Н, *p*-Ph/*p*-PhMe₂), 7.30 (т., 2Н, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц, *m*-Ph), 7.23 (т., 1Н, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц, *p*-Ph/*p*-PhMe₂), 7.05–7.12 (м., 4Н, *m*-Ph + *m*-PhMe₂), 6.97 (д., 2Н, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Гц, *o*-Ph), 6.83 (д., 1Н, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц, *p*-Ph), 5.51 (с., 1Н, C_5H_3), 5.13 (м., 1Н, C_8H_{12}), 4.89 (м., 1Н, C_8H_{12}), 5.79 (с., 1Н, C_5H_3), 4.36 (с., 5Н, C_5H_5), 4.26 (м., 1Н, C_8H_{12}),

4.18 (с., 1Н, C_5H_3), 2.96 (м., 1Н, C_8H_{12}), 2.64 (м., 1Н, C_8H_{12}), 2.28 (м., 1Н, C_8H_{12}), 2.12 (м., 1Н, C_8H_{12}), 1.93 (м., 1Н, C_8H_{12}), 1.86–1.78 (м., 2Н, C_8H_{12}), 1.53 (м., 2Н, C_8H_{12}). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; 150.9 МГц; δ , м.д.): 252.74 (д., $J_{\text{CRh}} = 43.3$ Гц), 141.75, 141.33, 139.04, 138.16, 134.05, 131.32, 129.98, 129.41, 129.70, 128.66, 127.91, 127.73, 127.42, 126.84, 100.37 (д., $J_{\text{CRh}} = 5.7$ Гц), 99.88 (д., $J_{\text{CRh}} = 5.7$ Гц), 98.64, 96.17, 88.36, 75.94, 70.59, 69.67 ($J_{\text{CRh}} = 14.4$ Гц), 67.85 ($J_{\text{CRh}} = 14.4$ Гц); 66.80, 62.67, 34.61, 31.70, 31.55, 29.40, 27.59, 22.77, 21.33, 18.96.

Найдено, %: C 66.11; H 6.89; N 1.99.

Для $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{NClFeRh}$

вычислено, %: C 66.46; H 6.11; N 1.85.

Хлорциклооктадиен [2-(2,6-диэтилфенил)-3,3-дифенил-ферросо[с]пиррол-2-илиден]родий (IVб). Выход 35 мг (19%). ЯМР ^1H (CDCl_3 ; 600 МГц; δ , м.д.): 7.36–7.46 (м., 2Н, Ph), 7.37 (т., 2Н, $J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц, Ph), 7.29–7.33 (м., 2Н, Ph), 7.07 (д., 2Н, $J_{\text{HH}} = 6.5$ Гц, Ph), 7.04 (т., 2Н, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Гц, Ph), 6.95–6.98 (м., 3Н, Ph), 5.50 (с., 1Н, C_5H_3), 5.14 (м., 1Н, C_8H_{12}), 4.92 (м., 1Н, C_8H_{12}), 4.78 (с., 1Н, C_5H_3), 4.38 (с., 5Н, C_5H_5), 4.18 (м., 1Н, C_8H_{12}), 3.68 (с., 5Н, C_5H_5), 2.85 (сек., 1Н, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц, Et), 2.64 (м., 1Н, C_8H_{12}), 2.24 (м., 1Н, C_8H_{12}), 2.13 (м., 1Н, C_8H_{12}), 1.93 (м., 4Н, $\text{C}_8\text{H}_{12} + 2\text{Et}$), 1.50 (м., 2Н, C_8H_{12}), 0.70 (т., 3Н, $J_{\text{HH}} = 7.3$ Гц, Et), 0.63 (т., 3Н, $J_{\text{HH}} = 7.3$ Гц, Et). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; 150.9 МГц; δ , м.д.): 252.92 (д., $J_{\text{CRh}} = 43.3$ Гц), 143.86, 143.29, 140.94, 140.27, 134.10, 131.26, 129.26, 128.76, 128.71, 128.65, 127.75, 127.59, 126.87, 123.63, 100.27 (д., $J_{\text{CRh}} = 5.1$ Гц); 99.79 (д., $J_{\text{CRh}} = 5.6$ Гц); 98.33, 96.03, 88.56, 75.86, 70.29, 69.95 ($J_{\text{CRh}} = 13.6$ Гц), 67.86 ($J_{\text{CRh}} = 14.8$ Гц), 66.71, 62.46, 34.67, 31.62, 31.39, 29.45, 28.04, 27.35, 25.36, 24.13, 22.69, 14.95, 14.18, 11.77.

Найдено, %: C 66.81; H 5.64; N 1.92.

Для $\text{C}_{42}\text{H}_{43}\text{NClFeRh}$

вычислено, %: C 66.73; H 5.73; N 1.85.

РСА монокристаллов Ib и IVa, полученных медленным испарением на воздухе из раствора в гексане (Ib) и из его смеси с хлористым метиленом в соотношении 1 : 1 (IVa), проведен на дифрактометре Bruker APEX2 CCD (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Структуры расшифрованы с использованием программы ShelXT [29] и уточнены МНК в анизотропном полноматричном приближении по F_{hkl}^2 с помощью программы Olex2 [30]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически, и они уточнены в изотропном приближении по модели на-

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для структур Iб и IVa

Параметр	Значение	
	Iб	IVa
<i>M</i>	345.25	771.02
<i>T</i> , К	120	120
Сингония	Ромбическая	Триклинная
Пр. гр.	<i>Pbca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Z</i>	16	2
<i>a</i> , Å	9.8084(8)	10.060(4)
<i>b</i> , Å	15.2180(12)	10.963(4)
<i>c</i> , Å	45.882(4)	17.157(7)
α , град	90.00	88.353(9)
β , град	90.00	81.334(9)
γ , град	90.00	67.954(8)
<i>V</i> , Å ³	6848.5(10)	1733.1(12)
ρ (выч.), г см ⁻³	1.339	1.478
μ , см ⁻¹	8.80	10.04
<i>F</i> (000)	2912	798
$2\theta_{\max}$, град	54	54
Число измеренных отражений	61778	18483
Число независимых отражений (<i>R</i> _{int})	7485 (0.1102)	7537 (0.1505)
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	5362	3939
Количество уточняемых параметров	419	427
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0530, 0.0917	0.0673, 0.1207
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (все данные)	0.0861, 0.1043	0.1508, 0.1547
GOOF	1.084	0.953
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, <i>e</i> Å ⁻³	0.498/−0.655	0.987/−0.885

ездника. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1.

Структурные данные для соединений Iб и IVa депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2000413 и 2000414; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В литературе известен ряд карбенов и карбеновых комплексов, содержащих ферроценильный фрагмент [31, 32]. Следует отметить, что в большинстве подобных соединений ферроценилметильный заместитель находится на атоме азота и отделен от карбенового атома углерода несколькими несопряженными связями [31]. В результате окисление/восстановление ферроценильного фрагмента практически не оказывает влияние на электронодонорную способность лиганда, что делает подобный синтетический дизайн неудачным для редокс-переключаемых систем, в которых требу-

ется прямое влияние редокс-фрагмента на электронодонорную способность лиганда. Ранее мы разработали синтетически простой путь получения предшественников карбенового лиганда [25, 33, 34], в котором гетероциклическое кольцо аннелировано с металлоценовым фрагментом, что потенциально позволяет непосредственно влиять на карбеновый центр.

Показано [25], что бутиллитий способен эффективно литировать ферроценимины в *орто*-положение к иминогруппе без сколько-нибудь заметного присоединения по электрофильному атому углерода иминогруппы. В настоящей работе мы расширили спектр используемых иминов производным диэтиланилина для лучшей растворимости карбеновых комплексов в органических растворителях. Для этого мы синтезировали серию N-(2,6-диалкилфенил)-1-ферроценилметилениминов (Ia–Iв) по предложенной ранее методике. Полученные соединения детально охарактеризованы при помощи набора физико-химических методов, включая РСА. В частно-

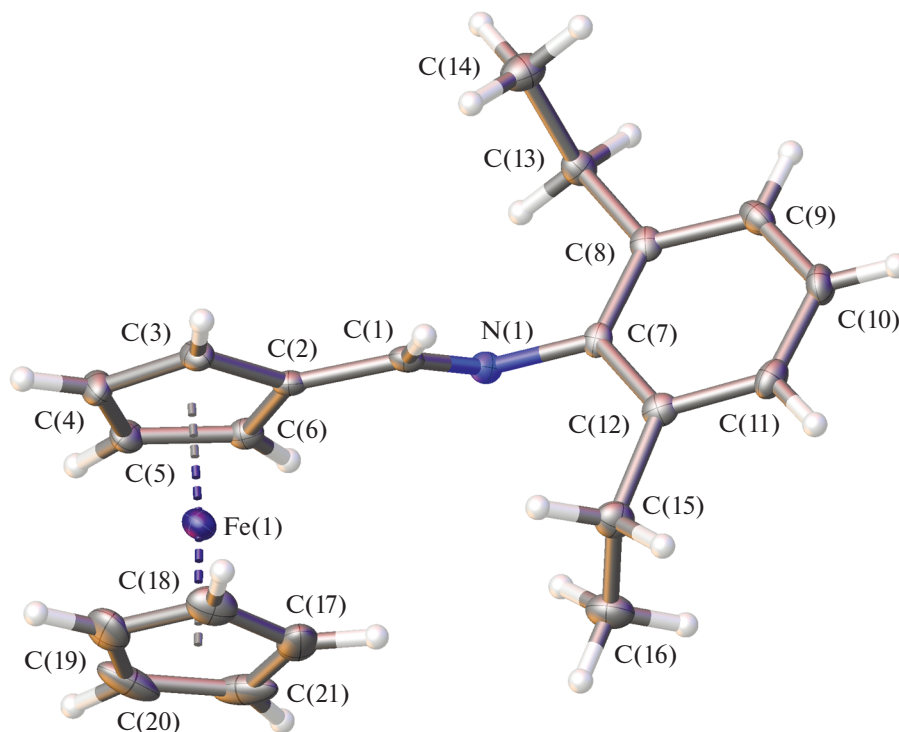


Рис. 1. Общий вид комплекса Ib в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 50\%$).

сти, подтверждена структура соединения Ib (рис. 1), содержащего в кристалле две симметрически-независимые молекулы комплекса, которые почти не различались по своим геометрическим параметрам (табл. 2). В обоих случаях фрагмент $-\text{C}(\text{H})=\text{N}-$ практически лежал в плоскости цикlopentadiенильного кольца, на что указывали значения угла между соответствующими плоскостями до 11° . Для сравнения угол между двумя цикlopentadiенильными лигандами ферроценильного фрагмента в двух симметрически-независимых молекулах комплекса составлял $3.93(14)^\circ$ и $3.68(14)^\circ$. Напротив, 2,6-диметилзамещенная фенильная группа оказалась развернутой относительно плоскости фрагмента $-\text{C}(\text{H})=\text{N}-$ на $68.82(10)^\circ$ и $78.65(10)^\circ$ соответ-

ственно ввиду наличия у нее объемных этильных заместителей в *орто*-положениях фенильного кольца. Это, по-видимому, и привело к тому, что в кристалле Ib отсутствуют стекинг-взаимодействия, образования которых можно было ожидать между ароматическими фрагментами различных типов (циклопентадиенильными лигандами, фенильными группами и даже фрагментами $-\text{C}(\text{H})=\text{N}-$), входящими в состав указанного комплекса.

Все полученные имины успешно *орто*-литированы по ранее описанной методике [25] и введены в реакцию с бензофеноном с образованием 1,2-дизамещенных фероценов (схема 1).

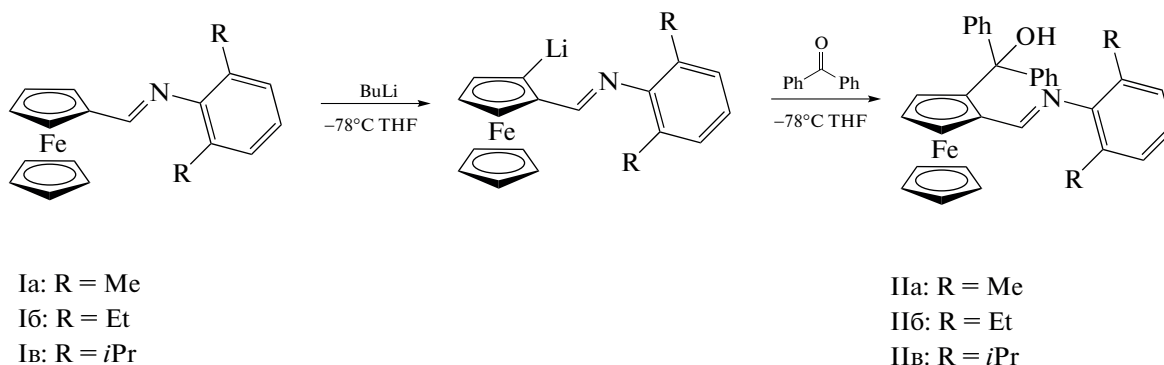


Схема 1.

Выход соединения IIб вследствие его лучшей растворимости оказался ниже по сравнению с IIа и IIс, что затрудняло его выделение в индивидуальном виде с помощью кристаллизации. Подобные ферроценилдифенилметанола IIа–IIв способны вступать во внутримолекулярную реакцию циклизации при генерировании карбокатиона протонированием гидроксильной группы с последующим элиминированием воды. В результате образуется аннелированное с цикlopентадиенилом пирролиевое кольцо (схема 2). Полученный цикл, хотя он содержит пять атомов, сильно напряжен, в том числе за счет отталкивания между объемными заместителями в арильном кольце и незамещенным цикlopентадиенильным фрагментом. Это отражается на устойчивости предшественников карбенов и делает их склонными к гидролизу и, возможно, на устойчивости самих комплексов. Для устранения напряжения в цикле нами предложен подход к его расширению на один атом углерода, используя в качестве электрофила в реакции с литиевой солью 1,1-дифенилоксиран.

Однако мы не добились высоких выходов продукта IIIг (максимум 13%) и высокой конверсии

Таблица 2. Основные геометрические параметры соединения IIб по данным РСА при 120 К*

Параметр	Значение
Fe–C(Cp), Å	2.037(3)–2.058(3)
α , град	3.93(14), 3.68(14)
β , град	11.00(12), 7.72(12)
γ , град	68.82(10), 78.65(10)

* Атомы C(Cp) соответствуют атомам углерода цикlopентадиенильных колец; α – угол между их среднеквадратичными плоскостями, β и γ – углы поворота фрагмента –C(H)=N–относительно плоскости цикlopентадиенильного кольца и фенильной группы соответственно.

реакции, что в первую очередь связано с низкой реакционной способностью 1,1-дифенилоксирана по отношению к нуклеофилам. Попытки устранить эту проблему путем добавления солей меди и различных хелатирующих реагентов также не привели к успеху.

Для циклизации полученных ферроценилдифенилметанолов в пирролиевые соли мы использовали ангидрид трифторметансульфоновой кислоты в присутствии пиридина при -78°C (схема 2).

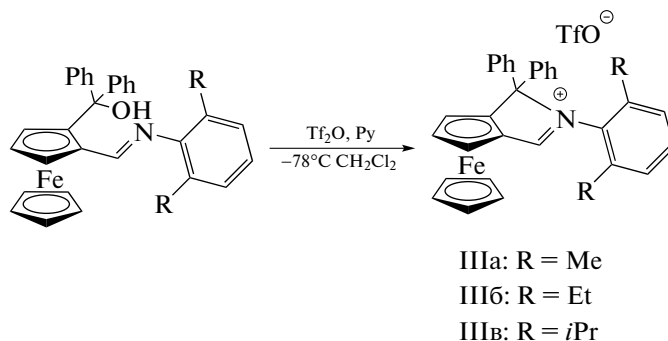


Схема 2.

Использование в качестве основания таких реагентов, как гидрид натрия, бутиллитий или бис(триметилсилил) амид лития, также позволяет получить целевой продукт, однако выделить его при использовании данного синтетического протокола бывает затруднительно вследствие протекания большого количества побочных реакций. Использование в качестве основания пиридина приводит к образованию трифторметансульфоната пиридина в качестве побочного продукта, который плохо растворяется в хлористом метиле и может быть отделен фильтрованием. Полученные соединения IIIа–IIIв быстро гидролизуются влагой воздуха и плохо устойчивы в растворах даже в инертных условиях. Об их образовании в качестве единственного продукта реакции свидетельствуют данные спектроскопии ЯМР. Так, в

спектрах ЯМР ^1H присутствовал сигнал единственного протона пирролиевого кольца при 9.76–10.10 м.д., а в спектрах ЯМР ^{13}C – сигнал соединенного с ним атома углерода в спектре при 180.53–181.27 м.д, что значительно отличается от сигналов имино группы предшественника (7.94–7.96 и 166.46–167.64 м.д. в спектрах ^1H и ^{13}C соответственно). При этом сигнал гидроксильного протона пропадал. *Орто*-заместители в арильном фрагменте становились неэквивалентными из-за невозможности вращения вокруг связи $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--N}$, что проявлялось в виде двойного набора сигналов в спектрах ЯМР (1.85 и 1.45 м.д. для IIIа). В спектре ЯМР ^{19}F наблюдался синглет при -79.5 м.д., подтверждавший присутствие свободного трифлат-аниона. Данные элементного анализа со-

гласуются с предложенной структурой продуктов реакции.

Полученные пирролиевые соли мы использовали для генерации карбенов *in situ* и последующей реакции с родиевым комплексом $[\text{Rh}(\text{Cod})_2\text{Cl}]_2$ (схема 3). В качестве оснований выбирали *трет*-бутилат калия и *бис*(триметилсилил)амид лития.

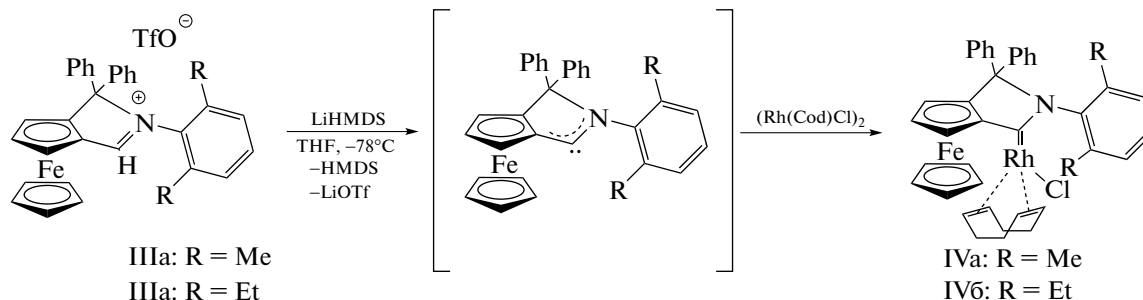


Схема 3.

Стадию металлирования мы оптимизировали по количеству молей основания, в результате чего удалось увеличить выход продукта с 7 до 23% для IVa. При этом использование двух молей основания и двух молей исходного диенового комплекса дает максимальный выход. Дальнейшее увеличение количества основания не приводило к увеличению выхода целевого продукта. Устойчивые на воздухе карбеновые комплексы охарактеризованы при помощи спектроскопии ЯМР. Так, в протонном спектре ЯМР продуктов реакции IVa, IVb отсутствует сигнал протона пирролиевого кольца (для исходного соединения 9.76–10.10 м.д.). Все протоны циклооктадиенового кольца становятся неэквивалентными и проявляются в широком диапазоне спектра (1.5–4.92 м.д. для IVb). В спектрах ЯМР ^{13}C для атомов углерода, связанных непосредственно с атомом родия, наблюдаются дублеты с константами спин-спиновой взаимодействия 5 и 13 Гц. Сигнал карбенового атома углерода проявляется в виде дублета при 252 м.д. с $^1J_{\text{CRh}} \approx 41$ Гц, что соответствует литературным данным для схожих соединений родия [35]. *Орто*-заместители в арильном фрагменте остаются неэквивалентными. В случае IVb неэквивалентными становятся и протоны этильной группы CH_2 , что проявляется в виде четырех сигналов в спектрах ЯМР ^1H (1.50–1.93 м.д.).

Оценку донорной способности карбеновых лигандов можно произвести, сравнивая химические сдвиги карбенового углеродного атома с таковыми для уже известных соединений (схема 4).

В обоих случаях удалось выделить конечный продукт для предшественников, содержащих метильные и этильные заместители. Для соединения IIIc целевой продукт выделить не удалось, что, по всей видимости, связано со стерическими затруднениями, которые испытывает данный комплекс.

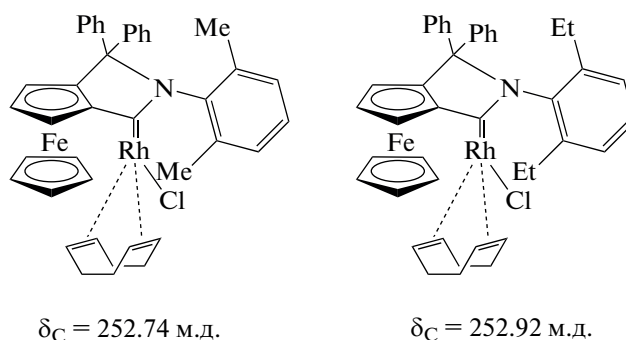


Схема 4.

Из подобного анализа видно, что сигнал в спектре ЯМР ^{13}C для карбенового углерода в полученных комплексах представляет собой дублет с $\delta_{\text{C}} = 250$ м.д. ($^1J_{\text{CRh}} \approx 41$ Гц), что значительно выше соответствующих значений для родиевых комплексов с фрагментом NHC ($\delta_{\text{C}} \approx 190$ м.д.) и ниже по сравнению с CAACs ($\delta_{\text{C}} \approx 278$ м.д.) [23, 24, 35].

Структура полученных комплексов родия дополнительно подтверждена на примере соединения IVa (рис. 2), закristализованного с одной молекулой гексана, который использовался для получения монокристаллов подходящего качества медленным испарением из смеси гексана с хлористым метилом. Согласно данным его РСА ферроценильный фрагмент в IVa имеет характерное строение (табл. 3) с расстояниями Fe–C, лежащими в диапазоне 2.027(7)–2.071(7) Å, и углом между соответствующими ароматическими плоскостями, равным 3.316(5)°. Аннелированный пиррольный цикл при этом оказывается практи-

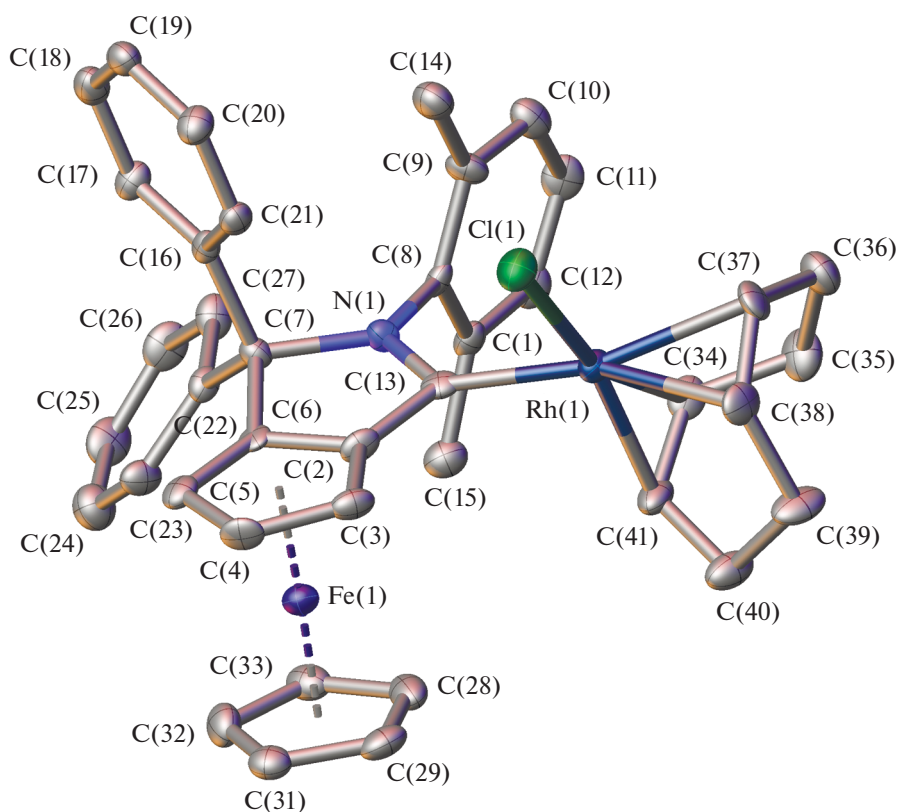


Рис. 2. Общий вид комплекса IVa в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 50\%$). Сольватная молекула гексана и атомы водорода не показаны для ясности.

чески плоским, о чем свидетельствует среднее значение отклонения атомов из его среднеквадратичной плоскости, составляющее всего $0.07(1) \text{ \AA}$. 2,6-Диметилзамещенная фенильная группа повернута относительно указанной плоскости на $85.1(3)^\circ$, что можно объяснить стерическим эффектом объемных метильных заместителей. Координационное окружение атома родия, образованное атомом углерода пиррола, хлорид-анионом и циклооктадиеновым лигандом, имеет форму, напоминающую тригональную призму (табл. 3). Количественно это можно описать при помощи так называемых “мер симметрии” [36], характеризующих отклонение формы координационного полиэдра от идеальной тригональной призмы S(TP-6). Чем эти значения меньше, тем лучше форма полиэдра описывается соответствующим многогранником. В полученном нами комплексе IVa величина тригонально-призматической S(TP-6) “меры симметрии”, оцененная на основе рентгенодифракционных данных с использованием программы Shape 2.1 [36], составляет 10.080 . Для сравнения соответствующие величины отклонений формы полиэдра от других идеальных многогранников с шестью вершинами (например, пентагональной пирамиды или октаэдра), роль которых

выполняют четыре атома углерода циклооктадиенового лиганда, атом углерода пиррола и хлорид-анион, лежат в интервале $17.822\text{--}25.243$. При этом угол, образованный атомом азота пиррола, карбеновым атомом углерода и атомом углерода связанного с ним циклопентадиенильного кольца (рис. 2), в полученном комплексе IVa ($105.1(6)^\circ$) меньше, чем в случае СААС (106.5°) [23, 34], как и соответствующая длина связи C(1)–C(2) ($1.457(10) \text{ \AA}$ против $1.516 \text{ \AA}$ для СААС). Последняя также оказывается меньше, чем в аналогичных комплексах родия ($1.473 \text{ \AA}$), где вместо ферроцена содержится ароматическое кольцо [35]). Также стоит отметить, что, несмотря на наличие в комплексе IVa большого числа ароматических фрагментов, потенциально способных к образованию стеклинг-взаимодействий, в кристалле такие взаимодействия отсутствуют.

