Том 47, номер 3, 2021

Номер посвящен памяти академика В.М. Новоторцева

-

К 75-летию со дня рождения академика Владимира Михайловича Новоторцева	135
Молекулярные магнетики на основе моноядерных аква- и аквахлоридных комплексов лантанидов (Tb, Dy, Er, Yb) с бипиридином	107
С. П. Петросянц, К. А. Бабешкин, А. Б. Илюхин, Н. Н. Ефимов	137
Квантово-химическое изучение строения и устойчивости димеров бис-дикетонатов меди(II)	
А. Г. Стариков, А. А. Старикова, В. И. Минкин	147
36-Ядерные координационные соединения никеля(II) с малонат-анионами и внутренними аквакатионами магния и натрия	
Е. Н. Зорина-Тихонова, А. В. Вологжанина, К. А. Бабешкин, Н. Н. Ефимов, П. В. Дороватовский, М. А. Кискин, А. А. Сидоров, И. Л. Еременко	153
Структурообразующая роль катионов щелочных металлов при формировании комплексов хрома(III) с анионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты	150
Е. С. Бажина, М. А. Шмелев, М. А. Кискин, И. Л. Еременко	139
Изучение взаимодействия фуллерена C ₆₀ с палладий-содержащими кластерами молибдена {Mo ₃ PdS ₄ } спектроскопическими и расчетными методами	
Ю. А. Ларичева, Н. Ю. Шмелев, А. Л. Гущин, М. Н. Соколов	169
Комплекс оксованадия(IV) с 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислотой и <i>бис</i> (2-пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)метаном	
В. Ф. Шульгин, Ю. И. Балуда, А. Н. Гусев, М. А. Крюкова	177
Синтез и характеризация нового кластерного комплекса {Mo ₃ S ₄ } с хемилабильным фосфино-селеноэфирным лигандом	
Н. Ю. Шмелев, М. И. Гонгола, С. Ф. Малышева, Н. А. Белогорлова, А. В. Артемьев, Я. С. Фоменко, В. Ю. Комаров, К. В. Сопов, Н. Б. Компаньков,	
Д. Г. Шевень, М. Н. Соколов, А. Л. Гущин	182
Исследование свойств стеарата гадолиния методом спектроскопии ЭПР	
С. Н. Иванин, В. Ю. Бузько, В. Т. Панюшкин	191

К 75-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ АКАДЕМИКА ВЛАДИМИРА МИХАЙЛОВИЧА НОВОТОРЦЕВА



30 марта 2021 г. исполняется 75 лет со дня рождения выдающегося ученого-магнетохимика, академика РАН, профессора, доктора химических наук Владимира Михайловича Новоторцева (30.03.1946–23.08.2018).

В.М. Новоторцев в 1970 г. окончил факультет молекулярной и химической физики Московского физико-технического института (МФТИ) Будучи студентом, он принимал активное участие в общественной жизни факультета, в том числе возглавлял студенческий клуб "Коллеги". С августа 1970 по январь 1971 г. он работал стажером-исследователем в Институте нефтехимического синтеза АН СССР, а с января 1970 по август 1973 г. учился в очной аспирантуре МФТИ. В 1974 г. Владимир Михайлович успешно защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук на тему "Магнитные свойства некоторых видов обменных кластеров переходных металлов" под руководством д. х. н. М.Н. Волкова и к. х. н. В.Т. Калинникова.

В августе 1973 г. Владимир Михайлович пришел в лабораторию химии полупроводников Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН) на должность стажера-исследователя по приглашению заведующего лабораторией В.Т. Калинникова.

Работая в ИОНХ РАН, будущий академик В.М. Новоторцев создает установку для измерения магнитной восприимчивости (весы Фарадея), устройство которой подробно описано в книге В.Т. Калинникова и Ю.В. Ракитина "Введение в магнетохимию" (1980) в разделе "Примеры систем Фарадея". В 1970-е гг. это был большой шаг вперед в развитии отечественной магнетохимии. Новое оборудование позволило проводить исследования статической магнитной восприимчивости в широком диапазоне температур до температуры кипения жидкого азота 77 К. Стремясь проводить измерения магнитных свойств веществ и материалов на современном оборудовании при криогенных температурах, включая гелиевые, Владимир Михайлович инициирует, а в 2011 г. добивается приобретения в состав ЦКП ИОНХ РАН автоматизированного комплекса проведения физических измерений PPMS-9 фирмы Quantum Design с опцией измерения статической и динамической магнитной восприимчивости в магнитных полях напряженностью до 9 Тл. Приобретение этой установки, а также последующие командировки Н.Н. Ефимова, ученика Владимира Михайловича, в ведущие мировые научные учреждения в области магнетохимии (Центр исследований Поля Паскаля, Бордо, Франция и Манчестерский университет, Великобритания) позволили совершить настоящий прорыв в области исследования молекулярных магнетиков на основе комплексов лантанидов и поднять научные исследования ИОНХ РАН на принципиально более высокий, мировой уровень.

В 1981 г., являясь кандидатом наук, В.М. Новоторцев становится заведующим созданной им лаборатории магнитных материалов, а в 1989 г. защищает диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук на тему "Магнетохимия обменных кластеров и магнитных полупроводников". В том же году Оливье Кан (Университет Парижа, Франция), в то время ведущий специалист в мире в области магнетохимии. будучи в Москве. приглашает Владимира Михайловича посетить его лабораторию и оставляет на память свою статью "Ренессанс молекулярного магнетизма" с дарственной надписью (Kahn Olivier. Renaissance en magnétisme moléculaire // La Vie des Sciences. Comptes rendus, série Générale. 1988. V. 5. № 3. P. 187-212).

По инициативе академика Ю.А. Золотова в 1991 г. В.М. Новоторцев был приглашен на пост заместителя директора по научной работе ИОНХ РАН, взяв на себя финансовые дела Института в очень сложные с этой точки зрения 1990-е годы. Данный факт нашел свое отражение в книге Ю.А. Золотова "Записки научного работника" (2015), в которой автор с благодарностью вспоминает время совместной работы с Владимиром Михайловичем. Хорошо зарекомендовав себя на этой должности, в 2005 г. В.М. Новоторцев становится директором ИОНХ РАН и возглавляет его до 2015 года.

До последних дней жизни Владимир Михайлович оставался научным руководителем ИОНХ РАН. В 2000 г. он был избран член-корреспондентом, а в 2008 г. академиком РАН. За свои научные достижения он был награжден орденом Почета (1999), орденом Дружбы (2007), являлся лауреатом Государственной премии Российской Федерации (2002).

Занимаясь научной работой, Владимир Михайлович устанавливает теснейшие связи с ведущими научными учреждениями России, специализирующимися на исследованиях в области магнетохимии. Один из ярких примеров такого сотрудничества - его совместные плодотворные работы в области исследования магнитного поведения веществ и материалов с акалемиками Р.З. Сагдеевым и В.И. Овчаренко, руководителями Международного томографического центра СО РАН (Новосибирск), а также постоянное научное взаимодействие с научными группами, возглавляемыми академиками В.И. Минкиным (Южный федеральный vниверситет. Ростов-на-Дону). О.Г. Синяшиным (Казанский научный центр РАН), Г.А. Абакумовым (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород), В.В. Луниным (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова).

В.М. Новоторцев являлся крупнейшим российским ученым-химиком в области синтеза и исследования магнитных материалов различной природы, одним из создателей и руководителем первой магнетохимической школы в России. Под его руководством проведены подробные исследования широкого ряда магнитных систем на основе оксидов и халькогенидов переходных металлов.

Владимир Михайлович — автор более 400 научных трудов. Он инициировал зарождение и развитие нового для России направления — методов синтеза и комплексного исследования молекулярных магнетиков. Эти работы получили международное признание и позволили установить тесные связи с мировыми лидерами в этой области. В.М. Новоторцев внес большой вклад в изучение природы химической связи, а также в развитие магнетохимических методов исследования неорганических и координационных соединений.

В течение многих лет Владимир Михайлович был заместителем главного редактора "Журнала неорганической химии", членом редакционных советов журналов "Координационная химия", "Известия Академии наук. Серия химическая" и "Вода: химия и экология".

Редколлегия

УДК 541.49:546.643,268.5

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ НА ОСНОВЕ МОНОЯДЕРНЫХ АКВА- И АКВАХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ (Tb, Dy, Er, Yb) С БИПИРИДИНОМ¹

© 2021 г. С. П. Петросянц^{1, *}, К. А. Бабешкин^{1, **}, А. Б. Илюхин¹, Н. Н. Ефимов¹

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

*e-mail: petros@igic.ras.ru **e-mail: bkonstantan@yandex.ru Поступила в редакцию 31.08.2020 г. После доработки 16.09.2020 г. Принята к публикации 17.09.2020 г.

С использованием солей LnCl₃ · 6H₂O (Ln = Tb, Dy, Er, Yb) и 2,2'-бипиридина (Віру) синтезированы комплексы [Tb(Bipy)₂(H₂O)₂Cl₂]Cl (I), [Ln(Bipy)(H₂O)₆]Cl₃ · 2H₂O · 0.5Bipy (Ln = Dy (II), Yb (IV)), [Er(Bipy)₂(H₂O)₃Cl]Cl₂ · 2H₂O (III) и [Yb(Bipy)(H₂O)₆]Cl₃ (V). Структура комплекса V исследована методом PCA (CIF file CCDC № 2024688). Из рассмотрения магнитных характеристик синтезированных комплексов следует, что замещение молекул воды в координационной сфере аквахлоридов на бидентатный Віру приводит к получению молекулярных магнетиков со значимыми барьерами перемагничивания, особенно в случае соединения иттербия, $\Delta E/k_{\rm B}$ ([Yb(Bipy)(H₂O)₆]Cl₃ · 2H₂O · 0.5Bipy) = 43 K.

Ключевые слова: хлориды лантанидов, комплексы с Віру, магнетизм, молекулярные магнетики **DOI:** 10.31857/S0132344X21030038

Молекулярные магнетики (**SMM** – single-molecule magnet) представляют собой современную альтернативу традиционным магнитным материалам. До открытия SMM веществами с магнитными центрами наименьшего размера считались наночастицы, которые на сегодняшний день широко известны и достаточно подробно исследованы [1–4]. Однако преимущество SMM перед наночастицами состоит не только в их меньшем размере, но и в однородности, относительной простоте синтеза и возможности варьирования магнитных свойств за счет использования различных лигандов при создании молекулярных систем.

В последнее десятилетие среди SMM наибольшее внимание исследователей привлекают комплексы РЗЭ [5–7]. Именно для таких соединений на сегодняшний день получены как наибольшие значения барьеров перемагничивания, так и температур блокировки [8–16]. Эти исключительные достижения обусловлены большой локальной анизотропией ионов тяжелых (начиная с Tb) лантанидов. Их магнитная анизотропия в сочетании с большими магнитными моментами определяет перспективность синтеза и исследования магнетизма в моноядерных комплексах ионов лантанидов [17–19]. Однако прогнозирование свойств SMMs на основе лантанидов остается нетривиальной задачей. Исследования последних лет показывают, что магнитное поведение 4*f*-SMMs очень чувствительно к структурным особенностям соединений, влиянию поля лигандов, а также наличию и силе магнитных взаимодействий как внутри, так и межмолекулярных. В частности, недавно были выявлены корреляции между координационным окружением (**KO**) и магнитной релаксацией 4*f*-SMMs при изучении тиоцианатных комплексов Dy, Er и Yb с 2,2'-бипиридилом (**Bipy**) и 1,10-фенантролином (**Phen**) [20, 21].

С целью систематического исследования влияния лигандного состава на магнитную релаксацию 4*f*-SMMs в настоящей работе синтезированы моноядерные хлоридные комплексы с бидентатным гетероциклическим лигандом Bipy, [Tb(Bipy)₂-(H₂O)₂Cl₂]Cl (I), [Ln(Bipy)(H₂O)₆]Cl₃ · 2H₂O · 0.5Bipy (Ln = Dy (II), Yb (IV)), [Er(Bipy)₂(H₂O)₃Cl]Cl₂ · · 2H₂O (III) и [Yb(Bipy)(H₂O)₆]Cl₃ (V). Чистота полученных продуктов подтверждена рентгенофазовым анализом (**PФA**), магнитное поведение всех комплексов исследовано с применением методов статической и динамической магнитной восприимчивости.

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0132344X21030038 для авторизованных пользователей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали $LnCl_3 \cdot 6H_2O$ (Ln = Tb, Dy, Er, Yb), Bipy (Aldrich), CH₃OH, C₂H₅OH, (C₂H₅)₂O без дополнительной очистки или осушки. Все операции проводили на воздухе.

Синтез [Tb(Bipy)₂(H₂O)₂Cl₂]Cl (I). К подогретому до $T \approx 40^{\circ}$ С раствору TbCl₃ · 6H₂O (0.181 г, 0.484 ммоль) в 15 мл C₂H₅OH добавляли раствор Віру (0.156 г, 1.00 ммоль) в 15 мл C₂H₅OH, смесь перемешивали до охлаждения до комнатной температуры. Гомогенный раствор переносили в выпарительную чашку, через неделю изотермического концентрирования полученную фазу отделяли на фильтре, промывали C₂H₅OH. Выход 0.208 г (70% в расчете на Tb). По данным РФА, полученный продукт представлял собой смесь фаз I и [Tb(H₂O)₃(Bipy)₂Cl]Cl₂ · 2H₂O (рис. S1).

Синтез [Dy(Bipy)(H_2O)₆]Cl₃ · 2 H_2O · 0.5Вipy (II). Раствор DyCl₃ · 6 H_2O (0.191 г, 0.506 ммоль) в 15 CH₃OH вносили в раствор Вipy (0.260 г, 1.66 ммоль) в 10 мл CH₃OH. Полученную вязкую массу заливали (C₂H₅)₂O, растирали до получения кристаллической фазы, которую высушивали на воздухе. Выход 0.273 г (84% в расчете на Dy). Однофазность полученного продукта подтверждена РФА (рис. S2).

Найдено, %:	C 27.45;	H 4.36;	N 5.99.
Для C ₁₅ H ₂₈ N ₃ O ₈	$Cl_3Dy (M = 6)$	647.256)	
вычислено, %:	C 27.83;	H 4.36;	N 6.49.

Синтез [Er(Bipy)₂(H₂O)₃Cl]Cl₂ · 2H₂O (III). Раствор ErCl₃ · 6H₂O (0.191 г, 0.500 ммоль) в 15 мл C_2H_5OH вносили в подогретый до $T \approx 40^{\circ}C$ раствор Вipy (0.160 г, 1.017 ммоль) в 20 мл C_2H_5OH , смесь перемешивали до охлаждения до комнатной температуры. Гомогенный раствор переливали в выпарительную чашку, через неделю изотермического концентрирования полученную фазу отделяли на фильтре, промывали C_2H_5OH . Выход 0.264 г (78% в расчете на Er). Однофазность полученного продукта подтверждена РФА (рис. S3).

Найдено, %:	C 35.45;	H 4.30;	N 7.95.
Для C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₅	$Cl_3 Er (M = 6)$	76.062)	
вычислено, %:	C 35.53;	H 3.88;	N 8.28.

Синтез [Yb(Bipy)(H_2O)₆]Cl₃ · 2 H_2O · 0.5Bipy (IV). Раствор YbCl₃ · 6 H_2O (0.193 г, 0.498 ммоль) в 15 мл C₂ H_5OH вносили в раствор Вipy (0.154 г, 0.984 ммоль) в 10 мл C₂ H_5OH и перемешивали 30 мин. Полученную вязкую массу обрабатывали аналогично II. Выход 0.273 г (84% в расчете на Yb). Однофазность полученного продукта подтверждена РФА (рис. S4).

Найдено, %:	C 27.45;	H 4.36;	N 5.95.
Для C ₁₅ H ₂₈ N ₃ O ₈	$Cl_3Yb (M = 6$	57.796)	
вычислено, %:	C 27.39;	H 4.29;	N 6.38.

Монокристаллы **[Yb(Bipy)(H₂O)₆]Cl₃ (V)** выделяли из этанольного раствора, содержащего $YbCl_3 \cdot 6H_2O$ и Bipy (соотношение 1 : 2).

Элементный анализ выполняли по стандартным методикам на CHN-анализаторе EUROEA 3000. РФА проведен на дифрактометре Bruker D8 Advance (Cu K_{α} , Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, геометрия на отражение). Полнопрофильное уточнение по Ритвельду структур II, III и IV проведено по программе TOPAS [22] (рис. S2–S4, табл. 1).

РСА соединения V получен на дифрактометре Bruker SMART APEX2 (Mo K_{α} -излучение, λ = = 0.71073 Å, графитовый монохроматор) [23]. Поглощение учтено полуэмпирическим методом по эквивалентам с использованием программы SADABS [24]. Структура определена комбинацией прямого метода и Фурье-синтезов и уточнена полноматричным анизотропно-изотропным МНК. Позиции атомов Н в лигандах Віру рассчитаны из геометрических соображений и уточнены в модели наездника, позиции атомов Н молекул Н₂О локализованы из Фурье-синтезов и уточнены с наложением ограничения (DFIX 0.90 0.03). Все расчеты выполнены по программам SHELXS и SHELXL [25]. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры V приведены в табл. 2.

Экспериментальные данные для структуры V депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2024688; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Магнитное повеление комплексов II-IV исследовали методами статической и динамической магнитной восприимчивости на магнетометре PPMS-9 (QuantumDesign) в диапазоне температур 2-300 К в постоянных магнитных полях напряженностью 0-5000 Э. Для исследований динамической магнитной восприимчивости использовали переменные магнитные поля напряженностью 5, 3 и 1 Э для диапазонов частот переменного поля 10-100, 100-1000 и 10-10000 Гц соответственно. Такие vсловия измерения позволили как избежать нагревания образца при низких температурах (может происходить при больших значениях амплитуды и частоты модуляции), так и получить наилучшее соотношение сигнал : шум. Все исследования магнитного поведения проводили на поликристаллических измельченных образцах, запаянных в полиэтиленовые пакеты и замороженных в мине-

Поронотр	Значение			
параметр	II	III	IV	
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Триклинная	
Пр. гр.	$P\overline{1}$	$P2_{1}/n$	$P\overline{1}$	
<i>a</i> , Å	11.6696(13)	17.3380(19)	11.66197(50)	
b, Å	10.909(6)	9.2085(12)	10.94937(35)	
<i>c,</i> Å	10.1771(6)	17.2682(15)	10.08126(38)	
α, град	86.072(8)	90	85.7694(25)	
β, град	74.814(8)	117.3185(63)	74.6135(28)	
ү, град	79.626(7)	90	79.5111(30)	
<i>V</i> , Å ³	1229.59(18)	2449.52(49)	1219.970(82)	
Ζ	2	4	2	
Интервал 20, град	5-50	5-50	5-50	
Шаг 2ө, град	0.02	0.02	0.02	
R _{эксп}	1.38	3.16	3.74	
R _{BII}	5.31	4.08	5.49	
R_n	3.50	3.05	4.11	
GOOF	3.86	1.29	1.47	

Таблица 1. Результаты уточнения структур II-IV

ральном масле для предотвращения ориентации кристаллитов под действием магнитного поля [26]. Парамагнитную составляющую магнитной восприимчивости (χ) определяли с учетом как диамагнитного вклада самого образца, оцененного из постоянной Паскаля, так и диамагнитных вкладов минерального масла и держателя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез координационных соединений с использованием в качестве исходных веществ гидратированных солей часто проводят в смешанных сольвосистемах вода-спирт, что сказывается на разнообразии выделяемых продуктов. В случае комплексов с Віру состав продуктов также зависит от соотношения лиганд : комплексообразователь. Реализуется возможность выделения соединений с различным количеством бидентатного лиганда, хлорид-ионов и молекул воды во внутренней и внешней координационной сферах [27]. Все эти факторы приводят к тому, что в случае каждого комплексообразователя приходится подбирать условия для получения чистого (по данным РФА) образца. Например, синтез комплекса IV (XEWWUR [28]) приведен для отношения Bipy : Yb \approx 2, увеличение мольного отношения Віру: Уb до 3 также дало чистый XEWWUR. Комплекс IV всегда присутствовал и в других синтезах с использованием 95%-ного C_2H_5OH и при варьировании как нагрева, так и порядка введения реагентов, но при этом наряду с XEWWUR получали комплекс [Yb(Bipy)₂(H₂O)Cl₂]Cl [28].

Соединения II–IV однофазны (рис. S2–S4, в табл. 1). Во всех соединениях координационное число атома Ln равно 8, полиэдры наиболее близки к двушапочной тригональной призме (II, IV; рис. 1а) и квадратной антипризме (III; рис. 1б). РФА продукта, полученного в результате синтеза соединения I, показал, что образец не однофазен (рис. S1) и содержит ~10% [Tb(Bipy)₂(H₂O)₃Cl]Cl₂ · H_2O (EPUPUC, [29]). При синтезе I для любых условий не удалось получить однофазный продукт.

Из раствора YbCl₃ · 6H₂O и Віру (соотношение 1 : 2) в C₂H₅OH нам удалось выделить монокристальный продукт V и выполнить его PCA (табл. 2). Данная структура ранее была известна [28], однако качество сделанного нами PCA на полученном монокристалле V оказалось существенно лучше описанного в литературе, в частности параметры структуры были определены с большей точностью.

Магнитные свойства всех полученных комплексов были исследованы в диапазоне 2–300 К

ПЕТРОСЯНЦ и др.

Параметр	Значение
M	543.67
Т, К	150(2)
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/n$
a, Å	14.2178(5)
b, Å	7.6379(3)
<i>c</i> , Å	17.3344(6)
β, град	90.8530(10)
<i>V</i> , Å ³	1882.21(12)
Ζ	4
ρ(выч.), г/см ³	1.919
μ, мм ⁻¹	5.418
<i>F</i> (000)	1052
Размер образца, мм	0.2 imes 0.18 imes 0.06
Интервал θ, град	2.350-29.578
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-19 \le h \le 16,$
	$-10 \le k \le 10,$ $-23 \le l \le 23$
Число измеренных отражений	17310
Число независимых отражений (<i>R</i> _{int})	4957 (0.0394)
Полнота до $\theta = 25.242^{\circ}, \%$	99.9
Макс., мин. пропускание	0.4929, 0.38
Число параметров	236
S	1.000
$R_1, wR_2 (I \ge 2\sigma(I))$	0.0293, 0.0610
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (все данные)	0.0532, 0.0684
$\Delta \rho_{\rm max} / \Delta \rho_{\rm min}, e / {\rm \AA}^3$	1.733/-0.750

Таблица 2. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры V

во внешнем магнитном поле 5000 Э (рис. 2). Зависимости $\chi_m T(T)$ для комплексов II и III имеют схожий вид. При охлаждении от комнатной тем-

Таблица 3. Экспериментальные* и теоретические значения $\chi_m T$ для изолированных ионов Ln³⁺

Соелинение	$\chi_{\rm m}T$ (300 K)	$\chi_{\rm m} T$ (теор.)	$\chi_{\rm m}T$ (2 K)	
Соединение	см ³ К/моль			
Ι	11.89	11.82	6.51	
II	14.46	14.17	7.63	
III	11.66	11.48	5.16	
IV	2.54	2.57	1.12	

* Постоянное поле 5000 Э.

пературы до 2 К в достаточно широком интервале температур значения $\chi_m T$ практически не изменяются до 85 К (II) и 100 К (III), а затем следует достаточно плавное их уменьшение вплоть до 5 К. В процессе дальнейшего охлаждения наблюдается более резкое уменьшение значений $\chi_m T$ до минимальных при 2 К. Для Yb-содержащего комплекса IV наблюдается уменьшение значений $\chi_m T$ с понижением температуры примерно с равной скоростью во всем диапазоне температур.

Вид полученных зависимостей $\chi_m T(T)$ для всех комплексов соответствует таковой для моноядерных комплексов аналогичных лантанидов [30], а значения $\chi_m T$ (300 K) комплексов II–IV удовлетворительно согласуются с теоретическими для изолированных ионов Ln³⁺ (табл. 3). Учитывая достаточно большие (>6.5 Å) расстояния Ln...Ln в



Рис. 1. Координационные полиэдры лантанидов для соединений II и IV (а); III (б).

комплексах II–IV можно сделать вывод об определяющем влиянии на магнитное поведение этих комплексов природы иона Ln³⁺.

Для достаточно большого числа комплексов тяжелых лантанидов наблюдается медленная релаксация намагниченности. С целью проверки наличия медленной магнитной релаксации для полученных в данной работе комплексов были проведены исследования динамической магнитной восприимчивости всех соединений. В результате этих измерений получены частотные зависимости действительной (χ') и мнимой (χ'') компоненты магнитной восприимчивости в магнитных полях до 5000 Э при 2 К.

В нулевом магнитном поле значимый сигнал на кривых $\chi''(v)$ наблюдается только для комплекса II. Однако максимум находится за пределами ширины частотного диапазона используемого оборудования, что не позволяет определить параметры медленной магнитной релаксации. Для всех остальных комплексов отклонения на зависимостях $\chi''(v)$ от нулевых значений оказываются в пределах погрешности измерения магнетометра. С целью уменьшения возможного влияния процесса квантового туннелирования намагниченности (**КТН**), способного увеличивать скорость релаксации, проведены измерения $\chi''(v)$ во внешних магнитных полях различной напряженности до 5000 Э для соединений II–IV (рис. S5–S7).

Приложение внешнего магнитного поля позволило обнаружить и исследовать медленную магнитную релаксацию для всех полученных соединений. Оптимальным магнитным полем, соответствующим наибольшим значениям времени релаксации, является 1000 Э для всех синтезированных комплексов. (рис. S5–S7). Были получены зависимости действительной (рис. S8) и мнимой (рис. 3) компонент магнитной восприимчивости от частоты в различных диапазонах температур в оптимальном магнитном поле. По результатам

аппроксимации изотерм $\chi''(v)$ с использованием обобщенной модели Дебая получены зависимости времени релаксации от обратной температуры $\tau(1/T)$ (рис. 4).

Для соединения II на зависимостях $\chi''(v)$ наблюдается два пика (рис. 3а), один из которых при 5 К уже оказывается за правой границей частотного диапазон используемого оборудования (высокочастотный пик), тогда как второй, менее интенсивный, может быть зарегистрирован вплоть до 7 К (низкочастотный пик). Наличие двух пиков на зависимостях мнимой компоненты магнитной восприимчивости от частоты ранее описано для моноядерных SMM [31-36]. Объяснением этому может служить полиморфизм [37], из-за которого свойства молекулярного магнетика радикально меняются. Однако на рентгенограмме для комплекса II отсутствуют какие-либо признаки второй фазы. Также возникновение второго пика на $\chi''(v)$ возможно в результате внутри- или межмолекулярного взаимодействий между ионами лан-



Рис. 2. Температурные зависимости $\chi_m T(T)$ соединений II–IV в постоянном магнитном поле 5000 Э.

(a) (б) 2.00 K 2.25 K 0.6 2.50 K 0.6 3.00 K χ", cm³/моль χ", cm³/моль 3.25 K 3.50 K 0.4 0.4 24K 3.75 K 4.00 K 2.5 K 4.25 K 4.50 K 2.6 K ≥ 2.8 K 0.2 4.75 K 0.2 5.00 K • 3.0 K 5.50 K 6.00 K 6.50 K 0 Ω 7.00 K 1111 10 100 1000 10000 10 100 1000 10000 ν, Гц ν, Гц (B) 0.6 30K 035K χ ", cm³/mojib ▲ 4.0 K ▼4.5 K 0.4 4 5.0 K 5.5 K • 6.0 K 0.2 0 6.5 K • 7.0 K 0 10 100 1000 10000 ν. Гш

Рис. 3. Частотные зависимости мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости комплексов II (а), III (б), IV (в) в магнитном поле 1000 Э (линии – аппроксимация с использованием обобщенной модели Дебая).

танидов [38]. Однако минимальное расстояние Dy-Dy = 6.78 Å, что исключает наличие межмолекулярного магнитного взаимодействия. Исходя из вышесказанного, можно заключить, что наличие двух пиков, вероятно, связано с разупорядочением иона водорода в координированной молекуле воды, как и в ранее исследованных производных бенхротренкарбоновой кислоты [39]. Еще одной возможной версией может быть возникновение второго релаксационного пика из-за магнитного диполь-дипольного взаимодействия [40]. Релаксационные параметры были определены как для обоих наблюдаемых релаксационных процессов.

Для определения параметров релаксационных процессов полученных соединений проводили аппроксимацию высокотемпературных участков (табл. 4) зависимостей $\tau(1/T)$ уравнением Аррениуса, описывающим механизм релаксации Орбаха:

$$\tau_{\rm Or}^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-\Delta E / k_{\rm B} T),$$

где $\Delta E/k_{\rm B}$ — высота энергетического барьера перемагничивания молекулы; $k_{\rm B}$ — постоянная Больцмана, τ_0 — наименьшее время релаксации, T — температура. Оптимальное соответствие теоретических зависимостей и экспериментальных данных для соответствующих диапазонов температур было получено с использованием наборов параметров для комплексов II—IV, представленных в табл. 4. Для всех полученных комплексов, проявляющих медленную магнитную релаксацию, на зависимостях $\tau(1/T)$ наблюдается отклонение от линейности (рис. 4). Видимо, в релаксации намагниченности также участвуют другие механизмы, определив которые, мы можем получить полное релаксационное уравнение для каждого из комплексов.

