

СОДЕРЖАНИЕ

Том 47, номер 7, 2021

Комплексы металлов ароил(ацил)бензоилгидразонов ароматических альдегидов, кетонов: способы координации и свойства <i>А. С. Бурлов, В. Г. Власенко, Б. В. Чальцев, Ю. В. Кощиченко, С. И. Левченко</i>	391
Гидротермальный синтез и исследование соединений на основе цианида меди(I) и октаэдрических кластерных цианогидроксокомплексов рения <i>А. В. Ермолаев, А. И. Смоленцев, Ю. В. Миронов</i>	424
Спиновое состояние 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинового комплекса кобальта(II) с редокс-активным ферроценильным заместителем <i>Г. Л. Денисов, И. А. Никовский, Т. М. Алиев, А. В. Полежаев, Ю. В. Нелюбина</i>	431
Нековалентные взаимодействия в архитектурах с семикарбазонами замещенного салицилового альдегида <i>Л. Н. Куба, Е. К. Горинчой, Д. П. Драганча, С. Г. Шова, П. Н. Боурош</i>	439

УДК 541.49+547.288.3+548.3

КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ АРОИЛ(АЦИЛ)БЕНЗОИЛГИДРАЗОНОВ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ, КЕТОНОВ: СПОСОБЫ КООРДИНАЦИИ И СВОЙСТВА

© 2021 г. А. С. Бурлов¹, * В. Г. Власенко², Б. В. Чальцев¹, Ю. В. Кошкин¹, С. И. Левченков³

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

²НИИ физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

³Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

*e-mail: anatoly.burlov@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.01.2021 г.

После доработки 05.03.2021 г.

Принята к публикации 06.03.2021 г.

В настоящем обзоре обобщены и систематизированы сведения, основанные на данных РСА за последние 20 лет, о способах координации ароил(ацил)гидразонов альдегидов и кетонов, содержащих хелатофорные группировки атомов, их фотолюминесцентных, магнитных свойствах и биологической активности. Рассмотрены также наиболее значимые ранние исследования комплексов металлов с ароил(ацил)гидразонными лигандами. Настоящий обзор будет полезен ученым-специалистам при целенаправленном синтезе новых комплексов металлов данного класса лиганда с целью получения практически важных материалов на их основе.

Ключевые слова: ароил(ацил)гидразоны, комплексы металлов, молекулярная структура, таутомерия, фотолюминесценция, магнитные свойства, биологическая активность

DOI: 10.31857/S0132344X2107001X

Большой научный интерес к гидразонам ароматических альдегидов, кетонов и их комплексам с металлами обусловлен широким спектром их биологической активности: антибактериальной [1–5], антимикробной [6–8], антивирусной [9–14], противоопухолевой [4, 15–18], цитотоксической [19], антигрибковой [20, 21]. Также они проявляют каталитическую активность [22–26]. Например, большое практическое значение имеют такие соединения ароилгидразонов в качестве эффективных и селективных каталитических систем при окислительной функционализации инертных алканов в более ценные органические продукты – каталитическое окисление циклогексана до циклогексанола и циклогексанона, используемых для производства нейлона [25, 27–32]. Имеются примеры использования этих соединений как эффективных противоизносных присадок в узлах трения [33–36].

Ароил(ацил)гидразоны ароматических альдегидов, являясь полидентатными органическими лигандами, в зависимости от условий синтеза и природы металла, образуют комплексы металлов различного состава и строения (моно-, би- или полиядерные). Большую группу из полиядерных комплексов составляют соединения, содержащие обменно-связанные парамагнитные ионы пере-

ходных металлов. Ключевой ролью для понимания магнитных свойств в таких обменных кластерах является выявление взаимосвязи обменных параметров с особенностями строения подобных комплексов, что имеет большое значение для понимания магнитных взаимодействий и магнито-структурных корреляций в молекулярных системах [37–46]. Комплексы цинка и редкоземельных элементов бензоилгидразонов 2-гидрокси- или 2-(N-тозиламино)бензальдегидов проявляют фото- и электролюминесцентные свойства. На их основе получены эффективные светоизлучающие устройства [47–50].

В литературе основное внимание уделено изучению ароилгидразонов на основе 2-гидроксибензальдегида и его аналогов. Примеров синтеза и изучения физико-химических свойств ароилгидразонов на основе 2-(N-тозиламино)бензальдегида, их комплексов металлов, аддуктов с гетероциклическим основаниями значительно меньше [48–57].

В настоящем обзоре обобщены и систематизированы сведения, основанные на данных РСА за последние 20 лет, о способах координации ароил(ацил)гидразонов альдегидов и кетонов, содержащих хелатофорные группировки атомов, их

фотоллюминесцентных, магнитных свойствах и биологической активности.

Ароил(ацил)гидразоны альдегидов и кетонов, содержащие хелатофорные группировки ($-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH-Ts}$, $-\text{COOH}$) представляют обширный класс соединений, вызывающих постоянный науч-

ный интерес. Как было показано в [37, 48–50], ароил(ацил)гидразоны 2-гидроксibenзальдегида и его аналогов могут существовать, как минимум, в двух таутомерных формах: гидразонной (кето-форме) **1a**, либо в α -оксиазинной (енольной форме) **1б** (схема 1).

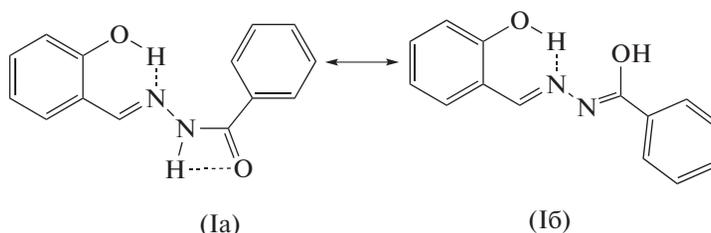


Схема 1.

Ароил(ацил)гидразоны салицилового альдегида и его замещенных соединений в свободном состоянии, согласно данным спектроскопии ИК, ЯМР ^1H , квантово-химических расчетов и РСА существуют в гидразонной (кето) таутомерной форме **1a**. Как, например, показано в [58], молекула бензоилгидразона салицилового альдегида имеет плоскую структуру с сильной внутримолекулярной водородной связью между азометиновым атомом азота и атомом водорода гидроксильной группы. Возможность существования в таких системах раз-

личных таутомерных форм обуславливает возможность (в зависимости от условий синтеза, природы металла-комплексообразователя) получения на их основе комплексных соединений металлов с различными способами координации указанных лигандных систем [59–63]. Согласно [59–63], возможно существование четырех основных типов координации ароил(ацил)гидразонов салицилового альдегида в комплексах металлов (**IIA–IIГ**) (схема 2).

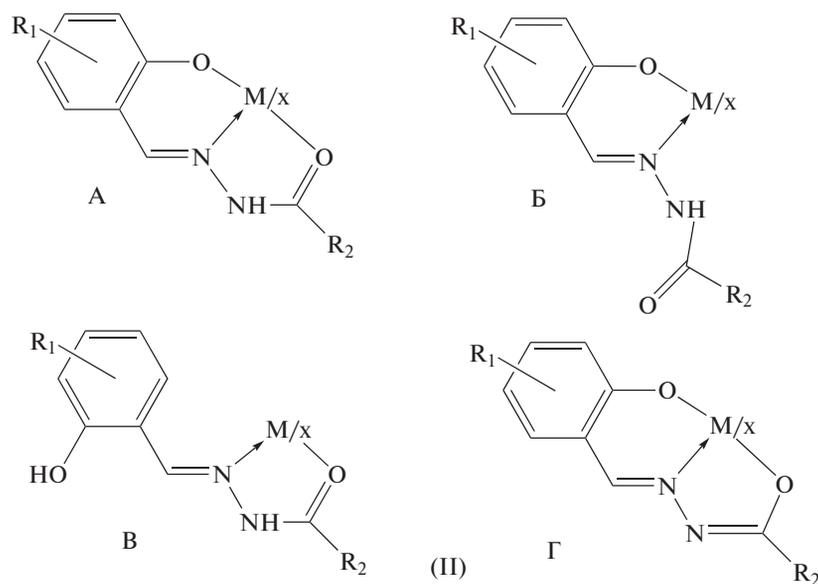


Схема 2.