Таким образом, было показано, что литирование арилиминов ферроценкарбальдегида Ia–Iv происходит в *орто*-положение к иминогруппе с образованием литиевой соли, способной к взаимодействию с бензофеноном с образованием 1,2-дизамещенных ферроценов IIa–IIv. Последние подвергаются циклизации с образованием катионных комплексов – предшественников ферро-

Таблица 3. Основные геометрические параметры комплекса IVa по данным РСА при 120 К*

Параметр	Значение
Fe—C(Cp), Å	2.027(7)–2.071(7)
Rh—C(1), Å	2.012(7)
Rh—Cl(1), Å	2.372(2)
Rh—Cl(34), Å	2.129(7)
Rh—C(37), Å	2.205(7)
Rh—C(38), Å	2.208(7)
Rh—C(41), Å	2.106(7)
C(1)—C(2), Å	1.457(10)
N(1)C(1)C(2), град	105.1(6)
α , град	3.316(5)
β , град	85.1(3)
S(TP-6)	10.080
S(PPY-6)	17.822
S(OC-6)	25.243

* Атомы C(Cp) соответствуют атомам углерода циклопентадиенильных фрагментов; α — угол между их среднеквадратичными плоскостями, β — угол поворота 2,6-диметилзамещенной фенильной группы относительно плоскости пиррола. S(TP-6), S(PPY-6) и S(OC-6) — отклонения формы полиэдра атома родия от идеальной тригональной призмы (TP-6), идеальной пентагональной пирамиды (PPY-6) и идеального октаэдра (OC-6) соответственно.

ценсодержащих карбенов IIIa—IIIв. Под действием основания и в присутствии $[\text{Rh}(\text{Cod})\text{Cl}]_2$ данные соединения образуют комплекс родия с новым ферроценсодержащим N-гетероциклическим карбеном. Анализ структурных данных и сдвигов сигналов карбеновых атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C показывает, что электронодонорная способность карбеновых лигандов в синтезированных комплексах занимает промежуточное положение между традиционными имидазольевыми N-гетероциклическими карбенами и циклическими алкил(амино) карбенами СААСс.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенодифракционные 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 финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-73-00208).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Canary J.W.* // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. № 3. P. 747.
2. Molecular and Supramolecular Information Processing: From Molecular Switches to Unconventional Computing / Ed. Katz E. Weinheim Chichester: Wiley-VCH; John Wiley distributor, 2012.
3. *Sivaev I.* // Molecules. 2017. V. 22. № 12. P. 2201.
4. Molecular Switches / Eds. Feringa B.L., Browne W.R. Weinheim (Germany): Wiley-VCH, 2011.
5. *Wang X., Song S., Zhang H.* // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. № 3. P. 736.
6. *Blanco V., Leigh D.A., Marcos V.* // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. № 15. P. 5341.
7. *Sims C.M., Hanna S.K., Heller D.A. et al.* // Nanoscale. 2017. V. 9. № 40. P. 15226.
8. *Al-Kutubi H., Zafarani H.R., Rassaei L., Mathwig K.* // Eur. Polym. J. 2016. V. 83. P. 478.
9. *Wu T.-H., Hsu Y.-Y., Lin S.-Y.* // Small. 2012. V. 8. № 13. P. 2099.
10. *Sarkar S., Dutta S., Chakrabarti S. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. № 9. P. 6308.
11. *Nikovskiy I., Polezhaev A., Novikov V. et al.* // Chem. Eur. J. V. 26. № 25. P. 5629.
12. *Pavlov A.A., Aleshin D.Y., Nikovskiy I.A. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 23. P. 2819.
13. *Gallei M., Rüttiger C.* // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. № 40. P. 10006.
14. *Wei J., Diaconescu P.L.* // Accounts Chem. Res. 2019. V. 52. № 2. P. 415.
15. *Hopkinson M.N., Richter C., Schedler M., Glorius F.* // Nature. 2014. V. 510. № 7506. P. 485.
16. *Bourissou D., Guerret O., Gabbai F.P., Bertrand G.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 1. P. 39.
17. *Jacobsen H., Correa A., Poater A. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 5. P. 687.
18. *Crudden C.M., Allen D.P.* // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248. № 21. P. 2247.
19. *Crabtree R.H.* // Coord. Chem. Rev. 2013. V. 257. № 3. P. 755.
20. *Huynh H.V.* // Chem. Rev. 2018. V. 118. № 19. P. 9457.
21. *Díez-González S., Nolan S.P.* // Coord. Chem. Rev. 2007. V. 251. № 5. P. 874.
22. *Gusev D.G.* // Organometallics. 2009. V. 28. № 22. P. 6458.
23. *Melaimi M., Soleilhavoup M., Bertrand G.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. № 47. P. 8810.
24. *Lavallo V., Canac Y., Präsaug C. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. № 35. P. 5705.
25. *Nikovskiy I.A., Spiridonov K.A., Zakharova D.V. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 495. P. 118976.
26. *Polezhaev A.V., Ezernitskaya M.G., Koridze A.A.* // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 496. P. 118844.

27. *Koridze A.A., Polezhaev A.V., Safronov S.V. et al.* // *Organometallics*. 2010. V. 29. № 19. P. 4360.
28. *Polezhaev A.V., Liss C.J., Telser J. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. № 6. P. 1330.
29. *Sheldrick G.* // *Acta Crystallogr. A*. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
30. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R. J. et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. № 2. P. 339.
31. *Peris E.* // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. № 19. P. 9988.
32. *Siemeling U.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012. V. 2012. № 22. P. 3523.
33. *Takagaki W., Yasue R., Yoshida K.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2020. V. 93. № 2. P. 200.
34. *Yoshida K., Yasue R.* // *Chemistry*. 2018. V. 24. № 70. P. 18575.
35. *Rao B., Tang H., Zeng X. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. № 49. P. 14915.
36. *Alvarez S.* // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. № 24. P. 13447.

УДК 546.47/.49

ВЛИЯНИЕ ФТОРИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ФРАГМЕНТОВ НА СТРУКТУРУ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ КАДМИЯ И ЦИНКА НА ПРИМЕРЕ ПЕНТАФТОРБЕНЗОАТОВ И 2,3,4,5-ТЕТРАФТОРБЕНЗОАТОВ

© 2021 г. М. А. Шмелев¹*, Г. Н. Кузнецова¹, Ф. М. Долгушин^{1, 2}, Ю. К. Воронина¹, Н. В. Гоголева¹, М. А. Кискин¹, В. К. Иванов¹, А. А. Сидоров¹, И. Л. Еременко^{1, 2}

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

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

*e-mail: shmelevma@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.05.2020 г.

После доработки 01.06.2020 г.

Принята к публикации 05.06.2020 г.

Получена серия карбоксилатных комплексов кадмия и цинка с анионами пентафторбензойной (HPfbz) и 2,3,4,5-тетрафторбензойной (HTfbz) кислот и N-донорными лигандами (Phen = 1,10-фенантролин) и хинолином (Quin)): [Cd(Pfbz)₂(Phen)]_n (I), [Cd(Pfbz)₂(Phen)₂] · 2MeCN (II), [Zn(H₂O)-(Pfbz)₂(Phen)] (III), [Zn₂Cd(Pfbz)₆(Phen)₂] · 2C₆H₆ (IV), [Cd₂(H₂O)₂(Tfbz)₄(Phen)₂] (V), [Cd₂(H₂O)₂(Tfbz)₄(Quin)₂] (VI), [Cd(Tfbz)₂(Phen)₂] · HTfbz (VII). Строение новых комплексов I–VII определено методом PCA (CIF files CCDC № 1871300, 2005461, 2005462, 2005464, 2005466, 2005465, 2005459 соответственно). Показано, что для большинства полученных соединений типичны внутримолекулярные стэкинг-взаимодействия между координированными молекулами ароматических N-донорных лигандов и фторированными заместителями карбоксилатных анионов. Такие взаимодействия приводят к образованию необычных, причем разных в случае пентафторбензоатов и тетрафторбензоатов, соединений, в частности координационного полимера I и биядерных комплексов V и VI с координированными молекулами воды. Выделенные соединения цинка и кадмия имеют разное строение и состав.

Ключевые слова: кадмий, цинк, пентафторбензоаты, тетрафторбензоаты, координационные полимеры, стэкинг, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21020079

Задачи синтеза соединений заданного строения связаны не только с молекулярным дизайном, но и с использованием различных типов нековалентных взаимодействий (водородные, галогеновые связи, стэкинг-взаимодействия и др.) на геометрию и кристаллическую упаковку комплексов [1–4]. Исследования в этом направлении могут быть направлены на поиск факторов, обеспечивающих устранение какого-либо типа слабых взаимодействий или, наоборот, его усиления. Среди супрамолекулярных эффектов можно выделить π–π-взаимодействия (стэкинг) между ароматическими фрагментами лигандов. В кристаллической структуре соединений это отражается в параллельном или близком к параллельному расположению ароматических фрагментов на расстояниях 3.3–3.6 Å [5, 6].

Роль внутримолекулярных и межмолекулярных π–π-взаимодействий между ароматическими системами неоднократно отмечалась нами при

описании структур и кристаллических упаковок карбоксилатных комплексов [7–11]. При этом обычно обнаруживалось формирование супрамолекулярных, полимерных или дискретных структур в кристалле или заметное искажение геометрии молекул в случае внутримолекулярного стэкинга.

Известно, что для систем, в которых тем или иным способом сочетаются фторзамещенные и нефторированные ароматические фрагменты, очень типично параллельное расположение всех ароматических циклов и их сближение на расстояния менее 3.5 Å. Например, упаковки бензола и гексафторбензола имеют одинаковый “лестничный” тип кристаллической упаковки, тогда упаковка сокристаллизата C₆H₆ · C₆F₆ оказывается более плотной и слоистой [12–14].

Ранее был получен только один подобный координационный полимер кадмия [Cd(H₂O)(Pfbz)₂(Bipy)]_n (Bipy = 2,2'-бипиридин) [15], который в

отличие от описанных ранее мооядерных и биядерных ацетатов кадмия $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{Bipy})]$ и $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{CR})_4(\text{Bipy})_2]$ [16, 17] с аналогичным соотношением $\text{Cd} : \text{O}_2\text{CR} : \text{L} = 1 : 2 : 1$, является 1D-координационным полимером. Стабилизацию полимерной структуры авторы связывают с контактами $\text{C} \cdots \text{H} \cdots \text{F}$, водородными связями и стэкинг-взаимодействиями между фторированными и нефторированными ароматическими фрагментами координированных Bipy и Pfbz. Аналогичная стабилизация полимерных структур наблюдается и в случае пентафторбензоатных комплексов кадмия с молекулами 2,4-лутидина, изохинолина в анионном координационном полимере с катионами 7,8-бензохинолина [14]. Важно обратить внимание на то, что в данных соединениях с атомами кадмия одновременно связаны лиганды, содержащие незамещенные и перфторированные ароматические заместители. Кроме сочетания ароматических фрагментов указанного типа еще одним фактором, обеспечивающим формирование координационных полимеров, было использование именно комплексов кадмия, поскольку он образует более длинные связи с атомами своего координационного окружения по сравнению с 3d-металлами.

Цель настоящей работы – исследование строения соединений кадмия, формирующихся при сочетании координированных пентафторбензоатных анионов и молекул 1,10-фенантролина (Phen). Хелатно связанная молекула Phen имеет конденсированную протяженную ароматическую систему, что создает благоприятные условия для перекрывания с перфторированным ароматическим фрагментом. 2,3,4,5-Тетрафторбензоатные комплексы кадмия были получены для сравнения с ними уникальных свойств именно перфторированных ароматических фрагментов. Комплексы цинка были получены для того, чтобы установить, образует ли он те же соединения, что и кадмий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом новых комплексов, выполняли на воздухе с использованием дистиллированной воды, этанола (96%), ацетонитрила (99.9%), бензола (“х. ч.”). Для получения новых соединений использовали следующие реагенты: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%, Acros organics), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, Acros organics), KOH (“ч. д. а.”), HPfbz (99%, P&M Invest), HTfbz (98%, P&M Invest), моногидрат Phen (99%, Alfa Aesar), хинолин (Quin, “х. ч.”). $[\{\text{Cd}(\text{Pfbz})(\text{H}_2\text{O})_4\}_n \cdot n(\text{Pfbz})^-]$ получали по описанной ранее методике [18] взаимодействием $\text{Cd}(\text{OH})_2$ с HPfbz в воде. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Cd}(\text{OH})_2$ получали реакцией стехиометрических

количеств KOH и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в воде.

ИК-спектры соединений регистрировали на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Spectrum 65 (PerkinElmer) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе EuroEA 3000 (EuroVector).

Синтез $[\text{Cd}(\text{Pfbz})_2(\text{Phen})]_n$ (I). К раствору соединения $[\{\text{Cd}(\text{Pfbz})(\text{H}_2\text{O})_4\}_n \cdot n(\text{Pfbz})^-]$ (0.200 г, 0.332 ммоль) в 35 мл MeCN прибавляли Phen (0.060 г, 0.332 ммоль) и перемешивали при 70°C в течение 7 мин. Бесцветный раствор выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении. Образовавшиеся через 3 сут бесцветные кристаллы, пригодные для PCA, отделяли декантацией, промывали холодным MeCN ($T \approx 5^\circ\text{C}$) и сушили на воздухе. Выход соединения I 0.154 г (64.8%) в расчете на соединение $[\{\text{Cd}(\text{Pfbz})(\text{H}_2\text{O})_4\}_n \cdot n(\text{Pfbz})^-]$.

Найдено, %:	C 44.1;	H 1.0;	N 3.9.
Для $\text{C}_{26}\text{H}_8\text{F}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cd}$			
вычислено, %:	C 43.7;	H 1.1;	N 3.9.

ИК-спектр (НПВО; ν , см^{-1}): 3059 сл, 2292 сл, 2252 ср, 1621 сл, 1594 ср, 1546 ср, 1490 с, 1471 ср, 1427 с, 1374 с, 1343 с, 1290 с, 1223 сл, 1141 ср, 1101 ср, 1039 с, 918 ср, 879 ср, 845 ср, 814 ср, 772 ср, 728 с, 689 ср, 676 ср, 637 сл, 550 ср, 425 сл, 411 ср.

Синтез $[\text{Cd}(\text{Pfbz})_2(\text{Phen})_2] \cdot 2\text{MeCN}$ (II) проводили по методу, аналогичному для I, с использованием Phen (0.120 г, 0.664 ммоль). Образовавшиеся через 5 сут бесцветные кристаллы, пригодные для PCA, отделяли декантацией, промывали холодным MeCN ($T \approx 5^\circ\text{C}$) и сушили на воздухе. Выход соединения II 0.133 г (42.3%) в расчете на соединение $[\{\text{Cd}(\text{Pfbz})(\text{H}_2\text{O})_4\}_n \cdot n(\text{Pfbz})^-]$.

Найдено, %:	C 52.2;	H 2.5;	N 9.0.
Для $\text{C}_{42}\text{H}_{22}\text{F}_{10}\text{N}_6\text{O}_4\text{Cd}$			
вычислено, %:	C 51.6;	H 2.3;	N 8.6.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3321 сл, 3068 сл, 2984 сл, 1987 сл, 1618 с, 1590 с, 1514 с, 1484 с, 1425 с, 1357 с, 1344 с, 1338 с, 1279 ср, 1224 сл, 1145 сл, 1102 ср, 1092 ср, 1051 сл, 986 с, 916 с, 848 с, 828 ср, 811 сл, 784 сл, 775 сл, 749 с, 739 ср, 722 с, 692 ср, 637 ср, 581 ср, 549 ср, 505 сл, 466 ср.

Синтез $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{Pfbz})_2(\text{Phen})]$ (III). К суспензии $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (0.075 г, 0.757 ммоль) в 25 мл воды добавляли HPfbz (0.322 г, 1.515 ммоль) и перемешивали при 80°C до полного растворения реагентов. Бесцветный раствор упаривали досуха и по-

лученный осадок растворяли в 20 мл MeCN при 70°C. К реакционной смеси добавляли навеску Phen (0.136 г, 0.757 ммоль) и перемешивали 5 мин при 70°C. Полученный бесцветный раствор выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении. Образовавшиеся через 5 сут бесцветные кристаллы, пригодные для PCA, отделяли декантацией, промывали холодным MeCN ($T \approx 5^\circ\text{C}$) и сушили на воздухе. Выход соединения III 0.362 г (69.7%) в расчете на $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Найдено, %: C 45.2; H 1.3; N 4.1.

Для $\text{C}_{26}\text{H}_{10}\text{F}_{10}\text{N}_2\text{O}_5\text{Zn}$

вычислено, %: C 45.5; H 1.5; N 4.1.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3437 ср, 3036 сл, 1645 ср, 1604 ср, 1551 с, 1528 с, 1476 ср, 1338 с, 1296 ср, 1142 сл, 1120 ср, 988 с, 939 ср, 808 ср, 774 с, 713 ср, 672 ср, 607 ср, 513 с, 488 ср, 459 сл.

Синтез $[\text{Zn}_2\text{Cd}(\text{Pfbz})_6(\text{Phen})_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ (IV). К суспензии $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (0.075 г, 0.757 ммоль) в 25 мл воды добавляли HPfbz (0.322 г, 1.515 ммоль) и перемешивали при 80°C до полного растворения реагентов. Полученный бесцветный раствор упаривали досуха и образовавшийся осадок растворяли в 30 мл MeCN при 70°C. К реакционной смеси добавляли навеску соединения $[\{\text{Cd}(\text{Pfbz})-(\text{H}_2\text{O})_4\}_n \cdot n(\text{Pfbz})^-]$ (0.456 г, 0.757 ммоль) и перемешивали при 70°C до растворения исходных реагентов. Добавляли 10 мл C_6H_6 , Phen (0.136 г, 0.757 ммоль) и перемешивали 10 мин при 70°C. Бесцветный раствор выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении. Образовавшиеся через 8 сут бесцветные кристаллы, пригодные для PCA, отделяли декантацией, промывали холодным C_6H_6 ($T \approx 5^\circ\text{C}$) и сушили на воздухе. Выход соединения IV 0.824 г (53.7%) в расчете на $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Найдено, %: C 46.6; H 1.3; N 2.9.

Для $\text{C}_{78}\text{H}_{28}\text{F}_{30}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Zn}_2\text{Cd}$

вычислено, %: C 46.2; H 1.4; N 2.8.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2988 сл, 1623 с, 1521 с, 1488 с, 1429 с, 1379 с, 1283 ср, 1225 ср, 1146 сл, 1107 с, 990 с, 928 ср, 870 ср, 845 ср, 822 ср, 768 ср, 744 с, 726 с, 705 ср, 644 ср, 612 ср, 584 сл, 507 ср.

Синтез $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Tfbz})_4(\text{Phen})_2]$ (V). К суспензии $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (0.050 г, 0.342 ммоль) в 20 мл воды добавляли HTfbz (0.133 г, 0.685 ммоль) и перемешивали при 80°C до полного растворения реагентов. Полученный бесцветный раствор упаривали досуха и образовавшийся осадок растворяли в 15 мл MeCN при 70°C. К полученному раствору добавляли Phen (0.062 г, 0.342 ммоль) и перемешивали 5 мин при 70°C. Бесцветный раствор выдержива-

ли при комнатной температуре и медленном испарении. Образовавшиеся через 2 сут бесцветные кристаллы, пригодные для PCA, отделяли декантацией, промывали холодным MeCN ($T \approx 5^\circ\text{C}$) и сушили на воздухе. Выход соединения V 0.122 г (51.2%) в расчете на $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Найдено, %: C 45.1; H 2.0; N 4.0.

Для $\text{C}_{52}\text{H}_{24}\text{F}_{16}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Cd}_2$

вычислено, %: C 44.8; H 1.7; N 4.0.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3304 с, 3065 ср, 2975 ср, 1980 сл, 1579 с, 1516 с, 1471 с, 1424 ср, 1374 с, 1345 с, 1322 ср, 1286 ср, 1260 ср, 1222 сл, 1998 сл, 1181 сл, 1143 сл, 1095 с, 1029 с, 909 с, 896 ср, 863 ср, 844 с, 803 ср, 772 с, 759 с, 727 ср, 720 ср, 710 с, 692 с, 635 ср, 626 ср, 521 сл, 496 сл, 469 сл.

Синтез $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Tfbz})_4(\text{Quin})_2]$ (VI) проводили по методу, аналогичному для V, с использованием Quin (0.116 мл, 1.027 ммоль). Образовавшиеся через 3 сут бесцветные кристаллы, пригодные для PCA, отделяли декантацией, промывали холодным MeCN ($T \approx 5^\circ\text{C}$) и сушили на воздухе. Выход соединения VI 0.106 г (47.9%) в расчете на $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Найдено, %: C 42.6; H 1.6; N 2.3.

Для $\text{C}_{46}\text{H}_{22}\text{F}_{16}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Cd}_2$

вычислено, %: C 42.8; H 1.7; N 2.2.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3080 ср, 1719 ср, 1578 с, 1518 с, 1473 с, 1391 с, 1359 с, 1350 с, 1322 ср, 1286 сл, 1262 ср, 1254 ср, 1224 ср, 1202 ср, 1143 ср, 1096 ср, 1025 с, 908 ср, 883 сл, 864 ср, 802 ср, 795 с, 771 ср, 759 ср, 752 с, 686 ср, 639 ср, 617 сл, 555 сл, 521 сл, 469 сл, 455 сл.

Синтез $[\text{Cd}(\text{Tfbz})_2(\text{Phen})_2] \cdot \text{HTfbz}$ (VII) проводили по методу, аналогичному для V, с использованием Phen (0.124 мг, 0.684 ммоль). Образовавшиеся через 8 сут бесцветные кристаллы, пригодные для PCA, отделяли декантацией, промывали холодным MeCN ($T \approx 5^\circ\text{C}$) и сушили на воздухе. Выход соединения VII 0.158 г (32.9%) в расчете на HTfbz.

Найдено, %: C 51.7; H 2.0; N 5.5.

Для $\text{C}_{45}\text{H}_{20}\text{F}_{12}\text{N}_4\text{O}_6\text{Cd}$

вычислено, %: C 51.3; H 1.8; N 5.3.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3079 ср, 2972 ср, 1952 сл, 1728 сл, 1684 ср, 1574 с, 1523 с, 1500 ср, 1476 с, 1430 ср, 1388 с, 1338 ср, 1315 ср, 1288 сл, 1244 сл, 1230 сл, 1195 ср, 1162 сл, 1147 сл, 1118 сл, 1028 с, 951 ср, 913 с, 863 ср, 807 с, 799 ср, 784 с, 750 с, 729 ср, 703 с, 688 ср, 627 ср, 610 ср, 565 сл, 520 сл, 481 ср, 470 сл.

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур I–III

Параметр	Значение		
	I	II	III
<i>M</i>	714.74	977.07	685.73
<i>T</i> , К	120(2)	296(2)	296(2)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P1</i>
<i>a</i> Å	24.0270(15)	16.9021(7)	10.7251(5)
<i>b</i> Å	13.3587(9)	10.0614(5)	11.1900(4)
<i>c</i> Å	7.4456(5)	24.1962(12)	11.6845(4)
α , град	90	90	75.3920(10)
β , град	95.4295(13)	103.918(2)	79.511(2)
γ , град	90	90	65.2760(10)
<i>V</i> , Å ³	2379.1(3)	3994.0(3)	1227.90(8)
<i>Z</i>	4	4	2
ρ (выч.), г см ³	1.995	1.625	1.855
μ , мм ^{−1}	1.037	0.645	1.121
$\theta_{\max}$, град	27.997	26.000	30.03
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.761/0.922	0.685/0.746	0.649/0.746
Число измеренных рефлексов	18016	37974	16251
Число независимых рефлексов	2786	7840	7387
Число рефлексов с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	2758	5988	5776
<i>R</i> _{int}	0.0221	0.0606	0.0485
Число уточняемых параметров	9858	2843	6142
GOOF	1.094	1.059	1.028
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0176	0.0513	0.0488
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0451	0.1308	0.1171
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, e Å ^{−3}	−0.255/0.710	−0.757/0.707	−0.350/0.373

РСА монокристаллов соединений I–VII выполнен на дифрактометре Bruker Apex II или Bruker Apex II DUO, оборудованном CCD-детектором (MoK α , λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор) [19]. Для всех соединений введена полумпирическая поправка на поглощение по программе SADABS [20]. Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода при атомах углерода органических лигандов генерированы геометрически и уточнены в модели “наездника”, атомы водорода ОН-групп локализованы из разностных Фурье-синтезов. Расчеты проведены по комплексу программ SHELX [21] с использованием OLEX 2 [22]. Геометрия полиэдров металлов определена с использованием программы SHAPE 2.1 [23, 24]. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур II–VIII приведены в табл. 1, 2; их основные расстояния и углы – в

табл. 3, 4; основные расстояния и углы внутри- и межмолекулярных взаимодействий – в табл. 5, 6.