Наилучшая аппроксимация экспериментальных данных $\tau(1/T)$ для полученных комплексов II (низкочастотный пик) и IV, проявляющих медленную магнитную релаксацию, была достигнута при использовании суммы механизмов релаксации Орбаха и Рамана ($\tau_{Ram}^{-1} = C_{Ram}T^{n_{Ram}}$), где C_{Ram} и n_{Ram} – параметры механизма релаксации Рамана. При аппроксимации всего объема экспериментальных данных для высокочастотного пика комплексов II и III оптимальной является сумма процессов релаксации Рамана и КТН ($\tau_{KTH}^{-1} = B_{KTH}$). Наилучшее приближение теоретической зависи-

Наилучшее приближение теоретической зависимости к экспериментальным данным для всех полученных результатов найдено при использовании релаксационных параметров, представленных в табл. 4. Использование других механизмов релаксации и их сумм приводит к недостаточно хорошему



Рис. 4. Зависимости времени релаксации комплекса II (а, квадраты – низкочастотный пик, круги – высокочастотный пик), III (б), IV (в) в магнитном поле 1000 Э от обратной температуры. Пунктирные линии – аппроксимация высокотемпературных участков с использованием механизма Орбаха; сплошные линии – аппроксимация с использованием суммы механизмов Орбаха и Рамана; штрихпунктирные линии – аппроксимация с использованием суммы механизмов Рамана и КТН.

совпадению экспериментальных данных и теоретической кривой и/или избыточной параметризации. По результатам проведенных исследований видно, что соединения II–IV проявляют свойства молекулярных магнетиков во внешнем магнитном поле.

Возможность влияния эффекта квантового туннелирования при рассмотрении релаксации намагниченности молекулярных систем, помещенных во внешнее магнитное поле, до сих пор окончательно не выяснена. В нулевых магнитных полях эффект КТН зачастую оказывается основным механизмом магнитной релаксации. Считается, что КТН может быть полностью подавлено при приложении магнитного поля оптимальной напряженности. Так, в ряде работ, посвященных исследованиям медленной магнитной релаксации комплексов Dy авторы заявляют о том, что в оптимальных магнитных полях эффект КТН полностью пропадает [41, 42]. Однако другие исследователи утверждают, что для некоторых соединений, несмотря на приложение внешнего постоянного магнитного поля, процесс КТН не удается полностью подавить. Так, в исследовании [43] отсутствие медленной релаксации для комплекса Er авторы объясняют именно существенным влиянием КТН. В [44] показано, что влияние КТН имеет место быть даже в присутствии поля напряженностью 2000 Э. Более того, в [45] аналогично комплексу II наблюдается несколько пиков на зависимости $\chi''(v)$ в постоянном магнитном поле 1500 Э, которые также рассматривают как два разных релаксационных процесса. Один из этих релаксационных процессов авторы указанной работы аппроксимируют суммой механизмов релаксации Орбаха и КТН. Более детальное обсуждение наиболее реальных путей релаксации системы имеет смысл проводить при наличии квантово-химических расчетов, позволяющих провести оценку вероятности ее прохождения по тому или иному механизму.

1	Хомплекс	II (высокочастотный пик)	I (низкочастотный пик)	III	IV
Рисунок		4	a	46	4в
Орбах	Диапазон температур, К	6-	-7	2.6-3	6–7
	$\Delta E/k_{\rm B},{\rm K}$	45	54	20	43
	τ ₀ , c	4.0×10^{-10}	1.5×10^{-8}	2.3×10^{-8}	1.7×10^{-8}
Орбах + Раман	Диапазон температур, К	2-	-7	2-3	3-7
	$C, \mathrm{K}^{-n\mathrm{Raman}} \mathrm{c}^{-1}$		0.18		8.6×10^{-4}
	<i>n</i> _{Raman}		5.1		9.0
	$\Delta E/k_{\rm B},{\rm K}$		60		31
	τ ₀ , c		7.2×10^{-9}		7.0×10^{-7}
Раман + КТН	Диапазон температур, К	2-	-7	2-3	3-7
	$C, \mathrm{K}^{-n\mathrm{Raman}} \mathrm{c}^{-1}$	7.0×10^{-3}		2.26	
	<i>n</i> _{Raman}	11		9	
	B _{KTH}	412		4945	

Таблица 4. Результаты аппроксимации зависимостей $\tau(1/T)$ для комплексов II–IV

Для комплексов лантанидов с объемными N-донорными лигандами, такими как Bipy, величина барьера перемагничивания для комплекса III весьма существенна. Так, $\Delta E/k_{\rm B}$ комплекса III (20 К) меньше $\Delta E/k_{\rm B}$ для комплекса [HBipy]-[Er(Bipy)₂(NCS)₄] · H₂O (35 K) [21]. Наиболее вероятная причина этого, как можно судить на основании [21, 46-48], состоит в том, что квадратная антипризма является более перспективным полиэдром с точки зрения медленной магнитной релаксации и проявления свойств SMM комплексами Er, чем двушапочная тригональная призма (рис. 1а). Также для Er существенную роль играет однородность КО, чего не достигается в полученном соединении III, так как в нем присутствуют донорные центры двух видов -0 и N.

В [21, 49–51] показано, что для соединений Yb увеличение числа типов атомов в координационном полиэдре Yb приводит к росту величины барьера перемагничивания ΔE . Координационный полиэдр комплекса Yb с рекордным значением ΔE среди Yb-содержащих SMM — квадратная антипризма, как и в случае полученного нами соединения IV (рис. 16). Это объясняет тот факт, что значение барьера перемагничивания для IV ($\Delta E/k_{\rm B} = 43$ K), приближается к таковым для диспрозия (в данном классе соединений) и в настоя-

щее время входит в ряд самых больших из известных величин для соединений иттербия [21].

Дополнительно на КО и, соответственно, на магнитные свойства может влиять эффект кристаллической упаковки, наличие водородных связей и стекинг-взаимодействий в структуре полученных комплексов [37, 52]. Для соединения III наблюдаются только водородные связи между атомами хлора в КО лантанида и ионами водорода координированных молекул воды, за счет чего образуется разветвленная 3D-структура. Для соединений II и IV стекинг-взаимодействия и водородные связи Cl-Н действуют кооперативно. При этом также образуется 3D-структура, в которой присутствуют параллельные плоскости, где распложены все координированные молекулы Віру. Такое упорядочение комплексных ионов дополнительно фиксирует их КО, что может негативно сказываться на проявлении ими свойств SMM.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что синтезированные соединения II–IV проявляют свойства индуцированных полем молекулярных магнетиков. Для комплекса II наблюдается два релаксационных процесса, природа которых может быть связана как с разупорядочением иона водорода координированных молекул воды, так и с магнитным диполь-дипольным взаимодействием. Комплекс IV обладает барьером перемагничивания, сравнимым с рекордным значением для данного класса комплексов с РЗЭ. Кроме того, эмпирические закономерности зависимости барьера перемагничивания от типа и взаиморасположения донорных центров, полученные в работе [21] подтверждают свою актуальность.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Синтез и исследование комплексов I и II выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10407); синтез и исследование комплексов III и IV – Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-20155). Исследование комплексов методом элементного анализа выполнено в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Gatteschi D., Villain J., Sessoli R.* Molecular Nanomagnets. Oxford: Oxford University Press, 2006. 395 p.
- 2. *Winpenny R., Aromí G.* Single-Molecule Magnets and Related Phenomena. Springer, 2006. 262 p.
- 3. *Bartolomé S.J., Luis F., Fernandez J.F.* Molecular Magnets: Physics and Applications. Springer, 2014. 401 p.
- 4. *Benelli C., Gatteschi D.* Introduction to Molecular Magnetism: From Transition Metals to Lanthanides. Wiley, 2015. 450 p.
- 5. *Layfield R.A., Murugesu M.* Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism. Wiley-VCH, 2015. 368 p.
- Gupta S.K., Murugavel R. // Chem. Commun. 2018. V. 54. P. 3685.
- 7. Feng M., Tong. M.-L. // Chem. Eur. J. 2018 V. 24. P. 7574.
- Guo F.-S., Day B.M., Chen Y.-C. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. P. 11445.
- Guo F.-S., Day B.M., Chen Y.-C. et al. // Angew. Chem. 2017. V. 129. P. 11603.
- Goodwin C.A.P., Ortu F., Reta D. et al. // Nature. 2017. V. 548 P. 439.
- Woodruff D.N., Winpenny R.E., Layfield R.A. // Chem. Rev. 2013. V. 113 P. 5110.
- Zhang P., Zhang L., Tang J. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 3923.
- 13. Lee S., Ogawa T. // Chem. Lett. 2017. V. 46. P. 10.
- Lu J., Guo M., Tang J. // Chem. Asian J. 2017. V. 12. P. 2772.
- 15. *McAdams S.G., Ariciu A.-M., Kostopoulos A.K. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. P. 216.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 3 2021

- Guo F.-S., Day B.M., Chen Y.C. et al. // Science. 2018. V. 362. P. 1400.
- Sessoli R., Powell A.K. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. P. 2328.
- Sorace L., Benelli C., Gatteschi D. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 3092.
- Guo Y.-N., Ungur L., Granroth G.E. et al. // Sci. Rep. 2014. V. 4. P. 5471.
- 20. Petrosyants S.P, Dobrokhotova Zh.V., Ilyukhin A.B. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. P. 3561.
- 21. Petrosyants S.P., Babeshkin K.A., Gavrikov A.V. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 12644.
- 22. TOPAS. Karlsruhe (Germany): Bruker AXS, 2005.
- 23. APEX II and SAINT. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2007.
- 24. *Sheldrick G.M.* SADABS. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
- 25. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
- 26. Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B., Efimov N.N., Novotortsev V.M. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 11. P. 660. https://doi.org/10.1134/S1070328418110064
- 27. *Petrosyants S.P.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 11. P. 749.
- Semenova L.I., Skelton B.W., White A.H. // Australian J. Chem. 1999. V. 52(6). P. 551.
- Puntus L.N., Lyssenko K.A., Pekareva I.S., Bunzli J.-G. // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113 P. 9265.
- 30. *Kahn O.* Molecular Magnetism. New York: VCH Publishers Inc., 1993. P. 380.
- 31. *Pinkowicz D., Ren M., Zheng L.-M. et al.* // Chem. Eur. J. 2014. V. 20 P. 12502.
- 32. Gupta S.K., Rajeshkumar T., Rajaraman G., Murugavel R. // Chem. Commun. 2016. V. 52. P. 7168.
- 33. *Habib F., Luca O.R., Vieru V. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 11290.
- 34. *Jeletic M., Lin P.H., Le Roy J.J. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 19286.
- 35. *Lucaccini E., Briganti M., Perfetti M. et al.* // Chem. Eur. J. 2016. V. 22 P. 5552.
- 36. *Ruiz J., Mota A.J., Rodríguez-Diéguez A. et al.* // Chem. Commun. 2012. V. 48. P. 7916.
- 37. *Pavlov A.A., Nelyubina Y.V., Kats S.V. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2016. V. 7. № 20. P. 4111.
- 38. *Hu Z.-B., Jing Z.-Y., Li M.-M. et al.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57 P. 10761.
- 39. Gavrikov A. V., Koroteev P.S., Efimov N.N. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 3369.
- 40. *Li J., Han Y., Cao F. et al.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 9279.
- 41. Yang L., Wang X., Zhu M. et al. // Inorg. Chem. Front. 2019. V. 6. P. 2142.
- 42. Zhang S., Mo W., Yin B. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 12393.
- 43. *Liu C., Li M., Zhang Y. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 24. P. 2940.
- 44. *Wang R., Wang H., Wang J et al.* // CrystEngComm. 2020. V. 22. P. 2998.

- 45. *Katoh K., Yasuda N., Damjanović M. et al.* // Chem. A Eur. J. 2020. V. 26. P. 4805.
- 46. Gonzalez J.F., Montigaud V., Saleh N. et al. // Magnetochemistry. 2018. V. 4. P. 39.
- 47. *Lim K.S., Kang D.W., Song J.H. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 739.
- 48. Silva M.R., Martín-Ramos P., Coutinho J.T. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 6752.
- 49. *Gavrikov A.V., Efimov N.N., Dobrokhotova Zh.V. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 11806.
- 50. *Liu J.-L., Yuan K., Leng J.-D. et al.* // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 8538.
- 51. *Soussi K., Jung J., Pointillart F. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2015. V. 2. P. 1105
- 52. Kobayashi F., Ohtani R., Nakamura M. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 11. P. 7409.

УДК 546.562:544.18:544.147

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ И УСТОЙЧИВОСТИ ДИМЕРОВ *бис*-ДИКЕТОНАТОВ МЕДИ(II)

© 2021 г. А. Г. Стариков¹, А. А. Старикова^{1, *}, В. И. Минкин¹

¹Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия *e-mail: aastarikova@sfedu.ru

Поступила в редакцию 29.09.2020 г. После доработки 09.10.2020 г. Принята к публикации 13.10.2020 г.

Выполнено квантово-химическое исследование димеров дикетонатов меди ([Cu(Acac)₂]₂ и [Cu(Acac)Hfac)]₂) с использованием различных функционалов (B3LYP, TPSSh, PBE0 и B2PLYP) и базисных наборов (6-311++G(d,p) и Def2-TZVP), а также с учетом дисперсионных взаимодействий (D3BJ). Показано, что расчеты с применением функционалов B3LYP и TPSSh в сочетании с базисом Def2-TZVP дают наилучшее согласие с экспериментом. Установлено, что величины ошибок, обусловленных выбранными базисными наборами (BSSE), не вносят существенных изменений в энергии стабилизации рассмотренных систем. Полученные результаты позволяют заключить, что квантово-химическое изучение аналогичных ассоциатов переходных металлов следует проводить без включения эмпирических дисперсионных поправок D3BJ.

Ключевые слова: дикетонаты меди(II), димеры, квантово-химические расчеты, теория функционала плотности, дисперсионные взаимодействия

DOI: 10.31857/S0132344X21030063

Координационные соединения переходных металлов с β-дикетонами привлекают повышенное внимание специалистов различных областей с момента их получения [1]. Они используются в качестве катализаторов ряда промышленно важных органических реакций, например изомеризации алкенов и эпоксидирования по Мукояма [2-4], являются прекурсорами для создания металлосодержащих покрытий [5, 6]. В последнее время возрастающий интерес к комплексам с В-дикетоновыми лигандами обусловлен возможностью получения моно- и полиядерных систем, демонстрирующих необычные магнитные свойства [7–13]. Недавно была показана перспективность соединений данного класса как мономолекулярных магнитов (single-molecule magnet - SMM) [11, 12, 14, 15]. Выявленная возможность механического и электрического манипулирования молекулярным магнетизмом позволяет найти им применение в устройствах наномехатроники и спинтроники [16]. Значительную группу магнитно-активных структур на основе бис-дикетонатов представляют комплексы меди с радикал-содержащими лигандами [17-19]. Для объяснения магнитного поведения таких гетеролигандных соединений привлекают методы квантовой химии, достоверность результатов которых во многом определяется типом использованного приближения. При изучении строения,

механизмов реакций и объяснения физико-химических свойств комплексов переходных металлов, содержащих большое количество атомов (>100), наиболее часто применяют метод теории функционала плотности (**DFT**), однако необоснованные сочетания функционалов и базисных наборов могут приводить к получению некорректных данных [20].

Ранее мы выполнили квантово-химическое (DFT B3LYP/6-311++G(d,p)) изучение строения и энергетических характеристик олигомеров дикетонатов Co(II), Ni(II) и Zn(II) [21]. Также были рассмотрены неформирующие полиядерные структуры бис-дикетонаты Cu(II), димеры которых обнаружены только в кристаллах разнолигандных комплексов [22–24]. Показано, что расчетные схемы, учитывающие дисперсионные взаимодействия, существенно завышают устойчивость изученных координационных соединений [21]. Поскольку этот результат расходится с примерами успешного применения дисперсионных поправок при изучении комплексов, не содержащих переходные металлы с открытой электронной оболочкой [25, 26], в настоящей работе выполнено расширенное теоретическое исследование биядерных структур [Cu(Acac)₂]₂ и [Cu(Acac)(Pfac)]₂ (Acac = = ацетилацетонат, Hfac = гексафторацетилацето-



Рис. 1. Упаковка молекул Cu(Acac)(Hfac) (a) и Cu(Acac)₂ (б) в кристалле по данным PCA [22, 23, 42-44].

нат) с использованием четырех функционалов и двух базисных наборов, а также рассмотрено влияние дисперсионных поправок D3BJ [27], применяемых при изучении магнитно-активных соединений. Выбор в качестве объектов исследования димеров *бис*-дикетонатов меди обусловлен тем, что их образование не сопровождается значительным изменением геометрии мономеров, в отличие от аналогичных комплексов кобальта, никеля и цинка [21], вследствие чего на реакционном пути отсутствуют переходные состояния, способные оказать влияние на энергетические характеристики изучаемого процесса димеризации.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Расчеты проводили с помощью программы Gaussian 16 [28] методом DFT с использованием функционалов (B3LYP [29], TPSSh [30], PBE0 [31] B2PLYP [32]) и расширенных базисов И 6-311++G(d,p) и Def2-TZVP, комбинации которых успешно применяются при изучении комплексов переходных металлов [33-40]. Локализацию стационарных точек на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) осуществляли путем полной оптимизации геометрии молекулярных структур с проверкой стабильности DFT волновой функции и расчетом силовых констант. Графические изображения молекулярных структур получали при помощи программы ChemCraft [41].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно кристаллохимическим данным, комплекс Cu(Acac)(Hfac) формирует димеры, в которых расстояния между ионом меди и атомом кислорода соседних молекул составляют 2.70–2.72 Å [22, 23] (рис. 1). Эти величины указывают на достаточно слабые межмолекулярные взаимодействия, определяемые дисперсионными силами

и эффектами упаковки. В кристалле Cu(Acac)₂ расстояние между молекулами комплекса, расположенными стопками, достигает 3.02–3.06 Å [42– 44], что в совокупности с практически планарным строением *бис*-хелатов позволяет предположить формирование таких структур только за счет упаковки в кристалле.

Как было показано ранее [21], расчет [Cu(Acac)₂]₂ в приближении B3LYP/6-311++G(d,p) с использованием в качестве стартовой геометрии данных РСА приводит к структуре, в которой наименьшее расстояние между атомами двух молекул составляет 3.481 Å (рис. 2a), превышающее значения, полученные в ходе рентгенодифракционных исследований (3.02-3.06 Å) [42-44]. Данный факт можно объяснить тем, что при проведении расчетов эффекты кристаллической решетки не учитывались. Оптимизация геометрии [Cu(Acac)₂]₂ с включением дисперсионной поправки (B3LYP/6-311++G(d,p) + D3BJ) приводит к ассоциату с нехарактерным для димеров бис-хелатов меди искажением молекул, расстояние между которыми меньше найденного в кристалле (рис. 2б).

С целью получения ответа на вопрос, не является ли предсказанное искажение следствием использования приближения B3LYP/6-311++G(d,p), выполнены расчеты с применением функционалов TPSSh, PBE0 и B2PLYP и базисов 6-311++G(d,p) и Def2-TZVP. Представленные на рис. 2а результаты расчетов характеристических расстояний R_1 и R_2 согласуются с данными B3LYP [21]. Оптимизация геометрии без учета дисперсионных взаимодействий приводит к завышению расстояния между комплексами, а включение в расчетную схему дисперсионных поправок D3BJ сопровождается сокращением расстояний между молекулами и изгибом хелатных циклов (рис. 26).

Отдельного внимания заслуживают результаты высокоуровневых расчетов с применением двойного гибридного функционала B2PLYP,



Рис. 2. Пространственное строение и геометрические характеристики димеров $[Cu(Acac)_2]_2$ и $[Cu(Acac)(Hfac)]_2$, вычисленные без (а, в) и с включением дисперсионных поправок (б, г) соответственно.

включающего эффекты корреляции электронов. Как следует из рис. 2а, при использовании данного приближения локализована структура с укороченными по сравнению с найденными в результате РСА межатомными расстояниями Cu–Cu (рис. 1). Включение в расчетную схему дисперсионных поправок D3BJ способствует искажению *бис*-хелатов и сокращению межмолекулярных расстояний R_1 , R_2 до значений, аналогичных полученным с использованием функционалов B3LYP, TPSSh и PBE0 в комбинации с D3BJ. Этот результат позволяет заключить, что, независимо от выбора функционала и базиса, применение упомянутых выше дисперсионных поправок приводит к некорректному воспроизведению экспериментальной геометрии комплекса Cu(Acac)₂.

Координационное соединение Cu(Acac)(Hfac) – один из немногих бис-дикетонатов меди, имеющих димерное строение в кристалле [22, 23]; о существовании биядерных структур в растворе не сообщалось. Представленные на рис. 2в данные позволяют заключить, что функционал ВЗLYР в комбинации с базисами 6-311++G(d,p)и Def2-TZVP хорошо воспроизводит геометрию [Cu(Acac)(Hfac)]₂. Корректные результаты при использовании функционала TPSSh получены только в базисе Def2-TZVP, а применение PBE0 способствует существенному занижению межмолекулярного контакта Cu-O по сравнению с данными РСА (рис. 1). Проведение оптимизации геометрии посредством двойного гибридного функционала B2PLYP привело к димерам, в которых расстояние между ионом металла и атомом кислорода соседней молекулы оказалось короче найденного в эксперименте (рис. 2). Этот результат ставит под сомнение применимость данного приближения при квантово-химическом изучении подобных систем. Независимо от комбинации функционал/базис, включение в расчетную схему дисперсионной поправки D3BJ способствует значительному сокращению расстояния между молекулами $[Cu(Acac)(Hfac)]_2$ (рис. 2г) и, как следствие, переоценке его устойчивости.

Предсказываемая расчетами B3LYP и TPSSh невысокая энергия стабилизации (Естаб) димера [Cu(Acac)₂]₂ (2-4 ккал/моль, табл. 1) хорошо согласуется с нереализуемостью самоассоциата в растворе и газовой фазе. При использовании функционалов PBE0 и B2PLYP получены $E_{\text{стаб}}$, лежащие в интервале 6–11 ккал/моль. Эти значения могут быть обусловлены эффектами упаковки. Включение в расчетную схему дисперсионных поправок сопровождается не только искажением молекул и сокращением расстояния между бисхелатами (рис. 26), но и повышением энергии стабилизации до 20-23 ккал/моль (табл. 1). Такие величины характерны для молекулярных ассоциатов, стабилизированных водородными связями, но представляются завышенными в комплексах, расстояния между молекулами которых более 3 Å. Аналогичные результаты получены для [Cu(Acac)-(Hfac)]2: ожидаемые небольшие значения энергий стабилизации предсказаны с помощью B3LYP и TPSSh; несколько выше величины, найденные с использованием функционалов PBE0 и B2PLYP,

а дисперсионные поправки D3BJ завышают устойчивость димера (табл. 1).

Для оценки влияния погрешности примененных базисов (6-311++G(d,p) и Def2-TZVP) на значения энергий стабилизации лимеров вычислены ошибки суперпозиции базисных наборов (BSSE – Basis Set Superposition Error) [45]. Расчеты BSSE выполнены в приближениях B3LYP/6-311++G(d,p)/Def2-TZVP, обеспечивающих хорошее согласие с экспериментальными данными и большую вариабельность учета дисперсионных взаимодействий. В табл. 2 приведены результаты расчетов величин BSSE, полученных с использованием различных схем учета дисперсионных взаимодействий: САМ [46], D3BJ и их комбинации CAM + D3BJ. Вычисленная с применением данного подхода энергия комплексообразования практически совпадает с найденной без учета BSSE, а ошибки суперпозиции базисных наборов находятся в пределах 3 ккал/моль, за исключением расчета [Cu(Acac)(Hfac)]₂ в приближении B3LYP/6-311++G(d,p) с включением дисперсионных поправок, в котором погрешность доходит до 5 ккал/моль. Следовательно, результаты, полученные с помощью расчетов B3LYP, не содержат систематических ошибок, существенно влияющих на сформулированные выводы.

Таким образом, посредством систематического DFT-исследования димеров дикетонатов меди $[Cu(Acac)_2]_2$ и $[Cu(Acac)(Hfac)]_2$ установлено, что использование дисперсионных поправок приводит к переоценке устойчивости этих слабосвязанных ассоциатов и сопровождается значительным искажением их геометрий. Предсказанные с учетом эмпирических поправок D3BJ энергии стабилизации димеров бис-ацетилацетонатов меди (20-23 ккал/моль) позволяют ожидать существования достаточно прочных биядерных структур, которые не зафиксированы ни в растворе, ни в кристаллическом состоянии [42-44]. Изучение димеров с применением приближений B3LYP, TPSSh, PBE0 и B2PLYP, учитывающего эффекты корреляции электронов, показало, что функционалы B3LYP и TPSSh в сочетании с Def2-TZVP дают наилучшее согласие с экспериментом, близкие результаты получены при использовании базиса 6-311++G(d,p). Согласно расчетам BSSE, величины ошибок, обусловленных суперпозицией базисных наборов, лежат в диапазоне 3-5 ккал/моль и не вносят существенных поправок в энергии стабилизации рассмотренных систем.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ

Базисный набор	$[Cu(Acac)_2]_2$		[Cu(Acac	$(Hfac)]_2$
	$E_{ m ctab}$	$E_{ ext{ctab}}^{ ext{ZPE}}$	Естаб	$E_{ ext{ctab}}^{ ext{ZPE}}$
		B3LYP		
6-311++G(d,p)*	3.1	2.8	2.7	2.6
6-311++G(d,p) + D3BJ	23.3	22.2	22.2	21.1
Def2-TZVP	2.5	2.3	0.6	0.5
Def2-TZVP + D3BJ	23.1	22.0	19.5	18.7
		TPSSh	1	
6-311++G(d,p)	4.0	3.9	3.8	3.6
6-311++G(d,p) + D3BJ	21.6	20.8	19.4	18.9
Def2-TZVP	3.3	3.1	0.9	0.8
Def2-TZVP + D3BJ	20.9	19.9	17.0	16.3
		PBE0	1	
6-311++G(d,p)	7.2	7.1	7.0	6.8
6-311++G(d,p) + D3BJ	21.5	20.6	20.3	19.7
Def2-TZVP	6.4	6.1	4.2	4.0
Def2-TZVP + D3BJ	20.6	19.7	17.1	16.4
B2PLYP				
6-311++G(d,p)	11.3		12.6	
6-311++G(d,p) + D3BJ	23.4		23.8	
Def2-TZVP	9.6		8.3	
Def2-TZVP + D3BJ	21.5		19.3	

Таблица 1. Энергии стабилизации без учета (E_{cra6}) и с учетом энергии нулевых колебаний (E_{cra6}^{ZPE}) (все значения приведены в ккал/моль) димеров [Cu(Acac)₂]₂ и [Cu(Acac)(Hfac)]₂, вычисленные с помощью метода DFT

* Результаты расчетов в приближении B3LYP/6-311++G(d,p) заимствованы из [21].

Таблица 2. Энергии комплексообразования с учетом коррекции BSSE (E_{ofp}^{BSSE}) и ошибки базисных наборов (BSSE) (все значения приведены в ккал/моль) димеров [Cu(Acac)₂]₂ и [Cu(Acac)(Hfac)]₂, вычисленные при помощи метода DFT с использованием функционала B3LYP

Базисный набор	$E_{ m o 6 p}^{ m BSSE}$	BSSE
	$[Cu(Acac)_2]_2$	
*6-311++G(d,p)	1.8	1.8
6-311++G(d,p) CAM-B3LYP	5.5	2.3
6-311++G(d,p) + D3BJ	22.4	2.7
6-311++G(d,p) CAM-B3LYP + D3BJ	20.4	2.7
Def2-TZVP	1.5	1.6
Def2-TZVP CAM-B3LYP	5.4	1.5
Def2-TZVP + D3BJ	22.4	2.5
Def2-TZVP CAM-B3LYP + D3BJ	16.5	2.2
	$[Cu(Acac)(Hfac)]_2$	
6-311++G(d,p)	2.2	2.4
6-311++G(d,p) CAM-B3LYP	8.9	4.3
6-311++G(d,p) + D3BJ	21.3	4.8
6-311++G(d,p) CAM-B3LYP + D3BJ	21.1	4.9
Def2-TZVP	1.9	1.7
Def2-TZVP CAM-B3LYP	7.5	2.4
Def2-TZVP + D3BJ	21.1	2.7
Def2-TZVP CAM-B3LYP + D3BJ	20.2	2.7

* Результаты расчетов в базисе 6-311++G(d,p) заимствованы из [21].