Бензоилгидразоны 2-гидроксibenзальдегида, 2-гидрокси-1-нафтальдегида, *o*-оксиацетофенона, *o*-оксипропиофенона, *o*-оксибензофенона с ацетатами меди(II), никеля(II), марганца(II), железа(II) и ацетилацетонатом ванадила(II) в нейтральной или слабощелочной среде образуют комплексы, содержащие енольную **II(Г)** форму, либо кето-форму бензоилгидразона типа **II(A)** [58, 64].

Комплексы металлов могут иметь как моноядерное, так и биядерное строение. Состав, строение и способ координации в комплексах никеля(II) ароилгидразонами салицилового альдегида могут существенно меняться от условий синтеза [65, 66]. Бензоил-, *n*-хлорбензоил-, *n*-иодбензоил-, *n*-метоксибензоилгидразоны салицилового альдегида с избытком ацетата никеля(II) образуют пара-

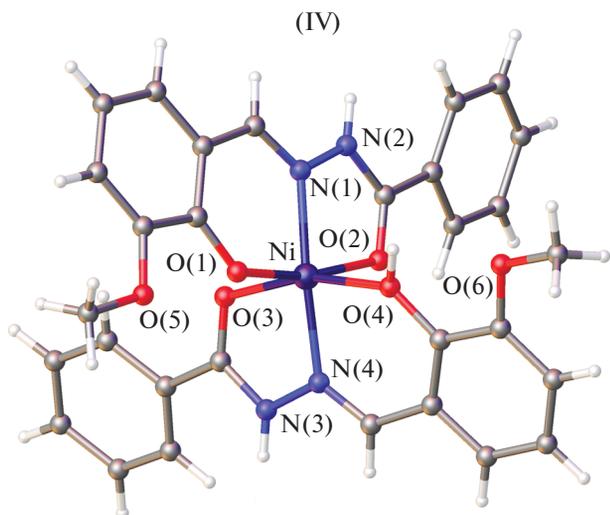


Рис. 1. Молекулярная структура IV [67].

магнитные моноядерные комплексы III (схема 3) с координацией лигандов в енольной таутомерной форме типа II(Г) (схема 2).

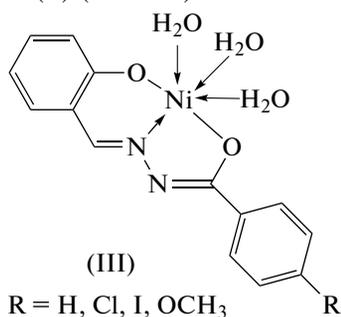


Схема 3.

В то же время в ряде работ [60–65, 67] получены октаэдрические комплексы никеля(II) IV, в которых лиганд координирует к атому никеля в гидразонной (кето-) форме (рис. 1).

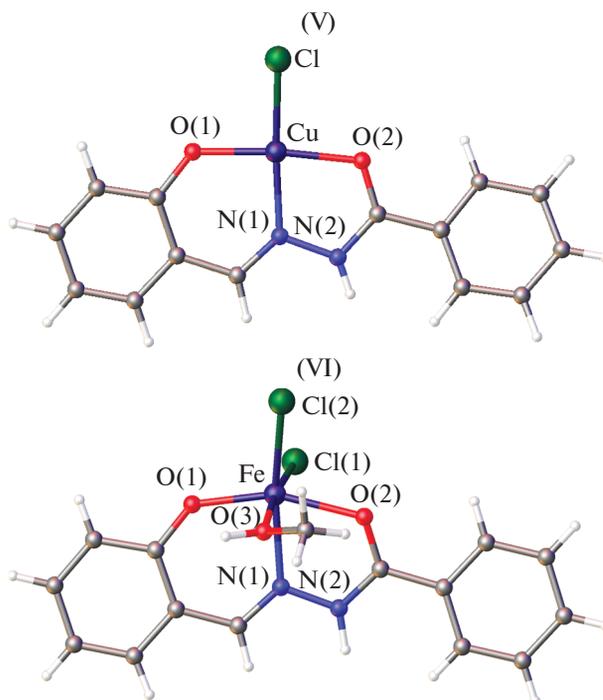
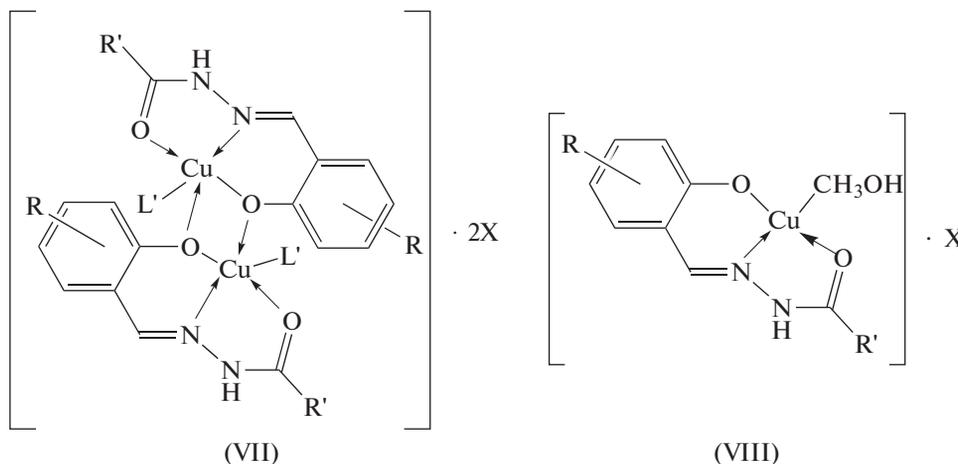


Рис. 2. Молекулярная структура комплексов V и VI [73].

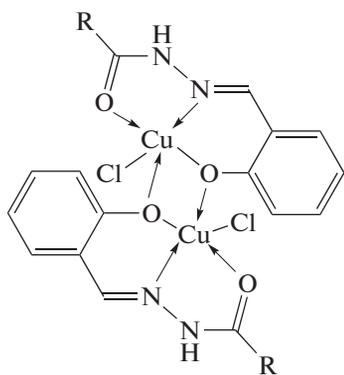
Триденратно-координированная гидразонная форма ацилгидразона салицилового альдегида реализуется в комплексах с хлоридом и бромидом меди(II) и хлоридом железа(II) типа V и VI (рис. 2) [65, 66, 68–73]. Моноядерные структуры комплексов меди(II) и железа(II) V, VI установлены методом РСА [73].

Ацилгидразоны и ароилгидразоны салицилового альдегида с нитратом и перхлоратом меди(II) приводят к образованию биядерного VII или моноядерного VIII комплексов [74–77] с координацией лигандов в гидразонной (кето-) форме (схема 4, 5).



R = H, 5-NO₂, 5-OCH₃, 5-CH₃, 5-Cl, 5-Br; R' = CH₃; X = NO₃, ClO₄⁻; L' = H₂O, CH₃OH, C₂H₅OH

Схема 4.