Координаты атомов и другие параметры соединений I–VII депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1871300, 2005461, 2005462, 2005464, 2005466, 2005465, 2005459 соответственно; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве исходного соединения кадмия использовали $[\{\text{Cd}(\text{Pfbz})(\text{H}_2\text{O})_4\}_n \cdot n(\text{Pfbz})^-]$ [18], при взаимодействии которого с Phen, в зависимости от соотношения Cd : Phen = 1 : 1 или 1 : 2, формируется координационный полимер I или молекулярный комплекс II соответственно. Цинк при стехиометрическом соотношении исходных реагентов образовывал молекулярный моноядерный ком-

Таблица 2. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур IV–VII

Параметр	Значение			
	IV	V	VI	VII
<i>M</i>	2026.18	1393.55	1291.45	1053.05
<i>T</i> , К	296(2)			
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр. гр.	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> Å	13.1039(8)	8.533(19)	8.169(5)	22.5145(14)
<i>b</i> Å	16.3964(10)	10.45(2)	12.183(7)	7.9644(4)
<i>c</i> Å	17.8982(13)	14.72(4)	12.299(8)	23.1560(15)
α , град	83.418(3)	77.20(9)	75.68(2)	90
β , град	75.851(3)	86.06(11)	74.99(2)	104.127(2)
γ , град	82.578(3)	76.95(7)	86.64(2)	90
<i>V</i> , Å ³	3683.8(4)	1247(5)	1145.5(12)	4026.6(4)
<i>Z</i>	2	1	1	4
ρ (выч.), г см ³	1.827	1.855	1.872	1.737
μ , мм ^{−1}	1.076	0.978	1.055	0.656
$\theta_{\max}$, град	28.395	25.997	30.16	25.998
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.593/0.746	0.448/0.746	0.902/0.949	0.968/0.993
Число измеренных рефлексов	37985	8972	15869	19560
Число независимых рефлексов	18545	4790	4466	7865
Число рефлексов с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	9598	3701	4117	5079
<i>R</i> _{int}	0.0471	0.0438	0.0664	0.0758
Число уточняемых параметров	4180	4521	6036	3870
GOOF	0.947	1.042	0.982	0.971
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0528	0.0823	0.0422	0.0552
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.1182	0.2207	0.1223	0.1214
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, <i>e</i> Å ^{−3}	−1.989/0.785	−1.069/1.751	−0.924/1.067	−0.486/0.435

Таблица 3. Основные геометрические характеристики комплексов I, II, V–VII

Связь	<i>d</i> , Å				
	I	II	V	VI	VII
Cd–N(L)	2.366(1)	2.387(3)–2.459(3)	2.403(8), 2.428(8)	2.352(3)	2.343(4)–2.449(4)
Cd–O(H ₂ O)			2.298(7)	2.332(3)	
Cd–O(O ₂ CR)	2.425(1)–2.466(1)	2.281(3)–2.609(4)	2.241(8)–2.551(8)	2.325(3)–2.500(4)	2.219(3), 2.383(3)
Cd...Cd	4.008(3)	9.728(1)	4.043(7), 5.569(12)	4.160(2), 5.174(3)	7.9644(4)
Угол	ω , град				
CdCdCd		136.48(2)			

плекс III. Реакция Zn(Pfbz)₂ (полученного *in situ*) с последующим добавлением $[\{Cd(Pfbz)(H_2O)_4\}_n \cdot n(Pfbz)^-]$ и Phen (Zn : Cd : Phen = 1 : 1 : 1) привела к образованию гетерометаллического комплекса

IV. В случае 2,3,4,5-тетрафторбензоатов были получены молекулярные комплексы V, VI и VII. Синтез и строение комплексов I–VII представлены на схеме 1.

Таблица 4. Основные геометрические характеристики комплексов III и IV

Связь	$d, \text{\AA}$	
	III	IV
Zn–N(Phen)	2.103(2), 2.160(2)	2.073(3), 2.149(3)
Zn–O(H ₂ O)	2.028(2)	
Zn–O(O ₂ CR)	1.991(2), 2.058(2)	2.015(3)–2.045(2)
Cd–O(O ₂ CR)		2.240(2)–2.317(3)
Zn...Cd		7.111(7)
Zn...Zn	6.663(7)	3.541(6)
Угол	$\omega, \text{град}$	
ZnCdZn		177.76(2)

Таблица 5. Геометрические параметры водородных связей и контактов C–H...F в кристалле соединений I–VII

Водородная связь	Расстояние, Å			D – H–A, град
	D–H	H...A	D...A	
I				
C(8)–H(8A)...F(3)	0.95	2.52	3.417(2)	158
C(10)–H(10A)...F(6)	0.95	2.47	3.416(2)	175
II				
C(1B)–H(1BA)...F(14A)	1.10	2.48	3.36(2)	137
C(1D)–H(1DA)...F(12A)	1.10	2.33	3.16(3)	131
C(1D)–H(1DB)...F(10A)	1.10	2.17	3.26(2)	169
C(16)–H(16)...F(14B)	0.93	2.53	3.44(2)	168
C(1D)–H(1DB)...F(11A)	1.10	2.49	3.20(2)	121
C(1D)–H(1DB)...F(10B)	1.10	2.37	3.44(2)	163
III				
O(1)–H(1A)...O(3)	0.82(4)	1.91(4)	2.724(3)	172(4)
O(1)–H(1B)...O(5)	0.93(3)	1.70(3)	2.601(3)	162(3)
C(11)–H(6)...F(4)	0.93	2.43	3.243(4)	146
IV				
C(50)–H(50)...F(14)	0.93	2.39	3.145(4)	139
C(72)–H(72)...F(11)	0.93	2.47	3.244(6)	138
C(74)–H(74)...F(28)	0.93	2.45	3.100(4)	127
V				
O(5)–H(5A)...O(1)	0.91	1.89	2.710(11)	148
O(5)–H(5B)...O(4)	0.92	1.83	2.735(13)	169
C(19)–H(19)...F(5)	0.93	2.52	3.214(17)	132
VI				
O(5)–H(5A)...O(2)	0.87	1.88	2.720(7)	163
O(4S)–H(5B)...O(3)	0.87	2.21	2.910(6)	137
VII				
O(5)–H(5)...O(2)	0.82	1.77	2.555(5)	161
C(34)–H(34)...F(11)	0.93	2.39	2.795(9)	106
C(38)–H(38)...F(12A)	0.93	2.55	3.374(8)	148

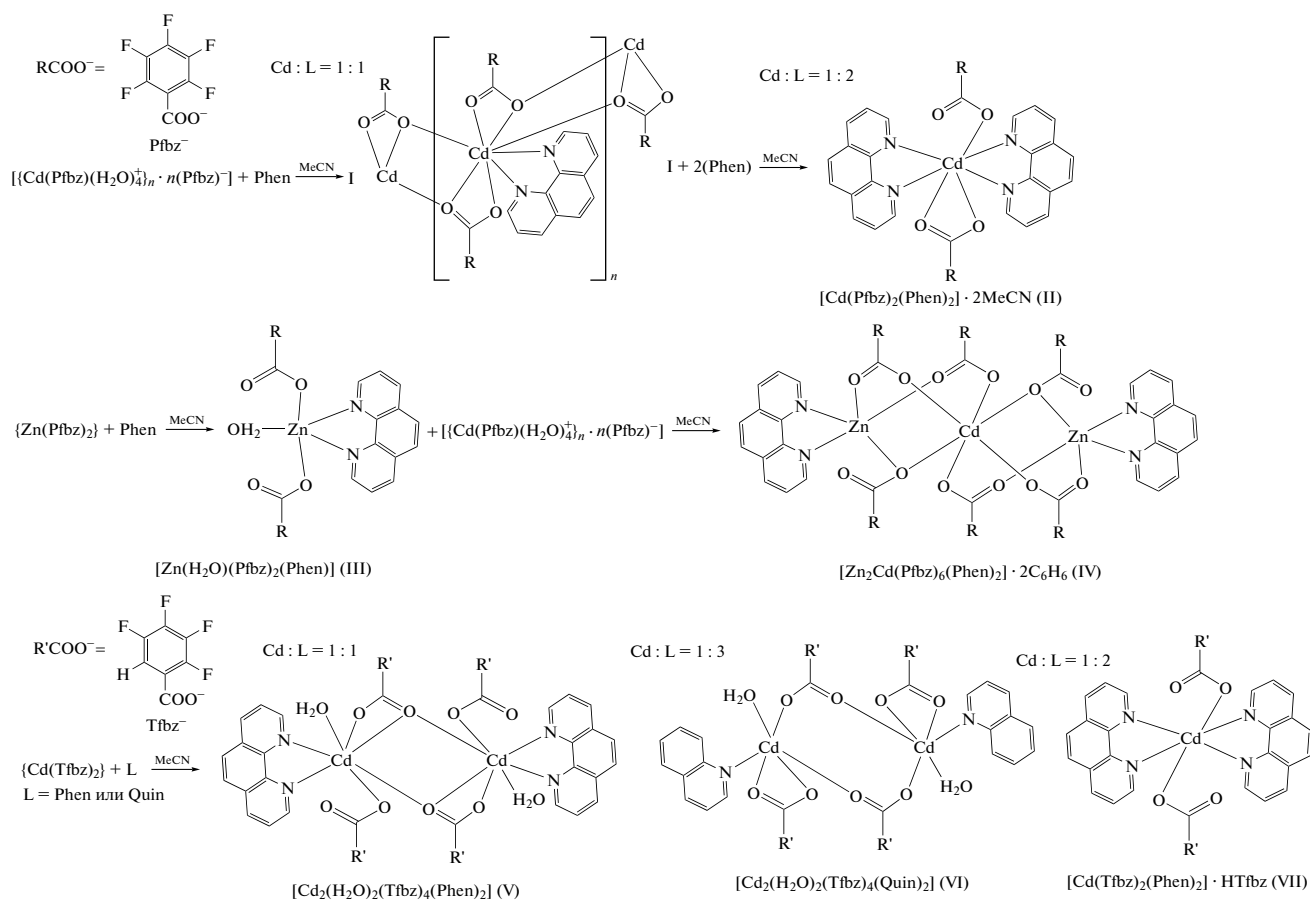


Схема 1.

Мы использовали 1,10-фенантролин для увеличения вероятности формирования межмолекулярных взаимодействий в кристалле комплексов, поскольку отмечается большая тенденция его участия в образовании межмолекулярных взаимодействий в кристаллических упаковках, чем в комплексах с 2,2'-бипиридином [6]. Соединение I (рис. 1), построено из эквивалентных симметричных (ось второго порядка проходит через атом кадмия) моноядерных фрагментов $\{Cd(Pfbz)_2(Phen)\}$. Атомы Cd связаны хелатно-мостиковыми пентафторбензоатными анионами так, что из четырех карбоксилатных анионов координированных каждым атомом Cd, два образуют с металлом хелатный цикл. Каждый атом металла достраивает свое окружение координацией атомов N молекулы Phen до квадратной антипризмы (CdN_2O_6). Основные расстояния и углы комплекса I представлены в табл. 3.

В кристалле комплекса I наблюдается параллельная ориентация всех ароматических фрагментов Pfbz и Phen внутри одной полимерной цепи, что может свидетельствовать о наличии стэкинг-взаимодействий. Такое расположение ароматических фрагментов, по-видимому, приводит к разблокированию металлоцентра и создает условия благоприятные для формирования координационного полимера.

Вероятно, стабилизация полимерной структуры связана со стэкинг-взаимодействиями координированных молекул Phen и пентафторфенильных заместителей внутри цепочки. Атомы водорода молекул Phen участвуют в контактах $C-H \cdots F$ с атомами фтора Pfbz-анионов трех соседних полимерных цепочек. Основные расстояния и углы внутри- и межмолекулярных взаимодействий комплекса I представлены в табл. 5, 6.

Использование Phen приводит к формированию более "плотной" упаковки полимера по сравнению с описанным в литературе соединением $[Cd(H_2O)_2(Pfbz)_2(Bipy)]_n$ [15], где атомы металла связаны только одним мостиковым Pfbz-анионом и расстояние между ними составляет 5.079 Å против 4.008 Å в случае соединения I.

Соединение I сохраняет свой состав и строение при перекристаллизации его из этанола или бензола.

Из литературы известно, что для комплексов кадмия с анионами монокарбоновых кислот и 1,10-фенантролином состава $[Cd(O_2CR)_2(Phen)]$ характерно формирование молекулярных структур [25–31]. Так, 2,4,5-трифторбензоатный,

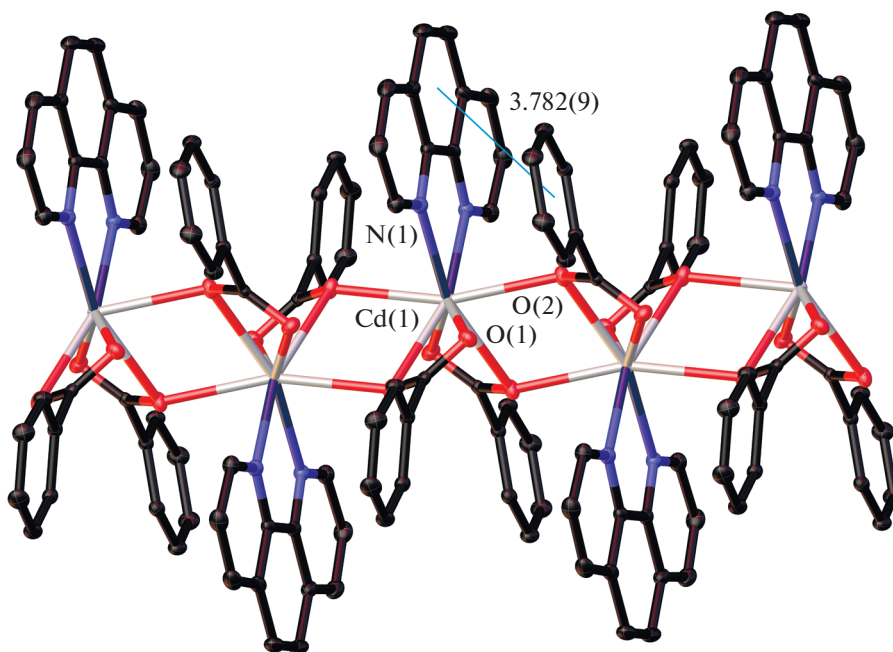


Рис. 1. Фрагмент полимерной цепочки комплекса I. Атомы водорода и фтора не показаны.

Таблица 6. Таблица $\pi\cdots\pi$ -взаимодействий в кристаллических упаковках комплексов I–VII

Взаимодействие	Cg–Cg*, Å	Cg–Perp*, Å	α , град	β , град	γ , град
I					
Phen–Pfbz	3.782(9)	3.241(6)	9.78(7)	21.8	31.1
II					
Phen–Phen	3.885(3)	3.408(2)	1.1(3)	28.7	28.7
Phen–Phen	3.797(3)	3.456(2)	1.4(3)	24.7	24.4
III					
Phen–Pfbz	3.752(2)	3.528(1)	4.32(13)	19.9	19.9
Phen–Phen	3.640(1)	3.416(1)	1.69(10)	12.3	12.1
IV					
Phen–C ₆ H ₆	3.792(3)	3.6683(17)	10.1(3)	13.1	14.7
Phen–C ₆ H ₆	3.704(3)	3.4543(10)	9.3(2)	20.9	12.1
V					
Phen–Pfbz	3.506(11)	3.424(5)	15.5	12.4	6.5(4)
Phen–Pfbz	3.456(11)	3.423(5)	2.1	7.9	6.5(5)
Phen–Phen	3.491(11)	3.461(3)	7.6	7.4	0.3(4)
VI					
Quin–Hfbz	3.845(5)	3.536(3)	17.8	23.2	8.5(3)
Hfbz–Hfbz	3.571(5)	3.506(3)	0.0(4)	10.9	10.9
Quin–Quin	3.658(4)	3.540(3)	14.6	13.9	0.9(3)
VII					
Phen–Phen	3.721(3)	3.405(2)	0.0(3)	23.8	23.8
Phen–Tfbz	3.810(3)	3.369(2)	6.7(2)	22.4	27.0
Phen–Tfbz	3.439(3)	3.284(2)	6.8(2)	10.6	17.3

* Cg – центроид ароматических колец, Perp – перпендикуляр к плоскости кольца.

2-фторбензоатный и бензоатный комплексы кадмия содержат карбоксилатные анионы, имеющие очень близкие к пентафторбензоатному аниону геометрические характеристики при точно таком же составе, как в I, и являются биядерными молекулярными комплексами [26, 29]. Комплексы кадмия с анионами 2-гидрокси-1-нафтойной, 1-нафтойной и 6-гидрокси-1-нафтойной кислот с 1,10-фенантролином аналогичного состава также биядерные молекулярные комплексы [28, 31, 32]. Однако известно несколько полимерных структур для комплексов кадмия, в которых молекулы Phen сочетаются с различными ароматическими анионами монокарбоновых кислот (2,4,6-триметилбензойной [33], 3-(2-фурил)акриловой [34], 3,5-диметилбензойной [35]) состава $[\text{Cd}(\text{RCOO})_2(\text{Phen})]_n$ или $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{RCOO})_2(\text{Phen})]_n$. 2-Фуранакрилатный полимер построен с участием хелатно-мостиковых карбоксилатных анионов, расстояние $\text{Cd} \dots \text{Cd}$ соответствует минимальному среди рассматриваемых соединений (4.174 Å), при этом соседние координационные полиэдры атомов металла имеют общее ребро. В 3,5-диметилбензоатном полимере соседние атомы кадмия связаны также двумя мостиковыми карбоксилатными анионами, но они не образуют одновременно хелатных циклов, поэтому координационные полиэдры соседних атомов Cd не имеют общих атомов и наблюдается более растянутая или “рыхлая” полимерная цепочка. 3,4,6-Триметилбензоатный полимер образован атомами кадмия, связанными только одним мостиковым карбоксилатным анионом, второй же карбоксилат-анион связан монодентатно только с одним металлоцентром, координационное окружение которого достраивает молекула воды. В кристалле формируется максимально “растянутый” и, вероятно, наименее прочно связанный полимер, но именно в этом случае наблюдается параллельная ориентация ароматических фрагментов Phen и аниона монокарбоновой кислоты, аналогичная в I.

С увеличением количества Phen в координационной сфере атома кадмия меняется и ядерность комплекса, соединение II (рис. 2) моноядерное, как и большинство известных карбоксилатных комплексов аналогичного состава [30, 36–46].

В структуре комплекса II атом Cd достраивает свое окружение до одношاپочного октаэдра координацией хелатно и монодентатно связанных Pfbz анионов и четырех атомов N двух молекул Phen (CdO_3N_4). Основные расстояния и углы комплекса II представлены в табл. 3.

Анализ кристаллической упаковки II выявил, что одна из координированных молекул Phen участвует в стэкинг-взаимодействиях с двумя ароматическими фрагментами Phen двух соседних молекул комплекса. Атомы водорода Phen и соль-

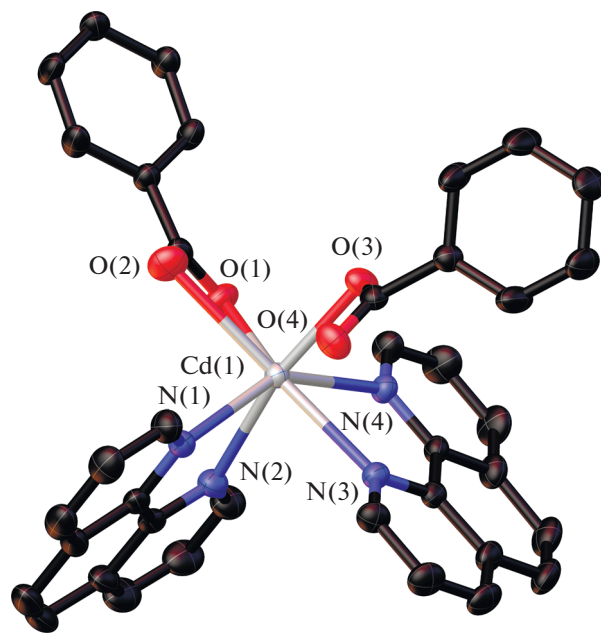


Рис. 2. Строение комплекса II. Атомы водорода, фтора и сольватные молекулы не показаны.

ватных молекул ацетонитрила участвуют в контактах $\text{C} \dots \text{H} \dots \text{F}$ с атомами F Pfbz-анионов. Основные расстояния и углы внутри- и межмолекулярных взаимодействий комплекса II представлены в табл. 5, 6.

На примере комплекса II наблюдаются неблагоприятные условия для образования полиядерной и полимерной структур, что, по-видимому, связано с уменьшением конформационной подвижности молекулы и экранированием металлоцентра (или резким уменьшением возможности разблокирования металлоцентра, необходимого для формирования полиядерной структуры).

В условиях кристаллизации, аналогичных синтезу I, цинк не образует координационных полимеров, нам удалось выделить только моноядерный комплекс III (рис. 3). В структуре III атом Zn координирует три атома кислорода двух монодентатно связанных Pfbz-анионов и молекулы воды и два атома N молекулы Phen, достраивая свое окружение до квадратной пирамиды (ZnO_3N_2 , $\tau(\text{Zn}) = 0.1$). Моноядерное строение для комплексов состава $\{\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{Phen})(\text{RCOO})_2\}$ типично [47–50]. Основные длины связей комплекса III представлены в табл. 4.

В упаковке комплекса III атомы водорода координированных молекул воды задействованы во внутри- и межмолекулярных водородных связях с атомами O Pfbz-анионов, что приводит к димеризации молекул комплекса (рис. 3а). Аналогично соединению I, наблюдаются стэкинг-взаимодействия Pfbz-анионов и ароматических колец Phen

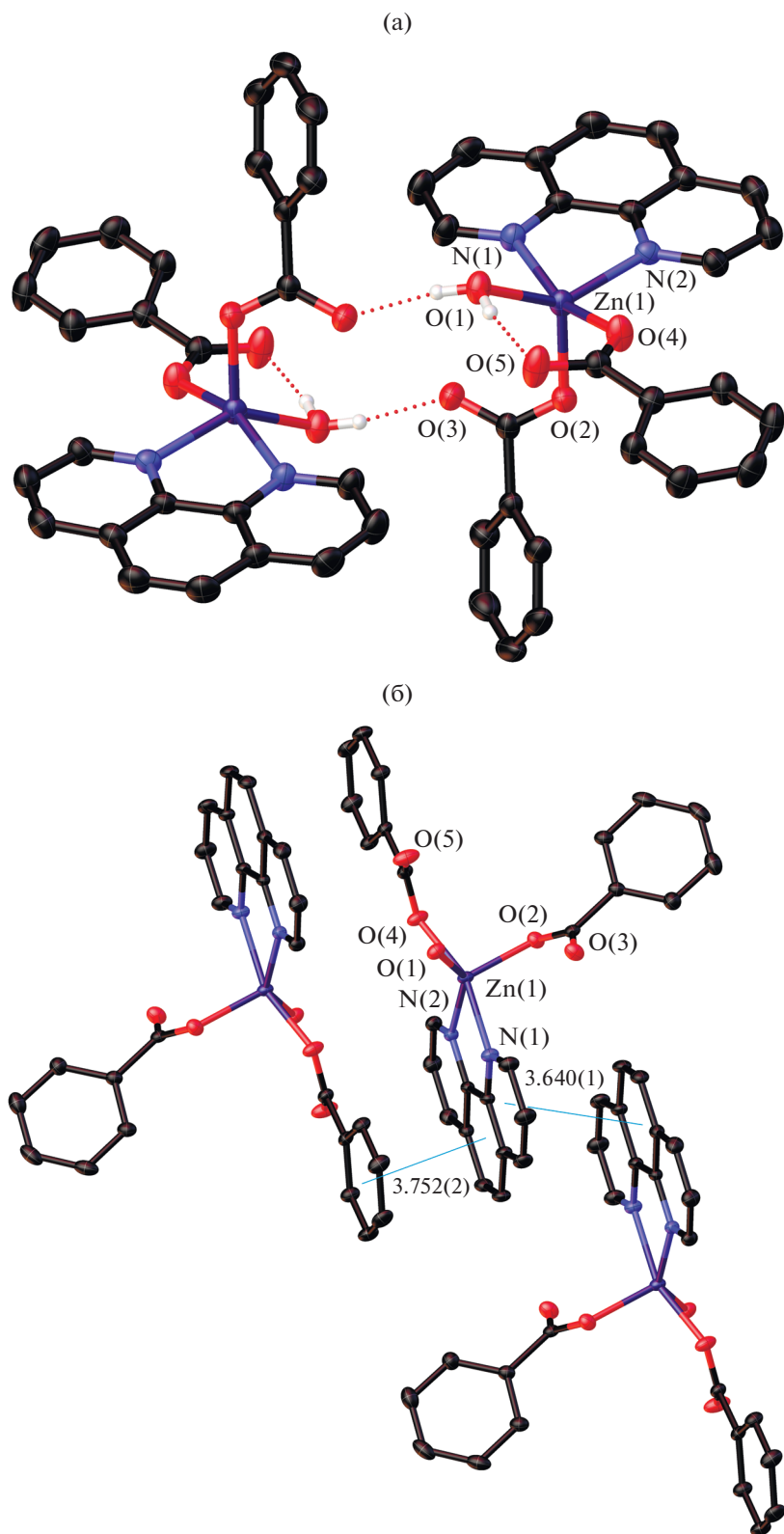


Рис. 3. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса III: его димерная молекула (а), супрамолекулярные стопки ароматических фрагментов Phен и Pfbz вдоль оси *b* (б). Атомы фтора не показаны. Показаны атомы водорода, участвующие в водородном связывании.

двух соседних молекул III. Кроме того, в кристалле присутствуют π – π -взаимодействия между Phen двух соседних моноядерных фрагментов, в результате в упаковке III формируются супрамолекулярные стопки ароматических фрагментов Phen и Pfbz вдоль оси *b* (рис. 3б). Атомы водорода молекул Phen задействованы в межмолекулярных контактах C–H...F с атомами фтора Pfbz-анионов. Основные расстояния и углы внутри- и межмолекулярных взаимодействий комплекса III представлены в табл. 5, 6.

При охлаждении более концентрированных растворов (реакционную смесь упаривали до 5 мл) соединения III образовывались прозрачные гели, подверженные синерезису. Тогда как для комплекса III молекулярное строение представляется вполне закономерным и ожидаемым, его способность формировать в концентрированных растворах в бензоле, ацетонитриле и этаноле гели оказалась весьма неожиданной. По-видимому, можно допустить, что в растворах может наблюдаться образование ассоциатов и формирование олигомеров, имеющих структурный мотив, который наблюдается в пентафторбензоатном координационном полимере кадмия $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{Pfbz})_2(\text{Bipy})]_n$ [15].

Состав комплекса III аналогичен I, и его строение проанализировано в сравнении. При наложении структур комплексов I и III было выявлено, что, в отличие от фрагмента полимерной цепочки I, где за счет внутримолекулярных взаимодействий Pfbz-анионы лежат в плоскостях, близких с плоскостью Phen, и угол между плоскостями Pfbz-анионов и молекул Phen составляет 9.87° и 10.18° , в структуре моноядерного комплекса III место одного из Pfbz-анионов комплекса I занимает координированная молекула воды, а второй Pfbz-анион сильно отклоняется от плоскости Phen (угол между плоскостями составляет 75.43°), тем самым блокируя часть координационных мест металлоцентра (рис. 4). Также в случае комплекса III наблюдается значительное увеличение расстояния M...M с $4.008(3) \text{ \AA}$ для I до $4.969(6) \text{ \AA}$ для III. Это может быть связано с более слабыми межмолекулярными взаимодействиями и влиянием координированной атомом цинка молекулы воды на структуру и кристаллическую упаковку комплекса III.