Российской Федерации (государственное задание в сфере научной деятельности, проект № 0852-2020-0031).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Claisen L., Ehrhardt E.F.* // Chem. Ber. 1889. V. 22. № 1. P. 1009.
- New Pathways for Organic Synthesis Practical Applications of Transition Metals / Eds. Colquhoun H.M., Holton J., Thompson D.J., Twigg M.V. N.Y.: Plenum, 1984. 454 p.
- 3. *Wentzel B.B., Gosling P.A., Feiters M.C., Nolte R.J.M.* // Dalton. Trans. 1998. № 13. P. 2241.
- Baisch U., Poli R. // Polyhedron. 2008. V. 27. № 9–10. P. 2175.
- 5. *Condorelli G.G., Malandrino G., Fragalà I.L.* // Coord. Chem. Rev. 2007. V. 251. № 13–14. P. 1931.
- 6. *Lieberman C.M., Filatov A.S., Wei Z. et al.* // Chem. Sci. 2015. V. 6. № 5. P. 2835.
- Aromí G., Gamez P., Reedijk J. // Coord. Chem. Rev. 2008. V. 252. № 8–9. P. 964.
- 8. Vigato P.A., Peruzzo V., Tamburini S. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 7–8. P. 1099.
- 9. Старикова А.А., Стариков А.Г., Минкин В.И. // Коорд. химия. 2015. Т. 41. № 8. С. 451 (Starikova А.А., Starikov A.G., Minkin V.I. // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. № 8. Р. 487). https://doi.org/10.1134/S1070328415080060
- Gavrikov A.V., Koroteev P.S., Dobrokhotova Zh.V. et al. // Polyhedron. 2015. V. 102. P. 48.
- 11. *Gavrikov A.V., Efimov N.N., Dobrokhotova Zh.V. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 35. P. 11806.
- 12. Gavrikov A.V., Efimov N.N., Ilyukhin A.B. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 17. P. 6199.
- Илюхин А.Б., Гавриков А.В., Доброхотова Ж.В., Новоторцев В.М. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 9. Р. 1161 (*Ilyukhin A.B., Gavrikov A.V., Dobrokhotova Zh.V., Novotortsev V.M. //* Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 9. Р. 1186). https://doi.org/10.1134/S003602361809005X
- 14. *Palii A.V., Korchagin D.V., Yureva E.A. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 19. P. 9696.
- 15. *Korchagin D.V., Palii A.V., Yureva E.A. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 23. P. 7540.
- 16. *Domanov O., Weschke E., Saito T. et al.* // Nanoscale. 2019. V. 11. № 22. P. 10615.
- Fedin M.V., Veber S.L., Bagryanskaya E.G., Ovcharenko V.I. // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 289–290. P. 341.
- 18. *Tumanov S.V., Veber S.L., Tolstikov S.E. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 19. P. 11729.
- 19. *Tumanov S.V., Veber S.L., Tolstikov S.E. et al.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 18. P. 5851.
- 20. *Minkin V.I., Starikov A.G., Starikova A.A.* // Pure Appl. Chem. 2018. V. 90. № 5. P. 811.
- 21. Starikov A.G., Ivanov D.G., Starikova A.A., Minkin V.I. // Chem. Pap. 2018. V. 72. № 4. P. 829.

- 22. Байдина И.А., Стабников П.А., Игуменов И.К., Борисов С.В. // Коорд. химия. 1984. Т. 10. № 12. С. 1699.
- 23. Le Brun P.C., Lyon W.D., Kuska H.A. // Inorg. Chem. 1986. V. 25. № 17. P. 3106.
- Байдина И.А., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. 1991. Т. 32. № 3. С. 96 (Baidina I.A., Gromilov S.A. // J. Struct. Chem. 1991. V. 32. № 3. Р. 395).
- 25. *Hujo W., Grimme S.* // J. Chem. Theory Comput. 2013. V. 9. № 1. P. 308.
- 26. *Risthaus T., Grimme S.* // J. Chem. Theory Comput. 2013. V. 9. № 3. P. 1580.
- 27. *Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L.* // J. Comput. Chem. 2011. V. 32. № 7. P. 1456.
- 28. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 16. Revision C. 01. Wallingford: Gaussian, 2016.
- 29. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 7. P. 5648.
- 30. *Tao J.M., Perdew J.P., Staroverov V.N., Scuseria G.E.* // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. № 14. P. 146401.
- Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 13. P. 6158.
- 32. Grimme S. // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. № 3. P. 034108.
- 33. *Weymuth T., Couzijn E.P.A., Chen P., Reiher M.* // J. Chem. Theory Comput. 2014. V. 10. № 8. P. 3092.
- Spin States in Biochemistry and Inorganic Chemistry: Influence on Structure and Reactivity / Eds. Swart M., Costas M. Chichester: John Wiley & Sons, 2016. 464 p.
- 35. *Kepp K.P.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 6. P. 2717.
- 36. *Husch T., Freitag L., Reiher M.* // J. Chem. Theory Comput. 2018. V. 14. № 5. P. 2456.
- 37. Ershova I.V., Smolyaninov I.V., Bogomyakov A.S. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 28. P. 10723.
- 38. *Tezgerevska T., Rousset E., Gable R.W. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 31. P. 11674.
- 39. Старикова А.А., Чегерев М.Г., Стариков А.Г. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 3. С. 172 (Starikova А.А., Chegerev M.G., Starikov A.G. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 3. Р. 193). https://doi.org/10.1134/S1070328420030070
- 40. Gransbury G.K., Livesay B.N., Janetzki J.T. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 24. P. 10692.
- 41. Chemcraft. Version 1.8. 2014. http://www.chemcraftprog.com.
- 42. Старикова З.А., Шугам Е.А. // Журн. структур. химин. 1969. Т. 10. № 2. С. 290 (Starikova Z.A., Shugam E.A. // J. Struct. Chem. 1969. V. 10. № 2. P. 267).
- 43. Vreshch V.D., Yang J.-H., Zhang H. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 18. P. 8430.
- 44. *Rooydell R., Wang R.-C., Brahma S. et al.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 17. P. 7982.
- 45. van Duijneveldt F.B., van Duijneveldt-van de Rijdt J.G.C.M., van Lenthe J.H. // Chem. Rev. 1994. V. 94. № 7. P. 1873.
- 46. *Yanai T., Tew D., Handy N.* // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 393. № 1–3. P. 51.

УДК 541.49:546.74

36-ЯДЕРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИКЕЛЯ(II) С МАЛОНАТ-АНИОНАМИ И ВНУТРЕННИМИ АКВАКАТИОНАМИ МАГНИЯ И НАТРИЯ

© 2021 г. Е. Н. Зорина-Тихонова^{1, *}, А. В. Вологжанина², К. А. Бабешкин¹, Н. Н. Ефимов¹, П. В. Дороватовский³, М. А. Кискин¹, 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

³Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

*e-mail: ezorinatikhonova@gmail.com Поступила в редакцию 15.10.2020 г. После доработки 20.10.2020 г. Принята к публикации 21.10.2020 г.

Методом автоклавного синтеза получен новый диметилмалонатный анионный комплекс ${Ni_{36}(H_2O)_{12}(OH)_{20}(HMe_2Mal)(Me_2Mal)_{29}@[Mg(H_2O)_6]]^{5-} (Me_2Mal^{2-} – дианион диметилмалоновой кислоты), содержащий внутренний акватированный ион <math>[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ и внешний катион $[Mg_3(OH)(H_2O)_{10}(C_2H_5OH)_3]^{5+}$. Соединение, кристаллы которого выделены из реакционной смеси и охарактеризованы методом PCA, имеет формулу $[Mg_3(OH)(H_2O)_{10}(C_2H_5OH)_3]{Ni_{36}(H_2O)_{12-}(OH)_{20}(HMe_2Mal)(Me_2Mal)_{29}@[Mg(H_2O)_6]] \cdot 25H_2O (I) (CIF file CCDC № 2038910). Из этанольно-ацетонитрильного раствора получен новый анионный комплекс <math>{Ni_{36}(H_2O)_{12}(OH)_{19}(O)(Cbdc)_{30}@-[Na(H_2O)_6]}^{8-}$ (Cbdc²⁻ = дианион циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты), содержащий внутренний акватированный ион $[Na(H_2O)_6]^{+}$ и внешнесферные катионы тетрабутиламмония. Выделенные из реакционной смеси кристаллы охарактеризованы PCA и соответствуют формуле (NBu₄)₈ ${Ni_{36}(H_2O)_{12}(OH)_{19}(O)(Cbdc)_{30}@[Na(H_2O)_6]}$ (CIF file CCDC № 2038909) (II). Найдено, что магнитное поведение комплекса I обусловлено конкурирующими ферро- и антиферромагнитными обменными взаимодействиями между парамагнитными ионами никеля(II).

Ключевые слова: полиядерные комплексы *d*-металлов, карбоксилаты никеля(II), диметилмалонаты, циклобутан-1,1-дикарбоксилаты

DOI: 10.31857/S0132344X21030099

Ранее мы показали. что синтез гомометаллических соединений никеля(II) с анионами диметилмалоновой кислоты и органическими катионами (триэтиламмоний, тетрабутиламмоний) приволит к формированию молекулярных сферических 36-ядерных полианионных соединений [1, 2]. Использование в качестве катиона атомов калия в сочетании с 18-краун-6 или атомов серебра(I) ведет к формированию соединений полимерного строения [3, 4]. В соединении с атомами калия в качестве простейшего фрагмента выступает 36ядерный полианион [3], а с атомами серебра(I) наблюдается образование 2D-структуры на основе бисхелатных фрагментов ${Ni(Me_2Mal)_2}^{2-}$, $[Ag_2Ni(H_2O)_2(Me_2Mal)_2]_n$ [4]. Также известны гетерометаллические комплексы никеля(II) с анионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты (H_2Cbdc) , например слоистый Ni(II)-Ag(I) полимер, аналог вышеупомянутого 2D полимера [4],

ионный комплекс [Ni(H₂O)₆][Cu(Cbdc)₂(H₂O)] и 1D-полимер [Ni(VO)(Cbdc)₂(EtOH)₂(H₂O)₃]_n [5].

В настоящей работе представлены разные методы химического конструирования карбоксилатных анионных полиядерных фрагментов, содержащих ионы никеля(II), натрия или магния и дианионы диметилмалоновой (H_2Me_2Mal) или циклобутан-1,1-дикарбоновой кислот. Изучено строение этих молекул и их магнитное поведение (для диметилмалонатного соединения), а также рассмотрено влияние на строение анионов { Ni_{36} }^{*n*} присутствие разных по заряду внутренних катионов [$M(H_2O)_6$]^{*n*+} (*n* = 1 или 2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексов I и II проводили на воздухе с использованием этилового спирта (96%), ацетонитрила (99%), дистиллированной воды и коммерчески доступных реагентов: $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (Химмед, "ч."), $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (Riedel-de-Haën, 98%), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (Реахим, "ч."), $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ (Sigma-Aldrich, 98%), NBu_4OH (40%-водный раствор, Alfa Aesar), NaOH (Химмед, "ч."), H_2Me_2Mal (Sigma-Aldrich, 98%), H_2Cbdc (Sigma-Aldrich, 99%).

Синтез [Mg₃(OH)(H₂O)₁₀(C₂H₅OH)₃]{Ni₃₆(H₂O- $\kappa O_{12}(\mu_3 - OH)_{20}(\mu_4 - HMe_2Mal - \kappa^2 O, O')(\mu_4 - Me_2Mal - Me_2Mal - \kappa^2 O, O')(\mu_4 - Me_2Ma - \kappa^2 O, O')(\mu_4 - \kappa^2 O, O')(\mu_4$ $\kappa^{2}O_{0}O'_{2}(\mu_{4}-Me_{2}Mal)_{6}@[Mg(H_{2}O)_{6}]\} \cdot 25H_{2}O$ (I). Навески NiSO₄ · 6H₂O (0.187 г, 0.7 ммоль), MgSO₄ · ·7H₂O (0.175 г, 0.7 ммоль), H₂Me₂Mal (0.188 г, 1.4 ммоль) и Ва(OH)₂ · H₂O (0.269 г, 1.4 ммоль) в смеси вода/этанол (5/2 мл) помещали в автоклав с тефлоновым вкладышем, предварительно отфильтровав выпавший осадок BaSO₄. Выдерживали 72 ч при 100°С. Образовавшиеся светлозеленые кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным EtOH и сушили на воздухе. Выход соединения I 0.045 г (31% в расчете на исходное количество никеля (II)).

Найдено, %:	C 23.45;	H 5.01.
Для C ₁₄₄ H ₃₅₆ Ni ₃₆ O ₁₉	$_{07}Mg_4 (M = 7451.09)$	
вычислено, %:	C 23.21;	H 4.82.

ИК-спектр (НПВО; v, см⁻¹): 3540 ср, 3365 ср, 2983 ср, 2944 сл, 1589 с, 1534 с, 1461 с, 1430 с, 1345 с, 1189 ср, 1138 ср, 936 сл, 893 ср, 840 ср, 787 ср, 732 с, 614 с, 559 ср, 500 ср, 458 с, 444 с, 430 с.

Синтез (NBu₄)₈{Ni₃₆(H₂O)₁₂(µ₃-OH)₁₉(µ₃-O)(µ₄-Cbdc- κ^2 O,O')₂₄(μ_4 -Cbdc)₆@[Na(H₂O)₆]} (II). Haвески 40%-ного водного раствора гидроксида тетрабутиламмония (3.120 г раствора, 4.8 ммоль) и H₂Cbdc (0.347 г, 2.4 ммоль) растворяли в этаноле, добавляли 0.30 г (1.2 ммоль) Ni(OAc)₂ · 4H₂O, 0.01 г (0.25 ммоль) NaOH. Реакционную смесь перемешивали при нагревании ($T = 50^{\circ}$ C) в течение часа. Полученный раствор (45 мл) светло-зеленого цвета концентрировали до 20 мл, добавляли 10 мл ацетонитрила, выдерживали на воздухе при температуре 20°С. Образовавшиеся через сутки кристаллы II, пригодные для РСА, отфильтровывали и высушивали на воздухе при $T = 20^{\circ}$ C. Выход II 0.057 г (19% в расчете на исходное количество никеля(II)).

Найдено, %: С 41.23; Н 5.96; N 1.43. Для С₃₀₈H₅₂₃N₈O₁₅₈NaNi₃₆ (*M* = 9002.86) вычислено, %: С 41.09; Н 5.86; N 1.24.

ИК-спектр (НПВО; v, см⁻¹): 3544 ср, 2963 ср, 2941 ср, 2876 сл, 1594 с, 1548 с, 1450 с, 1413 с, 1355 с, 1257 ср, 1242 ср, 1167 ср, 1099 ср, 1015 ср, 948 ср,

903 cp, 854 cp, 798 cp, 751 c, 683 cp, 633 cp, 533 cp, 479 cp, 460 cp, 417 c.

РСА. Экспериментальный набор отражений для комплекса I получен на дифрактометре Bruker APEX II (двухкоординатный CCD детектор, Мо K_{α} -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор). Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [6]. Структуры решены по программе SHELXT [7]. Все неводородные атомы локализованы в разностных синтезах электронной плотности и уточнены по F_{hkl}^2 (SHELXL-14 [8] и OLEX2 [9]). Набор интенсивностей для комплекса II получен на станции K4.4 "БЕЛОК" Курчатовского источника синхротронного излучения (НИЦ "Курчатовский институт", Москва, РФ) ($\lambda = 0.9699$ Å, детектор RAYONIX CCD 165) при 100.0(2) К. Поглощение учтено эмпирически по программе SCALA [10].

За исключением двух метильных групп в структуре I и четырех неупорядоченных шиклобутановых групп в кристалле II, неводородные атомы полиядерного аниона уточнены в анизотропном приближении. Также при уточнении тепловых параметров некоторых атомов в структуре I использоваы команды SIMU, ISOR и EADP, при уточнении катионов и разупорядоченных анионов в структуре II – команды DFIX, RIGU и EADP. Атомы водорода найдены геометрически и уточнены в изотропном приближении в модели жесткого тела, с $U_{iso}(H) = 1.5 U_{eq}(X_i)$ для метильных групп и молекул воды, или $1.2 U_{eq}(X_i)$ для остальных атомов, где $U_{eq}(X)$ – эквивалентные тепловые параметры атомов, с которыми связан атом водорода. В структуре I присутствуют разупорядоченные молекулы растворителя, вклад которых в интенсивность отражений оценен с помощью программы SQUEEZE/PLATON [11].

Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1.

Координаты атомов, величины тепловых параметров и список всех отражений для исследованных структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (ССDС № 2038910 (I), 2038909 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http:// www.ccdc.cam.ac.uk/structures).

Магнитное поведение комплекса I исследовали методом статической магнитной восприимчивости на магнетометре PPMS-9 (QuantumDesign) в диапазоне 2–300 К в постоянном магнитном поле напряженностью 5 кЭ. Все исследования магнитного поведения проводили на поликристаллическом измельченном образце, запаянном в полиэтиленовый пакет и замороженном в минеральном масле для предотвращения ориентации кристаллитов под действием магнитного поля. Парамагнитную составляющую магнитной вос-

Π	Значение			
Параметр	Ι	II		
Т, К	120	100		
Сингония	Кубическая	Моноклинная		
Пр. гр.	$Pm\overline{3}n$	$P2_{1}/c$		
Ζ	2	2		
<i>a</i> , Å	25.4062(6)	23.060(5)		
b, Å	25.4062(6)	26.521(5)		
<i>c</i> , Å	25.4062(6)	35.047(5)		
β, град	90	92.23(3)		
<i>V</i> , Å ³	16399(1)	21417(7)		
ρ(выч.), г см ⁻³	1.510	1.395		
μ, см ⁻¹	21.16	35.65		
<i>F</i> (000)	7710	9408		
20 _{max} , град	59	77		
Число измеренных отражений	87919	200691		
Число независимых отражений	3828	44897		
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2758	23 377		
Количество уточняемых параметров	219	2218		
$R_1, wR_2 (I \ge 2\sigma(I))$	0.083, 0.2023	0.1013, 0.1842		
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (по всем данным)	0.1151, 0.2200	0.1822, 0.2120		
GOOF	1.240	1.208		
Остаточная электронная плотность (min/max), $e Å^{-3}$	-2.797/2.774	-1.226/2.549		

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

приимчивости (χ) определяли с учетом диамагнитного вклада образца, минерального масла и держателя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллы соединения $[Mg_3(OH)(H_2O)_{10}-(C_2H_5OH)_3]{Ni_{36}(H_2O-\kappaO)_{12}(\mu_3-OH)_{20}(\mu_4-HMe_2Mal-\kappa^2O,O')(\mu_4-Me_2Mal-\kappa^2O,O')_{23}(\mu_4-Me_2Mal)_6@-[Mg(H_2O)_6]} \cdot 25H_2O$ (I) получены автоклавным методом, кристаллы комплекса (NBu₄)₈{Ni₃₆(H₂O)₁₂-(\mu_3-OH)_{19}(\mu_3-O)(\mu_4-Cbdc-\kappa^2O,O')_{24}(\mu_4-Cbdc)_6@-[Na(H_2O)_6]} (II) – кристаллизацией на воздухе.

Проведенное рентгеноструктурное исследование соединений I и II показало, что они, как и ранее изученные полиядерные диметилмалонаты никеля(II) и кобальта(II), содержат 36 атомов металла (24 "внутренних" и 12 "внешних"), шесть тетрадентатных μ_4 -мостиковых и 24 тридентатных μ_4 -мостиковых малонат-анионов, а также μ_3 мостиковые гидроксогруппы, атомы водорода в которых направлены внутрь полиядерного аниона, и координированные "внешними" атомами металла(II) молекулы воды (рис. 1) [1-3, 12]. Следует отметить, что соединение II является прямым доказательством того, что подобные полианионные карбоксилатные 36-ядерные соединения с ионами 3*d*-металлов (по крайней мере, Co(II) и Ni(II)) и анионами замещенных малоновых кислот характерны не только для диметилмалонатных производных, но и для других малонатных анионов, например анионов циклобутан-1,1дикарбоновой кислоты.

Элементарная ячейка соединения I близка к таковой для ранее полученного комплекса никеля(II) с анионами диметилмалоновой кислоты и катионами триэтиламмония (NHEt₃)₃[Ni₃₆(H₂O)_{12.25}-(OH)₂₀(HMe₂Mal)₄(Me₂Mal)₂₀(Me₂Mal)₆@(NHEt₃)] · · 39H₂O (пр. гр. *Pm*3*m*, $a = b = c \approx 25.4$ Å [1]). В обоих случаях независимая часть кристаллической ячейки содержит два независимых атома металла, 1.5 независимых аниона дикарбоновой кислоты, два гидроксоаниона и молекулу воды, а также инкапсулированный и внешнесферный катионы и молекулы некоординированной воды. Вместе с тем строение катионов, формально занимающих



Рис. 1. Молекулярное строение полиядерных анионов в I (а) и II (б). Атомы водорода не показаны, "внешние" атомы металла темнее "внутренних". Инкапсулированные катионы $([Mg(H_2O)_6]^{2+} - одно из положений (а), [Na(H_2O)_6]^+ (б) изображены в виде ван-дер-ваальсовых сфер).$

эквивалентные позиции, существенно отличается. Электронную плотность внутри аниона в I можно интерпретировать как разупорядоченный за счет высокой симметрии кристалла по четырем положениям катион $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$, участвующий в образовании водородных связей с атомами кислорода диметилмалонат-анионов, образующих внутреннюю полость.

Интерпретация химического состава внешнесферного катиона затруднена тем, что он находится в частном положении. Электронная плотность в позиции (0.75 : 0.5 : 0), которую можно считать атомом кислорода, находится в окружении четырех более тяжелых атомов на расстоянии 1.98(1) Å, связанных, в свою очередь, с рядом других легких атомов. Таким образом, центральный фрагмент катиона можно интерпретировать как тетраядерный катион [Mg₄(µ₄-O)]⁶⁺ или разупорядоченный по четырем положениям трехъядерный катион состава $[Mg_3(\mu_3-O)]^{4+}$, $[Mg_3(\mu_3-OH)]^{5+}$ или $[Mg_2(\mu_2-H_2O)]^{6+}$. Соображения электронейтральности свидетельствуют в пользу гексакатионов. но ранее структурно-охарактеризованные тетраядерные катионы $[Mg_4(\mu_4-O)]^{6+}$ имеют расположение атомов металла в форме тетраэдра, в центре которого расположен оксо-анион, а в рассматриваемой структуре атомы металла расположены по вершинам бисфеноида. В случае трехъядерного катиона уточнение с частично-заселенной позицией атома магния дает более низкое значение факторов расходимости и тепловые эллипсоиды атомов металла, близкие к таковым для атомов углерода и кислорода в структуре. В целом трехъядерный катион имеет треугольное расположение атомов металла с мостиковым атомом кислорода, расположенным над их плоскостью. Координационное окружение атомов магния дополнено концевой молекулой спирта и четырьмя молекулами воды (рис. 2). Таким образом, согласно данным PCA, внешнесферный катион имеет предположительно состав $Mg_{3}(\mu_{3} H_2O)(\mu_2\text{-}H_2O)_2(H_2O)_8~(C_2H_5OH)_3]^{6+}$ или $[Mg_3(\mu_3\text{-}OH)(\mu_2\text{-}H_2O)_2(H_2O)_8~(C_2H_5OH)_3]^{5+}.$ В последнем случае оценить, какая из ОН-групп полиядерного аниона "приобретает" протон и становится молекулой воды, практически невозможно, однако рентгеноструктурные данные комплекса I, а также ранее синтезированных 36-ядерных соединений никеля(II) [1-3], также свидетельствуют о том, что заряд аниона может варьироваться.

Комплекс II кристаллизуется в моноклинной сингонии и содержит в независимой части ячейки половину аниона, четыре внешнесферных катиона тетрабутиламмония, как и большинство ранее полученных комплексов. Вместе с тем внутренняя полость аниона содержит инкапсулированный катион $[Na(H_2O)_6]^+$, участвующий в образовании водородных связей с шестью μ_4 -связанными анионами H_2 Cbdc (рис. 3), что позволяет приписать аниону заряд $[An]^{8-}$ с учетом инкапсулированного катиона ($[An@[Na(H_2O)_6]]^{8-}$). Длины связей в гекса-аквакатионе изменяются от 2.308(10) до 2.333(9) Å, углы меняются в интервале 87.0(5)°–91.0(5)°.

Для соединения I проведены измерения магнитных свойств в температурном диапазоне 2-



Рис. 2. Строение катиона $[Mg_3(OH)(H_2O)_{10}-(C_2H_5OH)_3]^{5+}$ в соединении I.

300 К в магнитном поле напряженностью 5 кЭ. Значение $\chi_{\rm M} T$ для I при 300 K, равное 39.0 см³ K моль⁻¹, соответствует ожидаемому для 36 невзаимодействующих ионов никеля(II) со спином S = 1u g = 2.08. С понижением температуры величина $\chi_{\rm M}T$ монотонно возрастает до максимума 87.9 см³ К моль-1 при 6 К, последующее понижение температуры сопровождается резким снижением величины $\chi_{\rm M}T$ с минимальным значением 46.5 см³ К моль⁻¹ при 2 К (рис. 4). Такое магнитное поведение в области 300-6 К обусловлено реализацией доминирующих ферромагнитных обменных взаимодействий между ионами никеля(II) во фрагментах ${Ni_3(\mu_3-OH)(\mu-OR)_3}$, что ранее показано на примере молекулярных комплексов никеля(II) [13-21]. Падение $\chi_{\rm M}T$ связано с присутствием антиферромагнитных обменов и эффектом Зеемана. Ход кривой $\chi_M T(T)$ совпадает с ранее описанной для комплекса (NBu₄)₈[Ni₃₆(H₂O)₁₂(OH)₂₀- $(Me_2Mal)_{30}] \cdot 6H_2O \cdot 2EtOH$, в котором нет внутренних катионных внедрений [2] и для которого были определены значения обменных взаимодействий.

Таким образом, получены новые карбоксилатные анионные комплексы никеля(II) с 36-ядерным металлоостовом и внутренними аквакатионами с различным зарядом. Можно полагать, что независимо от метода синтеза (автоклавный или растворный), а также от природы карбоксилатных дианионов (Me_2Mal^{2-} или $Cbdc^{2-}$) формирование таких частиц вполне вероятно и в других подобных реакционных системах. Наличие полости в 36-ядерных полианионах позволяет инкапсулировать в нее акватированные катионы натрия или магния или сольватные молекулы, что



Рис. 3. Водородные связи между инкапсулированным катионом $[Na(H_2O)_6]^+$ и полиядерным анионом в II.

подтверждают данные рентгеноструктурных экс-периментов монокристаллов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

ИК-спектроскопия и элементный анализ выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований. Рентгеновские данные для комплекса I получены с использованием оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.



Рис. 4. Температурная зависимость $\chi_M T$ комплекса I в постоянном магнитном поле 5 кЭ в интервале 2—300 К.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вологжанина А.В., Зорина-Тихонова Е.Н., Матюхина А.К. и др. // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 12. С. 703 (Vologzhanina A.V., Zorina-Tikhonova E.N., Matyukhina A.K. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. P. 801).

https://doi.org/10.1134/S1070328417120107

- 2. Zorina-Tikhonova E.N., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al. // Polyhedron. 2017. V. 130. P. 67.
- Зорина-Тихонова Е.Н., Гоголева Н.В., Сидоров А.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 3. С. 636 (Zorina-Tikhonova E.N., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al. // Russ. Chem. Bull. (Int.Ed.). 2015. V. 64. Р. 636).
- Зорина-Тихонова Е.Н., Гоголева Н.В., Александров Е.В и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 3. С. 759 (Zorina-Tikhonova E.N., Gogoleva N.V., Aleksandrov E.V. et al. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). 2016. V. 6. Р. 759).
- Bazhina E.S., Gogoleva N.V., Aleksandrov G.G. et al. // Chem. Select. 201. V. 3. P. 13765.
- 6. *Sheldrick G.M.* SADABS. Program for Empirical X-ray Absorption Correction. Bruker-Nonius, 1990–2004.
- 7. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystalogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.

- Sheldrick G.M. // Acta Crystalogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
- 9. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. № 2. P. 339.
- 10. Winn M.D., Ballard C.C., Cowtan K.D. et al. // Acta. Crystallogr. D. 2011. V. 67. № 4. P. 235.
- 11. Spek A.L. // Acta Crystalogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 9.
- 12. Zorina E.N., Zauzolkova N.V., Sidorov A.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2013. V. 396. P. 108.
- 13. *Ghosh A.K., Shatruk M., Bertolasi V. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 13894.
- 14. Ferguson A., Lawrence J., Parkin A. et al. // Dalton Trans. 2008. № 45. P. 6409.
- 15. Costes J.P., Novitchi G., Vendier L. et al. // Comptes Rendus Chimie. 2012. V. 15. P. 849.
- Ghisolfi A., Monakhov K.Yu., Pattacini R. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 7847.
- 17. Paine T.K., Rentschler E., Weyhermuller T., Chaudhuri P. // Eur. J. Inorg. Chem. 2003. P. 3167.
- Karmakar S., Khanra S. // CrystEngComm. 2014. V.16. P. 2371.
- Mandal D., Hong C.S., Kim H.C. et al. // Polyhedron. 2008. V. 27. P. 2372.
- 20. Boskovic C., Rusanov E., Stoeckli-Evans H., Güdel H.U. // Inorg. Chem. Commun. 2002. V.5. P. 881.
- 21. Mukherjee P., Drew M.G.B., Tangoulis V. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2009. V. 12. P. 929.

УДК 54.022:541.49:546.02:546.763:547-32

СТРУКТУРООБРАЗУЮЩАЯ РОЛЬ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА(III) С АНИОНАМИ ЦИКЛОПРОПАН-1,1-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2021 г. Е. С. Бажина^{1, *}, М. А. Шмелев¹, 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 19.10.2020 г. После доработки 22.10.2020 г. Принята к публикации 23.10.2020 г.

С целью изучения процессов химической сборки координационных полимеров с ионами Cr^{3+} и щелочных металлов исследовано взаимодействие $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ с калиевой, натриевой и литиевой солями циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты (H_2Cpdc) в соотношении 1 : 3. Установлено, что природа щелочного металла, вводимого в реакцию, оказывает влияние на состав и строение образующихся соединений. В реакции $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $K_2(Cpdc)$ формируется 3D-полимерный комплекс [KCr(Cpdc)₂(H_2O)₂]_n (I), образованный бисхелатными анионными фрагментами [Cr(Cpdc)₂(H_2O)₂][−]. Использование $Na_2(Cpdc)$ и $Li_2(Cpdc)$ в аналогичных условиях приводит к образованию 3D-полимеров [$Na_4Cr(Cpdc)_3(H_2O)_6(NO_3)$]_n (II) и {[$Li_8Cr_2(Cpdc)_8(H_2O)_5$] · H_2O _n (III) соответственно, содержащих трисхелатные анионные фрагменты [$Cr(Cpdc)_3$]^{3−}. Отличительной особенностью соединения III является наличие в его структуре фрагментов {Li(Cpdc)}[−], в которых анион Cpdc^{2−} образует шестичленный хелатный цикл с ионом Li⁺. Кристаллические структуры соединений I–III установлены методом PCA (CIF files CCDC № 2031258 (I), 2031260 (II), 2031261 (III)).