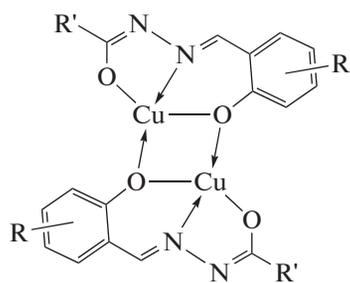


(IX)

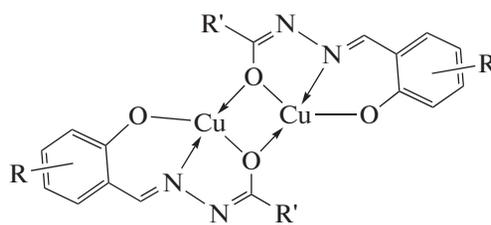
R: Ph, PhCH₃, *p*-Tol, *t*-But

Схема 5.

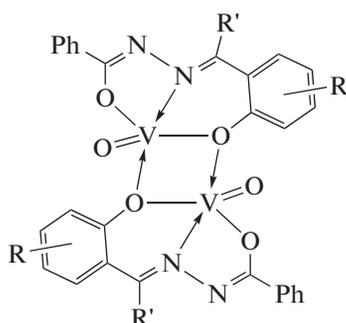
Особенностью димерных комплексов данного типа является то, что мостиковую функцию способен выполнять феноксильный атом кислорода альдегидного фрагмента, как в комплексах IX (схема 5, рис. 3 [78]), так и гидразонного атома кислорода лиганда X, XI, XII, XIII (схема 6). В литературе известны оба возможных способа образования димеров. Димерные структуры с мостиковыми феноксильными атомами кислорода получены для комплексов меди(II), урана(II), железа(III), хрома(III), кобальта(III), марганца(III), ванадия(II) [79–87], например типа X или с гидразонным атомом кислорода типа XI, XIII (схема 6). Во всех данных случаях вывод о координации в димерных комплексах сделан на основе данных ИК-спектроскопии.



(X)



(XI)



(XII)

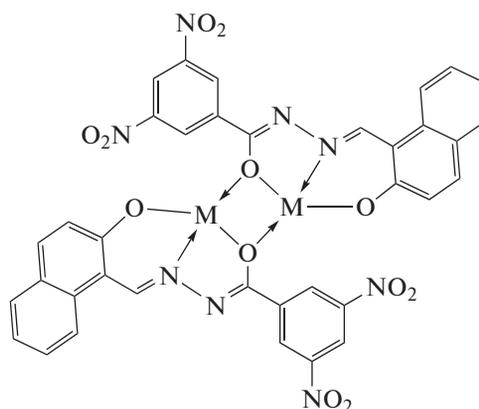
R: H, 5-NO₂, 5-OCH₃, 5-CH₃, 5-Cl, 5-Br;(XIII) M: Cu²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺R': C_nH_{2n+1}, n = 1–3, 5, 6, 11, 17

Схема 6.

Для всех димерных комплексов данного типа характерно обменное взаимодействие антиферромагнитного типа между парамагнитными ионами металлов, установленное методом температурной магнетохимии. Для биядерных комплексов меди(II) арилгидразонов салицилового альдегида димеризация мономерных объектов через феноксильные

атомы кислорода носит, как это показано в [38, 88, 89], направленный характер, обусловленный особенностями строения лигандных систем.

В меньшей степени, чем гидразоны салицилового альдегида и его замещенные, изучены гидразоны на основе 2-(N-тозиламино)бензальдегида XIV [90] (схема 7).

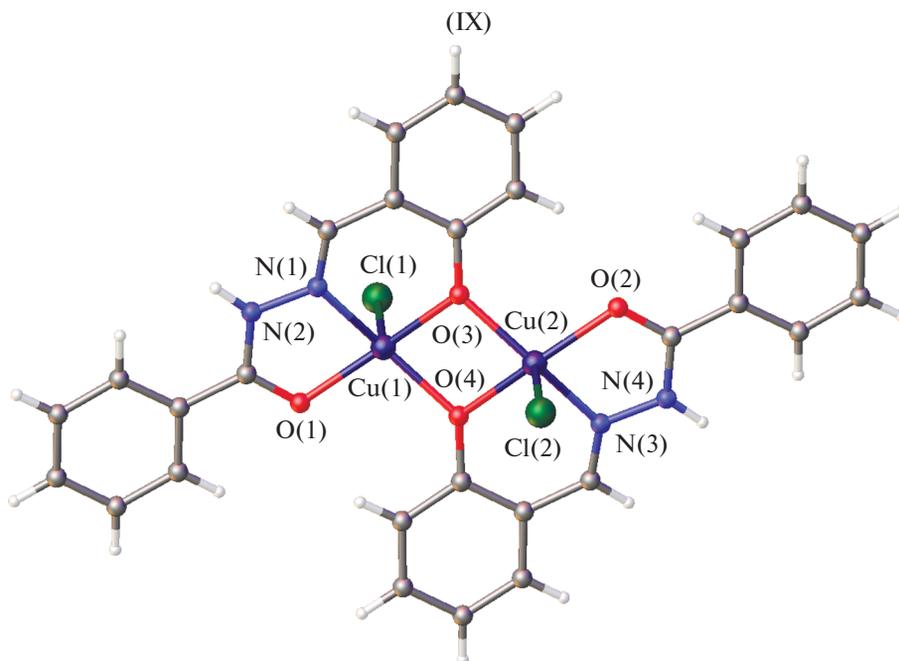


Рис. 3. Молекулярная структура IX [78].

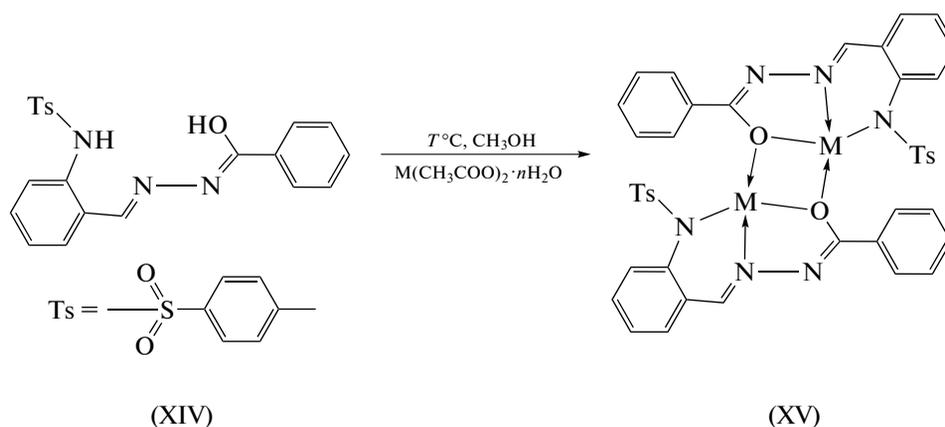


Схема 7.

Особенность таких лигандных систем состоит в том, что в их биядерных комплексах исключается возможность димеризации через атом азота альдегидного фрагмента. В [91, 92] синтезированы комплексы металлов бензоилгидразонов 2-(N-тозиламино)бензальдегида типа XV (схема 7). Координация лигандов в дважды депротонированной енольной форме в комплексах XV подтверждена данными ИК-спектроскопии и температурной магнетохимии, показавшей наличие сильного обменного взаимодействия антиферромагнитного типа. Димеризация в таких комплексах осуществляется единственным способом — через атомы кислорода гидразонных фрагментов [91–93].

Большой научный интерес представляют комплексы лантанидов с бензоилгидразонами 2-(N-

тозиламино)бензальдегида [48–50]. Получены и структурно охарактеризованы методом РСА комплексы эрбия(III) XVI, иттербия(III) XVII, XVIII, европия(III) XIX и лютеция(III) XX [49, 50] этого лиганда (рис. 4–6).