Также интересным представляется сравнить соединение III с бипиридиновым комплексом $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{Pfbz})_2(\text{Bipy})]_n$ [15] аналогичного состава. Несмотря на схожесть состава, строение комплексов сильно различается уже на уровне длин связей M–O(N) и валентных углов O(N)MO(N). Данные отличия слишком значительны, чтобы объяснять их исключительно разностью атомных радиусов цинка и кадмия. В частности, если в комплексе цинка максимальный угол между Phen

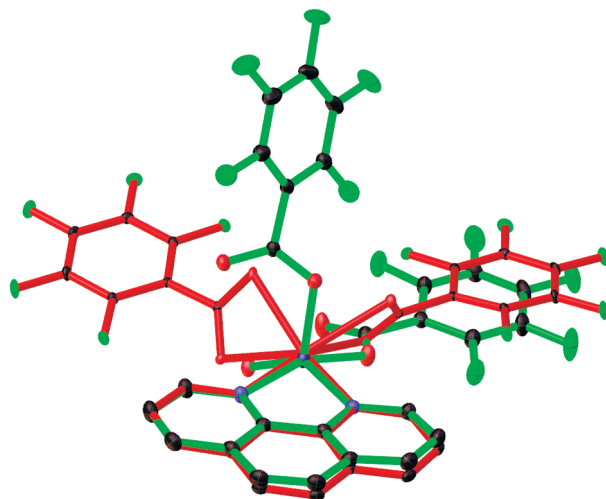


Рис. 4. Наложение фрагмента полимерной цепочки комплекса I (зеленый) и молекула комплекса III (красный). Атомы водорода не показаны. Атомы углерода в структуре I показаны шарами.

и Pfbz, то в комплексе кадмия — между двумя Pfbz; углы между плоскостями лигандов составляют в комплексе цинка 3.55° и 75.87° между Phen и Pfbz и 73.99° между плоскостями Pfbz, в комплексе кадмия — между плоскостями бипиридина и Pfbz 14.06° и 20.33° , а между Pfbz — 31.46° . Углы между центроидами N-донорных заместителей и водой составляют 121.83° в комплексе цинка и 83.28° — в комплексе кадмия. Таким образом, комплексы имеют совершенно различное геометрическое строение, что может быть как причиной, так и следствием полимерного и молекулярного строения этих соединений.

Мы также исследовали возможность получения структурного аналога I при замещении половины атомов кадмия на атомы цинка. Попытка синтеза гетерометаллического полимерного $\{\text{ZnCd}\}$ пентафторбензоатного комплекса с Phen и кристаллизация из бензола привела к получению молекулярного трехъядерного соединения IV (рис. 5а). В структуре соединения IV каждый концевой атом цинка связан с центральным атомом кадмия, находящимся в октаэдрическом окружении, двумя мостиковыми Pfbz-анионами и одним мостиковым атомом кислорода третьего Pfbz-аниона. Концевые атомы цинка достраивают свое окружение до октаэдрического координацией атомов N молекулы Phen. Основные длины связей комплекса IV представлены в табл. 4.

Заметим, что из литературы известно два сходных трехъядерных гетерометаллических комплекса состава $\{\text{Zn}_2\text{Cd}(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{L})_2\}$ с анионами бензойной кислоты и 1,2-бипиридинэтаном [51], а также анионами кротоновой кислоты и хинолином [52].

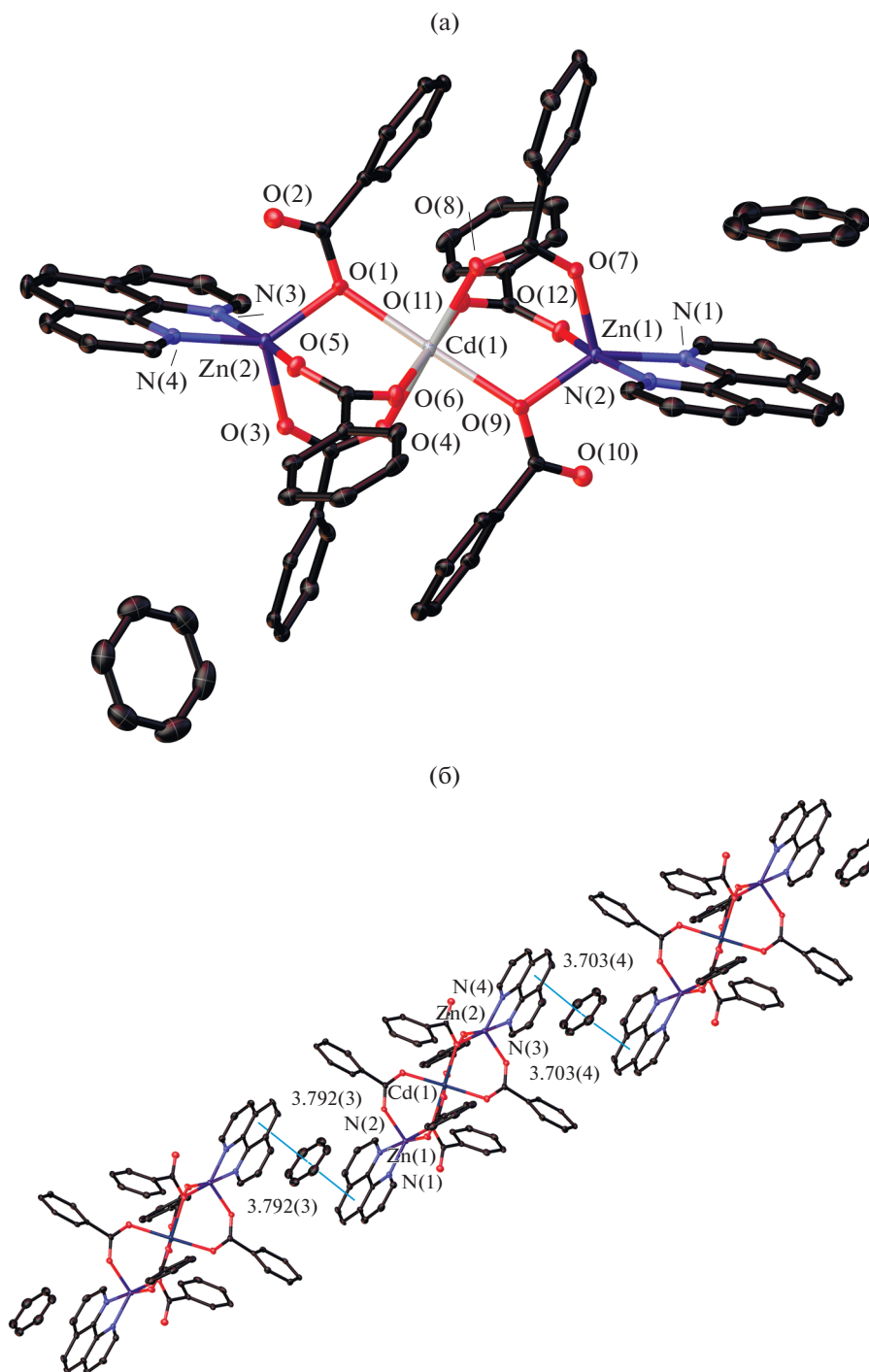


Рис. 5. Строение комплекса IV (а) и фрагмент его кристаллической упаковки (б). Атомы водорода и фтора не показаны.

Сольватные молекулы C_6H_6 участвуют в стэкинг-взаимодействиях с ароматическими фрагментами Rhen двух соседних молекул комплекса одновременно, формируя супрамолекулярные стопки параллельно плоскости *ac* (рис. 5б). Основные геометрические характеристики внутри- и межмолекулярных взаимодействий комплекса IV представлены в табл. 5, 6.

Получение соединений I, III и IV показывает, что в цинк-кадмиевой системе могут формироваться весьма неожиданные структуры, полную информацию о которых можно будет получить после детального исследования.

Выше было сказано, что 2,4,5-трифторбензоатный, 2-фторбензоатный и бензоатный комплексы кадмия, имеющие такой же состав, как

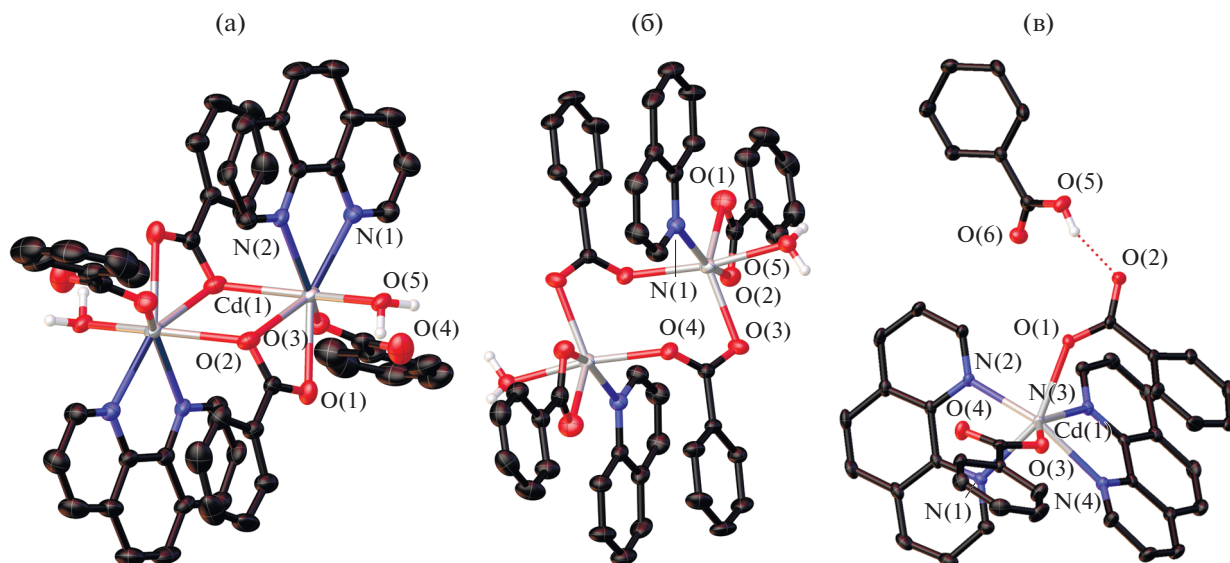


Рис. 6. Строение комплексов V (а), VI (б) и VII (в). Атомы фтора не показаны. Показаны атомы водорода, участвующие в водородном связывании.

в I, являются биядерными молекулярными комплексами [26, 29, 53]. Мы предположили, что в случае 2,3,4,5-тетрафторбензоатных соединений может наблюдаться пограничная ситуация. Строение и состав 2,3,4,5-тетрафторбензоатного комплекса с Phen V (рис. 6а) существенно отличались от всех известных биядерных комплексов кадмия с хелатирующими лигандами [17, 26, 31, 54–56]. Во фрагменте $\{Cd_2(Tfbz)_4(Phen)_2\}$ расположение ароматических лигандов такое же, как в соединении I. Однако координация молекулы воды атомом Cd, по-видимому, блокирует возможность формирования 1D-структуры. В случае тетрафторбензоатного комплекса вероятность получения пограничной ситуации между формированием полимера типа I и известными биядерными комплексами с хелатирующими лигандами подтвердилась. Этот результат показал целесообразность получения и тетрафторбензоатного комплекса с монодентатным ароматическим лигандом. В биядерном комплексе с хинолином VI (рис. 6б) также наблюдалась геометрия фрагмента $\{Cd_2(Tfbz)_4(Phen)_2\}$, но координационное место в окружении атома кадмия построено молекулой воды, что, вероятно, также блокирует возможность формирования полимерной структуры.

Интересно отметить, что в случае пентафторбензоатного комплекса с 2,4-лутидином, как и с хинолином, формально являющимся α -замещенным пиридином, образуется координационный полимер, построенный на основе биядерных фрагментов, в которых атомы кадмия связывают четыре мостиковых карбоксильных аниона [18]. Иными словами, в случае монодентатного лиганда мы наблюдаем образование (как и для 1,10-фенантроли-

на) аналогичного биядерного металлокарбоксилатного фрагмента, который также стабилизирован в форме молекулярного соединения за счет координации молекул воды.

В комплексах V и VI атомы кадмия связаны между собой двумя мостиковыми (комплекс VI) или двумя хелатно-мостиковыми (комплекс V) Tfbz-анионами. Атомы кадмия в VI достраивают свое окружение до октаэдрического координацией атома N молекулы Quin, молекулы воды и хелатно связанного Tfbz-аниона (CdO_5N). Атомы металла комплекса V достраивают свое окружение до одношапочной тригональной призмы (CdO_5N_2) координацией молекулы Phen, воды и атома кислорода мостикового Pfbz-аниона, координирующего одним атомом O. Основные длины связей и углы для комплексов V и VI представлены в табл. 3.

В упаковке комплексов V и VI за счет водородного связывания координированных молекул воды с атомами кислорода Tfbz-анионов соседних биядерных фрагментов формируются супрамолекулярные цепочки вдоль оси *a* (рис. 7).

Каждая молекула N-донорного лиганда комплексов V и VI участвует во внутримолекулярных стэкинг-взаимодействиях с Tfbz-анионом, а также взаимодействует с N-донорным лигандом соседней молекулы комплекса. В упаковке комплекса VI формируются дополнительные межмолекулярные стэкинг-взаимодействия между парами Tfbz-анионов, тогда как в кристаллической упаковке соединения V аналогичные явления не наблюдаются. Атомы фтора анионов карбоновой кислоты участвуют в контактах C–H...F с атомами водорода молекул воды и N-донорных лигандов.

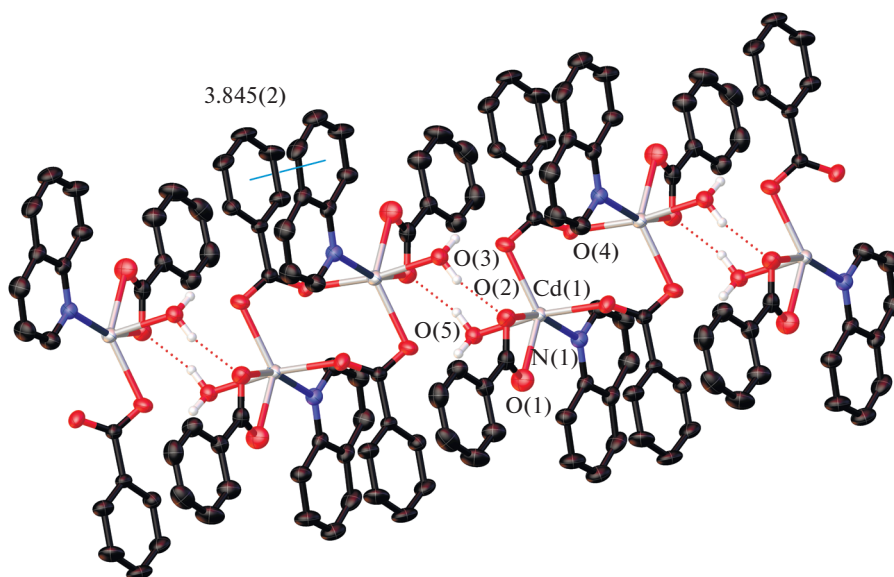


Рис. 7. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса VI. Атомы фтора не показаны. Показаны атомы водорода, участвующие в водородном связывании.

Молекулы Phen и ароматические фрагменты Pfbz- или Tfbz-анионов в I и V участвуют в аналогичных внутримолекулярных стэкинг-взаимодействиях. Дистанция между плоскостями Phen и Tfbz в V сокращается по сравнению с пентафторбензоатным полимером I, а расстояние Cd...Cd в случае V увеличивается. Расстояния контактов C—H...F в V и I имеют близкие значения.

Для V наблюдается укорочение расстояния Cd...Cd (4.043(7) Å) по сравнению с VI (4.160(2) Å). Различие в типах координации Tfbz-анионов и расстояниях между атомами металлов в V и VI может быть связано с более сильными внутримолекулярными взаимодействиями между ароматическими фрагментами N-донорного лиганда и карбоксилатными анионами, о чем также свидетельствует сокращение расстояния между плоскостями ароматических лигандов (расстояния между центроидами и угол между плоскостями составляют 3.846 Å и 8.78° для VI; 3.634 Å и 6.57° для V). Основные углы и расстояния внутри- и межмолекулярных взаимодействий для комплексов V и VI представлены в табл. 5, 6.

Строение изученных комплексов I и V в целом похоже, несмотря на то что I — полимер, а V — биядерный комплекс. Координационное место, занятое в V молекулой воды, в полимере принадлежит атому кислорода карбонильной группы хелатного лиганда. При возможности удаления молекулы воды геометрия биядерных фрагментов, вероятно, была бы “идеальной” для сборки 1D-координационного полимера. Однако есть еще одно, возможно, очень значимое различие. Так, если в полимерной цепочке все ароматические

фрагменты лигандов расположены почти параллельно (углы между Phen и Tfbz составляют 9.83° и 11.66°, а между двумя Pfbz — 15.19°), то в биядерном комплексе один из Tfbz развернут практически перпендикулярно плоскостям остальных лигандов (углы между Phen и Tfbz составляют 6.31° и 88.87°, а между двумя Pfbz — 82.63°). Как и следовало ожидать, такая разница в расположении ароматических фрагментов приводит к разнице в топологии π ... π -перекрываний в кристалле.

Как и в случае пентафторбензоатного комплекса кадмия II, при взаимодействии 2,3,4,5-тетрафторбензоата кадмия с двухкратным избытком Phen (Cd : L = 1 : 2) формируется мооядерный комплекс VII (рис. 6в). В структуре VII атом кадмия достраивает свое окружение до тригональной призмы координацией четырех атомов N двух молекул Phen и двух атомов O двух Tfbz-анионов (CdO₂N₄). Основные расстояния и углы комплекса VII представлены в табл. 3.

Не участвующая в координации к атому металла молекула HTfbz связана водородной связью с атомом кислорода карбоксильной группы Tfbz-аниона. Координированные молекулы Phen задействованы в меж- и внутримолекулярных стэкинг-взаимодействиях с ароматическими фрагментами координированных Tfbz-анионов. Основные расстояния и углы внутри- и межмолекулярных взаимодействий комплекса VII представлены в табл. 5, 6.

Таким образом, мы получили три соединения (II, IV, VI), в которых на один атом металла приходится одна координированная молекула фенантролина. Для карбоксилатов цинка, как и для

других аналогичных комплексов $3d$ -металлов такого состава характерно моноядерное строение [57–63], т.е. в случае пентафторбензоатов цинка нам пока не удастся зафиксировать в кристаллическом состоянии какого-либо нетипичного для $3d$ -металлов строения. Это, по-видимому, связано с меньшими длинами связей, образуемых этими металлами. При сравнении комплексов II и VI можно отметить, что строение биядерного фрагмента, “вырезанного” из полимерной цепочки II и комплекса VI достаточно близко. Так, координированные молекулы Phen и ароматические фрагменты Pfbz- или Tfbz-анионов участвуют в аналогичных внутримолекулярных стэкинг-взаимодействиях. Однако в случае пентафторбензоатного соединения формируется координационный полимер, а в случае тетрафторбензоата наблюдается стабилизация биядерного молекулярного комплекса за счет координации молекул воды. Маловероятно, что в растворе, из которого кристаллизуется координационный полимер, кадмий присутствует в виде аналога комплекса VI, поскольку такой комплекс был бы, вероятно, устойчив, как, например, вышеупомянутые $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{Pfbz})_2(\text{Vpu})]_n$. Более того, представляется маловероятным существование кадмия в виде биядерных комплексов $[\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(\text{OOCR})_4]$, характерных для трифторбензоатного, монофторбензоатного и бензоатного соединений кадмия, в которых карбоксилатные анионы и хелатирующие лиганды экранируют металлоцентры, обеспечивая устойчивость молекулярной структуры. Недавно полученные нами данные показали, что для самых различных типов пентафторбензоатных комплексов при координации монодентатных или хелатирующих лигандов характерно разблокирование металлоцентров за счет внутримолекулярных стэкинг-взаимодействий и формирование координационных полимеров [18], а для образования стабильного молекулярного комплекса требуется координация двух молекул хелатирующего N-донорного лиганда, как наблюдалось для соединения III. В данном случае можно предположить, что в растворе, из которого кристаллизуется координационный полимер II, кадмий присутствует в виде комплекса, имеющего иное строение по сравнению с известными тетрафторбензоатным и трифторбензоатным биядерными соединениями. В отличие от $3d$ -металлов кадмий с хелатирующими лигандами может формировать не только биядерные комплексы с двумя мостиковыми (или хелатно-мостиковыми) карбоксилатными анионами, но четырехмостиковые комплексы со структурой китайского фонарика [64–66]. Можно допустить, что формирование координационного полимера происходит за счет взаимодействия биядерных комплексов со структурой китайского фонарика. Косвенно наше предположение можно подтвердить примером формирования координа-

ционного полимера из четырехмостиковых фрагментов $[\text{Cd}_2(2,4\text{-Lut})_4(\text{Pfbz})_4]$ [18]. Источником воды в случае VI, VII, вероятно, был необезвоженный продажный растворитель, а также исходная соль кадмия. С другой стороны, именно этот растворитель мы использовали и для синтеза II, III, однако полученные комплексы кадмия не содержали координированных молекул воды. В случае удаления молекулы воды геометрия биядерных фрагментов была бы “идеальной” для самосборки 1D-координационного полимера. Координированная молекула воды оказалась весьма прочно связанной: после двухчасового кипячения толуольного раствора соединения VI был выделен только исходный комплекс VI.

Очевидно, для того чтобы обсуждаемые стэкинг-взаимодействия фторированных ароматических фрагментов и ароматических N-донорных лигандов приводили к формированию структуры координационного полимера, необходимо добиваться не только внутримолекулярных взаимодействий, приводящих к разблокированию металлоцентров, но и отсутствия в реакционной среде (в реакционном растворе) молекул, стабилизирующих реакционноспособные металлофрагменты в форме устойчивых молекулярных комплексов.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА (II–VII), ИК-спектроскопия и элементный анализ комплексов выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований. Изучение строения комплекса I проведено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН. Авторы выражают благодарность профессору А.Г. Старикову за большую помощь при обсуждении результатов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Комплексы I–III, V, VI получены и исследованы при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-04043), комплексы IV, VII – в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baykov S.V., Filimonov S.I., Rozhkov A.V. et al. // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. № 2. P. 995.
2. Adonin S.A., Bondarenko M.A., Novikov A.S., Sokolov M.N. // Crystals. 2020. V. 10. № 4. P. 289.

3. Бондаренко М.А., Адонин С.А., Новиков А.С. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 5. С. 264 (*Bondarenko M.A., Adonin S.A., Novikov A.S. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 5. P. 302). <https://doi.org/10.1134/S1070328420040016>
4. Адонин С.А., Новиков А.С., Федин В.П. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 1. С. 40 (*Adonin S.A., Novikov A.S., Fedin V.P.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 1. P. 37). <https://doi.org/10.1134/S1070328420010017>
5. Malenov D.P., Janjić G.V., Medaković V.B. et al. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 345. P. 318.
6. Goldberg A., Kiskin M., Shalygina O. et al. // Chem. Asian J. 2006. V. 11. № 4 P. 604.
7. Шмелев М.А., Гоголева Н.В., Макаров Д.А. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 1. С. 3 (*Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Makarov D.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 1. P. 3). <https://doi.org/10.1134/S1070328420010017>
8. Шмелев М.А., Гоголева Н.В., Долгушин Ф.М. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 7. С. 437 (*Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Dolgushin F.M. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 7. P. 493). <https://doi.org/10.1134/S1070328420070076>
9. Фомина И.Г., Сидоров А.А., Александров Г.Г. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 7. С. 1422.
10. Талисманова М.О., Сидоров А.А., Александров Г.Г. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 11. С. 2149.
11. Гольдберг А.Е., Кискин М.А., Козюхин С.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 5. С. 987.
12. Cockcroft J.K., Rosu-Finsen A., Fitch A.N. et al. // CrystEngComm. 2018. V. 20. P. 6677.
13. Collings J.C., Roscoe K.P., Robins E.G. et al. // New J. Chem. 2012. V. 26. P. 1740.
14. Imai Y., Kawaguchi K., Sato T. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2008. V. 487. P. 153.
15. Kong Y.-J., Li P., Han L.-J. et al. // Acta Crystallogr. C. 2017. V. 73. P. 424.
16. Neto J.A.do N., da Silva C.C., Ribeiro L. et al. // Z. Krist. Cryst. Mater. 2019. V. 234. P. 119.
17. Ye Bao-Hui, Chen Xiao-Ming, Xue Feng et al. // Inorg. Chim. Acta. 2000. V. 299. P. 1.
18. Шмелев М.А., Гоголева Н.В., Кузнецова Г.Н. и др. // Коорд. химия. 2020. № 8. С. 497 (*Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Kuznetsova G.N. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 8. P. 557). <https://doi.org/10.1134/S1070328420080060>
19. SMART (control) and SAINT (integration). Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
20. Sheldrick G.M. SADABS. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
21. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
22. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
23. Alvarez S., Llunell M. // Dalton Trans. 2000. № 19. P. 3288.
24. Casanova D., Llunell M., Alemany P., Alvarez S. // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. P. 1479.
25. Nath J., Tarai A., Baruah J.B. // ACS Omega. 2019. V. 4. P. 18444.
26. Li Hong-Jin, Gao Zhu-Qing, Gu Jin-Zhong // Acta Crystallogr. E. 2011. V. 67. P. m 919.
27. Zhang Z.Y., Bi C.F., Fan Y.H. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. P. 246. <https://doi.org/10.1134/S1070328415030094>
28. Hu Min, Yang Xiao-Gang, Zhang Qiang et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2011. V. 637. P. 478.
29. Lou Qi-Zheng // Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. 2007. V. 222. P. 105.
30. Haldar R., Prasad K., Samanta P.K. et al // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. P. 82.
31. Dai P.X., Yang E.C., Zhao X.J. // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. P. 16. <https://doi.org/10.1134/S1070328415010029>
32. Liu Chun-Sen, Hu Min, Guo Liang-Qi // Crystallogr. E. 2009. V. 65. P. m1432.
33. Li Wei, Li Chang-Hong, Yang Ying-Qun et al. // Wujia Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.). 2007. V. 23. P. 2013.
34. Li Wei, Li Chang-Hong, Yang Ying-Qun, Li Dong-Ping // Wujia Huaxue Xueba (Chin. J. Inorg. Chem.). 2008. V. 24. P. 2060.
35. Chen Man-Sheng, Zhang Chun-Hua, Kuang Dai-Zhi et al. // Acta Crystallogr. 2007. V. 63. P. m965.
36. Pan Tian-Tian, Liu Jia-Geng, Xu Duan-Jun // Acta Crystallogr. E. 2006. V. 62. P. m1597.
37. Yu Yu-Ye // Acta Crystallogr. E. 2011. V. 67. P. m246.
38. Banrabah R., Viossat B., Lemoine P. // Z. Kristallogr. NCS. 2011. V. 226. P. 291.
39. Qiu Yongcai, Wang Kunnan, Liu Yan et al. // Inorg. Chim. Acta. 2007. V. 360. P. 1819.
40. Sen S., Saha M.K., Kundu P. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1999. V. 288. P. 118.
41. Zhang Bing-Yu, Nie Jing-Jing, Xu Duan-Jun // Acta Crystallogr. E. 2008. V. 64. P. m937.
42. Roy S., Bauza A., Frontera A. et al. // CrystEngComm. 2015. V. 17. P. 3912.
43. Lou Qi-Zheng, Zhang Bi-Song // Z. Kristallogr. NCS. 2007. V. 222. P. 199.
44. Gao Zhu-Qing, Li Hong-Jin, Gu Jin-Zhong et al. // J. Solid State Chem. 2016. V. 241. P. 121.
45. Pan Tian-Tian, Su Jian-Rong, Xu Duan-Jun // Acta Crystallogr. E. 2006. V. 62. P. m2183.
46. Wen Decai, Xie Jing, Jiang Xiurong // Acta Crystallogr. E. 2008. V. 64. P. m851.
47. Ali Nida, Tahir M.N., Ali Saqib et al. // J. Coord. Chem. 2014. V. 67. P. 1290.
48. Hijazi Abu Ali, Darawsheh M.D., Rappocciolo E. // Polyhedron. 2013. V. 61. P. 235.
49. Liu Ji-Zhong, Zhang Zhong, Shi Zhan-Wang, Gao Peng // Acta Crystallogr. E. 2011. V. 67. P. m30.
50. Nie Jing-Jing, Xu Xun, Xu Duan-Jun // Acta Crystallogr. E. 2011. V. 65. P. m855.
51. Lee Young Min, Song Young Joo, Poong Jung In et al. // Inorg. Chem. Commun. 2010. V. 13. P. 101.
52. Clegg W., Little I.R., Straughan B.P. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 1916.
53. Ge Chun-Hua, Zhang Rui, Fan Ping et al. // Chin. Chem. Lett. 2013. V. 24. P. 73.