Ключевые слова: комплексы хрома(III), циклопропан-1,1-дикарбоновая кислота, щелочные металлы, синтез, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21030014

Интенсивные исследования последнего десятилетия в области химии замещенных малоновых кислот ($H_2 R^1 R^2 Mal$) позволили выявить их широкие координационные возможности для конструирования полиядерных соединений и координационных полимеров разнообразного строения с различными сочетаниями атомов металлов (s-d, d-d', d-f) и установить закономерности изменения кристаллической структуры и физико-химических свойств в зависимости от природы исходных соединений металлов, условий синтеза и растворителей или геометрических характеристик заместителя в малонат-анионе [1-6]. В частности, на примере соединений оксованадия(IV), формирующего с анионами R¹R²Mal²⁻ бисхелатный анионный "блок" ${VO(R^1R^2Mal)_2}^{2-}$, было показано, что увеличение размера заместителя при переходе от циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты (H₂Cpdc) к бутилмалоновой (H₂BuMal) способствует понижению размерности полимерной структуры и образованию соединений слоистого или цепочечного строения [7, 8]. Анионы Cpdc²⁻, содержащие жесткий циклопропановый фрагмент, при синтезе координационных полимеров меди(II) с катионами щелочноземельных металлов, напротив, способствуют формированию 3D-каркасных пористых структур [9], а в случае гомометаллических комплексов 3*d*-переходных металлов и лантанидов – соединений 2D-полимерного строения [10–13].

Катионы щелочных и щелочноземельных металлов, вводимые в реакцию в составе соли дикарбоновой кислоты, также способны играть структурообразующую роль как при формировании новых s-3d-молекул, так и в процессе роста кристаллов, влияя на упаковку и пространственную архитектуру возникающей системы. За счет образования ионных связей М-О с металлсодержащими бисмалонатными фрагментами ионы *s*-элементов участвуют в самоорганизации супрамолекулярной структуры соединения в кристалле. Ионный радиус катиона щелочного металла, который, как правило, больше радиусов 3*d*-элементов, зачастую оказывает влияние на тип и размерность структуры. Например, катионы лития вследствие малого радиvca (r(M⁺), Å: Li (0.68), Na (0.98), K (1.33)), близкого к радиусу двухзарядных катионов 3d-металлов и Cr³⁺ (0.64 Å) [14], способствуют формированию в малонатных системах соединений молекулярного строения, в то время как катионы натрия и калия образуют, в зависимости от геометрии заместителя, слоистые или каркасные структуры [4]. Известны многочисленные примеры направляемой катионами щелочных металлов самоорганизации супрамолекулярных архитектур и полиядерных комплексов в системах с другими полифункциональными лигандами [15–27].

Как было показано ранее, при взаимодействии хрома(III) с малонат-анионами возможно формирование не только бисхелатных $[Cr(Mal)_2(H_2O)_2]^-$, но и трисхелатных фрагментов $[Cr(Mal)_3]^{3-}$, а также биядерных гидроксокарбоксилатных анионов $[Cr_2(OH)_2(Mal)_4]^{4-}$ [28–35], что в сочетании со стерическими эффектами заместителей в малонатном лиганде и варьированием условий синтеза позволяет увеличить разнообразие формирующихся структур [36, 37].

В настоящей работе исследовано взаимодействие нитрата хрома(III) с солями циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты (M_2 Cpdc, M = K, Na, Li) в соотношении 1 : 3 в водной среде. Изучено влияние природы щелочного металла на состав и кристаллическую структуру формирующихся комплексов хрома(III) с анионами Cpdc^{2–}.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез новых соединений выполняли на воздухе с использованием дистиллированной воды, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (99%, Acros Organics), KOH (99+%), NaOH (99+%), LiOH \cdot H₂O (99+%) H₂Cpdc (97%, Sigma Aldrich). 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 (**HПBO**). Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе EuroEA 3000 (EuroVector).

Синтез [КСг(Срdс)₂(H₂O)₂]_{*n*} (I). К раствору $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O(0.15 \text{ г}, 0.37 \text{ ммоль})$ в 10 мл дистиллированной воды при 90°С добавляли раствор K_2 Срdс, полученный взаимодействием H₂Cpdc (0.146 г, 1.11 ммоль) и КОН (0.125 г, 2.22 ммоль) в 20 мл воды при 90°С. Реакционную смесь перемешивали в течение 4 ч при 90°С и выдерживали полученный раствор сине-зеленого цвета при медленном испарении (T = 22°С) в течение 2 мес. Кристаллы малинового цвета, пригодные для PCA, отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали водой (T = 5°С) и сушили на

воздухе. Выход соединения I 0.085 г (59.2% в расчете на $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$).

Найдено, %:	C 31.10;	Н 3.27.
Для C ₁₀ H ₁₂ O ₁₀ KCr		
вычислено, %:	C 31.34;	H 3.16.

ИК-спектр (НПВО; v, см⁻¹): 3146 ср.ш v(O–H), 3027 сл, 2826 ср.ш, 1577 с v_{as} (СОО⁻), 1560 с, 1435 ср, 1412 ср, 1383 с v_s (СОО⁻), 1237 с, 1209 ср, 1193 ср, 1088 ср, 1042 сл, 988 сл, 975 сл, 937 с, 868 с, 817 ср, 795 ср, 770 с, 756 с, 738 с, 660 с, 555 с, 524 с, 470 с, 430 сл.

Синтез $[Na_4Cr(Cpdc)_3(H_2O)_6(NO_3)]_n$ (II). К раствору $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O(0.15 \text{ г}, 0.37 \text{ ммоль})$ в 10 мл дистиллированной воды при 90°С добавляли раствор Na₂Cpdc, полученный взаимодействием H₂Cpdc (0.146 г, 1.11 ммоль) и NaOH (0.090 г, 2.22 ммоль) в 25 мл воды при 90°С. Реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч при 90°С и выдерживали полученный раствор зеленого цвета при медленном испарении (T = 22°С) в течение 1 мес. Кристаллы темно-синего цвета, пригодные для PCA, отделяли от маточного раствора фильтрованием и сушили на воздухе. Выход соединения II 0.100 г (38.3% в расчете на Cr(NO_3)_3 · 9H_2O).

Найдено, %:	C 25.67;	H 3.45;	N 2.12.
Для C ₁₅ H ₂₂ NO ₂₁	Na ₄ Cr		
вычислено, %:	C 25.87;	H 3.18;	N 2.01.

ИК-спектр (НПВО; v, см⁻¹): 3385 ср.ш. v(О–Н), 3039 о. сл, 1678 сл, 1578 с v_{as}(СОО⁻), 1422 с, 1390 с v_s(СОО⁻), 1348 с, 1237 с, 1208 ср, 1082 ср, 1060 о. сл, 992 о. сл, 979 о. сл, 933 с, 869 с, 826 сл, 807 сл, 792 сл, 769 ср, 757 ср, 740 с, 687 ср, 591 ср, 553 с, 515 с, 463 с.

Синтез {[Li₈Cr₂(Cpdc)₈(H₂O)₅] · H₂O}_{*n*} (III). К раствору Cr(NO₃)₃ · 9H₂O (0.15 г, 0.37 ммоль) в 10 мл дистиллированной воды при 90°С добавляли раствор Li₂Cpdc, полученный взаимодействием H₂Cpdc (0.146 г, 1.11 ммоль) и LiOH · H₂O (0.094 г, 2.22 ммоль) в 25 мл воды при 90°С. Реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч при 90°С, выдерживали при 22°С в течение 1 мес. и отфильтровывали раствор зеленого цвета от мелкодисперсного зеленого осадка. Полученный фильтрат выдерживали при медленном испарении (T =22°С) в течение 2 мес. Кристаллы темно-синего цвета, пригодные для PCA, отделяли от маточного раствора фильтрованием и сушили на воздухе. Выход соединения III 0.054 г (23.6% в расчете на $Cr(NO_3)_3\cdot 9H_2O).$

Найдено, %:	C 34.04;	H 3.16.
Для C ₃₅ H ₃₅ O ₃₈ Li ₈ Cr ₂		
вычислено, %:	C 34.37;	H 2.88.

ИК-спектр (НПВО; v, см⁻¹): 3458 ср. ш v(O–H), 3394 ср. ш v(O–H), 3124 о. сл, 3022 о. сл, 1558 с v_{as} (СОО⁻), 1435 с, 1400 с v_s (СОО⁻), 1243 с, 1214 с, 1082 ср, 1045 сл, 978 ср, 944 с, 871 с, 811 ср, 801 ср, 754 с, 555 с, 487 с.

РСА монокристаллов I-III выполнен на дифрактометре Bruker SMART APEX II, оборудо-ванном CCD-детектором (Мо K_{α} , $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор) [38]. Введена полуэмпирическая поправка на поглощение по программе SADABS [39]. Атомы водорода при атомах углерода органических лигандов и молекул воды генерированы геометрически и уточнены в модели "наездника". Атомы водорода ОН-групп в структурах I и II локализованы из разностных Фурье-синтезов, в структуре III – генерированы геометрически и уточнены в модели "наездника". Расчеты проведены по комплексу программ SHELX-2018 [40] с использованием Olex 2 1.3 [41]. В структуре II атом Na(1) разупорядочен по двум положениям (Na(1A) и Na(1B)) с равными заселенностями 0.5. В структуре III атом Li(1) имеет заселенность 0.5, молекулы воды О(10) и О(17) разупорядочены по двум положениям (O(10A), O(10B) и O(17A), O(17B) соответственно) с заселенностями 0.5. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур I-III приведены в табл. 1.

Структурные данные депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (ССDС № 2031258 (I), 2031260 (II), 2031261 (III); deposit@ccdc.cam.ac.uk; www: http://www.ccdc.cam. ac.uk).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O c K_2Cpdc$ (получен реакцией H_2Cpdc и KOH в водном растворе) в мольном соотношении 1 : 3 в водном растворе при 90°C привело к образованию малиновых кристаллов соединения [KCr(Cpdc)₂(H₂O)₂]_n (I). Замена K₂Cpdc на Na₂Cpdc в тех же условиях позволила выделить темно-синие кристаллы [Na₄Cr(Cpdc)₃-(H₂O)₆(NO₃)]_n (II), в то время как использование Li₂Cpdc в аналогичной реакции приводило к кристаллизации соединения {[Li₈Cr₂(Cpdc)₈(H₂O)₅] · · H₂O}_n (III).

Структура I образована моноядерными анионными фрагментами [Cr(Cpdc)₂(H₂O)₂]⁻, в составе



Рис. 1. Строение моноядерных анионов [Cr(Cpdc)₂- $(H_2O)_2$]⁻ и их связывание атомами калия в структуре I (атомы водорода циклопропановых фрагментов не показаны). Коды симметрии: ^а 0.66667 – x, 0.33333 – y, 1.33333 – z.

которых атом Cr(1) находится в октаэдрическом окружении, координируя два хелатных дианиона Срdс²⁻ и две монодентатные молекулы воды (рис. 1). Четыре атома О карбоксилатных лигандов находятся в экваториальной плоскости полиэдра и образуют близкие по длине связи Cr-O (табл. 2), а атомы О молекул воды занимают аксиальные позиции октаэдра (Cr–O(H₂O) 1.9930(13) Å). Отметим, что формирование бисхелатного аниона $[Cr(R^1R^2Mal)_2(H_2O)_2]^-$ ранее также наблюдалось в соединении K-Cr(III) с анионами Cbdc²⁻, кристаллизующемся в среде этанола. Однако данное соединение в кристалле имело не 3D-, а 2D-полимерную структуру, что можно объяснить стерическим эффектом более объемного циклобутанового фрагмента в малонат-анионе [37].

В структуре I находятся два типа кристаллографически независимых атомов К (К(1) и К(2)). Атомы К(2) образуют связи с атомами О карбоксилатных лигандов, участвующими в хелатировании Cr(1), и связывают фрагменты $[Cr(Cpdc)_2(H_2O)_2]^-$ в полимерные слои (Cr(1)…K(2) ~ 3.723 Å) (рис. 2, табл. 2). Кратчайшее расстояние Сг…Сг в слое равно 6.3966 Å. Полимерные слои, в свою очередь, за счет координации не участвующих в хелатировании атомов О карбоксильных групп атомами калия K(1) объединены в 3D-полимерную структуру (рис. 3), в которой каждый фрагмент $[Cr(Cpdc)_2(H_2O)_2]^-$ окружен четырьмя катионами калия. Окружение атомов калия сформировано исключительно атомами О карбоксильных групп, а молекулы воды, присутствующие в структуре I, координированы только к атомам Cr. Кристаллическая структура I дополнительно стабилизируется за счет образования водородных связей между атомами Н молекул воды и атомами О карбоксильных групп соседних фрагментов $[Cr(Cpdc)_2(H_2O)_2]^-$ в

БАЖИНА и др.

Π	Значение				
Параметр	Ι	II	III		
Брутто-формула	C ₁₀ H ₁₂ O ₁₀ KCr	C ₁₅ H ₂₂ N ₄ O ₂₁ NaCr	C ₃₅ H ₃₅ O ₃₈ Li ₈ Cr ₂		
М	383.30	696.29	2446.30		
<i>Т,</i> К	150	296	273		
Сингония	Тригональная	Тригональная	Моноклинная		
Пр. гр.	$R\overline{3}c$	<i>P</i> 3 ₁ 21	C2/m		
<i>a</i> , Å	12.7944(3)	9.5533(7)	27.30(4)		
<i>b</i> , Å	12.7944(3)	9.5533(7)	14.87(2)		
<i>c</i> , Å	42.9765(10)	24.9257(16)	13.97(2)		
α, град	90	90	90		
β, град	90	90	117.76(4)		
ү, град	120	120	90		
V, Å ³	6092.6(3)	1970.1(4)	5020(13)		
Ζ	18	3	2		
ρ(выч.), г см ⁻³	1.880	1.761	1.618		
μ, мм ⁻³	1.205	0.599	0.545		
θ_{\min} — θ_{\max} , град	2.64-26.39	2.46-27.77	2.59-27.10		
<i>F</i> (000)	3510	1065	2484		
T_{\min}/T_{\max}	0.577/0.745	0.887/0.970	0.332/0.746		
Интервалы индексов отражений	$-15 \le h \le 15,$ $-12 \le k \le 15,$ $-53 \le l \le 53$	$-8 \le h \le 11, \\ -8 \le k \le 11, \\ -28 \le l \le 30$	$-30 \le h \le 30,$ $-16 \le k \le 16,$ $-15 \le l \le 15$		
Измерено отражений	12872	9623	12190		
Независимых отражений	1382	2584	3826		
<i>R</i> _{int}	0.0260	0.0531	0.0953		
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	1325	2229	2594		
GOOF	1.062	1.057	1.025		
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0281,$	$R_1 = 0.0562,$	$R_1 = 0.1079,$		
	$wR_2 = 0.0831$	$wR_2 = 0.1438$	$wR_2 = 0.2645$		
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0292,$	$R_1 = 0.0657,$	$R_1 = 0.1519,$		
	$wR_2 = 0.0842$	$wR_2 = 0.1506$	$wR_2 = 0.2999$		
Остаточная электронная плотность ($\Delta \rho_{min}/\Delta \rho_{max}$), $e/{\rm \AA}^3$	-0.835/0.404	-0.478/0.710	-1.405/ 3.311		

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

Таблица 2. Основные длины связей (*d*) и углы (ω) в структурах I–III

Связь		<i>d</i> , Å				
	I(M = K)	II $(M = Na)$	III ($M = Li$)			
Cr-O (Cpdc)	1.9365(12)-1.9534(12)	1.949(3)-1.956(3)	1.948(6)-1.980(6)			
M-O (Cpdc)	2.7138(13)-2.7983(12)	2.261(4)-2.468(7)	1.87(4)-2.58(2)			
М–О (H ₂ O)		2.215(8)-2.78(1)	1.88(3)-2.446(11)			
Угол		ω, град				
OCrO (смежные)	87.81(6)-92.19(6)	88.64(15)-92.2(2)	86.4(3)-95.8(3)			

162



Рис. 2. Строение полимерного слоя в структуре I (атомы водорода не показаны).



Рис. 3. Фрагмент 3D-полимерной структуры соединения I (циклопропановые фрагменты анионов кислоты и атомы водорода не показаны).

полимерном слое, а также между атомами Н циклопропановых фрагментов и атомами О молекул воды соседних полимерных слоев (табл. 3).

В структуре II атомы Cr(1) формируют трисхелатные анионные фрагменты $[Cr(Cpdc)_3]^{3-}$, располагающиеся на оси второго порядка. Атом хрома координирует шесть атомов О трех хелатных анионов Cpdc²⁻, формирующих октаэдрическое окружение металлоцентра с близкими значениями длин связей Cr–O и углов OCrO (рис. 4, табл. 2). В структуре II присутствуют два типа кристаллографически независимых атомов натрия (Na(1) и Na(2)). Атом Na(1) разупорядочен по двум положениям (Na(1A) и Na(1B)) с заселенностью 0.5. Атом Na(2) связан с соседними атомами металла

(Na(1A) и Na(1B)) мостиковыми молекулами воды (O(1w), O(2w), O(3w)) и атомами кислорода карбоксильных групп (O(1), O(4)) с формированием зигзагообразных 1D-полимерных цепочек в плоскости *ab* (расстояния Na(1A)…Na(2) 3.028(6), 3.184(6) Å, Na(1B)···Na(2) 3.302(6), 3.545(7) Å). Атомы натрия Na(1A) и Na(1B) достраивают свое окружение координацией атома кислорода (O(1N)) мостикового аниона NO₃, связывая полимерные цепочки катионный В слой $\{Na_4(H_2O)_6(NO_3)\}_n^{3n+}$ $(Na - O(NO_3))$ 2.161(11),3.193(13) Å) (рис. 5). В кристалле II атомы Na координируют атомы О карбоксильных групп фрагментов {Cr(Cpdc)₃} (каждый фрагмент {Cr(Cpdc)₃} окружен десятью атомами Na), которые свя-

	1	10 01		
D. HA		Угол		
D-nA	D-H	Н…А	D…A	D–Н…А, град
		Ι		
$O(5) - H(1a) - O(4)^{i}$	0.74	1.85	2.5822(18)	169
O(5)-H(1b)····O(2) ⁱⁱ	0.90	1.81	2.706(2)	175
C(5)-H(5a)-O(5) ⁱⁱⁱ	0.99	2.56	3.530(3)	165
	I	II	I	1
O(2w)–H(2wa)…O(1N)	0.70	2.32	2.940(10)	148
$O(2w)-H(2wb)\cdots O(3)^i$	0.82	2.02	2.837(5)	171
$O(3w) - H(3wa) - O(5)^{ii}$	0.85	2.01	2.856(6)	173
O(3 <i>w</i>)–H(3 <i>w</i> b)····O(1N)	0.85	2.40	2.997(9)	128
$O(3w)-H(3wb)\cdots O(3w)^{iii}$	0.85	2.60	3.045(9)	114
$O(1w) - H(1wa) \cdots O(2N)^{iv}$	0.85	1.95	2.794(11)	177
O(1w)-H(1wb)····O(2)	0.85	2.33	2.924(6)	127
O(1w)–H(1wb)····O(5)	0.85	2.45	3.251(7)	157
		III	1	•
$O(7w)-H(7wa)\cdots O(4)^i$	0.85	2.09	2.865(16)	151
$O(7w)-H(7wb)\cdots O(4)^{ii}$	0.85	2.30	2.865(16)	125
O(11w)–H(11a)····O(10B)	0.86	2.54	3.21(3)	135
$O(12w)-H(12a)\cdots O(7)^{iii}$	0.85	2.07	2.904(12)	167
$O(12w) - H(12b) \cdots O(8w)^{iv}$	0.85	2.05	2.83(3)	153
$C(13) - H(13a) \cdots O(16)^{v}$	0.97	2.40	3.334(14)	161

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

* Коды симметрии: ⁱ 2/3 + x - y, 1/3 + x, 4/3 - z; ⁱⁱ -1/3 + y, 1/3 - x + y, 4/3 - z; ⁱⁱⁱ 2/3 - x + y, 1/3 + y, -1/6 + z (I). ⁱ -x, 1 + y, z; ⁱⁱ y, 1 + x, 1 - z; ⁱⁱⁱ y, x, 1 - z; ^{iv} x, 1 + y, z (II). ⁱ 1 - x, y, 1 - z; ⁱⁱ 1 - x, 1 - y, 1 - z; ⁱⁱⁱ 1/2 - x, -1/2 + y, 1 - z; ^{iv} 1/2 - x, 1/2 + y, 1 - z; ^v 1/2 - x, 1/2 + y, 2 - z (III).

зывают катионные слои $\{Na_4(H_2O)_6(NO_3)\}_n^{3n+}$ в каркасную структуру (Сг…Сг 9.553(7) Å, Сг…Na 4.821–6.341 Å) (рис. 6). Структура комплекса II дополнительно стабилизирована обширной сетью внутримолекулярных водородных связей, в образовании которых принимают участие молекулы воды, атомы кислорода карбоксильных групп и нитрат-анионов (табл. 3).

Структура III, подобно II, образована моноядерными анионными фрагментами [Cr(Cpdc)₃]^{3–}, в которых атом Cr(1) координирует три хелатных дианиона Cpdc^{2–} и находится в октаэдрическом координационном окружении (рис. 7, табл. 2). В структуре III определено десять кристаллографически независимых атомов лития (рис. 7), которые формируют "слои", содержащие два типа цепочек: {Li(4)···Li(10)···Li(1)···Li(2)···Li(1)···Li(10)}, состоящие из семи атомов лития, и полимерные {---Li(6)---Li(5)---Li(6)---(Li(9), Li(8), Li(7))---Li(3)-(Li(9), Li(8), Li(7))[…]}, (рис. 8). В цепочке первого типа два атома Li(1) (имеет заселенность 0.5) связаны с центральным Li(2) мостиковыми молекулами воды O(1w) и O(10A) (имеет заселенность 0.5) (Li(1)…Li(2) 3.08(4) Å). Каждый атом Li(1) связан с Li(10) за счет мостиковых молекул воды O(10B) (имеет заселенность 0.5) и O(17A) (имеет заселенность 0.5), а каждый атом Li(10) - c Li(4)за счет атомов О(6) карбоксильных групп хромсодержащих фрагментов [Cr(Cpdc)₃]³⁻ (Li(1)…Li(10) 3.68(3), Li(10)…Li(4) 2.58(3) Å). "Центральный" атом Li(2) дополнительно координирует одну (O(2w)), а "концевые" Li(4) – две монодентатные молекулы воды (O(7w) и O(8w)) (рис. 7 и 8). В цепочке второго типа атом Li(9) координирует один анион Cpdc²⁻, формирующий с атомом металла шестичленный хелатный цикл. Ранее такой тип координации малонатного аниона наблюдался в



Рис. 4. Строение анионного фрагмента $[Cr(Cpdc)_3]^{3-}$ и его связывание с атомами натрия в структуре II (атомы водорода не показаны). Коды симметрии: ^а –*x*, –*x* + *y*, 1.33333 – *z*; ^b 1 + *x*, *y*, *z*; ^c –*x*, –1 – *x* + *y*, 1.33333 – *z*; ^d 1 – *y*, 1 + *x* – *y*, 0.33333 + *z*.

структуре диметилмалонатного комплекса Li(I)—Co(II) [42]. Фрагмент {Li(9)(Cpdc)}⁻ далее за счет карбоксилатных атомов О аниона Cpdc²⁻ связывает еще три атома лития, Li(8), Li(7) и Li(6), каждый из которых образует связи с двумя фрагментами [Cr(Cpdc)₃]³⁻ соседних слоев (Li(6)···-Li(9) 3.67(5), Li(7)···Li(9) 5.91(5), Li(8)···Li(9) 3.33(4) Å). Связывание Li(9) в цепочке с Li(3) осуществляется за счет координации атомов O(2) карбоксилат-анионов (Li(3)···Li(9) 2.64(4) Å). Атомы Li(5) и Li(6) связаны между собой одной мостиковой молекулой воды (O(10w)) и атомами O(19) карбоксильных групп фрагментов [Cr(Cpdc)₃]³⁻, принадлежащих соседним слоям (Li(5)…Li(6) 2.63(2) Å). Атомы Li(7) и Li(8) дополнительно координируют по одной молекуле воды (O(11w) и O(9w) соответственно) (рис. 7 и 8). Все типы атомов лития, кроме Li(2), участвуют в связывании фрагментов [Cr(Cpdc)₃]³⁻ между собой за счет координации атомов О карбоксильных групп, не участвующих в хелатировании атома Cr(1) (O(2), O(4), O(6), O(8), O(12) и O(19)). В формирующейся таким образом 3D-полимерной структуре слои из катионов лития чередуются со слоями анионных фрагментов [Cr(Cpdc)₃]³⁻ (рис. 9). Кратчайшее расстояние Cr...Cr в пределах такого слоя равно 7.33 Å, между соседними слоями – 7.184 Å. Структура комплекса III дополнительно стабилизирована сетью водородных связей, в образовании которых принимают участие сольватные молекулы воды O(12w), координированные к атомам Li(4) и Li(7) молекулы воды O(7w), O(8w) и O(11w) и карбоксилатные атомы О (табл. 3).

Таким образом, в ряду синтезированных и структурно охарактеризованных соединений M(I)-Cr(III) с анионами Cpdc^{2–} (M(I) = Li, Na, K) природа щелочного металла оказывает влияние на состав и организацию полимерной структуры в кристалле и при этом не влияет на ее размерность — все три соединения имеют 3D-полимерное строение. В случае катионов K^+ (соединение I), несмотря на достаточное для формирования комплекса [Cr(Cpdc)₃]^{3–} количество карбоксилатанионов в реакционной системе (соотношение Cr : Cpdc^{2–} = 1 : 3), формируется фрагмент [Cr(Cpdc)₂(H₂O)₂][–], содержащий только два аниона кислоты. В системах с катионами Na⁺ и Li⁺



Рис. 5. Формирование катионных слоев $\{Na_4(H_2O)_6(NO_3)\}_n^{3n+}$ в структуре II. Синей пунктирной линией показаны водородные связи.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 3 2021



Рис. 6. Фрагмент 3D-полимерной структуры соединения II (циклопропановые фрагменты анионов кислоты и атомы водорода молекул воды не показаны).



Рис. 7. Элементарный фрагмент полимерной структуры III: строение анионного фрагмента $[Cr(Cpdc)_3]^{3-}$ и его связывание с неэквивалентными атомами лития (циклопропановые фрагменты анионов кислоты и атомы водорода молекул воды не показаны).

(соединения II и III) происходит образование трисхелатного анионного "блока" $[Cr(Cpdc)_3]^{3-}$, однако в случае Na⁺ в формировании полимерной структуры в кристалле дополнительно участвуют анионы NO₃⁻, а в случае Li⁺ – анионные фрагменты {Li(Cpdc)}⁻, в которых анион дикарбоновой кислоты образует шестичленный хелатный цикл с ионом Li⁺. Кроме того, кристаллические структуры II и III имеют схожую послойную организацию — в них слои связанных межу собой катионов Na⁺ или Li⁺ чередуются со слоями, образованными фрагментами [Cr(Cpdc)₃]^{3–}. В отли-



Рис. 8. Фрагмент слоя, образованного атомами лития, в структуре III (циклопропановые фрагменты анионов кислоты и атомы водорода не показаны).



Рис. 9. Фрагмент каркасной структуры III, образованной слоями взаимосвязанных атомов лития и анионными фрагментами $[Cr(Cpdc)_3]^{3-}$ (циклопропановые фрагменты анионов кислоты и атомы водорода не показаны).

чие от них, слои каркасной структуры I образованы анионными фрагментами $[Cr(Cpdc)_2(H_2O)_2]^-$, связанными между собой катионами K^+ .

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 3 2021

БЛАГОДАРНОСТИ

СНNS-анализ, ИК-спектроскопия и РСА выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ 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

- Guo M.-L., Wang F.-Q. // Acta Crystallogr. C. 2010. V. 66. P. m184.
- Gil-Hernández B., Gili P., Pasán J. et al. // CrystEng-Comm. 2012. V. 14. P. 4289.
- 3. Gil-Hernández B., Calahorro A.J., Gili P., Sanchiz J. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 5260.
- 4. 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. Р. 855).
- 5. Bazhina E.S., Gogoleva N.V., Aleksandrov G.G. et al. // Chem. Select. 2018. P. 13765.
- 6. Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Kiskin M.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. P. 5075.
- 7. Бажина Е.С., Никифорова М.Е., Александров Г.Г. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 5. С. 779 (Bazhina E.S., Nikiforova M.E., Aleksandrov G.G. et al. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). 2011. V. 60. Р. 797).
- Бажина Е.С., Александров Г.Г., Сидоров А.А., Еременко И.Л. // Коорд. химия. 2015. Т. 41. № 11. С. 657 (Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Sidorov A.A., Eremenko I.L. // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. Р. 730). https://doi.org/10.1134/S1070328415110019
- 9. Dobrokhotova Zh.V., Gogoleva N.V., Zorina-Tikhonova E.N. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. P. 3116.
- Schwarz T., Petri A., Schilling J., Lentz A. // Acta Crystallogr. C. 1998. V. 54. P. 1104.
- Petri A., Schwarz T., Schilling J., Lentz A. // Acta Crystallogr. C. 1999. V. 55. P. 1247.
- Song T.-Q., Dong J., Gao H.-L., Cui J.-Zh. // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 466. P. 393.
- Song T.-Q., Dong J., Yang A.-F. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 3144.
- 14. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. С. 22.
- Aromi G., Bell A.R., Helliwell M. et al. // Chem. Eur. J. 2003. V. 9. P. 3024.
- Klausmeyer K.K., Wilson S.R., Rauchfuss T.B. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 2705.
- 17. Du M., Bu X.-H., Guo Y.-M., Ribas J. // Chem. Eur. J. 2004. V. 10. P. 1345.
- Фурсова Е.Ю., Кузнецова О.В., Романенко Г.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. № 11. С. 1863 (Fursova E.Yu., Kuznetsova O.V., Romanenko G.V., Ovcharenko V.I. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). 2006. V. 55. Р. 1933).