В комплексах XVI–XIX, согласно данным РСА, один монодепротонированный лиганд координируется в гидразонной (кето-) форме, а другой дважды депротонированный лиганд — в енольной. В комплексе XX два монодепротонированных лиганда координируются к металлу в кетонной форме. Данные комплексы демонстрируют эффективную люминесценцию с высокими квантовыми выходами в ИК-области. Красная граница спектра возбуждения достигает 450 нм, дает возможность для возбуждения комплексов синим светом, что

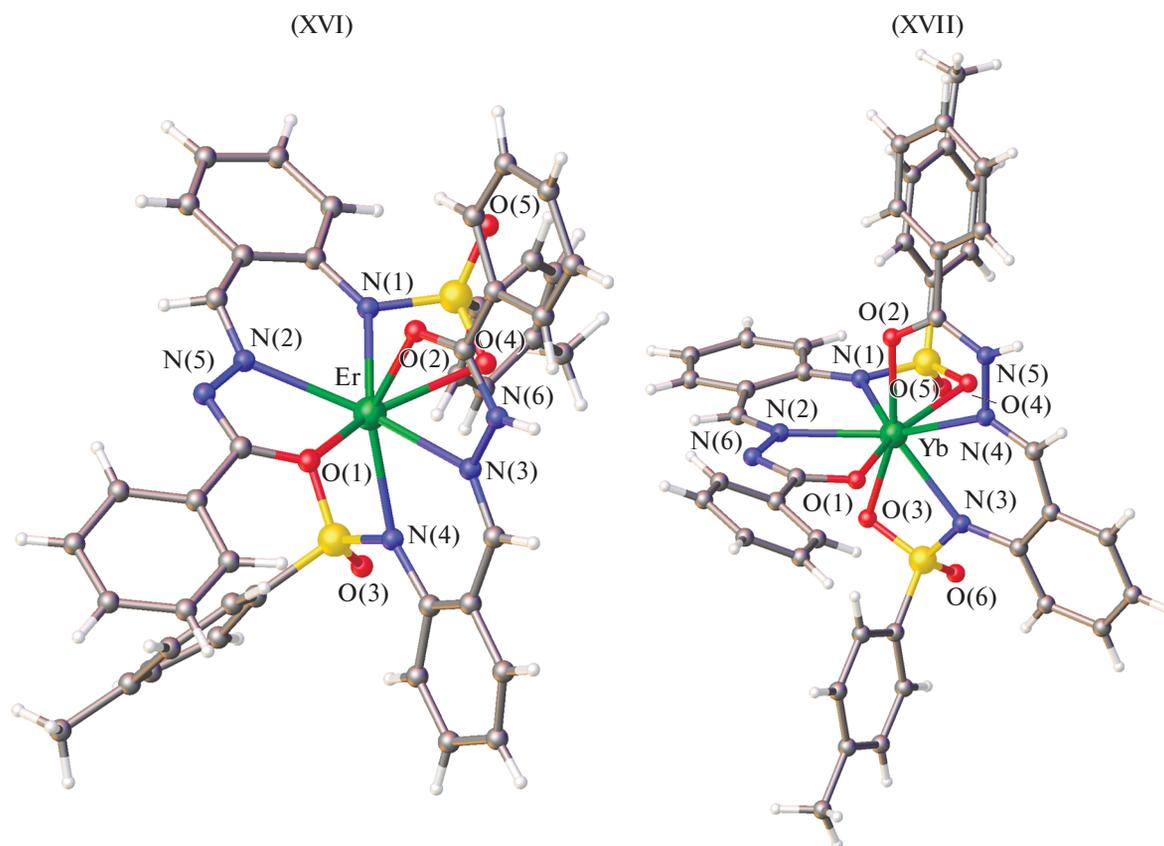
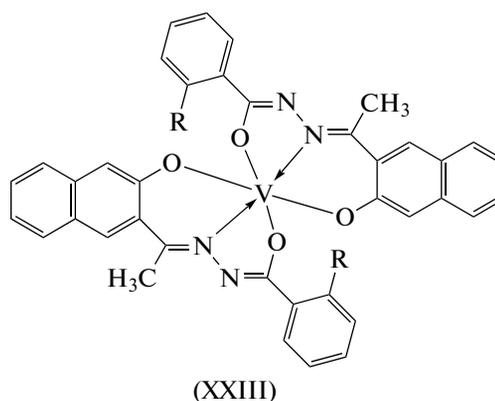


Рис. 4. Молекулярная структура комплексов XVI и XVII [49].

важно для биовизуализации. Комплекс иттербия показал рекордно высокую эффективность в качестве эмиссионного материала в OLED-устройстве 385 мкВт/Вт.

В [23] описана серия аддуктов комплексов металлов бензоил- или салицилоилгидразонов салицилового альдегида, его замещенных с пиридином, 2- или 3- или 4-пиколинами, 1,10-фенантролином, 8-гидроксихинолином. В аддуктах комплексов ванадия(II) с молекулами 8-гидроксихинолинами XXI или 1,10-фенантролином XXII (рис. 7) дважды депротонированный лиганд салицилгидразон салицилового альдегида [23] координируется к ванадию в енольной форме, образуя вместе с дополнительными молекулами искаженное октаэдрическое окружение иона металла. Гидроксигруппа бензоилгидразонного фрагмента в координации с металлом не участвует. Комплексы XXI, XXII изучены как катализаторы окисления спиртов в кетоны.

Гексакоординированные моноядерные комплексы ванадия(IV) типа XXIII получены и структурно охарактеризованы в [94] (схема 8).



(XXIII)

R = NH₂ (а), OH (б), H (в)

Схема 8.

В этих комплексах реализуется енольная форма лиганда. Комплексы XXIIIа–XXIIIв (схема 8) *in vitro* проявляют миметическую активность в отношении инсулина и противоопухолевую активность.

Салицилоилгидразон 2-гидроксипропиофенона в моноядерных комплексах меди(II) XXIV и марганца(II) XXV (рис. 8) координирует, согласно данным РСА, в кето-форме, а в биядерном комплексе цинка XXVI (рис. 9) – в енольной [95].

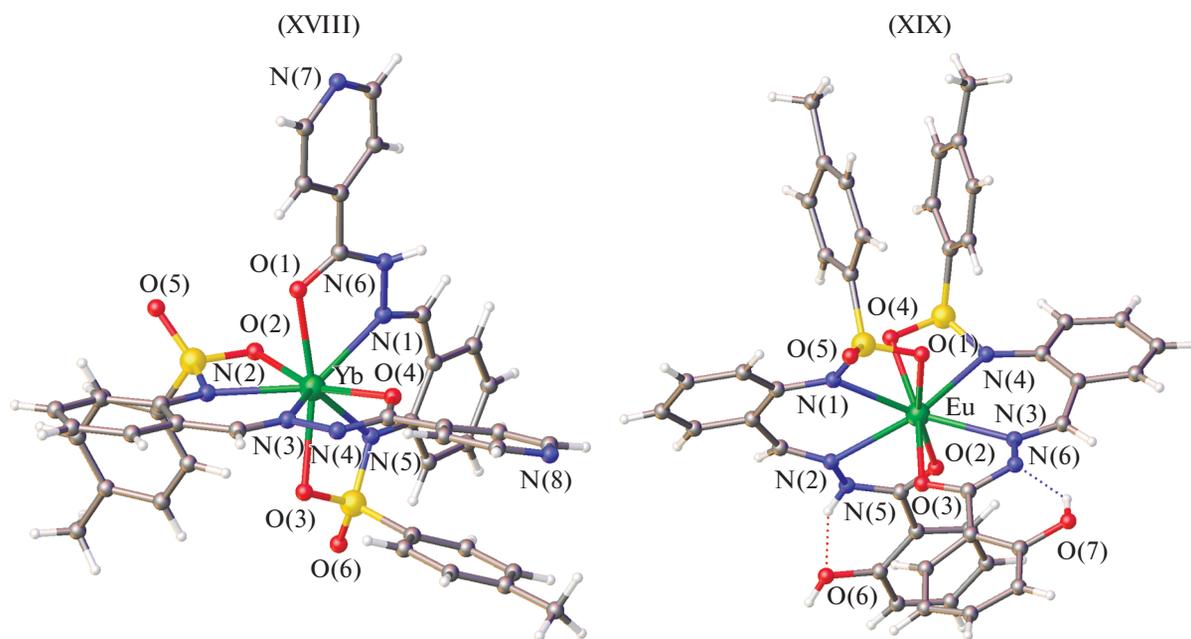


Рис. 5. Молекулярная структура комплексов XVIII и XIX [50].