54. *Gogoleva N.V., Shmelev M.A., Evstifeev I.S. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. P. 181.
55. *Nikolaevskii S.A., Evstifeev I.S., Kiskin M.A. et al.* // Polyhedron. 2018. V.152. P. 61.
56. *Wu W.P., Wang J., Lu L., Wu Y.* // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. P. 217.
<https://doi.org/10.1134/S107032841603009X>
57. *Ren Hong, Song Tianyou, Xu Jianing et al.* // Transition Met. Chem. 2006. V. 31. P. 992.
58. *Ni Sheng-Liang, Zhou Feng, Qi Jin-Li* // Acta Crystallogr. E. 2011. V. 67. P. m779.
59. *Liu Chun-Sen, Sanudo E.C., Yan Li-Fen et al.* // Transition Met. Chem. 2009. V. 34. P. 51.
60. *Zheng Miao, Zheng Yue-Qing, Zhang Bi-Song* // J. Coord. Chem. 2011. V. 64. P. 3419.
61. *Bhattacharyya M.K., Saha U., Dutta D. et al.* // RSC Advances. 2019. V. 9. P. 16339.
62. *Song Wen-Dong, Yan Jian-Bin, Hao Xiao-Min* // Acta Crystallogr. E. 2008. V. 64. P. m919.
63. *Gomez V., Corbella M.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. P. 4471.
64. *Li Jun-Xia, Du Zhong-Xiang* // J. Cluster Sci. 2020. V. 31. P. 507.
65. *Li Long, Diao Kaisheng, Ding Yuqiu, Yin Xianhong* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2013. V. 575. P. 173.
66. *Yang Ying-Qun, Li Chang-Hong, Li Wei, Kuang Yun-Fei* // Wujia Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.). 2010. V. 26. P. 1890.

УДК 547.1'1.668:441.2'233'214:514.721

КЕТО-β-ДИКЕТИМИНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИТТРИЯ И ЛИТИЯ $[\{2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})\}_2\text{CC}(\text{трет-Bu})=\text{O}\}_2\text{Y}(\mu^2\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2$ И $[\{2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})\}_2\text{CC}(\text{трет-Bu})=\text{O}\}_2\text{Li}(\text{THF})_2]_n$. СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСОВ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ε-КАПРОЛАКТОНА

© 2021 г. Г. Г. Скворцов¹, А. В. Черкасов¹, Д. Л. Ворожцов²,
 Е. С. Щегривина², А. А. Трифионов^{1, 3, *}

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

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

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

*e-mail: trif@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 06.05.2020 г.

После доработки 27.05.2020 г.

Принята к публикации 01.06.2020 г.

Реакция β-дикетимината лития $[\{2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}\}\text{Li}]$ с бензофеноном в толуоле при 25°C протекает с образованием координационного комплекса $[\{2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}\}\text{Li}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{O})]$ (I). По реакции $\text{трет-Bu}(\text{C}=\text{O})\text{Cl}$ с $[\{2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}\}\text{Li}]$ синтезирован новый кето-β-дикетимин $\{2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})_2\text{CHC}(\text{трет-Bu})=\text{O}\}$ (II). Металлированием кето-β-дикетимина II *n*-бутиллитием в THF при 0°C получен кето-β-дикетиминат лития $[\{2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})_2\text{CC}(\text{трет-Bu})=\text{O}\}\text{Li}(\text{THF})]_n$ (III). Обменная реакция YCl_3 с III (мольное соотношение 1 : 2, THF) приводит к образованию *бис*(кето-дикетиминатного) комплекса иттрия $[\{2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})_2\text{CC}(\text{трет-Bu})=\text{O}\}_2\text{Y}(\mu^2\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2]$ (IV). Молекулярное строение комплексов I, III, IV установлено методом РСА (CIF files CCDC № 2001131 (I), 2001132 (III), 2001133 (IV) соответственно)). Показано, что в кристаллическом состоянии IV существует в виде *ate* комплекса с одной молекулой LiCl. Комплексы I, III, IV являются катализаторами полимеризации с раскрытием цикла ε-капролактона в толуоле при 25°C.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, щелочные металлы, кето-дикетиминатный лиганд, синтез, строение, катализ, ε-капролактон, полимеризация

DOI: 10.31857/S0132344X21020080

В настоящее время N,N- и N,O-содержащие лиганды, различающиеся числом донорных группировок, а также длиной и природой мостика между координационными сайтами, являются одним из наиболее широко используемых в химии РЗЭ классов нециклопентадиенильных лигандов. Так, амидные, амидинатные и кетиминатные лиганды с варьирующимися дентатностью и стерическими свойствами были использованы в химии производных РЗЭ в качестве стабилизирующего координационного окружения в [1–8]. Интерес к лигандам нециклопентадиенильного типа вызван в первую очередь тем, что благодаря их применению в последние годы удалось синтезировать ряд реакционноспособных соединений *d*-переходных и редкоземельных металлов (РЗМ), проявляющих каталитическую активность в полимеризации диенов, метилметакрилата, а также полимеризации с рас-

крытием цикла *рац*-лактида и ε-капролактона, в реакциях гидрирования и гидросилилирования олефинов, сополимеризации эпоксидов с CO₂ [6–14]. Кроме того, роль лигандного окружения в случае электроположительных РЗМ, имеющих большие ионные радиусы, в значительной мере ионные связи металл–лиганд, а также склонных к реакциям обмена лигандами (равновесие Шленка), исключительно велика. Хелатный лиганд отвечает за подавление реакций перераспределения лигандов, обеспечивает кинетическую устойчивость комплекса. В этой связи встает задача синтеза полидентатных N,N- и N,O-лигандов, способных образовывать с ионом металла наряду с прочной ковалентной связью лабильные координационные связи, за счет которых достигается необходимое насыщение координационной сферы иона металла в комплексе.

В настоящей работе сообщается о синтезе нового тридентатного кето-β-дикетиминатного лиганда $\{2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})\}_2\text{CHC}(\text{трет-Bu})=\text{O}$ (II) и исследовании возможных типов координации его аниона $[\{2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})\}_2\text{CC}(\text{трет-Bu})=\text{O}]^-$ с катионами лития и иттрия, а также об изучении каталитической активности дикетиминатных и кетодикетиминатных комплексов $[\{2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})\}_2\text{CHLi}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{O})]$ (I), $[\{2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})\}_2\text{CC}(\text{трет-Bu})=\text{O}]\text{Li}(\text{THF})_n$ (III), $[\{2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})\}_2\text{CC}(\text{трет-Bu})=\text{O}]\text{Li}(\text{THF})_2$ (IV) в полимеризации с раскрытием цикла ε-капролактона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу и выделению продуктов проводили в вакуумной аппаратуре с использованием стандартной техники Шленка. Тетрагидрофуран после осушки гидроксидом калия перегонялся над бензофенонкетилнатрием. Гексан и толуол сушили кипячением и перегонкой над металлическим натрием. Дейтеропиридин ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) сушили гидридом кальция, дегазировали и конденсировали в вакууме. Дейтеробензол (C_6D_6) сушили металлическим натрием, дегазировали и конденсировали в вакууме. $\{2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})\}_2\text{CH}_2$ [11], YCl_3 [15], были получены в соответствии с опубликованными методиками. Бензофенон, ε-капролактон, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, C_6D_6 , CDCl_3 , 2,6-диметиланилин – коммерческие реактивы (Acros). ИК-спектры регистрировали на приборе Bruker-Vertex 70. Образцы соединений готовили в атмосфере сухого аргона в виде суспензий в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^7Li , HSQC ^1H – ^{13}C регистрировали на приборах Bruker Avance III и Bruker DRX-200 (25°C, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, C_6D_6 , CDCl_3). Химические сдвиги приведены в миллионных долях по отношению к известным сдвигам остаточных протонов дейтерированных растворителей. Элементный анализ выполняли на приборе Perkin-Elmer Series II CHNS/O Analyser 2400. Содержание иттрия определяли методом комплексонометрического титрования (Трилон Б) с использованием ксиленолового оранжевого в качестве индикатора [16].

Синтез дифенилкетонат (2,6-диметилфенил)-4-(((2,6-диметилфенил)имино)пент-2-ен-2-ил)анилида лития (I). К раствору $\{2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})\}_2\text{CH}_2$ (0.800 г, 2.61 ммоль) в 20 мл толуола при 0°C добавляли *n*-бутиллитий (2.40 мл, 2.78 ммоль, 1.16 М раствор в гексане). Реакционную смесь перемешивали 1 ч при 0°C, добавляли бензофенон (0.476 г, 2.61 ммоль) и перемешивали при 25°C в течение 12 ч. Толуол удаляли в вакууме и твердый остаток растворяли в теплом гексане (30 мл). Красные кристаллы I, полученные при медленном кон-

центрировании гексанового раствора, сушили в вакууме 30 мин. Выход 0.970 г (75%).

Найдено, %: C 82.23; H 7.35; N 5.40.

Для $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{OLi}$ ($M = 494.58$)

вычислено, %: C 82.57; H 7.13; N 5.66.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц; 25°C; C_6D_6 ; δ, м.д., J, Гц): 1.88 (с., 6 H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$); 2.25 (с., 12 H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$); 5.05 (с., 1 H, CH); 6.90–7.14 (м., 16 H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц; 25°C; C_6D_6 ; δ, м.д.): 19.1 ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$); 22.9 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$); 93.2 (CH); 121.9, 128.2, 128.5, 130.9, 131.1, 133.3, 136.7, 153.2, 163.3 ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{O}$); 200.7 ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^7Li (155.5 МГц; 25°C; C_6D_6 ; δ, м.д.): 3.0. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1667 с, 1648 с, 1626 с, 1597 с, 1557 с, 1325 с, 1277 с, 1176 с, 1088 с, 1076 с, 1025 с, 976 с, 941 с, 924 с, 823 с, 812 с, 761 с, 701 с, 639 с, 628 с, 611 с, 540 с, 487 с.

Синтез 5-((2,6-диметилфенил)имино)-4-(1-((2,6-диметилфенил)имино)этил)-2,2-диметилпексан-3-она (II). К раствору $\{2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})\}_2\text{CH}_2$ (2.000 г, 6.50 ммоль) в 35 мл толуола при 0°C добавляли *n*-бутиллитий (6.20 мл, 7.20 ммоль, 1.16 М раствор в гексане). Реакционную смесь перемешивали 1 ч при 0°C и добавляли раствор трет-Bu(C=O)Cl (0.868 г, 7.20 ммоль) в 10 мл толуола. Реакционную смесь перемешивали 48 ч, раствор декантировали от осадка LiCl и удаляли растворители в вакууме. Твердый остаток промывали гексаном (10 мл) и сушили в вакууме 1 ч. Кетодикетимин II выделяли в виде белого порошка с выходом 2.030 г (80%).

Найдено, %: C 79.67; H 8.95; N 6.87.

Для $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}$ ($M = 390.57$)

вычислено, %: C 79.96; H 8.77; N 7.17.

$T_{\text{пл}} = 103^\circ\text{C}$. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 390.57 $[\text{M}]^+$ (20). Спектр ЯМР ^1H (мажорный изомер (69%); 400 МГц; 25°C; CDCl_3 ; δ, м.д.; J, Гц): 1.30 (с., 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.65 (с., 6 H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$); 2.17 (с., 12 H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$); 6.87–7.08 (м., 6 H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$); 13.12 (с., 1 H, NH). Спектр ЯМР ^1H (минорный изомер (31%); 400 МГц, 25°C, CDCl_3 , δ, м.д., J/Гц): 1.36 (с., 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.78, 2.02, 2.11 (с., вместе 18 H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$); 5.42 (с., 1 H, CH); 6.87–7.08 (м., 6 H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$). Спектр ЯМР ^{13}C (оба изомера; 100 МГц; 25°C; CDCl_3 ; δ, м.д.): 18.5, 18.7, 19.5, 19.7 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$); 26.6, 28.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 46.3, 47.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 68.7 (CH, кетодиимин); 108.1 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$); 123.2, 124.8, 128.1, 128.2, 131.9, 142.8, 158.5, 211.1, 217.4 ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$, трет-

BuC=O). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3304 ср, 1697 с, 1656 с, 1593 с, 1302 с, 1254 с, 1233 с, 1196 с, 1181 с, 1092 с, 1061 с, 1033 с, 986 с, 918 с, 854 ср, 829 с, 805 с, 793 с, 762 с, 683 с, 649 ср, 598 ср, 579 ср, 526 ср, 511 ср, 461 ср.

Синтез тетрагидрофуранат (2,6-диметилфенил)(3-(1-((2,6-диметилфенил)имино)этил)-5,5-диметил-4-оксогекс-2-ен-2-ил)анилида лития (III). К раствору II (0.810 г, 2.07 ммоль) в гексане (40 мл) при 0°C добавляли *n*-бутиллитий (2.00 мл, 2.32 ммоль, 1.16 М раствор в гексане) и реакционную смесь перемешивали 12 ч при 25°C. Гексан удаляли в вакууме, и твердый остаток сушили в течение 20 мин, затем растворяли в THF (5 мл). Светло-желтые кристаллы III получали при медленной конденсации гексана в концентрированный раствор комплекса в THF при 25°C. Кристаллы промывали холодным гексаном и сушили в вакууме при 25°C в течение 30 мин. Выход светло-желтых кристаллов III 0.720 г (74%).

Найдено, %: C 76.55; H 8.89; N 5.70.

Для $\text{C}_{60}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{O}_4\text{Li}_2$ ($M = 937.17$)

вычислено, %: C 76.89; H 8.82; N 5.98.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц; 25°C; $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$; δ , м.д.; J , Гц): 1.57 (уш. С., 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.64 (м., 4 H, $\beta\text{-CH}_2$, THF); 1.98 (уш. С., 6 H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$); 2.06 (уш. с., 12 H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$); 3.67 (м., 4 H, $\alpha\text{-CH}_2$, THF); 7.00 (т., 2 H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Гц); 7.12 (д., 4 H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц; 25°C, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$; δ , м.д.): 19.3 ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$); 23.0 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$); 26.3 ($\beta\text{-CH}_2$, THF); 29.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 47.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 68.3 ($\alpha\text{-CH}_2$, THF); 109.0 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$), 122.3, 125.8, 128.8, 131.0, 153.0, 160.5, 211.2, 216.6 ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$, *трет*-BuC=O). Спектр ЯМР ^7Li (155.5 МГц; 25°C; $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$; δ , м.д.): 2.7. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1648 с, 1541 с, 1292 с, 1251 с, 1197 с, 1154 с, 1094 с, 1053 с, 1008 с, 993 с, 921 с, 896 с, 829 с, 809 с, 790 с, 760 с, 676 с, 646 с, 600 ср, 568 с, 529 с, 503 с.

Синтез бис[(2,6-диметилфенил)(3-(1-((2,6-диметилфенил)имино)этил)-5,5-диметил-4-оксогекс-2-ен-2-ил)анилид]дихлориттрат(III) дитетрагидрофураната лития (IV). К суспензии YCl_3 (0.084 г, 0.43 ммоль) в THF (10 мл) приливали раствор комплекса III (0.402 г, 0.43 ммоль) в THF (15 мл) при 25°C. Реакционную смесь перемешивали в течение 12 ч и тетрагидрофуран удаляли в вакууме. Продукт реакции экстрагировали толуолом (25 мл) и декантировали от нерастворимого осадка. Растворитель удаляли, вещество сушили в вакууме 20 мин и растворяли в тетрагидрофуране (2 мл). Белые кристаллы IV получали при медленной конденсации гексана в концентрированный раствор комплекса в THF при 25°C. Кристаллы

промывали холодным гексаном и сушили 20 мин в вакууме при 25°C. Выход белых кристаллов IV 0.323 г (67%).

Найдено, %: C 66.37; H 7.95; N 4.70; Y 8.03.

Для $\text{C}_{63.5}\text{H}_{89.5}\text{N}_4\text{O}_{4.5}\text{Cl}_2\text{LiY}$ ($M = 1147.64$)

вычислено, %: C 66.46; H 7.86; N 4.88; Y 7.75.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц; 25°C; C_6D_6 ; δ , м.д.; J , Гц): 1.38 (м., 10 H, $\beta\text{-CH}_2$, THF); 1.43 (уш. с, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 2.20, 2.28 (уш. С., 36 H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$); 3.58 (м., 10 H, $\alpha\text{-CH}_2$, THF); 6.92–7.05 (м., 12 H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$). Спектр ЯМР ^{13}C : (100 МГц; 25°C; C_6D_6 ; δ , м.д.): 19.6, 20.3 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$); 25.7 ($\beta\text{-CH}_2$, THF); 30.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 42.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 68.6 ($\alpha\text{-CH}_2$, THF); 116.7 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$), 123.5, 125.1, 129.3, 131.8, 147.9, 158.7, 170.1, 185.2 ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$, *трет*-BuC=O). Спектр ЯМР ^7Li (155.5 МГц; 25°C; $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$; δ , м.д.): 5.1. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1681 с, 1627 с, 1608 с, 1530 с, 1334 с, 1271 с, 1251 с, 1218 с, 1188 с, 1096 с, 1073 с, 1047 с, 985 с, 959 с, 918 с, 896 с, 839 с, 817 с, 798 с, 764 с, 748 с, 690 с, 675 с, 646 с, 600 с, 575 ср, 543 с, 516 с, 489 с).

Полимеризация ϵ -капролактона (общая методика). В главбоксе в инертной атмосфере комплекс I (5.0 мг, 0.01 ммоль) растворяли в 2.5 мл толуола и добавляли ϵ -капролактон (0.285 г, 2.50 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 5 мин при 25°C и отбирали аликвоту для определения степени конверсии мономера методом ЯМР. Затем в реакционную смесь добавляли 1 мл раствора 1.2 М HCl в этаноле и осаждали полимер избытком этанола (20 мл). Твердый остаток отделяли и сушили в вакууме до постоянной массы. Выход определяли весовым методом.

РСА соединений I, III, IV проведен на дифрактометрах Bruker D8 Quest (I) и Rigaku OD Xcalibur (III, IV) (MoK_α -излучение, ω -сканирование, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 100(2)$ K). Измерение и интегрирование экспериментальных наборов интенсивностей выполнены с помощью программных пакетов APEX2 [17] и CrysAlis^{Pro} [18]. Учет поглощения, решение и уточнение структур проведены с помощью программных пакетов ABSPack (CrysAlis^{Pro}), SADABS [19] и SHELX [20]. Структуры решены прямым методом и уточнены полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Все водородные атомы помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно с фиксированными тепловыми параметрами $U(\text{H})_{\text{изо}} = 1.2U(\text{C})_{\text{экр}}$ ($U(\text{H})_{\text{изо}} = 1.5U(\text{C})_{\text{экр}}$ для метильных групп). Кристаллографические данные, а также параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточне-

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения структур I, III, IV

Параметр	I	III	IV
<i>M</i>	494.58	937.17	1147.64
Кристаллическая система	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
<i>a</i> , Å	9.6948(10)	13.9888(4)	16.7492(7)
<i>b</i> , Å	9.7829(10)	19.2892(5)	17.6465(8)
<i>c</i> , Å	15.2592(15)	21.0326(6)	22.5936(10)
α , град	93.050(2)	90	90
β , град	91.478(2)	107.696(3)	107.192(5)
γ , град	100.707(2)	90	90
<i>V</i> , Å ³	1419.1(2)	5406.7(3)	6379.5(5)
<i>Z</i>	2	4	4
Размеры кристалла, мм	0.29 × 0.20 × 0.12	0.50 × 0.30 × 0.20	0.25 × 0.15 × 0.05
ρ (выч.), г/см ³	1.157	1.151	1.195
μ , мм ⁻¹	0.069	0.071	1.045
Область сканирования θ , град	2.44–29.98	2.96–30.03	2.92–30.03
Количество измеренных рефлексов	17394	108752	38094
Количество независимых рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	5919	12093	9384
R_{int}	0.0497	0.0667	0.0923
Число уточняемых параметров	349	649	740
$S(F^2)$	1.016	1.041	1.004
$R_1 (I > 2\sigma(I))$	0.0644	0.0581	0.0717
wR_2 (по всем данным)	0.1856	0.1342	0.1818
Остаточной электронной плотность (min/max), e/Å ³	0.54/–0.30	0.71/–0.30	0.93/–1.03

ния структур I, III и IV приведены в табл. 1, избранные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Структуры зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2001131 (I), 2001132 (III), 2001133 (IV), ccdc.cam.ac.uk/structures).

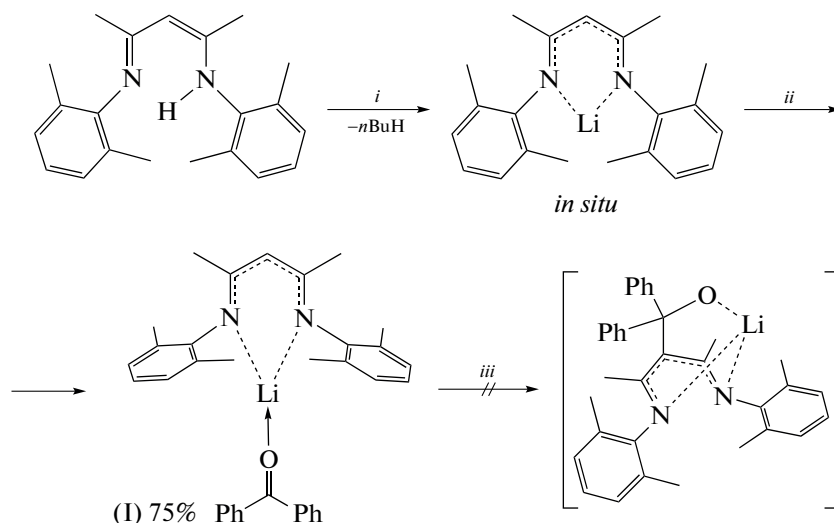
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью получения нового дикетиминаталкоксидного $\kappa^3\text{-N}_3\text{N}_2\text{O}$ -лиганда скорпионатного типа $[\{2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})_2\}\text{CHCPh}_2\text{O}]^-$ мы провели реакцию бензофенона с $[\{2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})_2\}\text{CH}] \text{Li}$, полученным *in situ* металлизированием $\{2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})_2\}\text{CH}_2$ [11] *n*-бутиллитием в толуоле при 0°C (схема 1). Обнаружено, что присоединения дикетимината лития по связи C=O бензофе-

нона не происходит, а реакция приводит к образованию аддукта с бензофеноном $[(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})_2\text{CH})\text{Li}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{O})]$ (I), в котором последний выступает в качестве нейтрального лиганда, координированного на ион лития. При удалении растворителя в вакууме и последующей перекристаллизации продукта реакции из гексана аддукт с бензофеноном I был выделен в виде красных кристаллов с выходом 75%. Комплекс I чувствителен к кислороду и влаге воздуха, хорошо растворим в эфирных и ароматических растворителях и умеренно растворим в алифатических углеводородах. Состав и строение комплекса установлены методом элементного анализа, ИК-, ЯМР-спектроскопии и РСА.