- 19. *Khanra S., Helliwell M., Tuna F. et al.* // Dalton Trans. 2009. P. 6166.
- Leong W.L., Vittal J.J. // New J. Chem. 2010. V. 34. P. 2145.
- Hazra A., Gupta S., Roy S. et al. // Polyhedron. 2011.
 V. 30. P. 187.
- Dobrokhotova Zh., Emelina A., Sidorov A. et al. // Polyhedron. 2011. V. 30. P. 132.
- 23. *Gupta S., Kirillova M.V., Guedes da Silva M.F.C. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 8601.
- 24. González-Riopedre G., Bermejo M.R., Fernández-García M.I. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 2512.
- 25. Beyer A., von Gernler M.S., Pflock S. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. V. 2018. P. 765.
- 26. Jiang Y., Wang T., Bai M., Jiang J. // Dyes and Pigments. 2018. V. 157. P. 133.
- Луценко И.А., Кискин М.А., Александров Г.Г. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 3. С. 449 (Lutsenko I.A., Kiskin М.А., Alexandrov G.G. et al. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). 2018. V. 67. Р. 449).
- 28. Butler K.R., Snow M.R. // Dalton Trans. 1976. P. 251.
- 29. Scaringe R.P., Hatfield W.E., Hodgson D.J. // Inorg. Chem. 1977. V. 16. P. 1600.
- 30. Lethbridge J.W. // Dalton Trans. 1980. P. 2039.
- Radanovic D.J., Trifunovic S.R., Grujic S.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1989. V. 157. P. 33.
- 32. Hernandez-Molina M., Lorenzo-Luis P.A., Ruiz-Perez C. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2001. V. 313. P. 87.
- Lemmer M., Lerner H.-W., Bolte M. // Acta Crystallogr. E. 2002. V. 58. P. m447.
- Ghosh D., Powell D.R., Van Horn J.D. // Acta Crystallogr. E. 2004. V. 60. P. m764.
- 35. *Delgado F.S., Sanchiz J., Lopez T. et al.* // CrystEng-Comm. 2010. V. 12. P. 2711.
- 36. *Bazhina E.S., Kiskin M.A., Korlyukov A.A. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. P. 4116.
- 37. Бажина Е.С., Шмелев М.А., Корлюков А.А. и др. // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 2. С. 69 (Bazhina E.S., Shmelev М.А., Korlyukov А.А. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. Р. 105). https://doi.org/10.1134/S1070328421020019
- SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS, Inc., 1997.
- 39. *Sheldrik G.M.* SADABS. Program for Scanning and Correction of Area Detector Data. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 2004.
- 40. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
- 41. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
- 42. Zorina-Tikhonova E.N., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. P. 1396.

УДК 546.774+546.98+541.49+546.26

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФУЛЛЕРЕНА С₆₀ С ПАЛЛАДИЙ-СОДЕРЖАЩИМИ КЛАСТЕРАМИ МОЛИБДЕНА {Mo₃PdS₄} СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ И РАСЧЕТНЫМИ МЕТОДАМИ

© 2021 г. Ю. А. Ларичева¹, Н. Ю. Шмелев^{1, 2}, А. Л. Гущин^{1, *}, М. Н. Соколов^{1, 3}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия ²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия ³Казанский федеральный университет, Казань, Россия *e-mail: gushchin@niic.nsc.ru Поступила в редакцию 24.07.2020 г. После доработки 27.08.2020 г. Принята к публикации 01.09.2020 г.

Получение гибридных материалов, в которых комбинировались бы физико-химические свойства разных классов соединений, является сложным, но перспективным направлением развития современной науки. В настоящей статье совокупностью физико-химических методов показано образование новых гибридных кластерных катионов $[Mo_3Pd(C_{60})S_4Cl_3(R_2Bipy)_3]^+$ и $[{Mo_3PdS_4Cl_3(R_2Bipy)_3}_2(C_{60})]^{2+}$ (Bipy = = 2,2-бипиридин), содержащих координированную к атому палладия молекулу фуллерена C_{60} , при взаимодействии $[Mo_3S_4Cl_3(R_2Bipy)_3]PF_6$ с $Pd_2(Dba)_3$ (Dba = дибензилиденацетон) и C_{60} . Продукты реакций изучены методами ИК-, ЯМР- (¹H, ³¹P и C–H корреляции) спектроскопии и масс-спектрометрии. Для корректной интерпретации спектроскопических данных, а также для выяснения электронного строения фуллерен-содержащих соединений проведены квантово-химические расчеты методом DFT.

Ключевые слова: молибден, палладий, фуллерен, кластерные комплексы, DFT-расчеты **DOI:** 10.31857/S0132344X21020043

Уникальное строение и обусловленные им физико-химические свойства фуллеренов делают их объектами многочисленных исследований с тех пор, как были разработаны методы их синтеза [1]. Наиболее доступным и распространенным является "фуллерен par excellence" - С₆₀. В дальнейшем под термином "фуллерен" мы будем подразумевать именно молекулу С₆₀. Пространственная структура этой молекулы и особенности электронного строения (рис. 1, справа), такие как пятикратное вырождение низколежащей по энергии НОМО-орбитали (h_n) , и трехкратное вырождение LUMO-орбитали (t_{1u}) , а также относительно небольшой разрыв между граничными орбиталями (~1.6 эВ), обуславливают привлекательные свойства фуллерена и соединений на его основе: окислительно-восстановительные [2-4], каталитические [5-7], оптические [8], фотовольтажные [9], магнитные [10], а также токсичность [11], противомикробную активность [12] и другие [13-16] свойства.

Существует четыре основных типа реакций, которые приводят к образованию комплексов переходных металлов с фуллеренами [16]. Первый включает координацию металла по связи между шестичленными кольцами (6–6) (рис. 1, слева), которая имеет олефиновый характер, с образованием η^2 -координационных комплексов. Второй тип реакции состоит в восстановлении фуллерена с образованием соли фуллерида. Третий заключается в функционализации фуллерена "мостиковыми" группами, к которым координируется металл, а четвертый представляет собой образование сокристаллизатов фуллерена и металлокомплекса и может включать в себя некоторую степень переноса заряда между отдельными компонентами.

При η^2 -координации фуллерена к палладию(0) обратное донирование электронной плотности с *d*-орбиталей металла на π^* -орбитали фуллерена преобладает над σ -донированием. Фуллерен по своей акцепторной способности занимает промежуточное положение между этиленом и электронно-дефицитными алкенами – тетрацианоэтиленом и тетрафторэтиленом. Низкая степень окисления Pd(0) и сильная π -акцепторная природа C₆₀ обуславливают сильное связывание Pd-фуллерен. Рассчитанные энергии диссоциации связи Pd–C выше, чем для соответствующих комплексов с этиленом, но ниже, чем для ком-



Рис. 1. Молекулярная структура фуллерена С₆₀ (слева): шестичленные кольца закрашены фиолетовым цветои, пятичленные – синим; вид граничных орбиталей и уровни энергии фуллерена С₆₀ (справа).



Рис. 2. Схема реакции [3 + 1] образования палладий-содержащих кубановых комплексов с бипиридиновыми лигандами ($R = {}^{n}C_{9}H_{19}$, ${}^{l}Bu$).

плексов с сильными акцепторами — тетрацианоэтиленом или тетрафторэтиленом [17].

В [18–24] описано большое количество примеров гетерометаллических кубановых комплексов $\{M_3M'S_4\}^{n+}$, которые чаще всего образуются при взаимодействии трехъядерных кластеров молибдена или вольфрама $\{M_3S_4\}$ с комплексами различных переходных металлов М' в низких степенях окисления (0–II) (рис. 2).

Такие гетерометаллические кластеры нередко демонстрируют высокую каталитическую активность в различных реакциях органического синтеза [22]. В частности, палладий-содержащие $\{M_3PdS_4\}$ -кластеры, впервые описанные в работах японских ученых [25, 26], катализируют реакции аллилирования ароматических соединений [27–29], нуклеофильного присоединения по тройной связи [25, 30], а также способны стабилизировать в координационной сфере палладия такие формы кислот, как As(OH)₃, P(OH)₃, PhP(OH)₂, Ph₂P(OH), P(OH)₂H [31, 32]. Учитывая устойчивость известных моноядерных комплексов Pd с фуллереном, а также интересные свойства как фуллерена, так и гетерометаллических Pd-содержащих кластеров, целью данного исследования было получение кластерных комплексов $[Mo_3Pd(Dba)S_4Cl_3(R_2Bipy)_3]^+$ и изучение их взаимодействия с фуллереном С₆₀ с последующим выделением новых гибридных соединений. В ходе исследований было обнаружено, что координация фуллерена действительно происходит, но из-за достаточно большого количества у фуллерена доступных координационных центров продуктами этих реакций всегда является смесь комплексов. Несмотря на приложенные усилия, выделить индивидуальные соединения и получить пригодные для РСА кристаллы не удалось. Подобное поведение сложных несимметричных пространственно-затрудненных соединений фуллерена является распространенной проблемой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения $[Mo_3S_4Cl_3(Dbbipy)_3]PF_6$ и $[Mo_3S_4Cl_3(Dnbipy)_3]PF_6$ (Dbbipy = 4,4'-ди*трет*-бутил-2,2'-бипиридин и Dnbipy = 4,4'-ди*н*-нонил-2,2'-бипиридин) синтезировали согласно опубликованным методикам [33, 34]. Остальные реагенты и растворители приобретали из коммерческих источников и имели квалификацию не ниже "ч. д. а.". Растворители абсолютировали перегонкой согласно стандартным процедурам, если не оговорено отдельно. Синтез комплексов проводили либо на воздухе, либо в атмосфере аргона (о. ч.) с использованием техники Шленка.

ИК-спектры в области 4000—400 см⁻¹ записывали в таблетках КВг на спектрометрах Scimitar FTS 2000 и Vertex 80 Fourier. Электроспрей массспектры получали на масс-спектрометрах Agilent (6130 Quadrupole MS, 1260 infinity LC) и Micromass Q-Tof Premier. Спектры ЯМР записывали на приборах Agilent 500 и 600 DD2, а также Bruker Avance 500 с использованием внутренних стандартов для ¹H, ¹³C (TMS) и ³¹P (H₃PO₄). Элементный анализ на C, H, N, S проводили на приборе Euro EA 3000.

Оптимизацию геометрии кластерного комплекса $[Mo_3Pd(C_{60})S_4Cl_3(Bipy)_3]^+$ проводили в программном комплексе ADF2017 [35] с использованием полноэлектронного базиса TZ2P для всех элементов и функционалов VWN и BP. Учет релятивистских эффектов производили методом скалярной аппроксимации нулевого порядка ZORA. Отрицательные частоты при оптимизации не обнаружили. На основе полученной геометрии рассчитывали спектры ЯМР в растворе хлороформа для оптимизированной структуры $[Mo_3Pd(C_{60})S_4Cl_3(Bipy)_3]^+$ в программном комплексе GAUSSIAN G16.A03 [36] с использованием для всех атомов гибридного функционала B3LYP-GD3BJ/6-31+g(d,p). Отрицательные частоты также не обнаружили.

Взаимодействие $[Mo_3S_4Cl_3(Dbbipy)_3](PF_6)$ с Pd₂(Dba)₃ · CHCl₃ и C₆₀. Смесь твердых веществ Pd₂(Dba)₃ · CHCl₃ (0.035 г, 33.9 µмоль), $[Mo_3S_4Cl_3-(Dbbipy)_3](PF_6)$ (0.1 г, 67.8 µмоль) и C₆₀ (50 мг, 67.8 µмоль) сушили под вакуумом в течение часа, затем растворяли в токе аргона в 20 мл деаэрированного толуола. Смесь кипятилась с обратным холодильником в течение 5 ч. Полученный раствор упаривали на роторном испарителе досуха, перерастворяли в CH₂Cl₂ и высаживали гексаном. В результате был получен твердый продукт черного цвета, который был промыт эфиром и высушен в вакууме.

Найдено, %: N 3.7; C 54.0; H 3.3; S 5.3. Для Mo₃S₄PdCl₃C₁₁₄H₇₂N₆PF₆ вычислено, %: N 3.7; C 59.5; H 3.2; S 5.6.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 3 2021

ИК-спектр (v, см⁻¹): 3400 сл, пл, 3221 (сл), 3058 сл, 2962 ср, 2871 сл, 1735 сл, 1650 ср, 1615 с, 1482 ср, 1448 ср, 1410 ср, 1337 ср, 1307 сл, 1253 ср, 1184 ср, 1098 ср, 1023 сл, 982.7 ср, 837 о.с, 766 ср, 735 сл, 699 с, 603 сл, 555 ср, 534 сл, 525 ср, 474 сл, 433 сл. ЯМР ¹Н (CD₃CN; 500 MHz; δ, м.д.): 9.81 (d., J = 6.11 Гц, 3H), 9.47 (d., J = 6.11 Гц, 3H), 8.35 (d., J = 1.60 Гц, 3H); 8.23 (d., J = 1.70 Гц, 3H); 7.56 (d.d., J = 6.11, J = 2.08 Гц, 3H), 7.40 (d.d., J = 6.00, J = 1.80 Гц, 3H), 1.46 (s., 27H) 1.43 (s., 27H). ЯМР ³¹Р (CD₃CN; 500 МГц; δ, м.д.): -144.27.

ESI-MS (+; CH_2Cl_2/CH_3OH ; m/z): 2153.4 [Mo₃Pd(C₆₀)S₄Cl₃(Dbbipy)₃]⁺, 1792.6 [{Mo₃PdS₄Cl₃-(Dbbipy)₃}₂(C₆₀)]²⁺, 1328.1 [Mo₃S₄Cl₃(Dbbipy)₃]⁺, 1055.1 [Mo₃Pd(C₆₀)S₄Cl₂(Dbbipy)₃]²⁺.

Взаимодействие $[Mo_3S_4Cl_3(Dnbipy)_3]PF_6$ с Pd₂(Dba)₃ · CHCl₃ и C₆₀. Смесь Pd₂(Dba)₃ · CHCl₃ (74 мг, 0.14 ммоль), $[Mo_3S_4Cl_3(Dnbipy)_3]PF_6$ (400 мг, 0.28 µмоль) и C₆₀ (220 мг, 0.28 ммоль) в 40 мл толуола кипятили в инертной атмосфере в течение 2 сут. Дальнейшая процедура обработки аналогична предыдущему синтезу.

Найдено, %:	N 3.0;	C 67.9;	H 4.7;	S 3.5.
Для C ₁₄₄ H ₁₃₂ F ₆ N ₆	S ₄ PCl ₃ Mo	o ₃ Pd		
вычислено, %:	N 3.1;	C 63.6;	H 4.9;	S 4.7.

ИК-спектр (v, см⁻¹): 2922 с, 2850 с, 1614 с, 1553 сл, 1487 сл. 1461 ср. 1418 ср. 1288 сл. 1243 сл. 1182 ср. 1102 сл, 1024 ср, 912 сл, 842 о.с, 737 сл, 704 ср, 577 ср, 557 ср, 536 сл, 526 с, 491 сл, 436 сл. ЯМР ¹Н (CD₃CN; 500 MHz; б, м.д.): 9.83 s., 9.81 s., 9.8 s., 9.79 s., 9.51 s., 9.50 s., 9.49 (d., $J = 3.18 \Gamma_{\text{II}}$), 9.46 s., 9.45 s., 9.38 s., 9.37 s., 8.36 s., 8.35 s., 8.31 s., 8.30 s., 8.25 s., 8.24 s., 8.20 s., 8.16 (d., $J = 1.59 \Gamma_{\text{II}}$), 8.10 (d., $J = 1.83 \Gamma_{\text{II}}$), 7.56 (d., $J = 1.71 \Gamma_{\text{II}}$), 7.55 (d., $J = 1.71 \Gamma_{\text{II}}$), 7.46 (d., $J = 1.96 \Gamma_{\text{II}}$), 7.44 (d., $J = 1.96 \Gamma_{\text{II}}$), 7.43 (d., $J = 1.96 \Gamma_{\text{II}}$), 7.41 (d., $J = 1.71 \Gamma_{\text{II}}$), 7.40 (d., $J = 2.20 \ \Gamma_{\text{II}}$), 7.38 (d., $J = 1.83 \ \Gamma_{\text{II}}$), 1.88 (d.d., $J = 7.21, J = 7.34 \Gamma_{\text{II}}$, 1.72 m., 1.62 m., 1.52 m., 1.46 m., 1.45 s., 1.43 s., 1.42 s., 1.40 s., 1.37 s., 1.30 s., 1.27 s. ЯМР ¹³С (CD₃CN; 500 МГц; б, м.д.): 13.85 и 13.92 (s., CH₃), 22.65 и 22.72 (s., CH₂), 29.39 (m., CH₂), 31.85 и 31.92 (s., CH₂), 35.58 и 35.64 (s., CH₂), 122.79-126.72 (s., Віру), 141.90 и 143.00 (s., С₆₀), 153.01-157.76 (s., Bipy, C₆₀). ESI-MS (+; CH₂₋ Cl_2/CH_3OH : $m/z = 2575.4 [Mo_3Pd(C_{60})S_4Cl_3(Dnbipy)_3]^+$, $\{[Mo_3PdS_4Cl_3(Dnbipy)_3]_2(C_{60})\}^{2+},\$ 2215.8 1855.3 $[Mo_3PdS_4Cl_3(Dnbipy)_3]^+$, 1748.4 $[Mo_3S_4Cl_3(Dnbipy)_3]^+$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе мы изучали возможность координации C_{60} к палладию в составе кубановых комплексов [Mo₃Pd(Dba)S₄Cl₃(R₂Bipy)₃]⁺, полученных



Рис. 3. Сравнение ИК-спектров $[Mo_3S_4Cl_3(Dnbipy)_3]PF_6(1)$, продукта его реакции с $Pd_2(Dba)_3 \cdot CHCl_3$ и $C_{60}(2)$ и исходного фуллерена (3).

in situ без выделения и характеризации (рис. 2). Ранее мы описали образование похожего кубанового комплекса [Mo₃Pd(Tu)S₄Cl₃(Dbbipy)₃]Cl, в котором координационное место при палладии занимает молекула тиомочевины (**Tu**) [37]. Кубановые комплексы [(Cp*M)₃S₄Pd(Dba)]PF₆ (M = Mo, W), содержащие фрагмент Pd(Dba), также известны и их свойства описаны в [28, 29, 38].

Реакции проводили в условиях, схожих с использованными при получении [Mo₃Pd(T)S₄- $Cl_3(Dbbipy)_3$ Cl, только в качестве растворителя использовался толуол из-за низкой растворимости фуллерена в хлорированных углеводородах и ацетонитриле. Таким образом, в реакционную смесь вводили растворы комплексов $[Mo_3S_4Cl_3(Dbbipy)_3]PF_6$ или $[Mo_3S_4Cl_3(Dnbipy)_3]PF_6$ со стехиометрическими количествами Pd₂(Dba)₃ · CHCl₃ и C₆₀ в толуоле. Кипячение реакционной смеси в атмосфере аргона приводило в обоих случаях к образованию растворов насыщенного темного цвета. Твердые продукты выделяли в виде черного порошка после наслаивания гексана на растворы в хлористом метилене. Однако пригодных для РСА кристаллов получить не удалось. Поэтому для идентификации полученных соединений использовали комплекс физико-химических методов анализа.

Из литературы известно, что при координации фуллерена к металлоцентру происходит характерное расщепление интенсивной полосы при ~510 см⁻¹, которая наряду с полосами при 1400, 1180 и 580 см⁻¹ наблюдается в ИК-спектре чистого фуллерена C₆₀. Расщепление полосы при 510 см⁻¹ на 534 и 525 и 536 и 526 см⁻¹ наблюдалось в ИК-спектрах, записанных для продуктов взаимодействия фуллерена с $[Mo_3S_4Cl_3(Dnbipy)_3]^+$ и $[Mo_3S_4 Cl_3(Dbbipy)_3]^+$ соответственно (рис. 3). Из характерного расщепления можно сделать вывод о произошедшей координации фуллерена. Данные элементного анализа на C, H, N, S показали существенное расхождение по углероду для обоих продуктов при удовлетворительном соответствии для остальных элементов. Полученные значения на 3-4% ниже рассчитанных на формулу [Mo₃Pd(C₆₀)S₄Cl₃(R₂Bipy)₃]PF₆, что могло быть вызвано "недостатком" фуллерена C₆₀ по отношению к кластеру. Результаты ЯМР и массспектров подтвердили это предположение и показали, что при взаимодействии [Mo₃S₄Cl₃(Dbbipy)₃]PF₆ или [Mo₃S₄Cl₃(Dnbipy)₃]PF₆ с Pd₂(Dba)₃ · CHCl₃ и C₆₀ образуется смесь продуктов.

В электроспрей масс-спектрах, помимо сигнала от однозарядной частицы $[Mo_3Pd(C_{60})S_4Cl_3(L)_3]^+$ (*m*/*z*: 2575.4 для L = Dnbipy и 2153.4 для L = Dbbipy), присутствует также сигнал от продукта координации одной молекулы фуллерена к двум кластерам {Mo₃PdS₄}, {[Mo₃PdS₄Cl₃(L)₃]₂(C₆₀)}²⁺ (m/z: 2215.8 для L = Dnbipy и 1792.6 для L = Dbbipy) (рис. 4). Способность фуллерена выступать в качестве политопного лиганда и образовывать нейтральные, аморфные, стабильные на воздухе вещества состава (C_{60}) Pd_n (n = 1-7) хорошо известна [39]. В массспектрах также наблюдаются сигналы, соответствующие однозарядным катионам $[Mo_3PdS_4Cl_3(L)_3]^+$ и $[Mo_3S_4Cl_3(L)_3]^+$, появление которых может быть связано с фрагментацией $[Mo_3Pd(C_{60})S_4Cl_3(L)_3]^+$ в условиях эксперимента. Кроме того, наблюдаются однозарядные катионы $[Mo_3S_4Cl_2(OH)(L)_3]^+$ и $[Mo_3S_4Cl(OH)_2(L)_3]^+$ в результате замещения хлора на гидрокси-группу, что типично для массспектров кластеров такого типа [40, 41].

С учетом симметрии присоединение палладия второго кластерного фрагмента к фуллерену может происходить восемью разными способами (рис. 5, врезка). Поскольку кластерный фрагмент $\{Mo_3PdS_4Cl_3(Bipy)_3\}$ достаточно объемный, мы предполагаем, что стерически менее затрудненным будет внедрение палладия по двум η^2 -свя-



Рис. 4. Электроспрей масс-спектр продуктов взаимодействия [Mo₃S₄Cl₃(Dnbipy)₃]PF₆ Pd₂(Dba)₃ · CHCl₃ и C₆₀.



Рис. 5. Предполагаемое строение комплекса $[{Mo_3PdS_4Cl_3(Bipy)_3}_2(C_{60})]^{2+}$ и возможные симметрически неэквивалентные пути присоединения второго металла к фуллерену.

зям, расположенным в молекуле C_{60} друг напротив друга (рис. 5, тип 1).

Мы предприняли попытку разделить образующуюся смесь продуктов методом колоночной хроматографии. Для этого твердую смесь продуктов растворяли в CH₂Cl₂, наносили на хроматографическую колонку с силикагелем (40/100). промывали CH₂Cl₂, ацетоном и элюировали CH₃CN. Полученные растворы упаривали досуха на роторном испарителе, а затем снова растворяли в CH₂Cl₂ и наслаиванием избытка гексана получали твердые продукты черного цвета, которые промывали эфиром и высушивали. Но несмотря на все приложенные усилия, данная процедура не позволила получить индивидуальные соединения. Напротив, согласно спектроскопическим данным, эти манипуляции вместо очистки приводят к разложению полученных продуктов и/или образованию нерастворимых соединений, сложно поддающихся анализу. Таким образом, индивидуальные продукты координации фуллерена к палладий-содержащим кластерам выделить не удалось,

но факт координации был доказан различными методами.

Для дополнительного подтверждения нашей интерпретации полученных экспериментальных данных, а также для анализа электронного строения были сделаны квантово-химические расчеты методом DFT. Все расчеты выполнены для комплекса $[Mo_3Pd(C_{60})S_4Cl_3(Bipy)_3]^+$, в котором углеводородные заместители на бипиридиновых лигандах были заменены на атомы водорода. Рассчитанные для оптимизированной геометрии [Mo₃Pd(C₆₀)S₄Cl₃-(Bipy)₃]⁺ длины связей согласуются с известными кристаллографическими данными для комплексов палладия с фуллереном и палладий-содержащих кубановых кластеров (табл. 1). Координация фуллерена по η²-типу приводит к удлинению связи С-С в соответствующих 6:6-фрагментах. что согласуется с литературными данными [17]. В оптимизированном фрагменте длина связи составляет 1.456 Å по сравнению со средней величиной для остальных сочлененных 6:6-фрагментов (1.397 Å).

Длина связи, Å	$[Mo_3S_4Cl_3(DbBipy)_3]^+$	$[Mo_3Pd(Tu)S_4Cl_3(Bipy)_3]^+$	$[Mo_3Pd(C_{60})S_4Cl_3(Bipy)_3]^+$
Mo-Mo	2.8115	2.8017	2.8375
Mo-(µ ₃ -S)	2.3582	2.3422	2.3529
Mo-N	2.242	2.1713	2.2717
Mo-Cl	2.486	2.4219	2.4506
Mo-Pd	2.7966	2.7634	2.9478
$Pd-(\mu_3-S)$	2.375	2.3620	2.4262

Таблица 1. Сравнение основных длин связей в комплексах $[Mo_3S_4Cl_3(Dbbipy)_3]^+$ (кристаллографические данные) и $[Mo_3Pd(Tu)S_4Cl_3(Bipy)_3]^+$ (DFT-оптимизация) с оптимизированным фрагментом $[Mo_3Pd(C_{60})S_4Cl_3(Bipy)_3]^+$

Длины связей Pd—C в оптимизированной структуре составляют 2.227 и 2.210 Å. Различие в длинах связей Pd—C типично для комплексов палладия с C_{60} и составляет обычно от 0.05 до 0.2 Å в зависимости от природы остальных лигандов при палладии [13]. Геометрия координационного узла {PdS₃(η^2 -C₂)} представляет собой искаженную тригональную бипирамиду (рис. 6), в которой палладий имеет окружение из трех атомов μ_3 -S металлокластера и двух атомов углерода фуллеренового лиганда.

Сравнение оптимизированной структуры $[Mo_3Pd(C_{60})S_4Cl_3(Bipy)_3]^+$ со структурами гетерометаллических кластеров, полученными нами ранее [37], показало, что наличие фуллерена в координационном окружении палладия приводит к вытягиванию кластерного ядра $\{Mo_3PdS_4\}^{4+}$ вдоль оси идеализированной симметрии C_3 , проходящей через треугольник Mo_3 и атом Pd. При этом также увеличиваются средние значения длин связей Mo-Mo, Mo-N, Mo-Pd и Pd-(μ_3 -S). Средние значения длин связей Mo-(μ_3 -S) и Mo-Cl несколько больше, чем соответствующие значения в кристаллической структуре $[Mo_3Pd(Tu)S_4Cl_3-(Dbbipy)_3]Cl$, но меньше, чем в оптимизированном комплексе $[Mo_3Pd(Tu)S_4Cl_3(Bipy)_3]^+$.

Вид оптимизированной молекулярной структуры и природа граничных орбиталей, полученные из расчетов, представлены на рис. 7. НОМОорбиталь является полностью кластер-центрированной (E = -7.051 эВ, состав АО: 52.1% Мо, 17.4% S, 14.7% Cl и 10.6% Pd), в то время как LUMO-орбиталь (E = -5.898 эВ, состав АО: 89.4% С) состоит только из орбиталей углерола фуллеренового лиганда, что согласуется с л-акцепторной природой фуллерена. Такое распределение электронной плотности позволяет предположить, что эти гибридные соединения будут сочетать в себе как свойства кластера {Mo₃PdS₄}, так и фуллерена, а также будут обладать потенциально интересными физико-химическими свойствами.

Известно, что в спектрах ЯМР ¹³С области, в которых могут проявляться сигналы от атомов углерода фуллерена и пиридиновых колец бипиридинового лиганда, взаимно пересекаются. В



Рис. 6. Оптимизированная структура и координационное окружение атома Pd в комплексах (η^2 -C₆₀)Pd(PPh₃)₂ [42] (a) и [Mo₃Pd(C₆₀)S₄Cl₃(Bipy)₃]⁺ (б).



Рис. 7. Вид оптимизированной молекулярной структуры и природа граничных орбиталей комплекса $[Mo_3Pd(C_{60})S_4Cl_3(Bipy)_3]^+$.