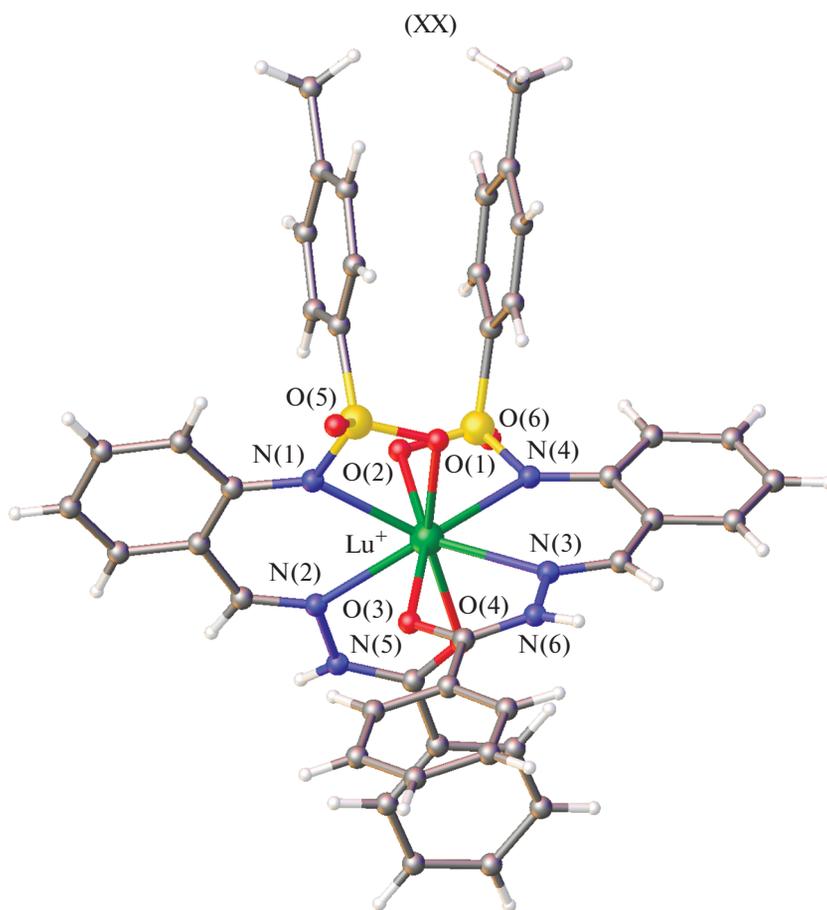


Рис. 6. Молекулярная структура XX [49].

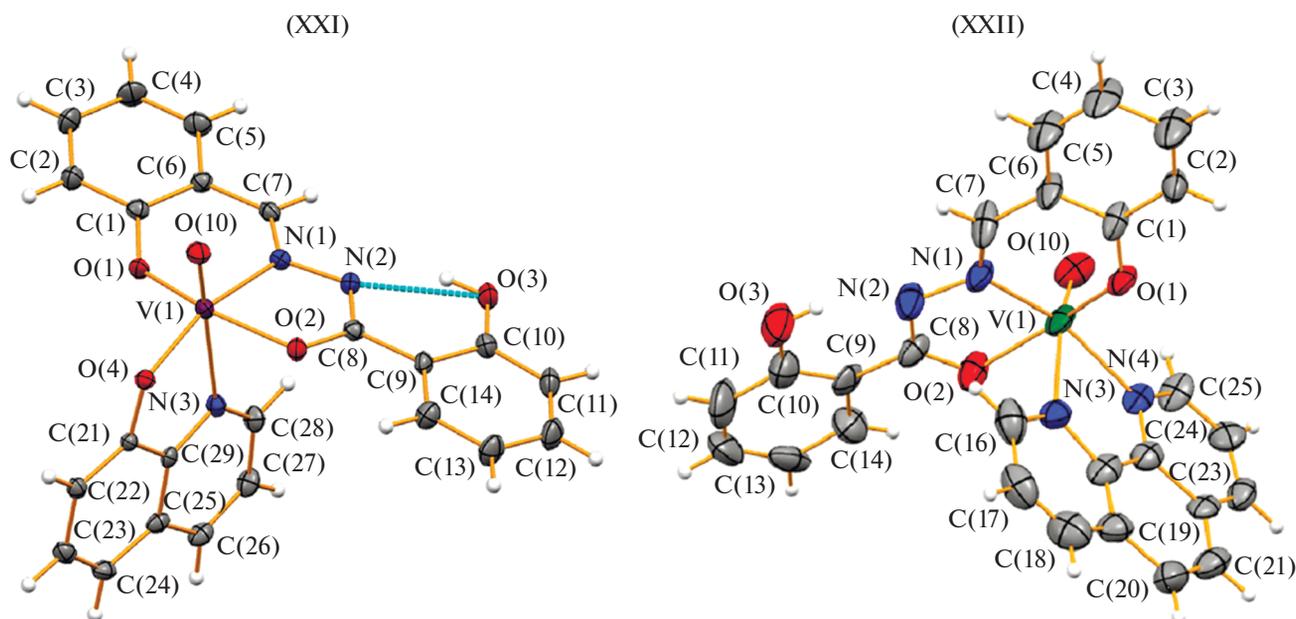


Рис. 7. Молекулярная структура комплексов XXI и XXII [23].

Комплексы XXIV–XXVI были изучены в качестве ингибиторов коррозии.

Молекулярные структуры комплексов меди(II) XXIV и марганца(II) XXV близки и демонстрируют искаженную октаэдрическую геометрию вокруг иона металла. Ион металла в обоих комплексах координирован двумя моноанионными лигандами через карбонильный атом кислорода O, азотинный атом азота N и фенолятный атом кислорода O каждого лиганда.

Молекулярная структура XXVI представляет собой феноксимостикивый centrosymmetric димер, имеющий 5-координатную искаженную квадратную пирамиду, в которой металл связывается через азотинный атом азота N, карбонильный атом кислорода O и два мостиковых фенолятных атома кислорода O лигандов, а сульфоксидный атом кислорода O молекулы ДМСО занимает апикальное положение. Гидроксигруппа салицилоил гидразонного фрагмента не координируется к металлу.