Таблица 2. Избранные длины связей (d) и валентные углы (ω) в I, III, IV

Связь	d , Å	Угол	ω , град
I			
Li(1)–O(1)	1.825(3)	O(1)Li(1)N(1)	129.3(2)
Li(1)–N(1)	1.897(3)	O(1)Li(1)N(2)	129.8(2)
Li(1)–N(2)	1.898(3)	N(1)Li(1)N(2)	100.2(2)
O(1)–C(22)	1.228(2)	C(22)O(1)Li(1)	169.0(2)
N(1)–C(1)	1.314(2)	C(1)N(1)C(6)	122.0(2)
N(2)–C(3)	1.318(2)		
C(1)–C(2)	1.412(2)		
C(2)–C(3)	1.407(2)		
III			
Li(1)–O(2)	1.946(3)	O(2)Li(1)N(2)	115.8(2)
Li(1)–N(2)	1.988(3)	O(2)Li(1)N(1)	119.3(2)
Li(1)–N(1)	1.994(3)	N(2)Li(1)N(1)	92.3(2)
Li(1)–O(3)	2.024(2)	O(2)Li(1)O(3)	104.6(2)
Li(2)–O(1)	1.970(3)	N(2)Li(1)O(3)	111.23(2)
Li(2)–N(3)	1.986(3)	N(1)Li(1)O(3)	113.6(2)
Li(2)–N(4)	1.988(3)	O(1)Li(2)N(3)	115.1(2)
Li(2)–O(4)	2.050(3)	O(1)Li(2)N(4)	113.9(2)
O(1)–C(6)	1.228(2)	N(3)Li(2)N(4)	92.2(2)
O(2)–C(32)	1.228(2)	O(1)Li(2)O(4)	109.6(2)
N(1)–C(1)	1.322(2)		
N(2)–C(3)	1.314(2)		
C(1)–C(2)	1.429(2)		
C(2)–C(3)	1.439(2)		
IV			
Y(1)–O(2)	2.157(2)	O(2)Y(1)O(1)	106.20(9)
Y(1)–O(1)	2.171(2)	O(2)Y(1)N(3)	71.1(2)
Y(1)–N(3)	2.443(3)	O(1)Y(1)N(3)	95.1(2)
Y(1)–N(1)	2.436(3)	O(2)Y(1)N(1)	92.2(2)
Y(1)–Cl(1)	2.659(2)	O(1)Y(1)N(1)	72.6(2)
Y(1)–Cl(2)	2.676(2)	N(3)Y(1)N(1)	156.0(2)
Cl(1)–Li(1)	2.318(7)	O(2)Y(1)Cl(1)	161.00(7)
Cl(2)–Li(1)	2.344(7)	O(1)Y(1)Cl(1)	87.95(7)
O(1)–C(1)	1.309(4)	N(3)Y(1)Cl(1)	95.48(7)
O(2)–C(27)	1.307(4)	N(1)Y(1)Cl(1)	104.36(7)
N(1)–C(3)	1.306(4)	O(2)Y(1)Cl(2)	87.89(7)
N(1)–C(19)	1.449(4)	O(1)Y(1)Cl(2)	161.04(7)
N(2)–C(8)	1.283(4)	N(3)Y(1)Cl(2)	101.57(7)
N(2)–C(10)	1.430(4)	N(1)Y(1)Cl(2)	94.72(7)
N(3)–C(29)	1.312(4)	Cl(1)Y(1)Cl(2)	81.56(3)
N(3)–C(45)	1.445(5)		
N(4)–C(34)	1.285(5)		
N(4)–C(36)	1.437(5)		
C(1)–C(2)	1.395(5)		
C(2)–C(3)	1.473(5)		
C(27)–C(28)	1.399(5)		
C(28)–C(29)	1.467(5)		



Реагенты *i*. Толуол, *n*BuLi; *ii*. Толуол, Ph₂C=O, 25°C; *iii*. Толуол, 110°C; THF, 70°C

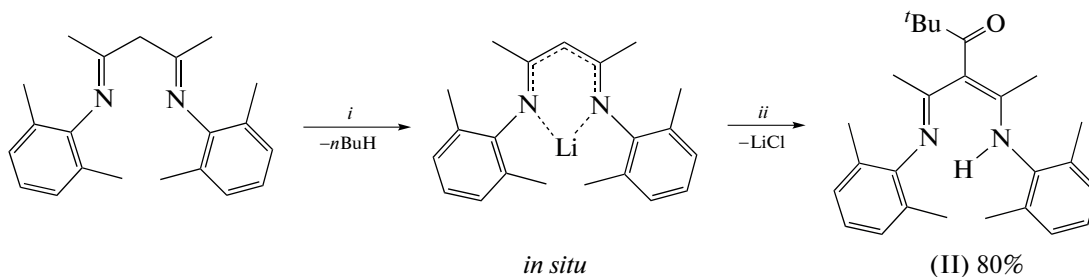
Схема 1.

Проведение реакции бензофенона с дикетиминатом лития [(2,6-Me₂C₆H₃N=CH)₂CH]Li в более жестких условиях в растворе толуола (10 ч, 110°C) или THF (7 ч, 70°C) также не привело к желаемому результату, а из реакции после перекристаллизации продукта из гексана был выделен тот же аддукт I (схема 1).

Прозрачные красные кристаллы комплекса I получены медленным концентрированием из раствора гексана при комнатной температуре. Согласно данным PCA, I представляет собой комплекс Li(I), в котором катион металла связан с двумя атомами азота дикетиминатного лиганда и одним атомом кислорода молекулы бензофенона. Таким образом, в I реализуется обычная для лигандов такого типа κ²-N,N-координация. Молекулярная структура комплекса I приведена на рис. 1а. Длины связей Li–N в I (1.897(3), 1.898(3) Å) близки между собой и заметно короче аналогичных величин в кетиминатных (1.983(8)–2.022(2) Å) [21–23], дикетиминатных (1.955(2)–2.009(4) Å) [24, 25] и трикетиминатных (1.958(2), 1.973(2) Å) [8, 26] комплексах лития. Расстояния N–C (1.314(2)–1.318(2) Å) и C–C (1.407(2)–1.412(2) Å) в

металлоцикле LiNCCCCHN лежат в узких интервалах значений и свидетельствуют о делокализации электронной плотности внутри дикетиминатного фрагмента. Металлоцикл практически плоский: угол между плоскостями NLiN и NCCCCHN равен 170.4(2)°. Расстояние Li–O в I (1.824(3) Å) значительно короче длины координационной связи Li–O (1.972(6) Å) в дикетиминатном комплексе лития [(Me₃SiNCPh)₂CH]Li(Ph₂CO)₂ [27] и сопоставимо с расстоянием Li–O (1.860(3) Å) в трикетиминатном комплексе лития [(2,6-Me₂C₆H₃N=CH)₃C]Li(THF) [26]. Длина связи O(1)–C(22) составляет 1.228(2) Å.

Кетодикетиминатный κ³-N,N,O-лиганд скорпионатного типа (2,6-Me₂C₆H₃N=CH)₂CH(Bu^tC=O) (II) был синтезирован по реакции *трет*-Bu(C=O)Cl с дикетиминатом лития [(2,6-Me₂C₆H₃N=CH)₂CH]Li в толуоле и выделен в виде белого порошка с выходом 80% (схема 2). Кето-β-дикетимин II охарактеризован методами элементного анализа, ЯМР-, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.



Реагенты: *i*. Толуол, *n*BuLi; *ii*. *трет*-Bu(C=O)Cl

Схема 2.

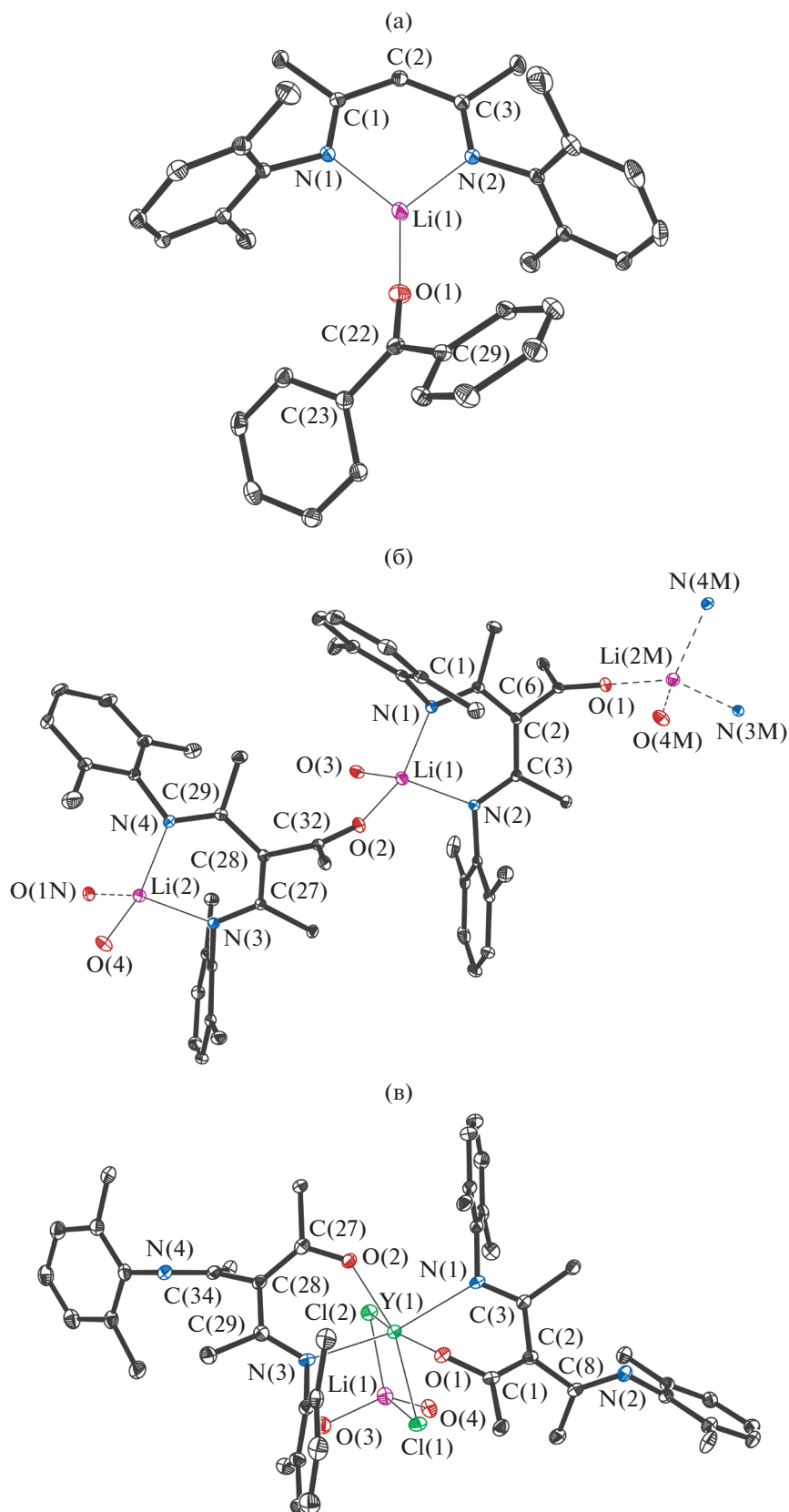


Рис. 1. Молекулярная структура I (а), III (фрагмент, (б)) и IV (в). Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода, а также метильные заместители *трет*-бутильных групп и CH_2 -группы молекул THF (б, в) не изображены для ясности.

Исследование спектров ЯМР ^1H и ^{13}C соединения II показало, что в растворе комплекс существует в виде двух прототропных таутомеров: кетонаминимина (69%) и кетодиимина (31%). Методом ЯМР (двумерный спектр HSQC ^1H – ^{13}C ЯМР, CDCl_3) установлено, что синглет при 5.42 м.д. соответствует метиновому протону α -CH центрального фрагмента СНССС кетодиимина (минорный изомер), а протоны групп NH кетонаминимина проявляются в виде синглета при 13.12 м.д. Следует отметить, что в спектре ЯМР ^{13}C также наблюдаются два набора сигналов, соответствующих кетонаминиминной и кетодииминной таутомерным формам соединения II. В ИК-спектре II, присутствуют интенсивная полоса поглощения при 1656 см^{-1} , соответствующая асимметричным колебаниям кратных связей $\text{C}=\text{N}$ кето- β -ди-

кетиминатного лиганда, а также интенсивная полоса поглощения при 1697 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ кетогруппы. Следует отметить, что ИК-спектр соединения II в CH_2Cl_2 содержит полосу поглощения в области, характерной для колебаний связи $\text{N}-\text{H}$ (3304 см^{-1}). Таким образом, исследование строения соединения II методами ЯМР (^1H , ^{13}C) и ИК-спектроскопии позволяет сделать вывод о том, что в растворе оно существует в кетонаминиминной и кетодииминной формах.

Металлированием кето- β -дикетимина II *n*-бутиллитием в THF при 0°C был получен кетодикетиминат лития $\{[2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})_2\text{CC}(\text{mpet-Bu})=\text{O}]\text{Li}(\text{THF})\}_n$ (III) (схема 3).

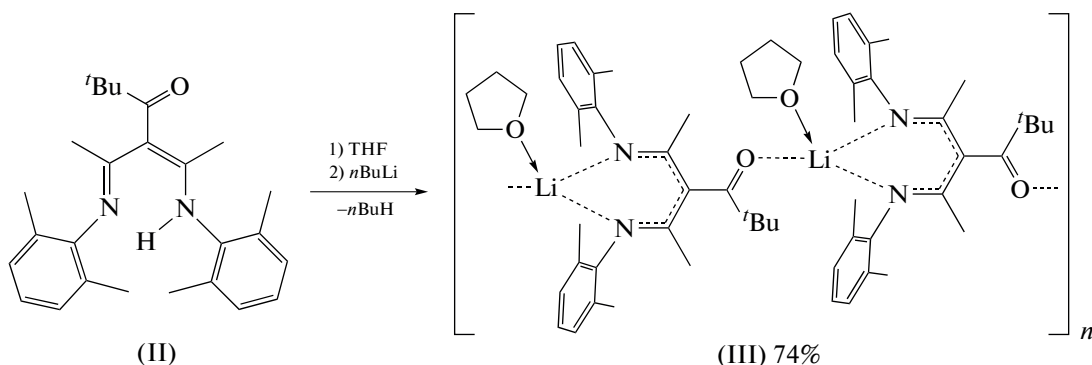


Схема 3.

Комплекс III был выделен в виде светло-желтых кристаллов с выходом 74%. Кето- β -дикетиминат III чувствителен к влаге и кислороду воздуха, хорошо растворим в ароматических углеводородах, а также в эфирных растворителях.

В спектре ЯМР ^1H диамагнитного комплекса III протоны *tert*-Bu-заместителей проявляются в виде синглета при 1.57 м.д. Два уширенных синглета при 1.98, 2.06 м.д. соответствуют протонам метильных групп фрагментов ($2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})_2$). Ароматические протоны проявляются в слабом поле в виде триплета (7.00 м.д., $^3J_{\text{H,H}} = 7.3\text{ Гц}$) и дублета (7.12 м.д., $^3J_{\text{H,H}} = 7.3\text{ Гц}$). Координированные молекулы THF в спектре ЯМР ^1H комплекса III дают два мультиплета при 1.64 и 3.67 м.д., относящиеся к β - и α -метиленовым протонам. В спектре ЯМР ^7Li комплекса III наблюдается единственный сигнал при 2.7 м.д. (155.5 МГц , 25°C , $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$).

Прозрачные светло-желтые кристаллы комплекса III получены медленным конденсированием гексана в концентрированный раствор соединения в THF. Так же как в I, в III реализуется $\kappa^2\text{-N,N}$ -координация кетодикетиминатного лиганда катионом лития. Однако РСА показал, что

каждый Li^+ в III дополнительно связан с атомом кислорода группы $\text{C}=\text{O}$ кето- β -дикетиминатного лиганда соседней молекулы. Таким образом, комплекс III представляет собой одномерный координационный полимер $\{[2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})_2\text{CC}(\text{mpet-Bu})=\text{O}]\text{Li}(\text{THF})\}_n$, в котором каждый катион металла связан с двумя атомами азота одного кетодикетиминатного лиганда, атомом кислорода кетогруппы второго и атомом кислорода молекулы THF. Фрагмент кристаллической структуры III приведен на рис. 16.

Длины связей $\text{Li}-\text{N}$ в III лежат в узком интервале значений $1.986(3)\text{--}1.994(3)\text{ \AA}$. Они заметно длиннее аналогичных величин в I ($1.897(3)$, $1.898(3)\text{ \AA}$) и сопоставимы с расстояниями $\text{Li}-\text{N}$ в родственных кетиминатных [21–23], ди- и трикетиминатных комплексах лития ($1.958(2)\text{--}2.022(2)\text{ \AA}$) [8, 24–26]. Длины связей $\text{N}-\text{C}$ ($1.313(2)\text{--}1.322(2)\text{ \AA}$) и $\text{C}-\text{C}$ ($1.427(2)\text{--}1.439(2)\text{ \AA}$) свидетельствуют о делокализации электронной плотности по фрагменту NCCCCN . Интересно отметить, что металлоциклы LiNCCCCN в III искажены значительно сильнее по сравнению с I. Так, углы между плоскостями NLiN и NCCCCN в III

равны $154.88(9)^\circ$ и $158.5(2)^\circ$. Длины связей $\text{Li}(1) - \text{O}(2)$ ($1.946(3) \text{ \AA}$) и $\text{Li}(2) - \text{O}(1)$ ($1.970(3) \text{ \AA}$) в III несколько короче расстояний $\text{Li}(1) - \text{O}(3)$, $\text{Li}(2) - \text{O}(4)$ ($2.024(2)$, $2.050(3) \text{ \AA}$) и значительно длиннее, чем $\text{Li}(1) - \text{O}(1)$ в I ($1.825(3) \text{ \AA}$). Длина связи $\text{C}=\text{O}$ в кето-дикетиминатном лиганде составляет $1.228(2) \text{ \AA}$.

Комплексы РЗМ в N,N-дикетиминатном и N,N,N-трикетиминатном лигандном окружении продемонстрировали достаточно высокую каталитическую активность в полимеризации с раскрытием цикла *рац*-лактида и ϵ -капролактона [8, 28]. Для того чтобы изучить влияние координационного окружения на каталитическую активность металлокомплексов, а также возможные типы ко-

ординации нового хелатного N,N,O-лиганда ионами РЗМ, была проведена реакция III с безводным YCl_3 в среде тетрагидрофурана при соотношении реагентов 2 : 1 в течение 12 ч (схема 4). После экстракции продукта реакции толуолом и перекристаллизации из смеси THF–гексан комплекс $[\{2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})\}_2\text{CC}(\text{трет-Bu})=\text{O}\}_2\text{-Y}(\mu^2\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2$ (IV) был выделен в виде бесцветных кристаллов с выходом 67%. Комплекс IV охарактеризован методами элементного анализа, ЯМР-, ИК-спектроскопии и представляет собой чувствительное к влаге и кислороду воздуха соединение, хорошо растворимое в ароматических углеводородах и эфирных растворителях.

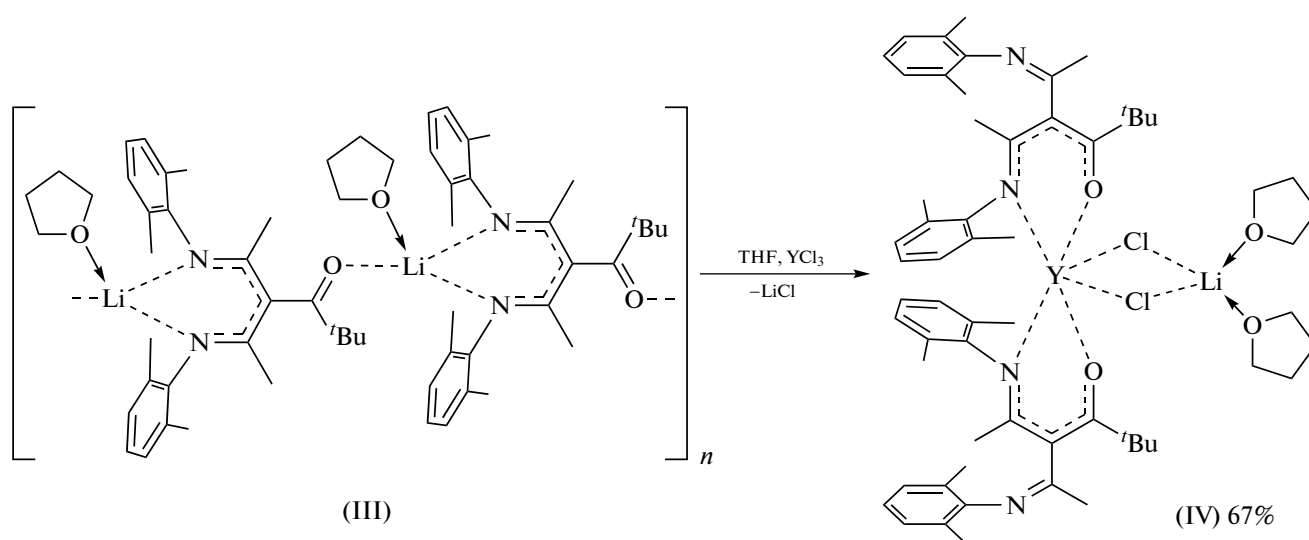


Схема 4.

Кристаллы комплекса IV были получены медленным охлаждением концентрированного раствора соединения в смеси THF–гексан (1 : 4) до -20°C . РСА показал, что IV представляет собой мономерный *ate* комплекс, кристаллизующийся в виде сольвата $[\{2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})\}_2\text{CC}(\text{трет-Bu})=\text{O}\}_2\text{YCl}_2\text{Li}(\text{THF})_2 \cdot 1/2\text{THF} \cdot 1/4\text{Hex}$ (молекулярная структура комплекса IV изображена на рис. 1в).

В IV реализуется принципиально отличная от III $\kappa^2\text{-N,O}$ -координация кето-дикетиминатного лиганда атомом металла. Так, катион Y^{3+} в IV связан с двумя атомами кислорода и двумя атомами азота двух кетодикетиминатных лигандов и двумя μ^2 -мостиковыми хлорными лигандами. Таким образом, КЧ атома иттрия в IV формально равно шести. Оба потенциально тридентатных кетодикетиминатных лиганда в IV координированы с металлоцентром бидентатным образом, тогда как третий координационный сайт каждого из лигандов во взаимодействие с металлом не вовлечен.

Катион Li^+ , в свою очередь, связан с двумя атомами хлора и с двумя атомами кислорода двух молекул THF.

Кето-β-дикетиминатный лиганд в IV координирован катионом иттрия несимметрично. Длины связей $\text{Y}-\text{O}$ равны $2.171(2)$ и $2.157(2) \text{ \AA}$, в то время как расстояния $\text{Y}-\text{N}$ в IV значительно длиннее ($2.436(3)$, $2.443(3) \text{ \AA}$) и несколько превышают соответствующие величины в β-дикетиминатных комплексах иттрия $[\{\text{HC}(2\text{-RC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CMe})_2\}\text{-YCl}_3\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2]_2$ ($2.315(6)$, $2.317(6)$, $2.3427(19)$, $2.377(2) \text{ \AA}$; $\text{R} = \text{изо-Pr}$, трет-Bu) [29], $[\text{HC}(\text{PhN}=\text{CMe})_2]_3\text{Y}$ ($2.406(4)$, $2.404(3) \text{ \AA}$) [9]. Расстояния $\text{Y}-\text{Cl}$ составляют $2.659(2)$ и $2.676(2) \text{ \AA}$ и сопоставимы с аналогичными расстояниями в β-дикетиминатных производных $[\{\text{HC}(2\text{-RC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CMe})_2\}\text{YCl}_3\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2]_2$ ($2.611(2)$, $2.660(2)$, $2.6294(6)$, $2.6169(6) \text{ \AA}$; $\text{R} = \text{изо-Pr}$, трет-Bu) [29]. Длины связей $\text{Li}-\text{Cl}$ равны $2.218(7)$ и $2.344(7) \text{ \AA}$. Делокализация электронной плотности в металлоциклах выражена для IV в меньшей

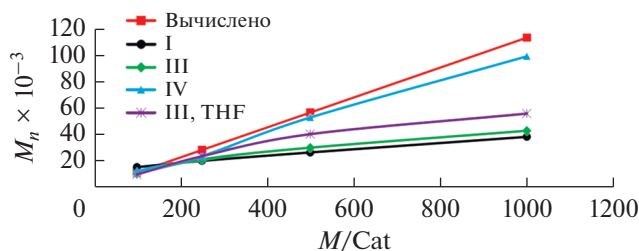


Рис. 2. M_n vs $[M]_0/[Cat]_0$. Полимеризация ϵ -капролактона. Условия: катализатор I, III, IV; толуол (III, THF), 25°C, $[M]_0 = 1.0$ моль л⁻¹.

степени, чем для комплексов I и III. Так, расстояния C(1)—O(1) и C(27)—O(2) равны 1.309(4) и 1.307(4) Å соответственно, расстояния N(1)—C(3) и N(3)—C(29) (1.306(4), 1.312(4) Å) незначительно длиннее, чем длины двойных связей N(2)—C(8) и N(4)—C(34) (1.283(5), 1.285(5) Å) [30]. Несмотря на то что длины связей C—C лежат в широком интервале значений 1.395(5)—1.507(5) Å, они скорее характеризуют делокализацию отрицательного заряда в кетиминатном фрагменте, чем альтернирование расстояний C—C. Металлоциклы YNCCCO сильно искажены: углы между плоскостями NYO и NCCCO составляют 135.3(2)°, 140.60(9)°.

Комплексы I, III, и IV катализируют полимеризацию с раскрытием цикла ϵ -капролактона в мягких условиях (25°C, толуол). При катализе комплексами лития I, III полная конверсия 1000 экв. мономера достигается за 30 мин. Индексы полидисперсности образцов полученных полимеров имеют средние значения ($M_w/M_n = 1.4$ –2.3), молекулярные массы полимеров лежат в интервале 10 500–43 200 (табл. 3, опыты 1–8). В результате проведенной серии опытов с участием катализаторов I, III было обнаружено, что при высокой степени загрузки мономера (500/1, 1000/1) значения M_n^{exp} сильно занижены (рис. 2), что обусловлено, по-видимому, протеканием конкурирующей реакции переэтерификации (табл. 3, опыты 3, 4, 7, 8). При проведении полимеризации ϵ -капролактона в присутствии комплекса III как в толуоле, так и в полярном тетрагидрофуране, количественная конверсия мономера в обоих случаях достигается за 2–30 мин, однако в среде полярного растворителя при высокой степени загрузки мономера (500/1, 1000/1) были получены образцы полилактонов, характеризующиеся более высокими значениями M_n^{exp} (табл. 3, опыты 7, 8, 11, 12). Следует отметить, что *бис*(кетодикетиминат)хлоридный комплекс иттрия IV продемонстрировал существенно меньшую каталитическую активность в полимеризации с раскрытием цикла ϵ -капролак-

тона в сравнении с комплексами лития I и III. Так, при катализе комплексом иттрия IV полная конверсия 1000 экв. мономера достигается за 24 ч. Наряду с хорошим соответствием значений экспериментальной и рассчитанной M_n (рис. 2) при использовании IV были получены образцы полилактонов, характеризующиеся достаточно узким молекулярно-массовым распределением $M_w/M_n = 1.6$ –1.8 и высокой молекулярной массой $M_n = 53\,300$ –99 900 (табл. 3, опыты 15, 16).