спектре свободного фуллерена присутствует один синглетный сигнал при 143.2 м.д. Координация фуллерена к одному атому металла приводит к неэквивалетности атомов углерода и усложнению спектра с появлением до 20 сигналов в районе 100 м.д. и в области 137-157 м.д. [4, 43]. В спектрах ЯМР ¹³С смеси продуктов наблюдаются 10 синглетных сигналов разной интенсивности в области 140-160 м.д., которые можно интерпретировать как сигналы от фуллерена и бипиридинового лиганда. Поэтому отдельный интерес вызывала возможность с помощью квантово-химических расчетов не только сравнить экспериментальный и симулированный спектры, но и выделить конкретные сигналы, относящиеся к атомам углерода разных фрагментов. Для экономии времени и вычислительных ресурсов оптимизированная в ПК ADF геометрия использовалась для расчета спектров ЯМР в ПК Gaussian. В полученных расчетных спектрах сигналы от неэквивалентных атомов углерода координированного к кластеру фуллерена попадают в область 140-155 м.д. При этом каждому симметрически-неэквивалентному атому углерода соответствует индивидуальный сигнал (рис. 8). Однако диапазоны сигналов от фуллерена и бипиридина не разделяются достаточно, для того чтобы можно было с помощью расчетных данных выделить конкретные сигналы в экспериментальном спектре.

В ходе данного исследования было показано, что взаимодействие кластерных комплексов $[Mo_3S_4Cl_3-(Dnbipy)_3]PF_6$ и $[Mo_3S_4Cl_3(Dbbipy)_3]PF_6$ с $Pd_2(Dba)_3 \cdot CHCl_3$ и C_{60} приводит к образованию смеси про-



Рис. 8. Сравнение расчетного (а) и экспериментального (б) спектров ЯМР 13 С для продукта взаимодействия [Mo₃S₄Cl₃(Dnbipy)₃]PF₆ с Pd₂(Dba)₃ · CHCl₃ и C₆₀. На расчетном спектре красным цветом выделены сигналы от углеродов C₆₀, синим – бипиридинового лиганда.

дуктов состава $[Mo_3Pd(C_{60})S_4Cl_3(R_2Bipy)_3]PF_6$ и $\{[Mo_3PdS_4Cl_3(R_2Bipy)_3]_2(C_{60})](PF_6)_2$. Несмотря на то что индивидуальные продукты не были выделены, координация фуллерена к палладий-содержащему кубановому кластеру была доказана с использованием совокупности спектроскопических методов и квантово-химических расчетов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работы выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 18-33-20056 и 19-33-90097).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K.H.D.R.* // Nature. 1990. V. 347. № 6291. P. 354.
- 2. Moody A. // Chem. Ind. 1991. P. 346.
- Echegoyen L., Herranz M.A. Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties / Eds. Guid. D.M., Martin N. Dordrecht: Springer, 2002. P. 267.
- Balch A.L., Olmstead M.M. // Chem. Rev. 1998. V. 98. № 6. P. 2123.
- Pan Y., Liu X., Zhang W. et al. // Appl. Catal. B. 2020. V. 265. P. 118579.

- 6. Sulman E., Matveeva V., Semagina N. et al. // J. Mol. Catal. A. 1999. V. 146. № 1–2. P. 257.
- Meng Ze-Da, Zhang Feng-Jun, Zhu Lei et al. // Mater. Sci. Eng. C. 2012. V. 32. № 8. P. 2175.
- Signorini R., Bozio R., Prato M. Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties / Eds. Guidi D.M., Martin N. Dordrecht: Springer, 2002. P. 295.
- 9. *Rispens M.T., Hummelen J.C.* Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties / Eds. Guidi D.M., Martin N. Dordrecht: Springer, 2002. V. 60. P. 387.
- 10. Makarova T. // Front. Magn. Mater. 2005. P. 209.
- 11. Johnston H.J., Hutchison G.R., Christensen F.M. et al. // Toxicol. Sci. 2009. V. 114. № 2. P. 162.
- Kausar A. // Polym. Plast. Technol. Eng. 2017. V. 56. № 6. P. 594.
- Конарев Д.В., Любовская Р.Н. // Успехи химии.2016.
 Т. 85. № 1. С. 1215. (Konarev D.V, Lyubovskaya R.N. // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. № 11. Р. 1215).
- 14. *Megiatto J.D., Guldi D.M., Schuster D.I.* // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. № 1. P. 8.
- 15. Kleandrova V.V., Luan F., Speck-Planche A.C.M.N.D.S. // Curr. Bioinform. 2015. V. 10. № 5. P. 565.
- Rašović I. // Mater. Sci. Technol. 2017. V. 33. № 7. P. 777.
- 17. Espinet P. A., Albeniz A.C. // Comprehensive Organomet. Chem. III. 2007. № 1995. P. 315.
- Ohki Y., Hara R., Munakata K. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 8. P. 5230.
- Petrov P.A., Sukhikh T.S. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 5. P. 333. https://doi.org/10.1134/S1070328419040079
- 20. Pedrajas E., Sorribes I., Guillamón E. et al. // Chem. A Eur. J. 2017. V. 23. № 53. P. 13205.
- Ohki Y., Uchida K., Hara R. et al. // Chem. A Eur. J. 2018. V. 24. № 64. P. 17138.
- 22. Гущин А.Л., Ларичева Ю.А., Соколов М.Н. и др. // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 7. С. 670 (Gushchin A.L., Laricheva Y.A., Sokolov M.N. et al. // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. № 7. Р. 670). https://doi.org/10.1070/RCR4800
- 23. Oriwaki K.M., Oshida R.Y., Kashi H.A. // X-ray Struct. Anal. Online. 2014. V. 30. P. 11.

- Гущин, А.Л., Соколов, М.Н., Наумов, Д.Ю., Федин В.П. // Журн. структур. химии. 2008. V. 49. № 4. Р. 775.
- 25. *Murata T., Mizobe Y., Gao H. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 8. P. 3389.
- 26. *Murata T., Gao H., Mizobe Y. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 21. P. 8287.
- 27. *Tao Y., Zhou Y., Qu J. et al.* // Tetrahedron Lett. 2010. V. 51. № 15. P. 1982.
- Tao Y., Wang B., Wang B. et al. // Org. Lett. 2010. V. 12. № 12. P. 2726.
- 29. *Tao Y., Wang B., Zhao J. et al.* // J. Org. Chem. 2012. V. 77. № 6. P. 2942.
- 30. Wakabayashi T., Ishii Y., Ishikawa K. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 1996. V. 35. № 18. P. 2123.
- 31. Sokolov M.N., Chubarova E. V., Virovets A. V. et al. // J. Clust. Sci. 2003. V. 14. № 3. P. 227.
- Sokolov M.N., Virovets A. V, Dybtsev D.N. et al. // Communications. 2001. № 4. P. 4816.
- 33. *Pino-Chamorro J.A., Laricheva Y.A., Guillamón E. et al.* // New J. Chem. 2016. V. 40. № 9. P. 7872.
- 34. *Pedrajas E., Sorribes I., Gushchin A.L. et al.* // Chem-CatChem. 2017. V. 9. № 6. P. 1128.
- 35. ADF 2017. SCM, Theoretical Chemistry. Amsterdam (The Netherlands): Vrije Universiteit, 2017.
- 36. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel et al. Gaussian I. 2016.
- Laricheva Y.A., Gushchin A.L., Abramov P.A. et al. // Polyhedron. 2018. V. 154. P. 202.
- 38. *Takei I., Suzuki K., Enta Y. et al.* // Organometallics. 2003. V. 22. № 10. P. 1790.
- Nagashima H., Nakaoka A. Saito Y. et al. // Chem. Commun. 1992. № 4. P. 377.
- 40. Basallote M.G., Fernández-Trujillo M.J., Pino-Chamorro J.Á. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 12. P. 6794.
- 41. Algarra A.G., Basallote M.G., Fernandez-Trujillo M.J. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 13. P. 5935.
- 42. *Yanov I., Leszczynski J., Sulman E. et al.* // Int. J. Quantum Chem. 2004. V. 100. № 5. P. 810.
- 43. *Brady F.J., Cardina D.J., Domin M.* // J. Organomet. Chem. 1995. V. 491. № 1–2. P. 169.

УДК 546.881.4:547.76

КОМПЛЕКС ОКСОВАНАДИЯ(IV) С 1-ГИДРОКСИЭТАН-1,1-ДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ И бис(2-ПИРИДИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ИЛ)МЕТАНОМ

© 2021 г. В. Ф. Шульгин^{1,} *, Ю. И. Балуда¹, А. Н. Гусев¹, М. А. Крюкова²

¹Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Россия

²Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия *e-mail: shulvic@gmail.com

> Поступила в редакцию 21.08.2020 г. После доработки 08.10.2020 г. Принята к публикации 14.10.2020 г.

Описан синтез комплекса оксованадия(IV) с анионом 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты (H₄EDP) и *бис*(2-пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)метаном (H₂L). Установлено, что взаимодействие VOSO₄ с H₄EDP и H₂L с последующей нейтрализацией реакционной смеси Et₃N ведет к образованию тетраядерного комплекса [(VO)₄(H₂L)₂(EDP)₂(H₂O)₂] · 4H₂O (I), исследованного методами ИК-спектроскопии и ЭПР. Молекулярная и кристаллическая структура комплекса I исследована методом PCA (CIF file CCDC № 2022772).

Ключевые слова: оксованадий(IV), спейсерированный 1,2,4-триазол, рентгеноструктурный анализ **DOI:** 10.31857/S0132344X21030051

Фосфонаты и бифосфонаты переходных металлов и лантанидов вызывают повышенный интерес исследователей как основа новых гибридных материалов [1–10]. В сравнении с традиционными неорганическими материалами бифосфонаты металлов могут быть получены в мягких условиях; они проявляют более высокую термическую и химическую стабильность [1]. Лиганды данного типа способны к реализации различных способов связывания с катионами металлов [2], что в сочетании с разнообразием координационных полиэдров ведет к образованию нетривиальных молекулярных и супрамолекулярных структур. Введение дополнительных органических экстралигандов, таких как ароматические или алифатические амины, создает дополнительные возможности для управления структурой и свойствами образующихся гибридных материалов [7].

Цель настоящей работы — изучение взаимодействия сульфата оксованадия(IV) с 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислотой (H_4EDP) и *бис*(2пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)метаном (H_2L). Ранее было показано, что спейсерированный триазол H_2L — удобная матрица для синтеза комплексов различной ядерности и топологии [11]. Координационные соединения и гибридные материалы на основе бисфосфонатов ванадия ранее описаны в [8–10].





Рис. 1. Общий вид комплексной молекулы I. Атомы водорода, метильные и гидроксильные группы дифосфонатных лигандов не показаны для ясности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали *бис*(2-пиридил-1,2,4триазол-3-ил)метан, полученный по ранее описанной методике [11] и 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновую кислоту (этидроновая кислота, моногидрат), препарат фирмы MERCK, а также VOSO₄ · 7H₂O ("х. ч.").

Синтез [(VO)₄(H₂L)₂(EDP)₂(H₂O)₂] · 4H₂O (I). К суспензии, содержащей 0.152 г (0.5 ммоль) H₂L в 10 мл воды, добавляли раствор 0.224 г (1 ммоль) H₄EDP и перемешивали при температуре 70– 80°С до полного растворения реагентов. К полученному раствору добавляли раствор 0.137 г (0.5 ммоль) VOSO₄ в 5 мл воды и охлаждали при перемешивании, после медленно добавляли 5 ммоль триэтиламина до pH 6–7. Образовавшийся осадок выдерживали 3 сут под маточным раствором при комнатной температуре. Выделившиеся синие кристаллы отделяли фильтрованием и сушили на воздухе. Выход 40% (в расчете на сульфат оксованадия(IV)).

Найдено, %:	C 29.46;	H 3.15;	N 15.55.
Для C ₃₄ H ₄₂ N ₁₆ O ₂₄	$_4P_4V_4$		
вычислено, %:	C 29.45;	Н 3.05;	N 16.16.

По данным элементного анализа состав комплекса отвечает формуле $[(VO)_4(H_2L)_2(EDP)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$ (I). Из образовавшегося осадка отобрали монокристалл комплекса I, пригодный для PCA.

В ИК-спектрах поглощения комплекса I, наряду с полосами поглощения спейсерированного 2-пиридил-1,2,4-триазола (1615, 1575, 1512, 1474, 1405, 1294 см⁻¹), наблюдаются широкие полосы с максимумами поглощения при 1094, 965, 794, 754 и 710 см⁻¹, обусловленные валентными колебаниями связей атомов ванадия и фосфора с атомами кислорода [8, 12]. В области 3500—3000 см⁻¹ наблюдается широкая огибающая, включающая полосы валентных колебаний воды, деформационные колебания которых наблюдаются в виде слабой полосы с максимумом при 1645 см⁻¹.

РСА проведен на дифрактометре Agilent Technologies SuperNova Dual, оснащенном плоским ССD детектором, при температуре 100 К с использованием монохроматического Cu K_{α} -излучения ($\lambda = 1.54184$ Å) по стандартной процедуре [13]. Параметры элементарной ячейки уточняли методом наименыших квадратов. Структура расшифрована прямым методом и уточнена с помощью программы SHELX [14], встроенной в программный пакет OLEX2 в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов.

Кристаллографические параметры и детали уточнения структур для I: $C_{34}H_{44}N_{16}O_{24}P_4V_4$, M = 1388.49, размер кристалла $0.2 \times 0.1 \times 0.1$ мм, синие кристаллы, T = 100(2) К, триклинная сингония, пр. гр. \overline{P} , a = 13.2081(3) b = 13.4290(2) c = 17.5381(3) Å, $\alpha = 91.4236(15)^\circ$, $\beta = 101.3159(16)^\circ$, $\gamma = 101.1159(17)^\circ$, V = 2986.71(10) Å³, Z = 2, $\rho = 1.544$ г/см³, $\mu = 6.875$ мм⁻¹, $\theta = 6.722^\circ - 153.04^\circ$, $-15 \le h \le 16$, $-16 \le k \le 16$, $-21 \le l \le 21$; всего 59468 отражений с $I \ge 2\sigma(I)$ 10648, $R_{int} = 0.0748$, $T_{min}/T_{max} = 0.357/1.000$, F = 1.058, $R_1 = 0.0544$, $wR_2 = 0.1537$ (для всех данных), $R_1 = 0.0637$, $wR_2 = 0.1623$ (для $I \ge 2\sigma(I)$), $\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max} = -0.47/0.82$ e Å⁻³.

Координаты атомов и другие параметры структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (ССDС № 2022772); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/ data_request/cif).

Элементный анализ выполняли на автоматическом анализаторе EURO Vector 3000А. ИКспектры записывали на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Spectrum Two, снабженном приставкой однократно нарушенного полного внутреннего отражения (Perkin Elmer). Спектры ЭПР записывали на приборе SpinscanX (ADANI, Беларусь).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что исследуемый комплекс имеет сложную молекулярную структуру, построенную из четырех кристаллографически независимых атомов ванадия, двух молекул H_2L и двух мостиковых дифосфонат-анионов (рис. 1).

Расстояния между атомами ванадия составляют: V(1)...V(2) 5.39, V(1)...V(3) 6.01, V(1)...V(4) 3.59, V(2)...V(3) 4.76, V(2)...V(4) 7.33, V(2)...V(4)

6.76 Å. Длины связей атомов ванадия и фосфора с донорными атомами лигандов приведены в табл. 1 и имеют значения, типичные для известных комплексов оксованадия(IV) с фосфонатными лигандами [9, 10].

Молекулы спейсерированных триазолов связывают атомы ванадия попарно, координируясь с атомами азота пиридильного фрагмента и триазольного гетероцикла. Длины связей атома ванадия с триазольными атомами азота близки и варьируют в дипазоне 2.100–2.109 Å, длины большинства связей атомов ванадия с пиридильными атомами азота лежат в диапазоне 2.146–2.160 Å, но связь пиридильного атома азота N(17) с атомом ванадия V(1) удлинена и составляет 2.327(3) Å. Плоскости триазольных гетероциклов повернуты относительно друг друга на 60° и 68° (рис. 2а).

Дифосфонат-анионы связывают попарно атомы ванадия V(1), V(4), а также V(2) и V(3) и выполняют функции мостиковых лигандов, при этом один дифосфонат-анион связывает атомы V(1), V(2) и V(3), выполняя μ_3 -мостиковую функцию (рис. 26).

Длины связей фосфор-кислород лежат в узком диапазоне 1.541—1.544 Å, длины связей Р=О лежат в диапазоне 1.497—1.507 Å. Атомы ванадия V(2) и V(3) имеют искаженное октаэдрическое окружение, которое образовано двумя атомами азота, двумя атомами кислорода мостикового дифосфонатаниона, атомом кислорода молекулы воды и оксогруппой.

Длина связи V=O составляет 1.599-1.603 Å, связи атома ванадия с координированной молекулой воды равны 2.222(2) и 2.260(3) Å для атомов V(2) и V(3) соответственно. Атомы V(1) и V(4) связаны мостиковым атомом кислорода оксогруппы атома V(1), длины связей составляют 1.613(2) Å для V(1)–O(19) и 2.309(2) Å для V(4)– O(19), валентный угол V(1)O(19)V(4) равен 131.5° . Хелатные циклы, образованные дифосфонатным лигандом и атомом ванадия, изогнуты и имеют конформацию "ванна" для V(2) и конформацию "кресло" для V(1), V(3) и V(4).

В кристаллической структуре комплекса I наблюдается перенос одного атома водорода от триазольного кольца на дифосфонат-анион и связывание двух комплексных молекул в центросимметричный димер за счет разупорядоченной водородной связи, в которой атомы водорода локализованы в двух позициях с заселенностью 1/2, расстояния O(28)–H(28) и O(28)'–H(28) равны 1.14 и 1.32 Å, а расстояние O(28)...O(28)' составляет 2.43 Å и угол O(28)H(28)O(28)' равен 160°. Остальные атомы водорода равномерно распределены между четырьмя триазольными циклами. Частично депротонирование лигандов и делокализация атомов водорода между триазольными циклами наблюдалось ранее в комплексах спейсерированных пиТаблица 1. Наиболее важные длины связей с участием атомов ванадия и атомов фосфора в структуре I

	-		• •
Связь	<i>d,</i> Å	Связь	<i>d</i> , Å
V(1)–N(2)	2.108(3)	V(2)-N(36)	2.146(3)
V(1)–N(17)	2.327(3)	V(2)-N(47)	2.101(3)
V(1)–O(3)	2.004(2)	V(2)-O(13)	1.957(2)
V(1)–O(6)	1.989(2)	V(2)-O(24)	1.599(2)
V(1)–O(11)	1.958(2)	V(2)-O(41)	2.222(3)
V(1)–O(19)	1.614(2)	V(2)-O(7)	1.987(2)
V(3)–N(18)	2.109(3)	V(4)-N(26)	2.100(3)
V(3)–N(25)	2.160(3)	V(4)-N(63)	2.151(4)
V(3)–O(1)	1.971(2)	V(4)-O(8)	1.984(2)
V(3)–O(4)	2.260(2)	V(4)-O(14)	1.591(3)
V(3)–O(10)	1.978(2)	V(4)-O(16)	1.957(3)
V(3)–O(21)	1.603(2)	V(4)-O(19)	2.309(2)
P(5)–O(1)	1.527(2)	P(6)-O(5)	1.506(2)
P(5)–O(6)	1.517(2)	P(6)-O(8)	1.531(2)
P(5)–O(13)	1.522(2)	P(6)-O(11)	1.544(2)
P(7)–O(7)	1.518(2)	P(8)-O(3)	1.543(2)
P(7)–O(10)	1.521(2)	P(8)-O(15)	1.496(3)
P(7)–O(28)	1.535(2)	P(8)-O(16)	1.541(3)

ридил-1,2,4-триазолов [11, 15]. Фактически состав комплекса I отвечает формуле [(VO)₄(H₂L)(HL)-(EDP)(HEDP)(H₂O)₂]₂ · 8H₂O. Образование димеров за счет связывания фосфорильных групп водородными связями было описано при исследовании кристаллической структуры некоторых дифосфоновых кислот и дифосфонатов металлов [2].

Некоординированные молекулы воды занимают полости кристаллической решетки и связаны прочными водородными связями между собой. Кристаллическая структура комплекса характеризуется сложной системой водородных связей, образованных с участием молекул воды, гетероциклических атомов азота и атомов кислорода дифосфонатных лигандов (табл. 2). Интересной особенностью кристаллической структуры комплекса является сближенность атомов кислорода, связанных с атомами ванадия V(2) и V(3), расстояние O(21)...O(41) составляет 2.811 Å.

В спектре ЭПР поликристаллического комплекса (рис. 3) наблюдается одиночная уширенная линия с *g*-фактором 1.96, типичная для комплексов оксованадия(IV) (S = 1/2) [16].

Результаты проведенного исследования показывают, что совместная координация спейсерированного 1,2,4-триазола и дифосфонат-аниона, выполняющих мостиковую функцию, приводит к реализации нетривиальной молекулярной и кри-



Рис. 2. Способ связывания спейсерированного 2-пиридил-1,2,4-триазола (а) и дифосфонат-анинов (б) в структуре I (атомы водорода метильных групп не показаны для ясности)

сталлической структуры, которая может быть использована при конструировании новых гибридных материалов.



Рис. 3. Спектр ЭПР поликристаллического образца комплекса I при комнатной температуре.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгеноструктурный анализ выполнен на оборудовании ресурсного центра Научного парка СПбГУ "Рентгенодифракционные методы исследования".

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 18-13-00024).

KOUTOVI D. HA	Расстояние, Å		Угол DHA,	Координаты	
	D–H	Н…А	D…A	град	атомов А
O(4)-H(4A)···O(48)	0.86	1.86	2.643(4)	152	-1 + x, y, z
O(4)-H(4B)N(25)	0.85	2.32	2.881(4)	124	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>
O(9)-H(9)…O(4)	0.82	2.01	2.824(3)	172	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>
N(20)-H(20)···O(29)	0.86	1.82	2.667(4)	169	-x, -y, 1-z
O(22)-H(22A)···O(6)	0.85	2.39	2.900(3)	119	-x, -y, 1-z
O(22)-H(22A)···O(11)	0.85	1.98	2.806(3)	164	1 + x, y, z
O(22)-H(22B)···O(9)	0.85	2.18	3.023(4)	175	1 + x, y, z
O(28)-H(28)···O(28)'	1.14	1.32	2.432(3)	160	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>
O(29)-H(29B)···O(3)	0.91	2.06	2.967(3)	179	1 + x, y, z
N(40)-H(40)···O(5)	0.86	1.71	2.567(4)	171	-1 - x, 1 - y, -z
O(48)-H(48A)…N(31)	0.85	2.02	2.860(4)	172	-x, 1-y, -z
O(61)-H(61B)···O(5)	0.85	2.00	2.819(4)	164	1 + x, y, z
O(48)-H(48B)…O(22)	0.84	1.95	2.767(4)	165	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>
O(61)-H(61A)····O(22)	0.84	2.06	2.809(5)	147	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>

Таблица 2. Геометрические параметры водородных связей в структуре I

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Maeda K.* // Microporous and Mesoporous Mater. 2004. V. 73. P. 47.
- Matczak-Jon E., Videnova-Adrabinska V. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 2458.
- Fu R., Hu S., Wu X. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 6197.
- 4. Mao J.-G. // Coord. Chem. Rev. 2007. V. 251. P. 1493.
- Bao S-S., Zheng L.-M. // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 319. P. 63.
- 6. *Ma Yu-Juan, Hu Ji-Xiang, Han Song-De et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. P. 2682.
- Pan Jie, Ma Yu-Juan, Han Song-De et al. // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19. P. 2919.
- Rocha J., Paz F.A.A., Shi Fa-Nian et al. // Eur. J. Inorg. Chem. V. 2009. P. 4931.

- 9. Александров Г.Г., Сергиенко В.С., Афонин Е.Г. // Кристаллография. 2001. Т. 46. С. 53.
- 10. Ban R., Liang Y., Ma P. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2016. V. 71. P. 65.
- 11. Gusev A.N., Shul'gin V.F., Ryush I.O. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. P. 704.
- 12. Pan Ling-ling, Yuan Yi-xuan, Xiao Y. et al. // J. Mol. Structure. 2008. V. 892. P. 272.
- SMART (control) and SAINT (integration) Sofware. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
- 15. *Гусев А.Н., Шульгин В.Ф., Кискин М.А.* // Журн. структур. химии. 2019. Т. 60. № 3. С. 353.
- 16. *Куска Х., Роджерс М.* ЭПР комплексов переходных металлов. М.: Мир, 1970. 220 с.

УДК 546.774+546.22+546.23+54.04+544.47

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НОВОГО КЛАСТЕРНОГО КОМПЛЕКСА {Мо₃S₄} С ХЕМИЛАБИЛЬНЫМ ФОСФИНО-СЕЛЕНОЭФИРНЫМ ЛИГАНДОМ

© 2021 г. Н. Ю. Шмелев^{1, 2}, М. И. Гонгола^{1, 2}, С. Ф. Малышева³, Н. А. Белогорлова³, А. В. Артемьев¹, Я. С. Фоменко¹, В. Ю. Комаров^{1, 2}, К. В. Сопов², Н. Б. Компаньков¹, Д. Г. Шевень¹, М. Н. Соколов^{1, 2, 4}, А. Л. Гущин^{1, *}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия ²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия ³Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия ⁴Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань, Россия *e-mail: gushchin@niic.nsc.ru Поступила в редакцию 03.09.2020 г. После доработки 30.09.2020 г. Принята к публикации 06.10.2020 г.

Реакция [$Mo_3S_4(Tu)_8(H_2O)$]Cl₄ · 4H₂O (Tu = тиомочевина) с (PhCH₂CH₂)₂PCH₂CH₂SeC₅H₁₁)(PSe) с последующей очисткой на хроматографической колонке из силикагеля с использованием насыщенного раствора KPF₆ в ацетоне в качестве элюента приводит к образованию [$Mo_3S_4Cl_3(PSe)_3$]PF₆ (I) с выходом 44%. Соединение охарактеризовано методами PCA, ЯМР ¹H, ³¹P{¹H}, ⁷⁷Se и ИК-спектроскопии, ЭСП, циклической вольтамперометрии и масс-спектрометрии с распылением в электрическом поле. В растворе I при комнатной температуре наблюдается образование нескольких форм, отличающихся способом координации трех PSe-лигандов, которые могут присоединяться к молибдену через один (фосфор) или два (фосфор и селен) донорных атома. Такое поведение ранее не наблюдалось для схожих по строению соединений с PS-лигандами аналогичного типа. Комплекс I демонстрирует более высокую каталитическую активность, чем его аналог с PS-лигандом, в реакции восстановления нитробензола в анилин под действием дифенилсилана.

Ключевые слова: кластеры, молибден, хемилабильные лиганды, фосфино-халькоэфиры, синтез, кристаллическая структура, каталитические свойства **DOI:** 10.31857/S0132344X2103004X

Хемилабильные лиганды занимают важное место в координационной химии и металлокомплексном катализе. Ключевая особенность этих полидендатных лигандов — наличие нескольких типов донорных атомов с различным сродством к конкретному металлическому центру, что способствует формированию координационно ненасыщенных металлических центров посредством обратимого расщепления связи металл—лиганд с более слабым донорным атомом во время каталитического цикла [1]. Контролируемая координация—декоординация лабильной донорной функции хемилабильного лиганда может быть использована и для активации малых молекул [2—13].

Реакционная способность хемилабильных лигандов в составе моноядерных соединений изучена достаточно подробно. При этом полиядерные и кластерные соединения с хемилабильными лигандами остаются относительно малоизученными [14—19]. Однако в последнем случае хемилабильные лиганды могут выполнять несколько функций: хелатирующую, мостиковую или монодентатную. Так, для хорошо изученных карбонильных трехъядерных кластеров осмия и рутения с тиоэфирными лигандами было показано существование кинетически выгодных продуктов с мостиковой функцией и термодинамически выгодных продуктов с хелатирующей функцией хемилабильного лиганда [20—24].

В ИНХ СО РАН проводятся систематические исследования в области трехъядерных кластеров молибдена и вольфрама с халькогенидными мостиками [25–36]. Недавние исследования производных { M_3S_4 } (M = Mo, W) с N,N'-хелатирующими лигандами, такими как 2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин и их аналогами [37–45], показали перспективы применения таких соединений в гомогенном катализе [41, 46–49], для активации ацетиленов [50] и в бионеорганической химии [45].

В наших последних работах мы использовали бифункциональные фосфино-тиоэфиры (PS) с различными функциональными группами для координации к кластерам $\{M_3S_4\}$ (M = Mo, W) [51, 52]. В результате получены катионные комплексы $[M_{3}S_{4}Cl_{3}(PS)_{3}]^{+}$, в которых все три PS-лиганда бидентатно координируются к металлу. Эти катионные комплексы способны превращаться в нейтральные комплексы $[M_3S_4Cl_4(PS)_2(PS^*)]$, в которых один из бидентатных PS-лигандов становится Р-монодентатным (PS*), в присутствии хлоридионов. Константы равновесия этих реакций, оцененные из данных ЯМР-спектроскопии, могут служить количественной характеристикой хемилабильного поведения этих лигандов, которое выражено более ярко в случае Mo₃S₄ по сравнению с W_3S_4 . Менее донорные заместители (арильные вместо алкильных) у атома серы PS-лигандов также способствуют возрастанию хемилабильных свойств за счет уменьшения донорной способность серы. Повышенная лабильность связи М-S должна приводить к увеличению каталитической активности за счет создания координационной вакансии. Действительно, в соответствии с этой тенденцией комплекс $[Mo_3S_4Cl_3(PS1)_3]^+$ с фенильным заместителем при атоме серы проявляет наиболее высокую каталитическую активность в реакции восстановления нитробензола до анилина под действием Ph₂SiH₂ [52]. Комплексы вольфрама имеют гораздо более низкую каталитическую активность в этом процессе [51].