2-Гидроксibenzoилгидразон салицилового альдегида (H_2L) с ацетилацетонатом ванадила в среде этанола дает оксоэтоксованадиевый комплекс $[VO(OEt)L]$, который вступает в реакцию с основаниями Льюиса (L'), образуя комплексы типа $[VO(OEt)L']$, где $L' =$ пиридин, 2-пиколин, 3-пиколин, 4-пиколин, 2-аминопиридин, имидазол, 4-метилимидазол (XXVII) (рис. 10). Комплексы XXVII, структурно охарактеризованные методом PCA, имеют искаженное октаэдрическое координационное окружение O_4N_2 вокруг акцепторного центра V(V) за счет связи с фенольным атомом

кислорода O, енольного атома кислорода O гидразонного фрагмента и иминного атома азота N тридентатного лиганда и атома кислорода O этоксигруппы депротонированной молекулы этанола. Две аксиальные позиции заняты оксоатомом O ванадила и атомом азота N вторичного лиганда L' [96].

В случае, когда $L' = 4,4'$ -бипиридин, 1,2-бис(4-пиридил)этилен образуются димерные молекулы $[VO(OEt)L]_2(L')$ за счет координации к ванадию атома азота 4,4'-бипиридина XXVIIIa и 1,2-бис(4-пиридил)этилена XXVIIIб [96] (рис. 11). Группа OH салицилоил гидразонного фрагмента не участвует в координации с металлом, но образуют водородные связи с депротонированным атомом азота гидразонного фрагмента.

Также получены и структурно охарактеризованы аналогичные продукты биядерных комплексов оксомолибдена(VI) [97–99].

Два новых комплекса оксованадия(V), $[VOLL^1]$ (XXIX) и $[VOLL^2]$ (XXX), где L – дианионная форма гидразонового лиганда N'-(2-гидрокси-3-метоксибензилиден)-3-метилбензоилгидразида (H_2L). Лиганды L^1 и L^2 , представляющие собой депротонированную форму 3-гидрокси-2-метил-4H-пиран-4-она (HL^1) и 3-гидрокси-2-этил-4H-пиран-4-он (HL^2) соответственно, были получены и охарактеризованы методом PCA [100] (рис. 12). Атомы ванадия(V) в комплексах находятся в октаэдрической координации, при этом гидразонный лиганд координируется в енольной форме с атомами металла через фенолятный атом кислорода O, иминный атом азота N и енолятный атом кислорода O бензоилгид-

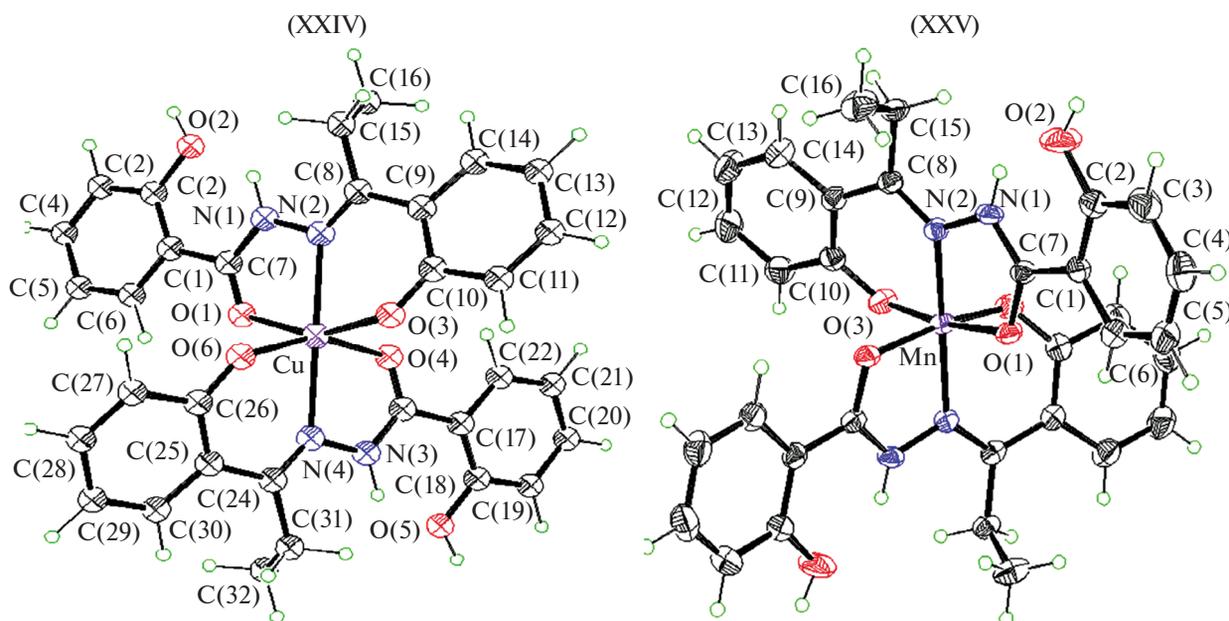


Рис. 8. Молекулярная структура XXIV и XXV [95].

разонного фрагмента, а с пионовыми лигандами через атомы кислорода O карбонила и гидроксила. Оба комплекса обладают высокой антибактериальной и противогрибковой активностью против *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* и *Candida albicans* по сравнению со свободным гидразоном.

В енольной форме координируют к иону меди(II) салицилоилгидразоны 2-гидроксibenзальдегида и 2-гидрокси-нафталидегида в аддуктах с морфолином XXXI [101] и пиридином XXXII, XXXIII [102, 103] (схема 9).