Таким образом, взаимодействие $\{[2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{CMe}_2\text{CH}] \text{Li}\}$ с бензофеноном происходит с образованием координационного комплекса $\{[2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{CMe}_2\text{CH}] \text{Li}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{O})\}$ (I), а присоединения дикетимината лития по C=O связи бензофенона и образования дикетиминатлактоксида лития не наблюдается. По реакции пивалоилхлорида *трет*-Bu(C=O)Cl с дикетиминатом лития $\{[2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{CMe}_2\text{CH}] \text{Li}\}$ синтезирован кето- β -дикетимин $\{2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}(\text{CH}(\text{трет}\text{-Bu})=\text{O})\}$ (II). По реакции кетодикетимина II с *n*-бутиллитием был синтезирован комплекс лития $\{[2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})_2\text{CC}(\text{трет}\text{-Bu})=\text{O}] \text{Li}(\text{THF})\}_n$ (III). В кристаллическом состоянии комплекс III является координационным полимером. Получен и структурно охарактеризован первый пример комплекса РЗМ с анионным кето- β -дикетиминатным лигандом $\{[2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})_2\text{CC}(\text{трет}\text{-Bu})=\text{O}]^-\}$. По обменной реакции YCl_3 с производным лития III синтезирован *бис*(кетодикетиминат) иттрия $\{[2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})_2\text{CC}(\text{трет}\text{-Bu})=\text{O}]_2\text{YCl}_2\text{Li}(\text{THF})_2\}$ (IV), представляющий собой *ате* комплекс с одной молекулой LiCl. Методом РСА установлено, что в комплексе иттрия IV моноанионный кетодикетиминатный лиганд выступает в роли бидентатного и координируется на ион металла только через атом азота и кислорода, тогда как третий координационный сайт во взаимодействии с металлом не вовлечен, что обусловлено, по-видимому, не ионным радиусом металла, а электронным состоянием лиганда. Комплексы I, III, IV инициируют полимеризацию с раскрытием цикла ϵ -капролактона в толуоле при 25°C.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА комплексов I, III и IV выполнен в рамках госзадания 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).

Таблица 3. Полимеризация ε-капролактона, инициируемая комплексами I, III, IV*

Опыт	Комплекс	Растворитель	$[M]_0/[Cat]_0$	t , мин	$M_n^{calc} \times 10^{-3}$	$M_n^{exp} \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	I	Толуол	100	2	11.4	15.5	2.2
2	I	Толуол	250	5	28.5	20.3	1.8
3	I	Толуол	500	15	57.1	26.7	1.4
4	I	Толуол	1000	30	114.1	38.6	1.7
5	III	Толуол	100	2	11.4	10.5	2.3
6	III	Толуол	250	5	28.5	21.4	2.2
7	III	Толуол	500	15	57.1	30.3	2.1
8	III	Толуол	1000	30	114.1	43.2	2.0
9	III	THF	100	2	11.4	9.9	2.0
10	III	THF	250	5	28.5	23.8	2.5
11	III	THF	500	15	57.1	40.6	1.9
12	III	THF	1000	30	114.1	56.3	2.4
13	IV	Толуол	100	120	11.4	12.2	2.1
14	IV	Толуол	250	320	28.5	24.0	1.5
15	IV	Толуол	500	690	57.1	53.3	1.6
16	IV	Толуол	1000	1440	114.1	99.9	1.8

* Условия: толуол, $[M] = 1.0$ моль л⁻¹; THF, $[M] = 1.0$ моль л⁻¹; $T = 25^\circ\text{C}$. Конверсия мономера M определена методом ЯМР ¹H и во всех опытах составляет 100%. Молекулярные массы полимеров M_n^{exp} определены методом гель-проникающей хроматографии с использованием полистирольных стандартов. M_n^{calc} рассчитаны по уравнению: $114.14Y \times [M]/[Ln]$ (Y = выход).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-20262).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ward B.D., Dubberley S.R., Maisse-Francois A. et al. // Dalton Trans. 2002. P. 4649.
2. Skinner M.E.G., Mountford P. // Dalton Trans. 2002. P. 1694.
3. Hultsch K.C., Hampel F., Wagher T. // Organometallics. 2004. V. 23. P. 2601.
4. Zeimentz P.M., Arndt S., Elvidge B.R., Okuda J. // Chem. Rev. 2006. V. 106. P. 2404.
5. Skvortsov G.G., Shavyrin A.S., Kovylyina T.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. P. 5008.
6. Trifonov A.A. // Russ. Chem. Rev. 2007. V. 76. P. 1122.
7. Konkol M., Okuda J. // Coord. Chem. Rev. 2008. V. 252. P. 1577.
8. Скворцов Г.Г., Черкасов А.В., Трифонов А.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. V. 9. P. 1665 (Skvortsov G.G., Cherkasov A.V., Trifonov A.A. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). 2017. V. 66. P. 1665).
9. Lazarov B.B., Hampel F., Hultsch K.C. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2007. P. 2367.
10. Bourget-Merle L., Lappert M.F., Severn J.R. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 3031.
11. Budzelaar P.H.M., Gelder R., Gal A.W. // Organometallics. 1998. V. 17. P. 4121.
12. Barnes D., Brown G.L., Brownhill M. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. P. 1219.
13. Hamedani N.G., Arabi H., Zohuri G.H. et al. // J. Polym. Sci. A. 2013. V. 51. P. 1520.
14. Alnajrani M.N., Mair F.S. // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 10435.
15. Taylor M.D., Carter C.P. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1962. V. 24. P. 387.
16. Lyle S.J., Rahman M.M. // Talanta. 1963. V. 10. P. 1177.
17. APEX3. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2015.
18. CrysAlis Pro. Version 1.171.38.46. Rigaku Oxford Diffraction. Wroclaw (Poland): Rigaku Corporation, 2015.
19. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
20. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
21. Brehon M., Cope E.K., Mair F.S. et al. // Dalton Trans. 1997. P. 3421.
22. Gietz T., Boere R.T. // Inorganics. 2017. V. 5. P. 30.
23. Liu Z., Chen H.-X., Huang D. et al. // J. Organomet. Chem. 2014. V. 749. P. 7.

24. Carey D.T., Cope-Eatough E.K., Vilaplana-Mafe E. et al. // Dalton Trans. 2003. P. 1083.
25. Jutzi P., Leszczynska K., Mix A. et al. // Organometallics. 2009. V. 28. P. 1985.
26. Skvortsov G.G., Fukin G.K., Cherkasov A.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 508. 119623. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119623>
27. Tong H.-B., Liu D.-S. // Z. Kristallogr. NCS. 2008. V. 223. P. 419.
28. Shen X., Xue M., Jiao R et al. // Organometallics. 2012. V. 31. P. 6222.
29. Allen F.A., Connard O., Watson D.G. et al. // Perkin Trans. 1987. V. 2. S1.
30. Wei X., Cheng Y., Hitchcock P.B., Lappert M.F. // Dalton Trans. 2008. P. 5235.

УДК 541.54

ТЕТРА-, ПЕНТА- И ГЕКСАКООРДИНИРОВАННЫЕ СТЕРЕОИЗОМЕРЫ БИСЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Zn(II) И Cd(II) НА ОСНОВЕ (N,O,S(Se))-ТРИДЕНТАТНЫХ АЗОМЕТИНОВ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

© 2021 г. Н. Н. Харабаев*

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

*e-mail: kharabayev@sfedu.ru

Поступила в редакцию 09.07.2020 г.

После доработки 05.08.2020 г.

Принята к публикации 07.08.2020 г.

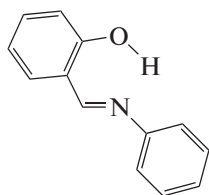
Методом теории функционала плотности и неэмпирическим методом Хартри–Фока рассчитаны молекулярные структуры и относительные энергии тетра-, пента- и гексакоординированных стереоизомеров бислигандных комплексов Zn(II) и Cd(II) на основе (N,O,Y (Y = S, Se))-тридентатных азометинов (координационные узлы конкурирующих стереоизомеров, соответственно, MN_2O_2 , MN_2O_2Y , $MN_2O_2Y_2$). Моделирование механизма формирования тетра-, пента- и гексакоординированных стереоизомеров с учетом возможной последующей стереоизомеризации позволило установить для комплексов цинка предпочтительность тетракоординации (в виде псевдотетраэдра), а для комплексов кадмия пента- или гексакоординации в зависимости от особенностей строения лигандов.

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, координационные соединения, полидентатные лиганды, стереоизомеризация, азометины

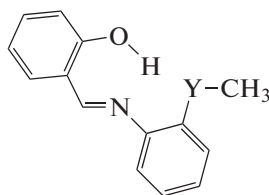
DOI: 10.31857/S0132344X2102002X

Бис-лигандные тетракоординированные комплексы 3d-переходных металлов на основе ароматических азометинов хелатного типа подробно изучены ранее [1–3] и установлено, что их строение, спектральные, магнитные и другие физические свойства определяются (главным образом) составом и конфигурацией координационного узла MN_2X_2 (X = NR, O, S, Se). Формирование одной из возможных псевдотетраэдрической, *цис*- или *транс*-планарной конфигурации координационного узла MN_2X_2 зависит от типа центрального иона, природы лигатирующих атомов и структурных осо-

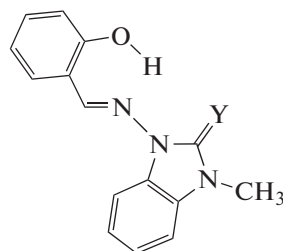
бенностей лигандов, что экспериментально установлено [1–3] и теоретически (на основе квантово-химических исследований) интерпретировано [4, 5]. В случае бис-лигандных комплексов ML_2 на основе азометинов, включающих дополнительные координационно-активные Y-донорные центры (II, III), ситуация существенно усложняется, так как возможность образования дополнительных координационных связей $Y \rightarrow M$ переводит бидентатные лиганды (N,O)-хелатного типа I в потенциально (N,O,Y)-тридентатные лиганды II, III.



I: LH



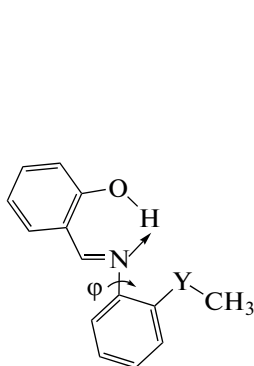
II: LH (Y = S, Se)



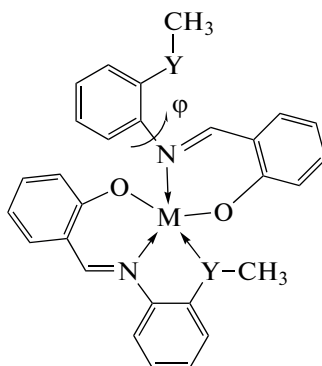
III: LH (Y = S, Se)

Для потенциально тридентатных азометинов II, III комплексы ML_2 на их основе поливариантны по составу и конфигурации координационного узла (MN_2O_2 , MN_2O_2Y , $MN_2O_2Y_2$

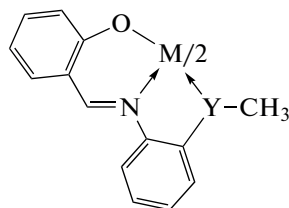
($Y = S, Se$)), что проявляется в рядах конкурирующих между собой тетра-, пента- и гексакоординированных стереоизомеров **IIa**, **IIb**, **IIc** и **IIIa**, **IIIb**, **IIIc**.



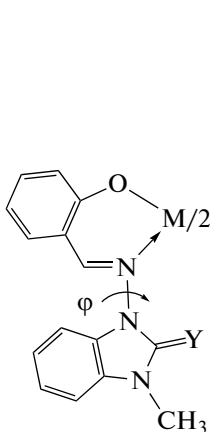
IIa: ML_2 (КЧ 4)



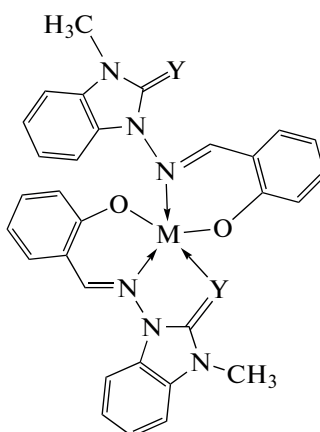
IIb: ML_2 (КЧ 5)



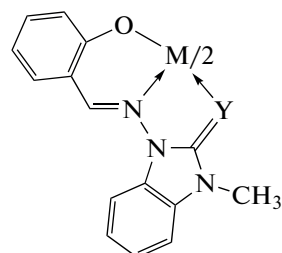
IIc: ML_2 (КЧ 6)



IIIa: ML_2 (КЧ 4)



IIIb: ML_2 (КЧ 5)



IIIc: ML_2 (КЧ 6)

$M = Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II); Y = S, Se$

Роль электронной конфигурации центрального атома металла в конкуренции тетра-, пента- и гексакоординированных стереоизомеров **IIa**, **IIb**, **IIc** и **IIIa**, **IIIb**, **IIIc** комплексов ML_2 на основе азометинов II и III, соответственно, исследована ранее [6] на примере комплексов кобальта ($d^7(Co^{2+})$) и никеля ($d^8(Ni^{2+})$). Для определения роли и влияния размера центрального иона на конкуренцию тетра-, пента- и гексакоординации при формировании комплексов ML_2 квантово-химическое исследование относительной устойчивости стереоизомеров **IIa**, **IIb**, **IIc** и **IIIa**, **IIIb**, **IIIc** продолжено в настоя-

щей работе на примере комплексов d^{10} -металлов: цинка(II) и кадмия(II). По аналогии с [6] изучено также влияние особенностей строения лигандов типа II (содержащих фенилтио(селено)эфирные фрагменты с атомом Y в тиольной форме) и лигандов типа III (содержащих тιο(селено)бензимидазольные фрагменты с атомом Y в тионной форме) на конкуренцию тетра-, пента- и гексакоординации в комплексах ZnL_2 и CdL_2 .

Следует отметить, что, согласно результатам РСА, для бис-лигандных комплексов d^{10} -металлов (Zn^{2+} , Cd^{2+}) на основе азометинов хелатного

Таблица 1. Относительная энергия без учета (ΔE , ккал/моль) и с учетом нулевых колебаний (ΔE_{ZPE} , ккал/моль) стереоизомеров IIa, IIb, IIc и IIIa, IIIb, IIIc комплексов ZnL_2 ($Y = S, Se$)

Стереизомеры IIa, IIb, IIc (Y)					Стереизомеры IIIa, IIIb, IIIc (Y)				
ZnL ₂ (Y) Y = S, Se	DFT/B3LYP		RHF		ZnL ₂ (Y) Y = S, Se	DFT/B3LYP		RHF	
	ккал/моль					ккал/моль			
	ΔE	ΔE_{ZPE}	ΔE	ΔE_{ZPE}		ΔE	ΔE_{ZPE}	ΔE	ΔE_{ZPE}
IIa (S)	0.0	0.0	0.0	0.0	IIIa (S)	0.0	0.0	0.0	0.0
IIb (S)	1.3	1.1	1.0	0.7	IIIb (S)	2.2	1.7	2.2	1.8
IIc (S)	1.2	0.9	1.7	1.6	IIIc (S)	7.1	6.3	11.1	10.5
IIa (Se)	0.0	0.0	0.0	0.0	IIIa (Se)	0.0	0.0	0.0	0.0
IIb (Se)	1.8	1.5	0.6	0.3	IIIb (Se)	1.8	1.5	2.2	1.8
IIc (Se)	2.1	1.8	3.6	3.5	IIIc (Se)	7.3	6.8	12.2	11.5

типа I характерна псевдотетраэдрическая конфигурация [1], а при наличии у лигандов дополнительных донорных центров для комплексов d^{10} -металлов свойственно расширение состава координационного узла (от тетра- до пента- и гексакоординации) как в комплексах Zn(II) [7–13], так и в комплексах Cd(II) [8, 12, 14–16].

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Квантово-химические расчеты молекулярной структуры комплексов Zn(II) и Cd(II) (как и аналогичных комплексов Co(II) и Ni(II) в предыдущем исследовании [6]) проведены по программе Gaussian09 [17] методом теории функционала плотности (DFT) [18] с использованием гибридного функционала B3LYP [19, 20]. Вместе с тем, учитывая известное влияние на результаты DFT-исследований типа выбранного функционала плотности [21, 22], DFT/B3LYP-расчеты в настоящей работе продублированы расчетами стереоизомеров комплексов Zn(II) и Cd(II) неэмпирическим методом Хартри–Фока для молекулярных систем с закрытой оболочкой (RHF). В DFT- и RHF-расчетах использован базис 6-311++G(d,p) для комплексов Zn(II) и базис SDD для комплексов Cd(II). Локализация и анализ стационарных точек на поверхности потенциальной энергии проведены путем полной оптимизации геометрии молекул в сопровождении с расчетом колебательных спектров для основных состояний стереоизомеров комплексов Zn(II) и Cd(II) и переходных состояний в реакции стереоизомеризации в комплексах Zn(II). При проведении расчетов учтено, что основным у тетра-, пента- и гексакоординированных стереоизомеров комплексов Zn(II) и Cd(II)

является низкоспиновое электронное состояние. Графические изображения молекулярных структур построены по программе ChemCraft [23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам квантово-химических расчетов, проведенных DFT-методом и продублированных RHF-методом, более выгодными, судя по относительной энергии тетра-, пента- и гексакоординированных стереоизомеров бис-лигандных комплексов Zn(II) на основе потенциально тридентатных азометинов II и III ($Y = S, Se$), являются тетракоординированные изомеры (табл. 1) в виде псевдотетраэдров (табл. 2). Отметим согласие на качественном уровне результатов RHF- и DFT-расчетов (табл. 1).

В табл. 2 собраны рассчитанные (DFT-метод) геометрические параметры координационных узлов тетра-, пента- и гексакоординированных стереоизомеров IIa, IIb, IIc и IIIa, IIIb, IIIc комплексов ZnL_2 ($Y = S, Se$) на основе азометинов типа II и III (числовые значения в скобках относятся к лигандам, проявившим бидентатность при формировании пентакоординированных стереоизомеров).

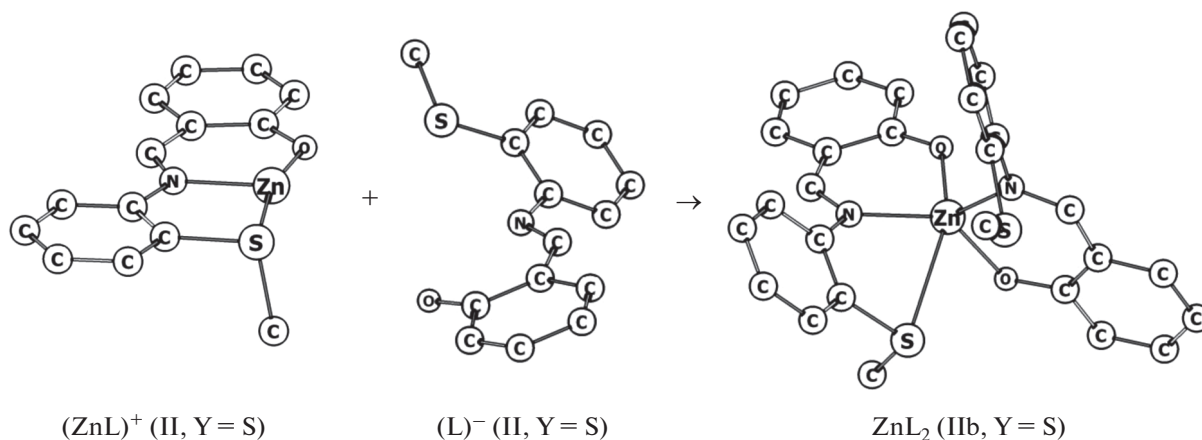
Для тетракоординированных стереоизомеров IIa и IIIa комплексов ZnL_2 ($Y = S, Se$), как наиболее выгодных по полной энергии (табл. 1), проведена оценка возможности их формирования с использованием предложенной ранее [24, 25] постадийной модели механизма реакции образования бис-лигандных комплексов ML_2 . Первая стадия в этой модели: $M^{++} + (L)^- \rightarrow (ML)^+$, т.е. связывание ионом металла первого лиганда, вторая стадия: $(ML)^+ +$

Таблица 2. Рассчитанные (DFT-метод) геометрические параметры координационных узлов ZnN_2O_2 , $\text{ZnN}_2\text{O}_2\text{Y}$, $\text{ZnN}_2\text{O}_2\text{Y}_2$ стереоизомеров IIa, IIb, IIc и IIIa, IIIb, IIIs комплексов ZnL_2 на основе азометинов II и III ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$)

Стереоизомеры IIa, IIb, IIc комплексов ZnL ₂ (Y = S, Se)						
ZnL ₂ (Y, КЧ) Y = S, Se	Zn–N, Å	Zn–O, Å	∠NZnO, град	∠NZnN, град	∠OZnO, град	Zn–Y, Å
IIa (S, КЧ 4)	2.031	1.947	95.0	124.8	120.7	3.019
IIb (S, КЧ 5)	2.078 (2.035)	1.987 (1.958)	91.1 (95.7)	121.3	103.1	
IIc (S, КЧ 6)	2.128	2.030	88.1	166.4	94.8	
IIa (Se, КЧ 4)	2.032	1.950	94.9	128.6	121.6	3.100
IIb (Se, КЧ 5)	2.078 (2.037)	1.993 (1.961)	90.8 (95.5)	124.1	102.1	
IIc (Se, КЧ 6)	2.134	2.031	88.0	167.5	93.9	
Стереоизомеры IIIa, IIIb, IIIs комплексов ZnL ₂ (Y = S, Se)						
IIIa (S, КЧ 4)	2.042	1.936	93.6	117.1	115.4	2.613
IIIb (S, КЧ 5)	2.181 (2.102)	1.988 (1.976)	84.4 (90.1)	101.9	100.0	
IIIs (S, КЧ 6)	2.165	2.044	83.6	169.5	91.3	
IIIa (Se, КЧ 4)	2.039	1.937	93.5	118.0	115.2	2.685
IIIb (Se, КЧ 5)	2.204 (2.109)	1.990 (1.984)	83.9 (89.6)	100.9	99.3	
IIIs (Se, КЧ 6)	2.184	2.049	82.8	169.1	89.9	

$+(L)^- \rightarrow \text{ML}_2$, т.е. связывание ионом $(\text{ML})^+$ второго лиганда и формирование исходного стереоизомера комплекса ML_2 , третья стадия: стереоизомеризация от исходного до энергетически наиболее выгодного изомера комплекса ML_2 , оценка величин

барьера которой характеризует возможность формирования конечной структуры. Если же исходный стереоизомер комплекса ML_2 , как продукт реакции $(\text{ML})^+ + (L)^- \rightarrow \text{ML}_2$, является (в то же время) энергетически наиболее выгодным, то

**Рис. 1.** Циклические фрагменты рассчитанных (DFT-метод) структур катиона $(\text{ZnL})^+$, аниона $(L)^-$ и пентакоординированного изомера типа IIb комплекса ZnL_2 ($\text{Y} = \text{S}$).

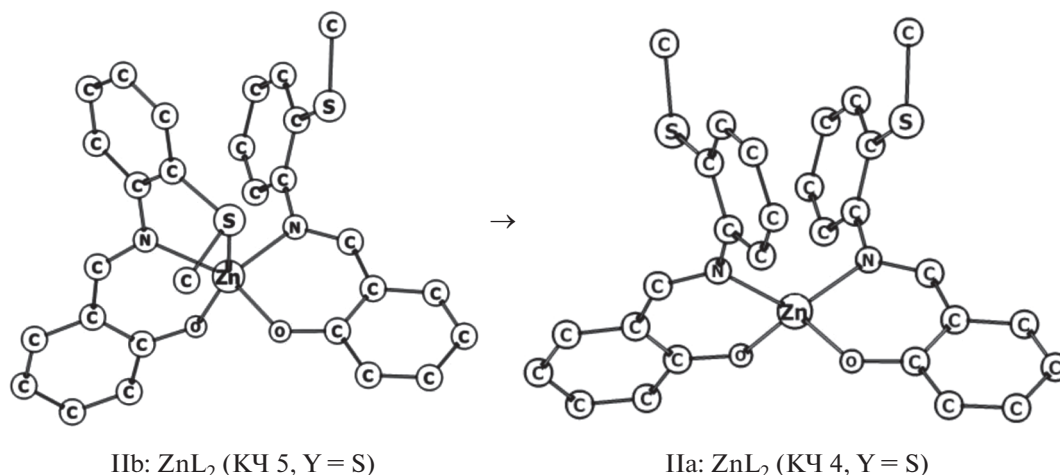


Рис. 2. Циклические фрагменты рассчитанных (DFT-метод) молекулярных структур тетра- и пентакоординированных изомеров IIa (КЧ 4) и IIb (КЧ 5) комплекса ZnL_2 ($\text{Y} = \text{S}$).

именно для этого изомера прогнозируется предпочтительность.

Для первой стадии модельной реакции — стадии формирования катионов $(\text{ZnL})^+$ на основе азометинов II, проведены квантово-химические расчеты молекулярной структуры катионов $(\text{ZnL})^+$. На основании этих расчетов установлено, что дополнительный Y-донорный центр первого лиганда ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$) участвует в образовании координационной связи $\text{Y} \rightarrow \text{Zn}$ и первый лиганд при формировании катионов $(\text{ZnL})^+$ проявляет тридентатность (рис. 1). Это использовано при построении модели для второй стадии — стадии связывания катионом $(\text{ZnL})^+$ аниона второго лиганда (L^-) и формирования исходного (для возможной последующей стереоизомеризации) изомера комплекса ZnL_2 (рис. 1).

Для второй стадии модельной реакции (рис. 1) при стартовом расстоянии, равном 5 Å, между атомом цинка катиона $(\text{ZnL})^+$ и атомом азота аниона второго лиганда (L^-) локализована (DFT-метод) пентакоординированная структура IIb комплексов ZnL_2 ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$), в которой тридентатность первого лиганда сочетается с бидентатностью второго.