Расширяя исследования в этом направлении, в настоящей работе мы сообщаем о получении нового кластерного комплекса молибдена с фосфино-селеноэфирным лигандом и влиянии природы донорного атома халькогена на хемилабильные и каталитические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по синтезу соединения $[Mo_3S_4Cl_3-(PSe)_3]PF_6$ (I) проводили с использованием аргон-вакуумной линии. Исходные соединения $[Mo_3S_4(Tu)_8(H_2O)]Cl_4 \cdot 4H_2O$ и фосфино-селеноэфир (*бис*(2-фенилэтил)[2-(пентилселенил)этил]фосфин) (**PSe**) получали по опубликованным методикам [53, 54]. Гексафторофосфат калия (KPF₆) получали из коммерческих источников и использовали без дополнительной очистки.

Элементный C,H,N-анализ выполняли на анализаторе EuroEA3000 Eurovector. ИК-спектры (4000–400 см⁻¹) записывали на спектрофотометре Perkin-Elmer System 2000 FTIR с образцов, запрессованных в таблетки КВг. Спектры ЯМР ¹H, ${}^{31}P{}^{1}H$ и ${}^{77}Se$ записывали при комнатной температуре в растворах CD₃CN и CD₂Cl₂ в 5 мм ампулах на спектрометре Bruker Avance 500 с частота-

ми 500 (¹H), 202.46 (³¹P) и 113.63 (⁷⁷Se) МГц. Химические сдвиги относили по ТМС (¹H), 85%-ная H_3PO_4 (³¹P) и ⁷⁷Se ((CH₃)₂Se). ЭСП записывали на спектрофотометре Specord M40, Helios γ в диапазоне 200–900 нм в растворе CH₃CN. Масс-спектрометрию с ионизацией электрораспылением проводили на масс-спектрометре Agilent, 6130 Quadrupole MS, 1260 infinity LC. Использовали следующие условия: напряжение на капилляре 2.0 кВ, газ-осушитель азот, 300 л/ч, 120–150°С. Наблюдаемое изотопное распределение каждого компонента хорошо согласовывалось с теоретическим распределением, рассчитанным с использованием программы MassLynx 4.1.

Циклические вольтамперные кривые записывали на электрохимическом анализаторе 797 VA Computrance (Metrohm, Switzerland). Все измерения проводили в трехэлектродной ячейке, состоящей из рабочего стеклоуглеродного электрода, платинового вспомогательного электрода и хлорсеребряного (Ag/AgCl) электрода сравнения, заполненного раствором KCl (c = 3 моль/л). Растворитель (CH₃CN) дегазировали продуванием аргона в течение 1-2 мин перед каждой съемкой. Раствор Bu_4NPF_6 (c = 0.1 моль/л) использовали в качестве электролита. Концентрация исследуемого комплекса ~1 × 10⁻¹ моль/л. Значения потенциалов ($E_{1/2}$) определялись как $1/2(E_a + E_\kappa)$, где E_a и E_{κ} – анодные и катодные потенциалы соответственно.

Термогравиметрический анализ (**ТГА**) выполняли на NETZSCH thermobalance TG 209 F1 Iris в инертной атмосфере (He).

Синтез $[Mo_3S_4Cl_3(PSe)_3]PF_6$ **(I)**. Смесь [Mo₃S₄(Tu)₈(H₂O)]Cl₄ · 4H₂O (0.40 г, 0.32 ммоль), PSe (0.61 г, 1.1 ммоль) и CH₃CN (40 мл) перемешивали при кипячении в течение 5 ч с обратным холодильником. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь упаривали досуха. К твердому остатку добавляли CH₂Cl₂, нерастворимый осадок тиомочевины отделяли фильтрованием. Фильтрат наносили на хроматографическую колонку с силикагелем (Sigma Aldrich; pore size 60 Å), промывали CH₂Cl₂ и элюировали раствором КРF₆ в ацетоне (10 мг/мл). Полученный раствор упаривали досуха, к твердому остатку добавляли CH₂Cl₂, не растворившийся осадок неорганических солей отделяли фильтрованием. На раствор наслаивали избыток н-гексана. В результате получили зеленый кристаллический продукт I · 2.5CH₂Cl₂. Выход 0.273 г (44%). ТГА: потеря массы (3.87%) в интервале от комнатной температуры до 205°С соответствует удалению одной сольватной молекулы хлористого метилена.

Найдено, %:	H 4.8;	C 40.1.
Для C ₆₉ H ₉₉ F ₆ P ₄ S ₄ Cl ₃	$Se_3Mo_3 \cdot 2.5CH_2Cl_2$	
вычислено, %:	Н 4.9;	C 40.2.

ИК (v, см⁻¹): 3359 ср, 3194 ср, 3060 ср, 3025 ср, 2954 ср, 2927 ср, 2857 ср, 2044 сл, 1624 ср, 1603 ср, 1496 ср, 1454 с, 1407 ср, 1288 ср,1208 ср, 1137 ср, 1029 сл, 998 ср, 957 сл, 839 с, 739 с, 698 с, 557 с, 495 ср, 432 ср.

ЯМР ³¹P{¹H} (CD₃CN; 25°C; δ, м.д.): 42.25 с., 42.08 с., 41.58 с., 41.45 с., 41.26 с., 41.19 с., -144.6 (сеп.). ЯМР ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂; 25°C; δ, м.д.): 40.2 с., 40.1 с., 39.9 с., 39.7 с., 39.4 с., 39.2 с., -144.4 (сеп.). ЯМР ¹H (CD₃CN; δ, м.д.): 6.67–7.44 (м., 30H, Ph); 2.74–2.87 (м., 12H, CH₂Ph); 2.40–2.50 (м., 6H, SeCH₂CH₂P); 2.20 (м., 6H, SeCH₂Bu); 1.68–1.85 (м., 18H, CH₂PCH₂); 1.54 (м., 6H, CH₂Pr); 1.33– 1.40 (м., 12H, (CH₂)₂Me); 0.92 (м., 9H, CH₃). ЯМР ⁷⁷Se (CD₃CN; δ, м.д.): 309.7 с., 308.8 с., 267.4 с., 266.6 с., 264.2 с., 263.7 с.

ESI-MSI (+, CH₃CN, m/z): 1781.9 ([Mo₃S₄-Cl₃(PSe)₃]⁺).

UV/Vis (CH₃CN; λ, нм (ε, л моль⁻¹ см⁻¹): 251 (14153), 356 (7274), 633 (413).

Каталитические тесты. К предварительно деаэрированному раствору I (9.66 мг, 0.0050 ммоль) в смеси CH₃CN–CD₃CN ($V_{CH_3CN} : V_{CD_3CN} = 3 : 1$, 2 мл) добавляли нитробензол (10 мкл, 0.097 ммоль) и Ph₂SiH₂ (3.5 экв.). Реакционную смесь перемешивали в течение 16 ч при комнатной температуре. Аликвоты, взятые из конечного раствора и исходного раствора до добавления Ph₂SiH₂, анализировали методом спектроскопии ЯМР ¹Н. До добавления Ph₂SiH₂ конверсия нитробензола не наблюдалась. После окончания реакции конверсия нитробезола 87%. Выход I 48%.

РСА. Монокристалл I был отобран из-под маточного раствора и быстро охлажден до 100 К в струе N₂-криостата. Рентгенодифракционные данные измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker APEX Duo с двухкоординатным CCD-детектором (Мо K_{α} , $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор) путем ω -сканирования с экспозицией 240 с/°. Интегрирование и учет поглощения по интенсивностям эквивалентных отражений проведены с использованием пакета программ АРЕХ2 [55]. Структура расшифрована с помощью программы SHELXT [56] и уточнена в Olex2 [57] с применением SHELXL [56]. Основные кристаллографические данные и детали уточнения приведены в табл. 1. Позиции неводородных атомов кластерного катиона и аниона РГ₆⁻ получены при поиске первичной модели или из разностного синтеза и уточнены в анизотропном приближении. Углеводородные фрагменты с атомами углерода с высокой анизотропией атомных смещений или имеюшие значительные пики остаточной электронной плотности уточнялись расщепленными на две конформации с наложением ограничений на валентные и угловые расстояния. Параметры атомных смещений для близкорасположенных атомов углерода из альтернативных конформаций принимались равными, либо фиксировались. Атомы водорода заданы геометрически и уточнены по модели "наездника". Шесть наибольших пиков остаточной электронной 2.2–1.2 e/Å³ нахолятся вблизи атомов Мо и Se (см. Обсуждение). Нелокализованная электронная плотность в пустотах между ионами учтена с помощью процедуры Solvent Mask программы Olex2.

Координаты атомов и величины тепловых параметров депонированы в Кембриджском банке структурных данных (ССDС № 2016802; https:// www.ccdc.cam.ac.uk/structures/).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее мы показали, что комплексы $[M_3S_4(Tu)_8$ - $(H_2O)]^{4+}$ (M = Mo, W), содержащие координированные молекулы тиомочевины (**Tu**), весьма лабильны и легко вступают в реакции лигандного обмена с образованием различных производных $\{M_3S_4\}$ [40, 50–52]. Так, при взаимодействии $[M_3S_4(Tu)_8(H_2O)]^{4+}$ с фосфино-тиоэфирами PS1 и PS2, строение которых представлено на схеме 1, были получены комплексы состава $[M_3S_4Cl_3(PS)_3]^+$, в которых каждый атом металла связан с PS-лигандом по бидентатному типу.



Схема 1.

Одной из важных задач данной работы было выявить различия в свойствах кластерных соединений при замещении серы на селен в структуре лиганда. Для этого использовался фосфино-селеноэфир (PSe), представленный на схеме 1. Предполагалось, что наличие более слабого донорного

Таб	лица 1.	Криста	ллографическ	ие параметры и	детали уточнения	структуры І
			. .	_		

Параметр	Значение
M	2137.96
Т, К	100(2)
Пр. гр.	$P2_1/n$
<i>a</i> , Å	15.0505(11)
b, Å	24.2362(18)
c, Å	24.6111(16)
β, град	105.547(3)
<i>V</i> , Å ³	8648.8(11)
Ζ	4
ρ(выч.), г/см ³	1.642
μ, мм ⁻¹	2.161
Размер кристалла, мм	$0.447 \times 0.36 \times 0.15$
Диапазон 20, град	2.4-51.4
Число измеренных/независимых рефлексов	46636/15875
$R_{\rm int}/R\sigma$	0.0634/0.0910
Число уточняемых параметров/ограничений	702/213
GOOF	1.062
R_1/wR_2 для $I \ge 2\sigma(I)$	0.1484/0.3095
R_1/wR_2 по всем данным	0.2179/0.3511
Остаточная электронная плотность (min/max), $e \text{ Å}^{-3}$	-1.56/2.20

центра, селена вместо серы, может привести к более ярко выраженным хемилабильным свойствам.

Применяя описанный выше синтетический подход, мы синтезировали новый комплекс состава $[Mo_3S_4Cl_3(PSe)_3]PF_6$ (I) с выходом 44% после очистки на хроматографической колонке из

силикагеля и перекристаллизации из смеси дихлорметан-гексан ($V_{дихлорметан}$: $V_{гексан} \approx 1$: 5, схема 2). Умеренный выход продукта можно объяснить чувствительностью исходного фосфина к окислению, а также неизбежными потерями в процессах хроматографической очистки и перекристаллизации.



Отметим, что комплекс I — редкий пример координационного соединения, содержащего фосфино-селеноэфирный лиганд. В литературе име-

ется серия работ по комплексам d^8 -металлов (Ni, Pd, Pt), содержащим фосфино-селеноэфирные лиганды [58–61].



Рис. 1. Упрощенная структурная формула кластерного катиона $[Mo_3S_4Cl_3(PSe)_3]^+$ (а), пространственное строение $[Mo_3S_4Cl_3(PSe)_3]^+$ в структуре I (б). Заместители при атомах фосфора и атомы водорода не показаны.

Монокристаллы соединения I получены в результате медленной диффузии гексана в раствор дихлорметана. Строение кластерного катиона [Mo₃S₄Cl₃(PSe)₃]⁺ представлено на рис. 1.

Основные длины связей приведены в табл. 2. Атомы молибдена и серы расположены таким образом, что образуется структура куба без одной вершины, типичная для данного класса соединений. Расстояния Мо-Мо и Мо-S и другие геометрические параметры находятся в соответствии с литературными данными для комплексов ${Mo_3S_4}$ [62–64]. Каждый атом молибдена имеет искаженное октаэдрическое окружение, состоящее из трех мостиковых атомов серы, атома хлора и атомов фосфора и селена PSe-лиганда. Все атомы фосфора расположены в транс-положении по отношению к атому µ₃-S. Такое пространственное расположение гетеробидентатного лиганда также наблюдается в комплексах {M₃S₄} с фосфино-тиоэфирами [52] и аминофосфинами [65, 66]. Обращает на себя внимание достаточно длинное расстояние Mo-Se (2.72–2.74 Å) по сравнению с обычной длиной связи Mo-Se (2.40-2.50 Å) между атомами металла и халькогенида кластерного ядра комплексов {Mo₃Se₄} [34, 67] и {Mo₃Se₇} [33, 44, 68–70]. Это объясняет более легкий разрыв связи Mo-Se и возможность существования нескольких форм в растворе (см. ниже). Наличие остаточной электронной плотности рядом с тяжелыми атомами (Mo, Se) свидетельствует в пользу наличия в структуре дополнительных (~5%) способов расположения катионов (возможно, изомерных) в кристаллической структуре I. Аномально высокие для 100 К значения параметров атомных смещений всех атомов, а также высокая анизотропия эллипсоидов или наличие явных расщеплений позиций атомов углерода, по-видимому,

связаны с высокой конформационной подвижностью органических лигандов, а также с сильным разупорядочением сольватных молекул.

В кристаллической структуре кластерные катионы и анионы PF_6^- укладываются в слои, перпендикулярные направлению (1 0 –1) (диагонально векторам *a* и *c* решетки, рис. 2). В рамках слоя имеются пустоты малого объема (~30 Å³), недостаточные для размещения сольватных молекул CH₂Cl₂ или C₆H₁₄. Однако между слоями имеются полости объемом 524 Å³ (две полости на элементарную ячейку, 1/2 полости на формульную единицу), достаточным для размещения 3–6 молекул CH₂Cl₂. Оценка электронной плотности 228 е на полость, полученная с помощью процедуры Olex2 Solvent Mask, дает содержание сольватных молекул 2.7 CH₂Cl₂ на формульную единицу.

В ИК-спектре соединения I обнаружены полосы валентных колебаний связей С–Н при 2857–3060 см⁻¹ и валентных колебаний ароматических колец в интервале 1603–1624 см⁻¹. В области 1407–1496 см⁻¹ проявляются деформационные колебания CH₂ и CH₂P. Характеристичная полоса колебаний фрагмента Mo₃– μ_3 -S наблюдается при 432 см⁻¹. Сильные полосы поглощения при 557 и 839 см⁻¹ отнесены к колебаниям P–F аниона PF₆⁻.

Электроспрей-масс-спектр (ESI-MS) соединения I в CH₃CN показывает пик при m/z = 1781.9с характерным изотопным распределением для [Mo₃S₄Cl₃(PSe)₃]⁺. В ЭСП зафиксирована слабая полоса при 633 нм ($\epsilon = 413 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$), характеристичная для кластерного ядра {Mo₃S₄} [71].

Циклическая вольтамперограмма I в CH₃CN демонстрирует несколько последовательных процессов восстановления, характерных для кластер-

Связь	d, Å
Mo-Mo	2.755(3), 2.762(2), 2.759(2)
$Mo-\mu_2S$	2.304(5), 2.296(4), 2.326(5), 2.308(5), 2.303(8), 2.279(5)
$Mo-\mu_3S$	2.338(6), 2.321(7), 2.344(6)
Mo-Cl	2.453(4), 2.442(6), 2.437(8)
Mo-P	2.544(5), 2.542(7), 2.546(5)
Mo-Se	2.738(3), 2.722(2), 2.738(3)

Таблица 2. Основные длины связей (Å) в структуре I

ного ядра {Mo₃S₄}. Первый процесс при -0.49 B (отн. Ag/AgCl) носит обратимый характер ($\Delta E \approx \approx 80$ мВ), что согласуется с данными для [Mo₃S₄Cl₃-(PS1)₃]PF₆ ($E_{1/2} = 0.44$ B, $\Delta E = 80$ мВ) [52]. Остальные процессы при -1.27 и 1.52 В полностью необратимы.

Необычная картина наблюдается в спектре ЯМР ³¹Р{¹Н}. Вместо ожидаемого одного сигнала, как в спектрах $[M_3S_4Cl_3(PS)_3]^+$ с фосфино-тиоэфирами, наблюдается три пары сигналов с близкими хим. сдвигами внутри каждой пары. Так, при комнатной температуре в CD₃CN значения составляют 42.25 и 42.08, 41.58 и 41.55, 41.26 и 41.19 м.д. Это коррелирует с данными спектра ЯМР⁷⁷Se, в котором также обнаружены три группы сигналов: 309.7 и 308.8. 267.4 и 266.6. 264.2 и 263.7 м.д. Такое поведение мы объясняем присутствием в растворе нескольких форм, отличающихся типом координации PSe-лиганда. В исходном соединении все три PSe-лиганда находятся в хелатной форме и связаны с молибденом при помощи обоих донорных атомов фосфора и селена. Такая форма существует в кристалле. Мы предполагаем, что в растворе имеет место отщепление одного из концов хелатного цикла (того, что связан с молибденом более слабым донорным центром – селеном). В этом случае PSe-лиганд становится монодентатным и связанным с металлом только через атом фосфора. Поскольку в состав комплекса входят три PSeлиганда, то возможно образование следующих форм в растворе: с одним, двумя или тремя монодентатными PSe. При этом освободившееся координационное может быть занято молекулой растворителя L (рис. 3).

Эта ситуация уникальная, поскольку ранее полученные комплексы молибдена и вольфрама $[M_{3}S_{4}Cl_{3}(PS)_{3}]^{+}$ с PS-лигандами устойчивы в растворе, в спектрах ЯМР всегда присутствует только один сигнал в характерной области [51, 52]. Хемилабильные свойства начинают проявляться только при взаимодействии $[M_3S_4Cl_3(PS)_3]^+$ с Cl⁻. В результате происходит разрыв одной из связей Мо-S₁, координация хлорид-иона и образование нейтрального комплекса $[Mo_3S_4Cl_4(PS)_2(PS^*)].$ Методом ЯМР ³¹Р{¹Н} были оценены константы этих равновесий. Интересно, что в случае вольфрама образование нейтральной формы практически не удается детектировать с помощью ЯМР, т.е. концентрации [W₃S₄Cl₄(PS)₂(PS*)] очень низкие.

$$[\operatorname{Mo}_{3}S_{4}\operatorname{Cl}_{3}(\operatorname{PS})_{3}]^{+} + \operatorname{Cl}^{-} \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons [\operatorname{Mo}_{3}S_{4}\operatorname{Cl}_{4}(\operatorname{PS})_{2}(\operatorname{PS}^{*})].$$
(1)

Спектры ЯМР ³¹Р{¹H} I в CD₃CN были записаны при разных температурах: -25, -15, 0, 25, 40, 55°C (рис. 4). Соответствующие значения хим. сдвигов (δ_P) наблюдаемых сигналов представлены в табл. 3. При комнатной температуре можно выделить три пары сигналов с $\delta_P = 42.25$ и 42.08 (I группа); 41.58 и 41.45 (II группа); 41.26 и 41.19 м.д. (III группа). С понижением температуры все сигналы смещаются в область более слабого поля, при этом разница между хим. сдвигами сигналов в каждой группе уменьшается. При



Рис. 2. Проекция кристаллической структуры I вдоль оси b (а). Оранжевым показаны доступные для размещения сольватных молекул пустоты. Проекция слоя, перпендикулярного направлению (1 0 – 1), вдоль оси a (б). Неуглеродные атомы показаны в ван-дер-ваальсовых сферах, атомы водорода не показаны.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 3 2021



L = растворитель

Рис. 3. Схематичное представление различных кластерных форм в растворе.

-25°С сигналы в I и II группах сливаются и проявляются в виде уширенных синглетов (42.38 и 41.64 м.д. соответственно). Разница между хим. сдвига-

ми сигналов II группы составила всего 0.04 м.д. (0.13 м.д. при 25°С). При повышении температуры наблюдается обратный эффект: все сигналы



Рис. 4. Спектры ЯМР 31 Р{ 1 H} I в CD₃CN при различных температурах.

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
Температура, °С	Химические сдвиги, м.д.*
-25	42.38 (І гр.); 41.79, 41.75 (ІІ гр.); 41.64 (ІІІ гр.)
-15	42.34, 42.29 (І гр.); 41.71, 41.66 (ІІ гр.); 41.53, 41.51 (ІІІ гр.)
0	42.26, 42.15 (І гр.); 41.60, 41.52 (ІІ гр.); 41.37, 41.32 (ІІІ гр.)
25	42.25, 42.08 (І гр.); 41.58, 41.45 (ІІ гр.); 41.26, 41.19 (ІІІ гр.)
40	42.17, 41.97 (І гр.); 41.49, 41.34 (ІІ гр.); 41.14, 41.06 (ІІІ гр.)
55	42.08, 41.87 (І гр.); 41.40, 41.25 (ІІ гр.); 41.00 (ІІІ гр.)

Таблица 3. Спектры ЯМР ${}^{31}P{}^{1}H{}$ I в CD₃CN при различных температурах

* К различным группам отнесены близкие по химическому сдвигу сигналы (пары).

смещаются в область более сильного поля и становятся более широкими, разница между хим. сдвигами сигналов в каждой группе увеличивается. При 55°С сигналы III группы сливаются в одну широкую линию (41.00 м.д.). Наблюдаемая картина в спектрах ЯМР весьма сложна, и на данный момент у нас нет однозначной ее интерпретации. Можно предположить, что в растворе соединения I могут протекать несколько параллельных процессов. Во-первых, как упоминалось выше, наиболее вероятна диссоциация одного или нескольких фосфино-селеноэфирных лигандов с разрывом связи Mo-Se с образованием структур, указанных на рис. 3. Во-вторых, возможны обменные процессы, при которых будут меняться местами селен и хлор и/или растворитель и хлор, чему способствует раскрытие хелатного цикла.

Ранее было установлено, что кластеры $\{Mo_3S_4\}$ в различном координационном окружении высокоактивны в каталитическом превращении нитроаренов в соответствующие анилины [47, 48]. Аналогичные кластеры вольфрама обладают значительно меньшей активностью [51]. В данной работе комплекс I был протестирован в модельной реакции восстановления нитробензола с помощью Ph₂SiH₂ в ацетонитриле в мягких условиях (комнатная температура, атмосферное давление). Мониторинг этой реакции был выполнен с помощью спектроскопии ЯМР ¹Н по отработанной методике [52]. Конверсия нитробензола в этом случае составила 87%, выход анилина 48%. Полученные значения заметно выше, чем для комплекса $[Mo_3S_4Cl_3(PS2)_3]PF_6$ с тем же углеводородным заместителем при атоме серы (конверсия 79%, выход продукта 33%), но ниже, чем для $[Mo_3S_4Cl_3(PS1)_3]PF_6$ с фенильным заместителем (99 и 83%). Таким образом, замена серы на селен в исходном фосфино-халькоэфире приводит к увеличению каталитической активности комплекса, что мы связываем с более ярковыраженными хемилабильными свойствами фосфино-халькоэфирных лигандов в $[Mo_3S_4Cl_3(PSe)_3]PF_6$ по сравнению с [Mo₃S₄Cl₃(PS2)₃]PF₆. Можно ожидать, что замена электронодонорного пентильного заместителя на электроноакцепторный фенильный при атоме селена приведет к значительному увеличению активности, возможно, даже превосходящей таковую для $[Mo_3S_4Cl_3(PS1)_3](PF_6)$.

Таким образом, в ходе данного исследования был выполнен синтез нового трехъядерного сульфидного кластерного комплекса $[Mo_3S_4Cl_3(PSe)_3]PF_6$ с фосфино-селеноэфирным лигандом. Полученное соединение охарактеризовано набором физико-химических методов, в том числе установлена структура методом РСА. В растворе данного соединения при комнатной температуре наблюдалось образование нескольких форм, отличающихся по способу координации фосфино-селеноэфирных лигандов. Полученный комплекс проявил более высокую каталитическую активность в реакции восстановления нитробензола в анилин по сравнению со схожим соединением, содержащим фосфино-тиоэфирный лиганд.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 18-33-20056 и 19-33-90097). Синтез фосфино-селеноэфира (PSe) был выполнен в соответствии с государственным контрактом № АААА-А16-116112510005-7 при использовании оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования (СО РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Hor T.S.A. // Acc. Chem. Res. 2007. № 65. P. 676.
- 2. *Houk L.W.* // J. Organomet. Chem. 1980. V. 192. № 1. P. C23.
- Bader A., Lindner E. // Coord. Chem. Rev. 1991. V. 108. № 1. P. 27.
- Bierenstiel M., Cross E.D. // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255. № 5–6. P. 574.
- Braunstein P., Naud Â. // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. V. 40. P. 680.
- Espinet P., Soulantica K. // Coord. Chem. Rev. 1999. V. 193–195. P. 499.
- 7. Deckers P.J.W., Hessen B., Teuben J.H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. V. 40. № 13. P. 2516.
- 8. *Ros A., Estepa B., López-Rodríguez R. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. № 49. P. 11724.
- 9. *Moxham G.L., Randell-Sly H.E., Brayshaw S.K. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V. 45. № 45. P. 7618.

- 10. *Zhang W.H., Chien S.W., Hor T.S.A.* // Coord. Chem. Rev. Elsevier B.V. 2011. V. 255. № 17–18. P. 1991.
- Huynh H.V., Yeo C.H., Chew Y.X. // Organometallics. 2010. V. 29. № 6. P. 1479.
- 12. Jiménez M.V., Pérez-Torrente J.J., Bartolomé M.I. et al. // Organometallics. 2008. V. 27. № 2. P. 224.
- 13. *Kuriyama M., Nagai K., Yamada K.-ichi et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 30. P. 8932.
- 14. Braunstein P., Knorr M., Stern C. et al. // Coord. Chem. Rev. 1998. V. 180. P. 903.
- Rasanen T.M., Jaaskelainen S., Pakkanen T.A. // J. Organomet. Chem. 1998. V. 553. P. 453.
- 16. *King J.D., Monari M., Nordlander E. //* J. Organomet. Chem. 1999. V. 573. P. 272.
- Deeming A.J., Shinhmar M.K., Arce A.J. et al. // Dalton Trans. 1999. V. 3. P. 1153.
- Tunik S.P., Koshevoy I.O., Poë A.J. et al. // Dalton Trans. 2003. P. 2457.
- 19. Pakkanen T.A. // Dalton Trans. 2004. V. 6. P. 2541.
- 20. Persson R., Monari M., Gobetto R. et al. // Organometallics. 2001. V. 20. № 20. P. 4150.
- Hrovat D.A., Nordlander E., Richmond M.G. // Organometallics. 2012. V. 31. P. 6608.
- 22. Persson R., Stchedroff M.J., Uebersezig B. et al. // Organometallics. 2010. V. 29. № 10. P. 2223.
- 23. Persson R., Stchedroff M.J., Gobetto R. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. № 13. P. 2447.
- 24. Mayberry D.D., Nesterov V.N., Richmond M.G. // Organometallics. 2019. V. 38. P. 2472.
- 25. Sokolov M.N., Fedin V.P., Sykes A.G. // Comprehensive Coordination Chemistry II. 2003. V. 4. P. 761.
- 26. Gushchin A.L., Hernandez-Molina R., Anyushin A.V. et al. // New J. Chem. 2016. V. 40. № 9. P. 7612.
- 27. Pino-Chamorro J.Á., Gushchin A.L., Fernández-Trujillo M.J. et al. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. № 7. P. 2835.
- 28. Morant-Giner M., Brotons-Alcázar I., Shmelev N.Y. et al. // Chem. Eur. J. 2020.
- 29. Гущин А.Л., Ларичева Ю.А., Соколов М.Н. и др. // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 3. С. 670 (Gushchin A.L., Laricheva Y.A., Sokolov M.N. et al. // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. № 7. Р. 670).
- 30. *Hernandez-Molina R., Gushchin A., González-Platas J. et al.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 42. P. 15016.
- Федоров В.Е., Миронов Ю.В., Наумов Н.Г. и др. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 6. С. 529 (Fedorov V.E., Mironov Y. V, Naumov N.G. et al. // Russ. Chem. Rev. 2007. V. 76. № 6. Р. 529).
- 32. Bustelo E., Gushchin A.L., Fernández-Trujillo M.J. et al. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. № 42. P. 14823.
- 33. Sokolov M.N., Gushchin A.L., Abramov P.A. et al. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. № 11. P. 4677.
- 34. Sokolov M.N., Gushchin A.L., Naumov D.Y. et al. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. № 7. P. 2431.
- 35. Gushchin A.L., Llusar R., Vicent C. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. V. 2013. № 14. P. 2615.
- 36. *Recatalá D., Llusar R., Gushchin A.L. et al.* // Chem-SusChem. 2015. V. 8. № 1. P. 148.
- Laricheva Y.A., Gushchin A.L., Abramov P.A. et al. // Polyhedron. 2018. V. 154. P. 202.
- Pino-Chamorro J.Á., Laricheva Y.A., Guillamón E. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 19. P. 9912.
- Pino-Chamorro J.A., Laricheva Y.A., Guillamón E. et al. // New J. Chem. 2016. V. 40. № 9. P. 7872.
- 40. *Gushchin A.L., Laricheva Y.A., Abramov P.A. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2014. V. 2014. № 25. P. 4093.