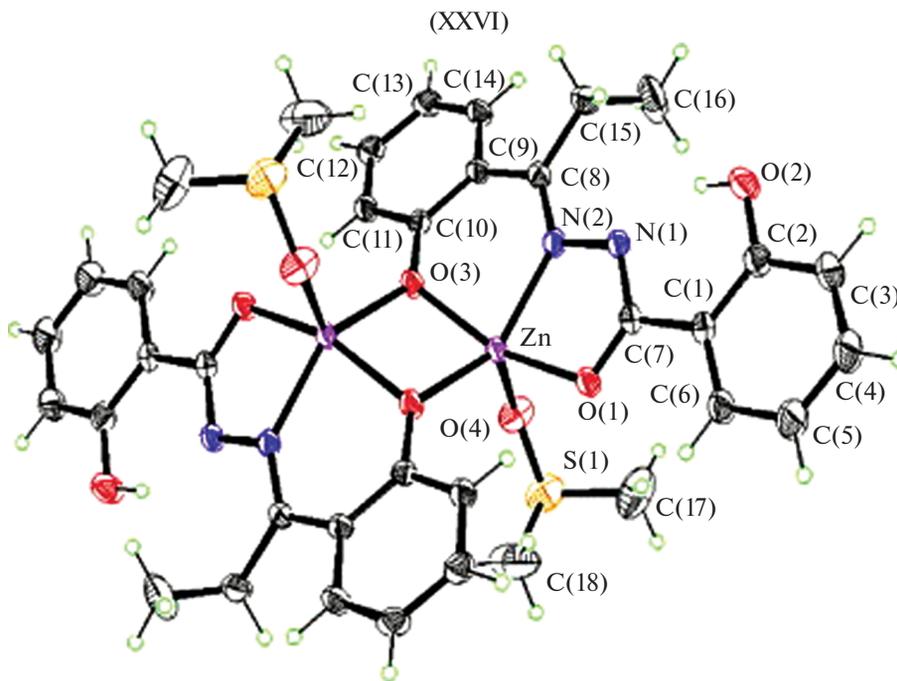
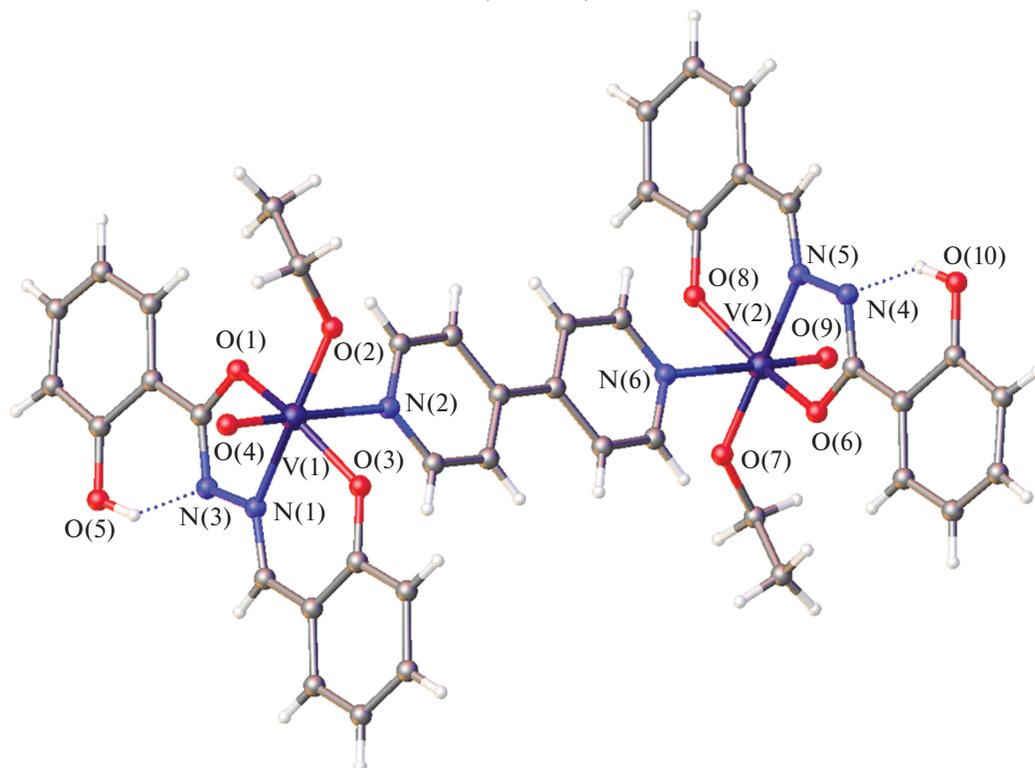
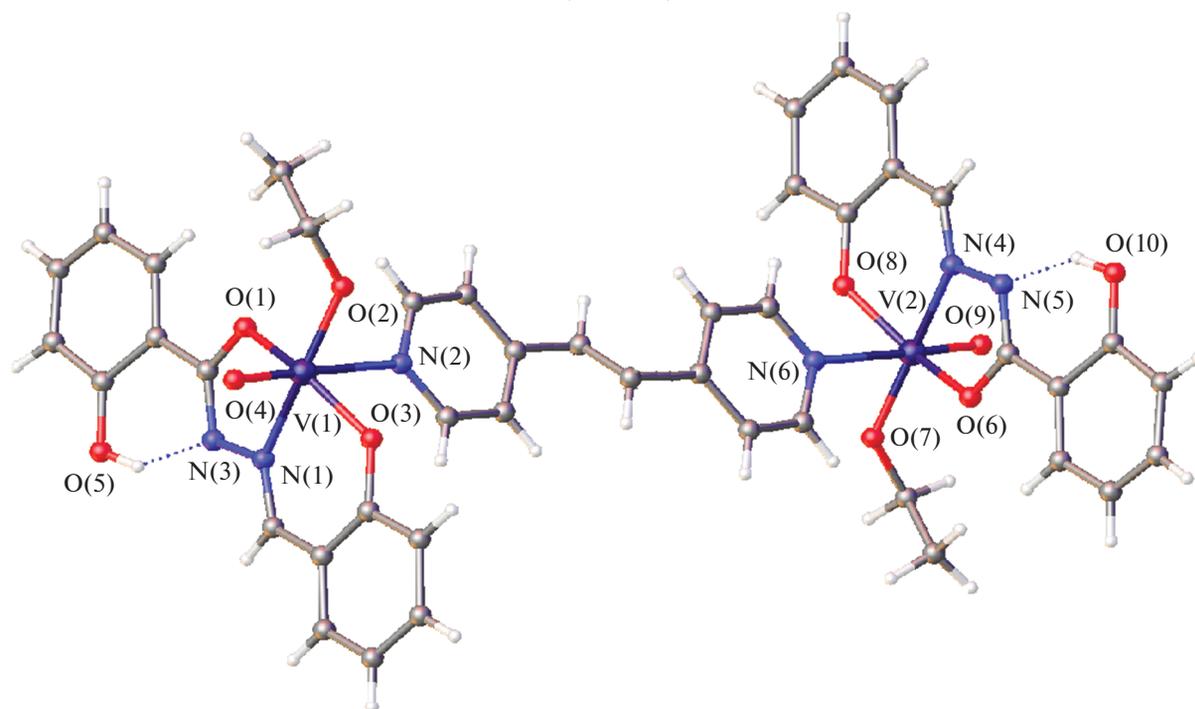


Рис. 9. Молекулярная структура XXVI [95].

(XXVIIIa)



(XXVIIIb)

**Рис. 11.** Молекулярные структуры XXVIIIa и XXVIIIb [96].

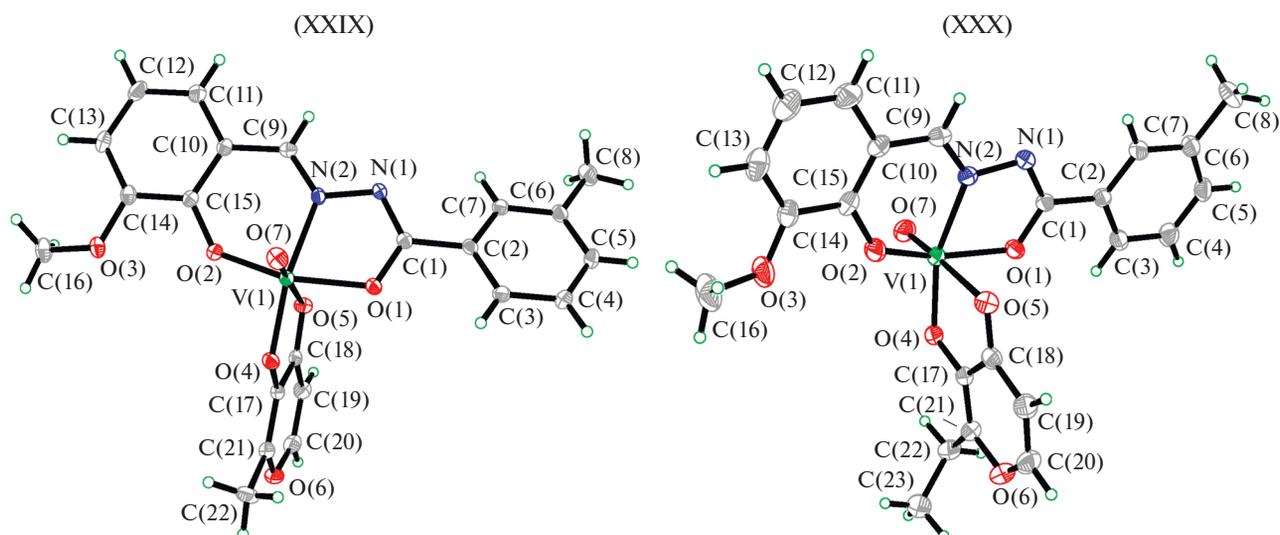


Рис. 12. Молекулярные структуры XXIX и XXX [100].