Поскольку пентакоординированный изомер IIb комплексов ZnL_2 ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$), построенный на второй стадии модельной реакции (рис. 1), не является наиболее выгодным по полной энергии (табл. 1), то он может рассматриваться в качестве исходного изомера для последующего межконфигурационного перехода $\text{IIb} \rightarrow \text{IIa}$ в сторону

энергетически более выгодного тетракоординированного изомера IIa (рис. 2).

Механизм реакции стереоизомеризации $\text{IIb} \rightarrow \text{IIa}$ в комплексах ZnL_2 сводится к разрыву координационной связи $\text{Y} \rightarrow \text{Zn}$ ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$) за счет поворота вокруг связи C—N фенильного фрагмента первого лиганда (рис. 2). При этом стереоизомер IIa может быть образован из исходного IIb за счет поворота фенильного фрагмента как по, так и против часовой стрелки. Переходное состояние для реакции стереоизомеризации $\text{IIb} \rightarrow \text{IIa}$ (как показывают квантово-химические расчеты) достигается при повороте по часовой стрелке на 124° и на 121° для S- и Se-содержащих комплексов ZnL_2 соответственно, а величина барьера реакции $\text{IIb} \rightarrow \text{IIa}$ равна 6.9 ккал/моль ($\text{Y} = \text{S}$) и 7.3 ккал/моль ($\text{Y} = \text{Se}$). При повороте вокруг связи C—N фенильного фрагмента первого лиганда против часовой стрелки переходное состояние достигается для S- и Se-содержащих комплексов ZnL_2 при повороте на 51° и 55° соответственно, при этом значение барьера реакции $\text{IIb} \rightarrow \text{IIa}$ равно 2.8 и 2.9 ккал/моль. Такие значения барьера реакции стереоизомеризации $\text{IIb} \rightarrow \text{IIa}$ от исходного IIb до энергетически наиболее выгодного тетракоординированного изомера IIa (псевдотетраэдра (табл. 2)) позволяют заключить о его доступности при формировании комплексов ZnL_2 на основе азометинов II ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$).

Для энергетически наиболее выгодного тетракоординированного изомера IIa (табл. 1) исследование его доступности при формировании комплексов ZnL_2 на основе азометинов III ($\text{Y} = \text{S},$

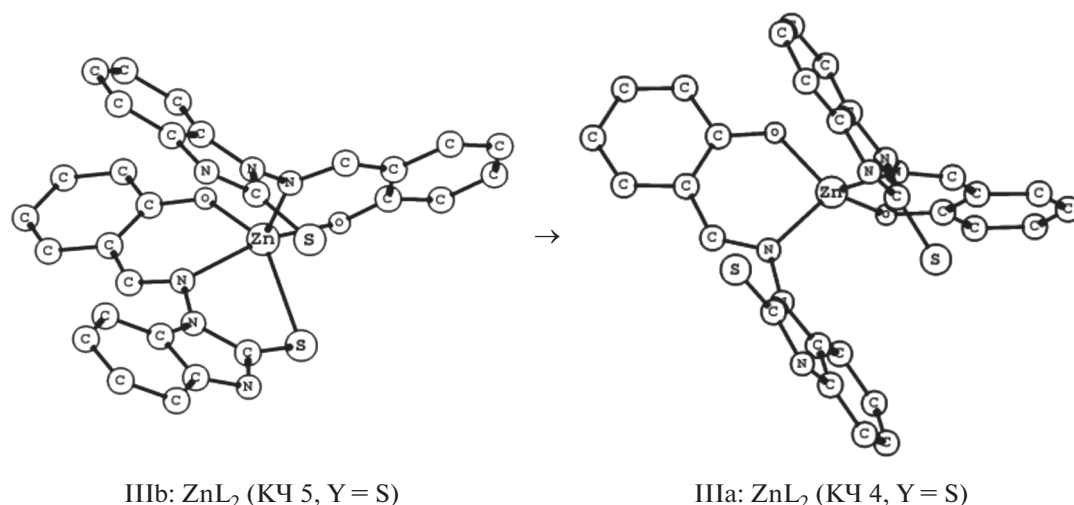


Рис. 3. Циклические фрагменты рассчитанных (DFT-метод) молекулярных структур тетра- и пентакоординированных изомеров IIIa (КЧ 4) и IIIb (КЧ 5) комплекса ZnL_2 ($\text{Y} = \text{S}$).

Se) проведено в рамках поэтапной модели механизма реакции образования бис-лигандных комплексов ML_2 [24] и привело к таким же заключениям, что и сделанные выше для комплексов ZnL_2 на основе азометинов II ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$). Во-первых, для стадии формирования катионов $(\text{ZnL})^+$ на основе азометинов III ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$) квантово-химические расчеты позволили также установить участие Y-донорного центра первого лиганда в образовании дополнительной координационной

связи $\text{Y} \rightarrow \text{Zn}$. Во-вторых, в модели связывания катионом $(\text{ZnL})^+$ аниона второго лиганда $(\text{L})^-$, также локализована (DFT-метод) пентакоординированная структура IIIb комплексов ZnL_2 (рис. 3). В-третьих, не являясь энергетически наиболее выгодным (табл. 1), пентакоординированный изомер IIIb также может рассматриваться как исходный для последующего межконфигурационного перехода в сторону более выгодного тетракоординированного изомера IIIa (рис. 3).

Таблица 3. Относительная энергия без учета (ΔE , ккал/моль) и с учетом нулевых колебаний (ΔE_{ZPE} , ккал/моль) стереоизомеров IIa, IIb, IIc и IIIa, IIIb, IIIc комплексов CdL_2 ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$)

Стереизомеры IIa, IIb, IIc (Y)					Стереизомеры IIIa, IIIb, IIIc (Y)				
CdL ₂ (Y) Y = S, Se	DFT/B3LYP		RHF		CdL ₂ (Y) Y = S, Se	DFT/B3LYP		RHF	
	ккал/моль					ккал/моль			
	ΔE	ΔE_{ZPE}	ΔE	ΔE_{ZPE}		ΔE	ΔE_{ZPE}	ΔE	ΔE_{ZPE}
IIa (S)	5.6	5.8	5.4	5.4	IIIa (S)	3.1	3.4	1.4	1.7
IIb (S)	3.4	3.6	3.0	2.9	IIIb (S)	0.0	0.0	0.0	0.0
IIc (S)	0.0	0.0	0.0	0.0	IIIc (S)	2.9	2.4	6.1	5.8
IIa (Se)	4.5	4.7	2.3	2.4	IIIa (Se)	3.0	3.1	2.0	2.4
IIb (Se)	2.6	2.6	0.5	0.5	IIIb (Se)	0.0	0.0	0.0	0.0
IIc (Se)	0.0	0.0	0.0	0.0	IIIc (Se)	2.4	1.9	6.6	6.2

Таблица 4. Рассчитанные (DFT-метод) геометрические параметры координационных узлов CdN_2O_2 , $\text{CdN}_2\text{O}_2\text{Y}$, $\text{CdN}_2\text{O}_2\text{Y}_2$ стереоизомеров IIa, IIb, IIc и IIIa, IIIb, IIIc комплексов CdL_2 на основе азометинов II и III ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$)

Стереоизомеры IIa, IIb, IIc комплексов CdL ₂ (Y = S, Se)						
CdL ₂ (Y, КЧ) Y = S, Se	Cd–N, Å	Cd–O, Å	∠NCdO, град	∠NCdN, град	∠OCdO, град	Cd–Y, Å
IIa (S, КЧ 4)	2.226	2.154	88.2	136.6	129.597.2	2.913
IIb (S, КЧ 5)	2.294 (2.232)	2.201 (2.176)	83.5 (88.1)	136.2	109.0	
IIc (S, КЧ 6)	2.319	2.219	82.5	159.5	97.2	
IIa (Se, КЧ 4)	2.220	2.156	87.9	137.1	128.2	2.977
IIb (Se, КЧ 5)	2.296 (2.237)	2.197 (1.183)	83.9 (87.4)	134.3	107.2	
IIc (Se, КЧ 6)	2.318	2.227	82.4	171.1	94.2	
Стереоизомеры IIIa, IIIb, IIIc комплексов CdL ₂ (Y = S, Se)						
IIIa (S, КЧ 4)	2.248	2.134	85.9	114.9	115.4	2.811
IIIb (S, КЧ 5)	2.342 (2.298)	2.187 (2.155)	79.1 (83.9)	102.0	100.0	
IIIc (S, КЧ 6)	2.368	2.226	77.3	164.6	90.7	
IIIa (Se, КЧ 4)	2.242	2.134	86.1	116.0	119.4	2.854
IIIb (Se, КЧ 5)	2.357 (2.301)	1.191 (2.165)	78.8 (83.4)	101.1	106.1	
IIIc (Se, КЧ 6)	2.387	2.233	76.6	166.7	89.5	

Межконфигурационный переход от исходного пентакоординированного IIIb до наиболее выгодного тетракоординированного изомера IIIa комплексов ZnL_2 на основе азометинов III, так же как и в случае комплексов ZnL_2 на основе азометинов II, сводится к разрыву координационной связи $\text{Y} \rightarrow \text{Zn}$ ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$) за счет поворота участвующего в дополнительной координации бензимидазольного фрагмента вокруг связи $\text{N}-\text{N}$ (рис. 3). При повороте этого фрагмента против часовой стрелки значение барьера реакции IIIb $\rightarrow$ IIIa для комплексов ZnL_2 ($\text{Y} = \text{S}$) и ZnL_2 ($\text{Y} = \text{Se}$) равно 2.0 и 2.5 ккал/моль соответственно [24]. Это позволяет сделать вывод о возможности формирования наиболее выгодного тетракоординированного изомера IIIa (табл. 1), как и для рассмотренного выше тетракоординированного изомера IIa комплексов ZnL_2 на основе азометинов II ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$).

Таким образом, согласно квантово-химическому исследованию тетра-, пента- и гексакоординиро-

ванных стереоизомеров комплексов ZnL_2 на основе потенциально тридентатных азометинов III ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$) с учетом возможных межконфигурационных переходов, более предпочтительным является тетракоординированный стереоизомер IIIa.

Согласно результатам квантово-химических расчетов молекулярной структуры и относительной энергии тетра-, пента- и гексакоординированных стереоизомеров бис-лигандных комплексов Cd(II) на основе тридентатных азометинов II и III (табл. 3, 4), наиболее выгодными являются, с одной стороны, гексакоординированный изомер IIc комплексов CdL_2 на основе азометинов II, с другой — пентакоординированный изомер IIIb комплексов CdL_2 на основе азометинов III. Для комплексов CdL_2 также можно отметить согласие на качественном уровне результатов RHF- и DFT-расчетов (табл. 3).

В табл. 4 собраны рассчитанные (DFT-метод) геометрические параметры координационных уз-

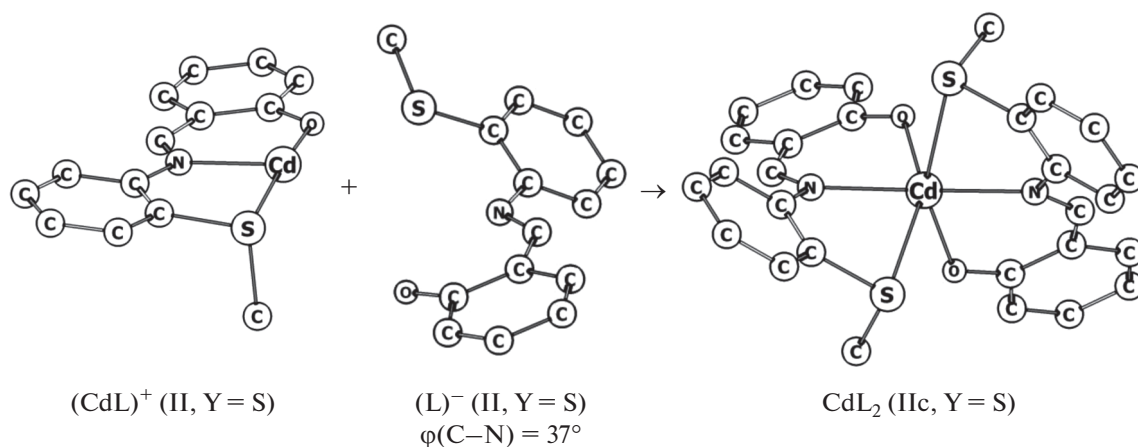


Рис. 4. Циклические фрагменты рассчитанных (DFT-метод) структур катиона $(CdL)^+$, аниона $(L)^-$ и гексакоординированного изомера IIc комплекса CdL_2 (Y = S).

лов тетра-, пента- и гексакоординированных стереоизомеров комплексов CdL_2 на основе азометинов II и III (Y = S, Se).

Для оценки возможности формирования наиболее выгодных по энергии гексакоординированного изомера IIc для комплексов CdL_2 на основе азометинов II и пентакоординированного изомера IIIb для комплексов CdL_2 на основе азометинов III в рамках постадийной модели механизма реакции образования бис-лигандных комплексов ML_2 [24, 25] проведены квантово-химические расчеты молекулярной структуры катионов $(CdL)^+$, как результата связывания ионом металла аниона первого лиганда. Согласно расчетам, Y-донорный центр

первого лиганда участвует в дополнительной координации $Y \rightarrow Cd$ (Y = S, Se) при формировании катионов $(CdL)^+$ на основе азометинов II и III. Это учтено в модели второй стадии формирования комплексов ML_2 (рис. 4, 5), в которой при стартовом расстоянии (5 Å) между атомом кадмия катиона $(CdL)^+$ и атомом азота аниона второго лиганда $(L)^-$ локализованными оказались, с одной стороны, гексакоординированный изомер IIc, с другой – пентакоординированный изомер IIIb.

Таким образом, гексакоординированный изомер IIc комплексов $Cd(II)$ на основе азометинов II и пентакоординированный изомер IIIb комплексов $Cd(II)$ на основе азометинов III являются

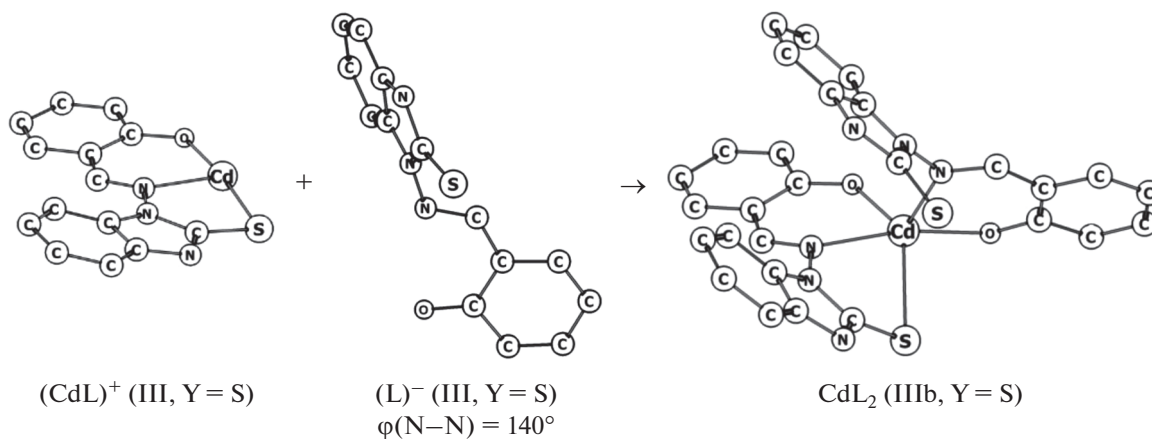


Рис. 5. Циклические фрагменты рассчитанных (DFT-метод) структур катиона $(CdL)^+$, аниона $(L)^-$ и пентакоординированного изомера IIIb комплекса CdL_2 (Y = S).

ся, с одной стороны, исходными изомерами для последующих межконфигурационных переходов (как продукты реакции $(\text{CdL})^+ + (\text{L})^- \rightarrow \text{CdL}_2$ (рис. 4, 5)). С другой стороны, эти же изомеры наиболее выгодны по полной энергии (табл. 3), что позволяет заключить о предпочтительности гексакоординации в комплексах CdL_2 на основе азометинов II и пентакоординации в комплексах CdL_2 на основе азометинов III.

Следует отметить, что выявленная (в случае комплексов CdL_2 на основе азометинов II и III) зависимость структуры предпочтительного стереоизомера (с гекса- и пентакоординацией соответственно) от особенностей строения лигандов аналогична проанализированной ранее при исследовании бис-лигандных комплексов Ni(II) на основе азометинов II и III [6]. С учетом этого формирование пентакоординации кадмия в исходном изомере комплексов CdL_2 на основе азометинов III (рис. 5) можно отнести к высокой степени апланарности аниона $(\text{L})^-$ (диэдральный угол поворота ϕ бензимидазольного фрагмента вокруг связи N–N равен 140°). В результате донорный атом Y выведен из реакционного пространства аниона $(\text{L})^-$, что придает ему четко выраженный (N,O)-хелатный тип. Такое строение аниона $(\text{L})^-$ азометинов III способствует проявлению бидентатности вторым лигандом при формировании исходного (пентакоординированного) изомера комплекса CdL_2 (рис. 5). В отличие от азометинов III для азометинов II строение аниона $(\text{L})^-$ более уплощенное (диэдральный угол поворота ϕ фенильного фрагмента вокруг связи C–N равен 37°). В этом случае атом Y находится вместе с другими донорными атомами N и O в реакционном пространстве аниона $(\text{L})^-$, что способствует проявлению им тридентатности при формировании исходного (гексакоординированного) изомера комплекса CdL_2 (рис. 4).

Таким образом, квантово-химическое исследование механизма формирования с учетом межконфигурационных переходов для тетра-, пента- и гексакоординированных стереоизомеров бис-лигандных комплексов Zn(II) и Cd(II) на основе (N,O,S(Se))-тридентатных азометинов позволило установить, что для комплексов цинка предпочтительна тетракоординация (в виде псевдотетраэдра), а для комплексов кадмия пента- или гексакоординация в зависимости от особенностей строения лигандов. Для азометиновых лигандов с N-фенилтио(селено)эфирным заместителем в комплексах CdL_2 предпочтительна гексакоординация, в отличие от пентакоординации, предпочтительной для

комплексов CdL_2 на основе азометинов с тио(селено)бензимидазольными фрагментами.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую признательность академику В.И. Минкину за плодотворные консультации в процессе проведения данного исследования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (№ 0852-2020-0019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Garnovskii A.D., Nivorozhkin A.L., Minkin V.I.* // *Coord. Chem. Rev.* 1993. V. 126. № 1. P. 1.
2. *Bourget-Merle L., Lappert M.F., Severn J.R.* // *Chem. Rev.* 2002. V. 102. № 6. P. 3031.
3. *Garnovskii A.D., Vasilchenko I.S., Garnovskii D.A., Kharisov B.I.* // *J. Coord. Chem.* 2009. V. 62. № 2. P. 151.
4. *Харабаев Н.Н., Стариков А.Г., Минкин В.И.* // Докл. РАН. 2014. Т. 458. № 5. С. 555.
5. *Харабаев Н.Н., Стариков А.Г., Минкин В.И.* // Коорд. химия. 2015. Т. 41. № 7. С. 387 (*Kharabayev N.N., Starikov A.G., Minkin V.I.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2015. V. 41. № 7. P. 421).
<https://doi.org/10.1134/S1070328415070039>
6. *Харабаев Н.Н.* // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 8. С. 485 (*Kharabayev N.N.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2019. V. 45. № 8. P. 673).
<https://doi.org/10.1134/S1070328419080050>
7. *Ali M.A., Mirza A.H., Fong G.A.* // *Transition Met. Chem.* 2004. V. 29. P. 613.
8. *Ali M.A., Bakar H.J.H.A., Mirza A.H. et al.* // *Polyhedron.* 2008. V. 27. P. 71.
9. *Patra A., Sarkar S., Chakraborty R. et al.* // *J. Coord. Chem.* 2010. V. 63. P. 1913.
10. *Hashimoto Y., Yashinari N., Naruse D. et al.* // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 14368.
11. *Mirza A.H., Hamid M.H.S.A., Aripin S. et al.* // *Polyhedron.* 2014. V. 74. P. 16.
12. *Pastor-Medrano J., Jancik V., Bernabe-Pabio E. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2014. V. 412. P. 52.
13. *Patra C., Bhanja A.K., Sen C. et al.* // *RSC Advances.* 2016. V. 6. P. 53378.
14. *Lee S.-G., Park K.-M., Habata Y., Lee S.-S.* // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 8416.
15. *Li L., Li W., Yang S. et al.* // *J. Coord. Chem.* 2013. V. 66. P. 2948.

16. *Nogueira V.S., Bresolin L., Nather C. et al.* // Acta Crystallogr. E. 2015. V. 71. P. m234.
17. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09. Revision D.01. Wallingford (CT, USA): Gaussian, Inc., 2013.
18. *Parr R., Yang W.* Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. N.Y.: Oxford Univ. Press, 1989. 333 p.
19. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3098.
20. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
21. *Burke K., Wagner L.O.* // Int. J. Quantum Chem. 2013. V. 113. № 2. P. 96.
22. *Tsipis A.C.* // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 272. P. 1.
23. *Zhurko G.A., Zhurko D.A.* Chemcraft. Version 1.6. URL: <http://www.chemcraftprog.com>.
24. *Харабаев Н.Н.* // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87. № 4. С. 756.
25. *Харабаев Н.Н.* // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 12. С. 709 (*Kharabayev N.N.* // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 12. P. 807).
<https://doi.org/10.1134/S107032841712003X>

XVII МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ “СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ”

DOI: 10.31857/S0132344X21020031

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН и Кубанский государственный университет 10–13 сентября 2020 г. провели в режиме онлайн XVII Международную конференцию “Спектроскопия координационных соединений”. Наряду с традиционным для конференции обсуждением современного состояния, проблем и перспектив развития спектроскопических методов исследования координационных соединений, в программе были широко представлены вопросы получения и практического применения координационных соединений.

В конференции приняли участие (представили доклады) 191 человек (33 доктора наук, 82 кандидата наук, 76 молодых ученых, студентов и аспирантов). Они представляли как российские научные центры (Москва, Санкт-Петербург, Владивосток, Воронеж, Грозный, Екатеринбург, Иваново, Иркутск, Казань, Краснодар, Нижний Новгород, Новосибирск, Ростов-на-Дону, Симферополь, Тверь, Уфа), так и зарубежные (Баку, Ереван, Одесса, Алма-Ата, Минск, Ташкент, Хайфа), исследовательские институты, вузы и другие организации.

Основные научные направления конференции: практическое применение координационных соединений, ЯМР- и ЭПР-спектроскопия координационных соединений, методы оптической спектроскопии и квантовой химии в исследовании координационных соединений, люминесценция и фотохимия координационных соединений, методы исследования и получения супра-и наносистем, синтез и спектральные свойства комплексных соединений.

Программа конференции, составленная в соответствии с заявленными основными научными направлениями, была весьма насыщенной. За четыре рабочих дня было заслушано 39 докладов: 3 пленарных (30 мин), 13 устных (20 мин), 23 докладов молодых ученых (10 мин), проведена стендовая сессия (49 докладов).

В докладах освещены последние достижения в области экспериментальных и теоретических методов исследования и расчета строения и свойств молекул комплексных соединений. В рамках заявленных направлений рассмотрены вопросы применения комплексных соединений,

особенности формирования наноматериалов супрамолекулярных систем, люминесценция и фотохимия комплексных соединений, исследование методом ЯМР структуры и динамики ионных жидкостей, парамагнитных комплексов $3d$ -переходных металлов, изотопный анализ многокомпонентных водных растворов, строение комплексов меди с различными лигандами по данным ЭПР-спектроскопии, различные вопросы супрамолекулярной химии, люминесценции наночастиц.

Исследования практически по всем представленным докладам выполнены при финансовой поддержке различных фондов и организаций: Российского фонда фундаментальных исследований, Российского научного фонда, Совета по грантам Президента Российской Федерации, Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках госзаданий и федеральных целевых программ, Российской академии наук, а также региональных организаций в рамках внутренних конкурсов.

В рамках конференции была проведена школа молодых ученых “Современные физико-химические методы в координационной химии”. По результатам работы школы жюри, в которое вошли члены оргкомитета и доктора наук из числа участников конференции, наградило участников в номинациях “Лучший устный доклад” и “Лучший стендовый доклад”. Оргкомитет благодарит за активное участие в работе конференции В.И. Чижика, докт. физ.-мат. наук, профессора Санкт-петербургского государственного университета; Е.М. Глебова, канд. хим. наук, старшего научного сотрудника Института химической кинетики и горения СО РАН (Новосибирск); Ю.С. Марфина, канд. хим. наук, проректора по научной работе Ивановского государственного химико-технологического университета; А.А. Старикову, докт. хим. наук, старшего научного сотрудника НИИ Физической и органической химии Южного федерального университета (Ростов-на-Дону).

Оргкомитет отдельно отметил дипломом в номинации “Лучший устный доклад” Н.Н. Ефимова, канд. хим. наук, заведующего лабораторией Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (Москва), за пленарный до-

клад “Основы молекулярного магнетизма комплексных соединений”.

К началу работы конференции был издан сборник тезисов докладов, содержащий 229 работ, что позволило участникам конференции ознакомиться со всем спектром представленной научной информации и обсудить наиболее интересные результаты.

На основании представленных докладов можно сделать вывод: российские ученые сохраняют лидирующие позиции в области фундаментальных основ спектроскопии координационных соединений и их практических приложений. В связи с активным участием молодежи проведение конференции позволяет осуществить обмен опытом между старшим поколением и молодыми учеными, что способствует всестороннему развитию данного направления науки. Участие в работе конференции российских и зарубежных специалистов позволяет

существенно укрепить лидирующие позиции российской науки в передовых областях исследований и в целом существенно повысить уровень ее развития.

Оргкомитет отметил высокий теоретический и экспериментальный уровень представленных докладов, активное участие молодых ученых, аспирантов и студентов в работе конференции и принял решение: провести XVIII Международную конференцию “Спектроскопия координационных соединений” в сентябре 2021 г. с общим количеством участников до 200 человек, просить Российский фонд фундаментальных исследований о финансовой поддержке конференции, привлечь ведущих мировых производителей спектрального оборудования в качестве спонсоров.

*Организатор конференции:
Кубанский государственный университет*