- 41. Pedrajas E., Sorribes I., Gushchin A.L. et al. // Chem-CatChem. 2017. V. 9. № 6. P. 1128.
- 42. Гущин А.Л., Ларичева Ю.А., Пирязев Д.А. и др. // Коорд. химия. 2014. Т. 40. № 1. С. 8 (Gushchin A.L., Laricheva Y.A., Piryazev D.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. № 1. Р. 5). https://doi.org/10.1134/S1070328414010023
- 43. Kryuchkova N.A., Syrokvashin M.M., Gushchin A.L. et al. // Spectrochim. Acta. A. 2018. V. 190. P. 347.
- 44. *Gushchin A.L., Sokolov M.N., Peresypkina E.V. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. V. 2008. № 25. P. 3964.
- 45. Dovydenko I.S., Laricheva Y.A., Korchagina K. V. et al. // J. Phys. Chem. B. 2019. V. 123. № 41. P. 8829.
- Pedrajas E., Sorribes I., Junge K. et al. // Green Chem. 2017. V. 19. № 16. P. 3764.
- 47. Pedrajas E., Sorribes I., Junge K. et al. // Chem-CatChem. 2015. V. 7. № 17. P. 2675.
- 48. Sorribes I., Wienhöfer G., Vicent C. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. № 31. P. 7794.
- 49. *Safont V.S., Sorribes I., Andrés J. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. № 31. P. 17221.
- 50. *Pino-Chamorro J.A., Laricheva Y.A., Guillamón E. et al.* // New J. Chem. 2016. V. 40. № 9. P. 7872.
- 51. Gushchin A.L., Shmelev N.Y., Malysheva S.F. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 508. № 1. P. 119645.
- 52. Gushchin A.L., Shmelev N.Y., Malysheva S.F. et al. // New J. Chem. 2018. V. 42. № 21. P. 17708.
- 53. Laricheva Y.A., Gushchin A.L., Abramov P.A. et al. // J. Struct. Chem. 2016. V. 57. № 5. P. 962.
- 54. Trofimov B.A., Gusarova N.K., Malysheva S.F. et al. // Synthesis. 2002. № 15. P. 2207.
- APEX2 (version 1.08), SAINT (version 7.03), SADABS (version 2. 11.), SHELXTL (version 6.12). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
- 56. Sheldrick G.M. // Acta Crrystallog. C. 2015. V. 71. P. 3.
- 57. Dolomanov O.V, Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
- *Zhou H., Sun H., Zheng T. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. V. 2015. № 19. P. 3139.
- 59. Rosen M.S., Spokoyny A.M., MacHan C.W. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. № 4. P. 1411.
- 60. Spokoyny A.M., Rosen M.S., Ulmann P.A. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 4. P. 1577.
- 61. *Cunningham T.J., Elsegood M.R.J., Kelly P.F. et al.* // Dalton Trans. 2010. V. 39. № 22. P. 5216.
- 62. Sokolov M.N., Gushchin A.L., Naumov D.Y. et al. // J. Cluster Sci. 2005. V. 16. № 3. P. 309.
- 63. Sokolov M.N., Gushchin A.L., Kovalenko K.A. et al. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. № 6. P. 2115.
- 64. Beltrán T.F., Pino-Chamorro J.Á., Fernández-Trujillo M.J. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 2. P. 607.
- Alfonso C., Feliz M., Safont V.S. et al. // Dalton. Trans. 2016. V. 45. № 18. P. 7829.
- 66. Fedin V.P., Sokolov M.N., Virovets A. V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1998. V. 269. № 2. P. 292.
- 67. *Hernandez-Molina R., Dybtsev D.N., Fedin V.P. et al.* // Inorg. Chem. 1998. V. 37. № 12. P. 2995.
- 68. Gushchin A.L., Sokolov M.N., Naumov N.Y. et al. // Russ. Chem. Bull. 2006. V. 55. № 11. P. 1966.
- 69. Gushchin A.L., Llusar R., Vicent C. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. V. 2013. № 14. P. 1.
- 70. *Fedin V.P., Sokolov M.N., Geras'ko O.A. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 1991. V. 187. № 1. P. 2615.
- Varey J.E., Sykes A.G. // Dalton. Trans. 1993. V. 4. № 22. P. 3293.

УДК 546.66+541.49+546.05+537.622.3+543.429.22

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТЕАРАТА ГАДОЛИНИЯ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭПР

© 2021 г. С. Н. Иванин^{1,} *, В. Ю. Бузько¹, В. Т. Панюшкин¹

¹Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия *e-mail: Ivanin 18071993@mail.ru Поступила в редакцию 24.03.2020 г. После доработки 28.07.2020 г. Принята к публикации 30.09.2020 г.

Синтезирован стеарат гадолиния в виде микропорошка, методами элементного и энергодисперсионного анализов установлен его состав: $[Gd(C_{17}H_{35}COO)_3] \cdot (H_2O)_{2,42}$. Для спектра ЭПР порошка стеарата гадолиния, полученного при 77 К, определены параметры расшепления в нулевом поле (*D* и *E*). По интегральным интенсивностям спектров ЭПР порошка стеарата гадолиния, записанных в интервале 77–293 К рассчитана магнитная восприимчивость. Определены температура Кюри ($\theta =$ = 0.16 K), константа Кюри (C = 7.53 см³ К/моль) и рассчитан эффективный магнитный момент ($\mu_{эф\phi} = 7.8 \pm 0.14 \mu_B$), постоянный во всем исследуемом температурном диапазоне для синтезированного порошка стеарата гадолиния.

Ключевые слова: стеарат гадолиния, спектры ЭПР, параметры расщепления в нулевом поле, парамагнитная восприимчивость, энергодисперсионный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21030026

Изучение свойств соединений гадолиния(III) представляет большой интерес в связи с особенностью его магнитных свойств, заключающихся в том, что Gd(III) – высокоспиновый парамагнитный ион с семью неспаренными электронами в 4f-оболочке, образующими основной мультиплет с общим спином S = 7/2 [1]. Для описания расщеплений уровней энергии, полученных из экспериментальных данных спектров ЭПР используют спин-гамильтониан (\hat{H}), в котором спин S определяется таким образом, что число 2S + 1равно числу наблюдаемых уровней. Известно [2, 3], что точное определение параметров расщепления в нулевом поле (РНП) для координационных центров с неспаренными спинами является основной областью исследований для соединений со спином S > 1/2. Из-за наполовину заполненной 4f-оболочки, Gd(III) имеет очень слабый вклад орбитального момента, поэтому общий момент приблизительно равен спиновому моменту $(J \approx S)$. РНП можно описать двумя параметрами $(D \, \text{w} \, E)$. Кроме того, магнитные свойства стеарата гадолиния вызывают большой практический интерес, что подтверждает их изучение различными методами в многослойных пленках Ленгмюр-Блоджетт (ЛБ) [4-10], а также использование комплексов гадолиния в качестве компонента контрастных реагентов для магнитно-резонансной томографии (МРТ) [11, 12].

Ранее в [13] мы исследовали синтезированный нами поликристаллический порошок стеарата гадолиния методами РЭМ-микроскопии, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, а также с помощью векторного анализатора цепей исследовали зависимость его магнитной и диэлектрической проницаемостей в диапазоне 0.03–7.0 ГГц.

В настоящей работе проведены исследования порошка стеарата гадолиния методом ЭПР, на основании которых определена температурная зависимость магнитной восприимчивости (χ). Для спектра ЭПР, полученного при 77 K, рассчитаны параметры РНП.

Отметим, что в [6] авторы применяли метод ЭПР спиновых зондов для регистрации спектров ЭПР и измерения магнитных свойств стеарата гадолиния в пленках ЛБ. Однако сигнала ЭПР ионов Gd³⁺ в полученных авторами пленках не было обнаружено. Авторы использовали парамагнитную радикальную пробу а, у-бис-дифенилен-β-фенилаллила (a, γ -*bis*-diphenylene- β -phenyl allyl, BDPA), которую в виде тонкого слоя микрокристалла помещали на поверхности пленки ЛБ стеарата гадолиния. Данный радикал – спиновая проба, отражающая расположение магнитных полей в исследуемых пленках стеарата гадолиния при различной ориентации образца во внешнем магнитном поле в резонаторе ЭПР-спектрометра. Авторы получили следующие значения: $m_{\parallel,Gd} \approx 1.47 \times 10^{-10}$ Тл м для поверхностной намагниченности пленки и $\mu \approx 1.2\,\mu_B$ для магнитного момента (в проекции на перпендикуляр к поверхности пленки) иона Gd^{3+} в пленке, что плохо согласуется с теоретическим значением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проблема синтеза стеаратных солей редкоземельных элементов (**P3**Э) далека от однозначного решения. Результаты синтезов порошков стеаратов РЗЭ, проведенных различными методами [14–23], приведены в табл. 1.

Согласно данным табл. 1, порошки стеаратов РЗЭ ранее синтезировали растворными методами с использованием стеариновой кислоты или стеарата натрия и солей лантанидов (нитратов или хлоридов) преимущественно в воде при температурах от комнатной до 100°С. Полученные осадки стеаратов лантанидов промывали водой, иногда дополнительно этанолом и ацетоном для удаления непрореагировавших реагентов. Перекристаллизашию порошков стеаратов лантанилов осуществляли лишь в [14, 15]. Высушивание порошков стеаратов лантанидов осуществляли различными способами – либо на воздухе, либо в вакууме при разных температурах от комнатной до 110°С. Содержание кристаллизационной воды в получаемых продуктах стеаратов лантанидов в большинстве случаев не определяли. Мы использовали модифицированный нами метод синтеза, описанный ранее в [23].

По результатам элементного анализа синтезированного порошка стеарата гадолиния установлено содержание в нем химических элементов.

Найдено, %:	C 61.52;	H 10.50.		
Для соединения [Gd(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₃] · (H ₂ O) _{2.42}				
вычислено, %:	C 61.51;	H 10.51.		

Состав синтезированного порошка стеарата гадолиния $[Gd(C_{17}H_{35}COO)_3] \cdot (H_2O)_{2.42}$ подтвержден методом C,H,N-анализа с использованием элементного анализатора (vario MICRO cube) и энергодисперсионного анализа (присутствие атомов гадолиния, углерода, кислорода), выполненного с помощью приставки INCA X-sight на растровом электронном микроскопе (JEOL JSM-7500F).

Спектры ЭПР порошка стеарата гадолиния и спинового стандарта порошка ТЕМРО ((2,2,6,6тетраметилпиперидин-1-ил)оксил "for ESR spectroscopy" фирмы Sigma-Aldrich) получали на ЭПР-спектрометре (JEOL JES FA-300) на частоте 9.14 ГГц с частотой модуляции 100 кГц. Запись спектров ЭПР проводили в диапазоне 103–293 К с шагом 20 К с помощью прокачки паров жидкого азота через резонатор, температуру контролировали с помощью температурного контроллера ES-DVT 4. Запись спектра ЭПР при 77 К проводили с помощью микрососуда Дьюара с жидким азотом, в который помещали кварцевую ампулу с исследуемым образцом. По спектрам ЭПР определяли резонансное поле (H_r), ширину линии поглощения (ΔH), интенсивность первой производной сигнала поглощения (I), интегральную интенсивность спектров ЭПР. Для спектра ЭПР, полученного при 77 К определяли параметры D и E. В качестве эталона по g-фактору использовали ЭПР-стандарт MgO:Mn²⁺ фирмы JEOL.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Описание спектров ЭПР мы осуществляли аналогично [24–26] по исследованию свойств солей гадолиния и МРТ контрастных реагентов на основе комплексных соединений гадолиния [27].

При изучении спектров ЭПР порошка стеарата гадолиния мы исходили из того, что основной вклад в спиновый гамильтониан дают параметры электронного зеемановского взаимодействия (\hat{H}_{ezi}) (формула 1) и параметры РНП (\hat{H}_{zfs}) (формула 2). Тогда общую формулу (\hat{H}) можно записать в виде уравнения 3 [2, 3]:

$$\hat{H}_{\text{ezi}} = \mu_{\text{B}}(gB_0\hat{S}),\tag{1}$$

где $\mu_{\rm B}$ — магнетон Бора, B_0 — величина статического магнитного поля, g — фактор спектроскопического расщепления Ланде (предположительно изотропный), \hat{S} — оператор полного спина.

$$\hat{H}_{zfs} = D\left(S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right) + E\left(S_x^2 - S_y^2\right), \quad (2)$$

где S_x , S_y , S_z – проекции оператора полного спина на оси x, y, z соответственно, S = 3.5 – полный спин, D и E – параметры расщепления в нулевом поле.

Как известно [28], выражение (2) применяется в двух случаях: а) $g\mu_B B \ll D$, E - для случая сильного кристаллического поля; б) $g\mu_B B \gg D$, E - дляслучая сильного зеемановского взаимодействия и слабого кристаллического поля. В этом случае спектр ЭПР состоит из одной очень широкой линии с $g \approx 2$, что наблюдается и в нашем случае.

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{ezi}} + \hat{H}_{\text{zfs}}.$$
(3)

На рис. 1, *1* изображен спектр ЭПР, зарегистрированный при 77 К и теоретический спектр ЭПР (рис. 1, *2*). Теоретический спектр для исследуемого стеарата гадолиния моделировали в программе MATLAB на основе модуля Easyspin [29–31]. Спиновая система в EasySpin была задана следующими параметрами: спин S = 7/2, изотропное значение *g*-фактора 2.0, с подобранными параметрами расщепления нулевого поля D = 1260 МГц и E = 420 МГц. Как видно из рис. 1, теоретический расчет спектра ЭПР согласуется с эксперимен-

	Таблица 1. Условия синтезов	з порошков стеаратов РЗЭ				
коорди	Метод	Среда/температура/ время	Промывка осадка стеарата/ перекристаллизация в среде	Высушивание	Состав	Литература
национ	Растворный метатезис	Вода-этанол (1 : 1)/20°С/1 ч	3 раза: вода → этанол → аце- тон/ <i>и</i> -пентанол−этанол (5 : 1)	10 ⁻³ мБар, 50°С, 24 ч	Nd(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₃	14
НАЯ ХИМ	Растворный метатезис	Этанол/комнатная/1 ч	3 раза: вода → этанол → аце- тон/ <i>и</i> -пентанол−этанол (5 : 1)	Вакуум, 40°С, 24 ч	Pr(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₃	15
лия	Гидротермальный	Вода/120°С/2—3 ч		Распыление		16
том 47	Растворный	Вода/нагрев		Воздух	La(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₃	17
7 Nº 3	Твердофазный StH + Ln ₂ O ₃		PacrBop NaOH, 3arem pacrBop HCl	Воздух		18
2021	Осадительный растворный	Вода/20°С		Вакуум, 110°С, 10 ч	La(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₃	19
	Осадительный растворный	Вода/76°С/1 ч (pH \approx 7)	Деионизованная Н ₂ О, затем этанол	Воздух, 75°С, 24 ч	Стеарат иттрия-магния	20
	Осадительный растворный	Вода/100°С/2 ч	Дистиллированная ${ m H}_2{ m O}$	Лиофильная 24 ч		21
	Осадительный растворный с двойным разложением	Вода/90°С/0.5 ч	Дистиллированная H ₂ O	Воздух, 110°С, до постоянной массы	La(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₃	22
	Растворный	Вода/76°С/1 ч (pH \approx 7)	Центрифугирование, 3 раза: деионизированная вода—этанол (1 : 1)	Воздух, 75°С, 24 ч	Y(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₃	23
	Растворный	Вода/76°С/1 ч (pH ≈ 7)	Центрифугирование, 3 раза: бидистиллированная вода–этанол (1 : 1)	Вакуум, 75°С, 24 ч	Gd(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₃ · 2.4H ₂ O	Настоящая работа

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТЕАРАТА ГАДОЛИНИЯ

193



Рис. 1. Экспериментальный спектр ЭПР порошка стеарата гадолиния, зарегистрированный при 77 К (*1*) и симулированный спектр (*2*).

тальными измерениями для порошка стеарата гадолиния.

На рис. 2а показаны спектры ЭПР исследуемого порошка стеарата гадолиния и первые интегралы спектров ЭПР (кривые поглощения, рис. 26), полученные при температурах от 103 до 293 К. При температуре 283 К спектр ЭПР порошка стеарата гадолиния обладает тремя видимыми локальными максимумами ($H \approx 54$, 194, 279 мТл) и тремя локальными минимумами ($H \approx 105$, 240, 418 мТл). Резонанс наблюдается при $H_r \approx 326$ мТл. При понижении температуры заметно увеличивается интенсивность радиопоглощения исследуемого образца, значение g-фактора во всем температурном диапазоне равно ~2.0.

Концентрация парамагнитных центров для исследуемого вещества рассчитана путем сравнения площади под кривой поглощения (рис. 26) в сравнении с общепринятым парамагнитным стандартом. В качестве ЭПР парамагнитного стандарта применялся порошок стабильного радикала ТЕМРО с известной концентрацией электронных спинов. Для расчета концентрации парамагнитных центров в исследуемых образцах методом ЭПР при использовании парамагнитного стандарта дано следующее выражение [32]:

$$N = \frac{N_{\rm ctra} A_x ({\rm ckah}_x)^2 G_{\rm ctra} M_{\rm ctra} (g_{\rm ctra})^2 [S(S+1)]_{\rm ctra}}{A_{\rm ctra} ({\rm ckah}_{\rm ctra})^2 G_x M_x (g_x)^2 [S(S+1)]_x},$$
(4)

где $N_{\rm стд}$ – концентрация спинов стандарта, A – площадь под кривой поглощения (выражается в относительных единицах одинаковых для стандарта (стд) и исследуемого образца (х)), скан – шаг сканирования по полю (мТл), G – относительное усиление усилителя сигнала, *М* – амплитуда модуляции, g-g-фактор, S – спин ионов в основном состоянии. Отметим, что необходимо учитывать температурную зависимость спектров ЭПР стандарта (ТЕМРО), так как в исследуемом нами температурном диапазоне интегральная зависимость спектров ЭПР стандарта при переходе от 293 до 77 К увеличивается в ~2.5 раза, как и для исследуемого стеарата гадолиния. Рассчитанная по формуле (4) концентрация парамагнитных центров исследуемого стеарата гадолиния с учетом температурной зависимости интегральной интенсивности спек-



Рис. 2. Спектры ЭПР исследуемого порошка стеарата гадолиния (а) и интегральная интенсивность спектров ЭПР (б), полученные в диапазоне 103–293 К.

тров ЭПР стандарта при переходе от 293 до 77 К имеет значение $N \approx (5.6 \pm 0.2) \times 10^{18}$ во всем исследуемом диапазоне.

Магнитную восприимчивость исследуемого порошка стеарата гадолиния можно рассчитать из данных ЭПР с использованием формулы (5):

$$\chi = \frac{Ng^2 \mu_{\rm B}^2 J(J+1)}{3k_{\rm P}T},$$
(5)

где N — рассчитанная концентрация парамагнитных центров (количество спинов/г); g - g-фактор, значение которого получено из ЭПР эксперимента; $\mu_{\rm B}$ — магнетон Бора; J — полный угловой момент (J = S + L, где S — спин иона в основном состоянии, который для иона гадолиния(III) равен 3.5; L — орбитальный момент, который для иона гадолиния равен нулю (L = 0)); $k_{\rm B}$ — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура (K).

Теоретический магнитный момент ($\mu_{3\phi\phi}$) для иона гадолиния(III), рассчитанный по формуле $\mu_{3\phi\phi} = g[S(S + 1)]^{1/2}$, где g – спиновое значение g-фактора для свободного электрона, S – спин иона гадолиния(III) в основном состоянии, равен 7.94 $\mu_{\rm B}$. Экспериментальный $\mu_{3\phi\phi}$ порошка стеарата гадолиния можно рассчитать по формуле (6):

$$\mu_{\rm addb} = \sqrt{\chi_{\rm M} T},\tag{6}$$

где $\chi_{\rm M}$ — молярная магнитная восприимчивость. Рассчитанный таким образом $\mu_{\rm эф\phi}$ для порошка стеарата гадолиния во всем исследуемом температурном диапазоне равен 7.8 \pm 0.14 $\mu_{\rm B}$.

Более подробное описание методики расчета магнитной восприимчивости по интегральным интенсивностям спектров ЭПР, использованной для произведенных нами расчетов, описаны в [33–36]. Результаты наших расчетов приведены в табл. 2. Для расчета молярной магнитной воспри-имчивости (χ_{M}) необходимо учитывать молярную массу образца (M), которая для исследуемого образца стеарата гадолиния равна 1054 г/моль.

График зависимости величины обратной молярной магнитной восприимчивости (1/хм) и µ_{эфф} от абсолютной температуры приведен на рис. 3, из которого следует, что для порошка стеарата гадолиния характерно монотонное уменьшение значения 1/χ_м с понижением температуры. Из графика видно, что если на кривую обратной парамагнитной восприимчивости в области исследуемых температур наложить прямую линию, описываемую законом Кюри-Вейса, то ее пересечение с осью х дает значение температуры Кюри (**θ**) для исследуемого образца. В нашем случае прямая линия хорошо описывается уравнением y = 0.133x - 0.022 (квадратичный коэффициент корреляции составил $R^2 = 0.994$), решение которого дает значение $\theta = 0.16$ K). Полученное значение

Абсолютная температура, <i>T</i> , K	$\chi \times 10^{-5},$ cm ³ /r	χ _M × 10 ⁻² , см ³ /моль
77	9.90	10.44
103	7.29	7.69
123	5.66	5.97
143	4.79	5.05
163	4.26	4.49
183	3.84	4.05
203	3.58	3.78
223	3.15	3.33
243	2.99	3.16
263	2.60	2.75
283	2.51	2.65
293	2.50	2.64

температуры Кюри ($\theta \approx 0$) указывает на отсутствие магнитного упорядочения между атомами-носителями магнитного момента исследуемого стеарата гадолиния, что характерно для парамагнитного состояния вещества. Далее по закону Кюри ($\chi_{\rm M} = C/T$) была рассчитана константа Кюри $C \approx 7.53$ см³ К/моль.

Таким образом, методом ЭПР спектроскопии был исследован порошок стеарата гадолиния в широком температурном диапазоне и по интегральным интенсивностям спектров ЭПР рассчитана его молярная магнитная восприимчивость.

1/χ_M, моль/см $\mu_{\partial \Phi \Phi}, \mu_B$ 45 8 40 7 35 6 30 5 25 4 20 3 15 y = 0.133x - 0.0222 10 $R^2 = 0.994$ 1 5 0 0 70 95 120 145 170 195 220 245 270 295 *T*, K

Рис. 3. Зависимость $1/\chi_M$ и экспериментально рассчитанного $\mu_{э\phi\phi}$ от абсолютной температуры для порошка стеарата $_{\phi}$ гадолиния. Пунктирная линия – аппроксимация экспериментальных данных уравнением Кюри–Вейса для $1/\chi_M$ в интервале 77–293 К.

Установлено, что изменение обратной молярной магнитной восприимчивости с понижением температуры в исследуемом порошке стеарата гадолиния хорошо описывается законом Кюри. Согласно полученным данным, можно говорить об отсутствии магнитного упорядочения между атомами гадолиния в порошке стеарата гадолиния.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены на оборудовании НОЦ "Диагностика структуры и свойств наноматериалов" ЦКП Кубанского государственного университета.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ (проект государственного задания FZEN-2020-0022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Панюшкин В.Т., Афанасьев Ю.А., Ханаев Е.И. Лантаноиды. Простые и комплексные соединения. Ростов-н/Дону: РГУ, 1980. 295 с.
- Lu J., Ozel I.O., Belvin C.A. et al. // Chem. Sci. 2017.
 V. 8. № 11. P. 7312. https://doi.org/10.1039/c7sc00830a
- 3. *Clayton J.A., Keller K., Qi M. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. № 15. P. 10470. https://doi.org/110.1039/c7cp08507a
- 4. Mukhopadhyay M.K., Sanyal M.K., Mukadam M.D. et al. // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. № 17. P. 174427. https://doi.org/10.1103/physrevb.68.174427
- Mukhopadhyay M.K., Sanyal M.K., Sakakibara T. et al. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. № 1. P. 014402. https://doi.org/10.1103/physrevb.74.014402
- Koksharov Yu.A., Bykov I.V., Malakho A.P. at al. // Mater. Sci. Eng. C. 2002. V. 22. № 2. P. 201. https://doi.org/10.1016/s0928-4931(02)00181-9
- Maiti S., Sanyal M.K., Mukhopadhyay M.K. et al. // Chem. Phys. Lett. 2018. V. 712. P. 177. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.10.003
- Kov'ev E.K., Polyakov S.N., Tishin A.M. et al. // Cryst. Rep. 2002. V. 47. № 3. P. 507. https://doi.org/10.1134/1.1481943
- Khomutov G.B., Tishin A.M., Polyakov S.N. et al. // Colloids Surf. A. 2000. V. 166. P. 33. https://doi.org/10.1016/s0927-7757(99)00523-3
- 10. *Tishin A.M., Snigirev O.V., Khomutov G.B. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2001. V. 234. № 3. P. 499. https://doi.org/10.1016/s0304-8853(01)00389-4
- 11. Schwendener R.A., Wüthrich R., Duewell S. et al. // Int. J. Pharm. 1989. V. 49. № 3. P. 249. https://doi.org/10.1016/0378-5173(89)90349-9
- 12. Schwendener R.A., Wüthrich R., Duewell S. et al. // Investig. Radiol. 1990. V. 25. № 8. P. 922. https://doi.org/10.1097/00004424-199008000-00009

- Ivanin S.N., Buz'ko V.Yu., Goryachko A.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 6. P. 809. https://doi.org/10.1134/S0036023620060066
- Binnemans K., Jongen L., Bromant C. et al. // Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 26. P. 5938. https://doi.org/10.1021/ic000470u
- Jongen L., Binnemans K., Hinz D. et al. // Liq. Cryst. 2001. V. 28. № 6. P. 819. https://doi.org/10.1080/02678290010025422
- Rare-Earth Heat Stabilizer and Preparation Method Thereof. Patent CN104311875A. https://patents.google.com/patent/CN104311875A/en.
- Ye Z.Q., Jiang B.Q., Nong G.Z. // Chinese Rare Earths. 2007-01. http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTotal-XTZZ200701032.htm.
- Wei-qing C., Yi-wang C., Jun F. et al. // China Plastics Industry. 2007-S1. http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTotal-SLGY2007S1094.htm.
- Guo X., Zhao S., Xin. Z. // Asia-Pac. J. Chem. Eng. 2009. V. 4. P. 628.
- 20. *Huadong W., Zhiqiang S., Xiaobo Y. et al.* // Solid State Phenomena. 2018. V. 279. P. 208.
- 21. *Gallardo L.A., Carpentieri I., Laurent M.P. et al.* // Clin. Orthop. Relat. Res. 2011. V. 469. P. 2294.
- 22. *Jiang P., Song Y., Dong Y. et al.* // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 127. № 5. P. 3681. https://doi.org/10.1002/APP.37985
- 23. *Li J., Sun X., Liu S. et al.* // Key Eng. Mater. 2013. V. 544. P. 3.
- https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.544.3 24. Вишневская Г.П., Фролова Е.Н., Гумеров Ф.М. и др. //
- Структура и динамика молекул. систем. 2002. Т. 1. № 9. С. 103.
- 25. Вишневская Г.П., Фролова Е.Н., Фахрутдинов А.Р. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 1. № 5. С. 874.
- 26. Вишневская Г.П., Фролова Е.Н., Гатауллин А.М. // Физ. тверд. тела. 2003. Т. 45. № 5. С. 817.
- 27. Lasoroski A., Vuilleumier R., Pollet R. // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. № 1. P. 014201. https://doi.org/10.1063/1.4885848
- Szyczewski A., Lis S., Kruczyński Z. et al. // J. Alloys Compd. 2002. V. 341. № 1–2. P. 307. https://doi.org/10.1016/s0925-8388(02)00029-4
- Stoll S., Schweiger A. // J. Magn. Reson. 2006. V. 178. № 1. P. 42.
- https://doi.org/10.1016/j.jmr.2005.08.013
 30. Stoll S., Schweiger A. // Biol. Magn. Reson. 2007. V. 27. P. 299.
- Nehrkorn J., Telser J., Holldack K. et al. // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. № 43. P. 13816. https://doi.org/10.1021/acs.ipcb.5b04156
- 32. *Weil J.A., Bolton J.R., Wertz J.E.* Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Practical Applications. N.Y.: Wiley, 1994. 498 p.
- Singh V., Sivaramaiah G., Rao J.L. et al. // J. Lumin. 2013. V. 143. P. 162. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.03.054
- 34. Sreekanth Chakradhar R.P., Sivaramaiah G., Rao J.L. et al. // Spectrochim. Acta. A. 2005. V. 62. № 4. P. 761.
- https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.02.045
 35. SivaRamaiah G., LakshmanaRao J. // J. Alloys Compd. 2013. V. 551. P. 399. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.023
- SivaRamaiah G., LakshmanaRao J. // Spectrochim. Acta. A. 2012. V. 98. P. 105. https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.08.023

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 3 2021