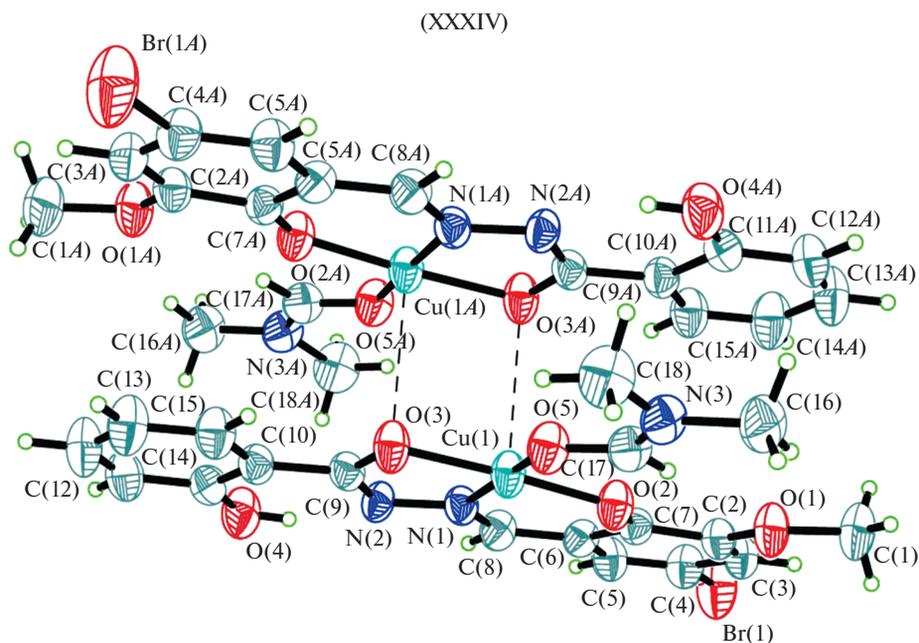


Рис. 13. Молекулярная структура XXXIV [104].

Рентгеноструктурно охарактеризованы комплексы (моно- и биядерные) пиридиноилгидразона, 2-гидрокси-4-октилоксибензальдегида и 4-формил-3-гидроксифенил-4-октилоксибензола **XXXVI** и **XXXIX** (рис. 15), обладающие фотолуминесцентными свойствами [107] с высокими квантовыми выходами фотолуминесценции.

Геометрия координационного узла в комплексах **XXXVIII** и **XXXIX** является квадратно-пирамидальной или тригонально-бипирамидальной с пентакоординированным цинком(II) координированным

гидразонным O,N,O-лигандом в енольной форме и одним или двумя пиридинами. Лиганды имеют вытянутую форму и почти плоскую конформацию. В димерном комплексе **XXXVIII** в качестве мостиков выступают атомы кислорода фенольных фрагментов салициловых альдегидов.

Фотолуминесцентными свойствами обладает ряд моно- и биядерных комплексов цинка **XLa** и **XLb** (схема 11, рис. 16), структуры которых установлены методом PCA [108], в которых тридентатные лиганды координируют с ионом цинка че-

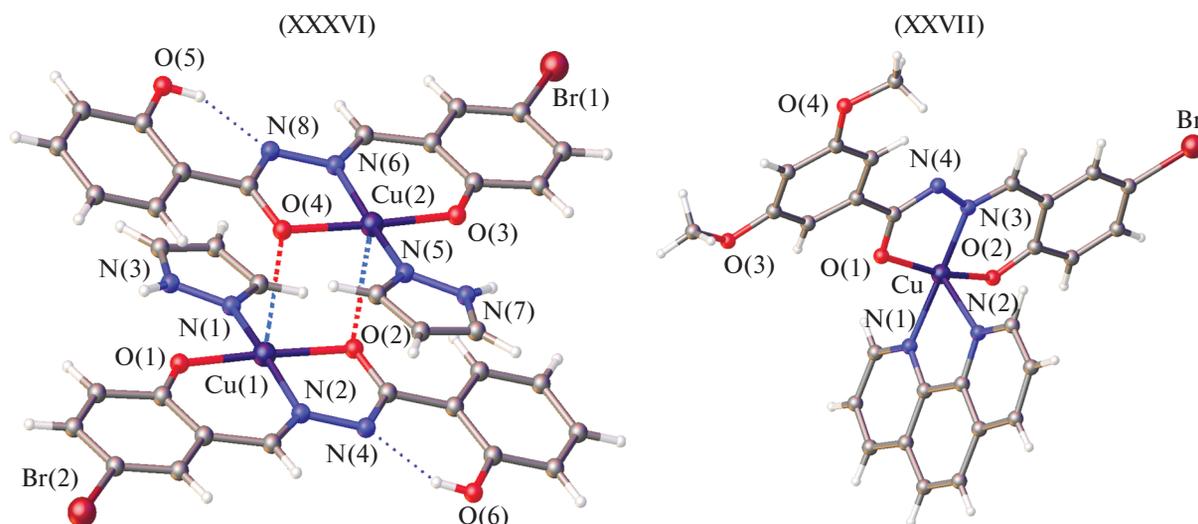
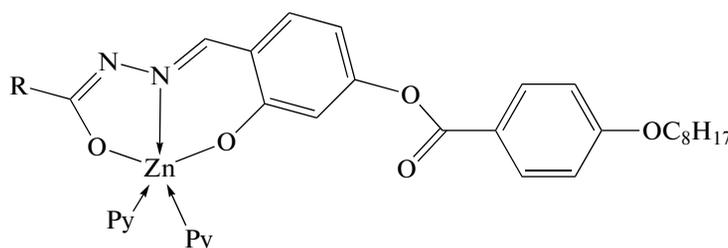


Рис. 14. Молекулярная структура XXXVI [105] и XXXVII [106].

рез два атома кислорода и один атом азота. Координационная сфера иона цинка дополнена одним (XLб) или двумя (XLа) молекулами пиридина.

Биядерный комплекс XLб образуется через мостиковые фенольные атомы кислорода альдегидного фрагмента.



(XLа)

R = $-\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{F}$, $-\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{CN}$, $-\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{NO}_2$, 4-бензотиазол

Схема 11.

Отметим, что в комплексах XLа, XLб лиганды координируют к атомам цинка в енольной таутомерной форме.

Получены два моноядерных соединения цинка(II) и марганца(II) $[\text{ZnL}_2]$ (XLIIа) и $[\text{MnL}(\text{HL})]\text{ClO}_4$ (XLIIб) (рис. 17), где L – моноанионная форма N'-(1-(пиридин-2)-ил)этилиден)изоникотинида (HL), которые были получены и охарактеризованы методом PCA [109]. Соединение XLIIа содержит нейтральную комплексную молекулу $[\text{ZnL}_2]$, XLIIб – $[\text{MnL}(\text{HL})]^+$ комплексный катион и один перхлорат-анион. Атомы металлов в комплексах находятся в октаэдрической координации. Гидразоновые лиганды координируются с атомами металла через пиридиновый атом азота N, иминный атом азота N и енольные атомы кислорода O. Показана высокая антимикробная активность этих соединений в отношении *Staphy-*

lococcus aureus, *Escherichia coli* и *Candida albicans* [109, 110].

В комплексе цинка с 2-гидоксибензоилгидразоном 2-гидокси-3,5-дибромбензальдегида лиганд также координирует к металлу в енольной форме, образуя дипиридиновый аддукт XLII (рис. 18), где координационный центр имеет искаженную тригонально-бипирамидальную геометрию [111].

Как показано в [112–114], при взаимодействии 2-гидоксибензоилгидразона 2-гидоксибензальдегида с ацетатом цинка получены биядерные комплексы типа XLIII (схема 12) с координацией лиганда в енольной форме и димеризацией через атомы кислорода альдегидного фрагмента. В качестве аксиального лиганда присутствуют молекулы морфолин, пиридина или метилпиридина.

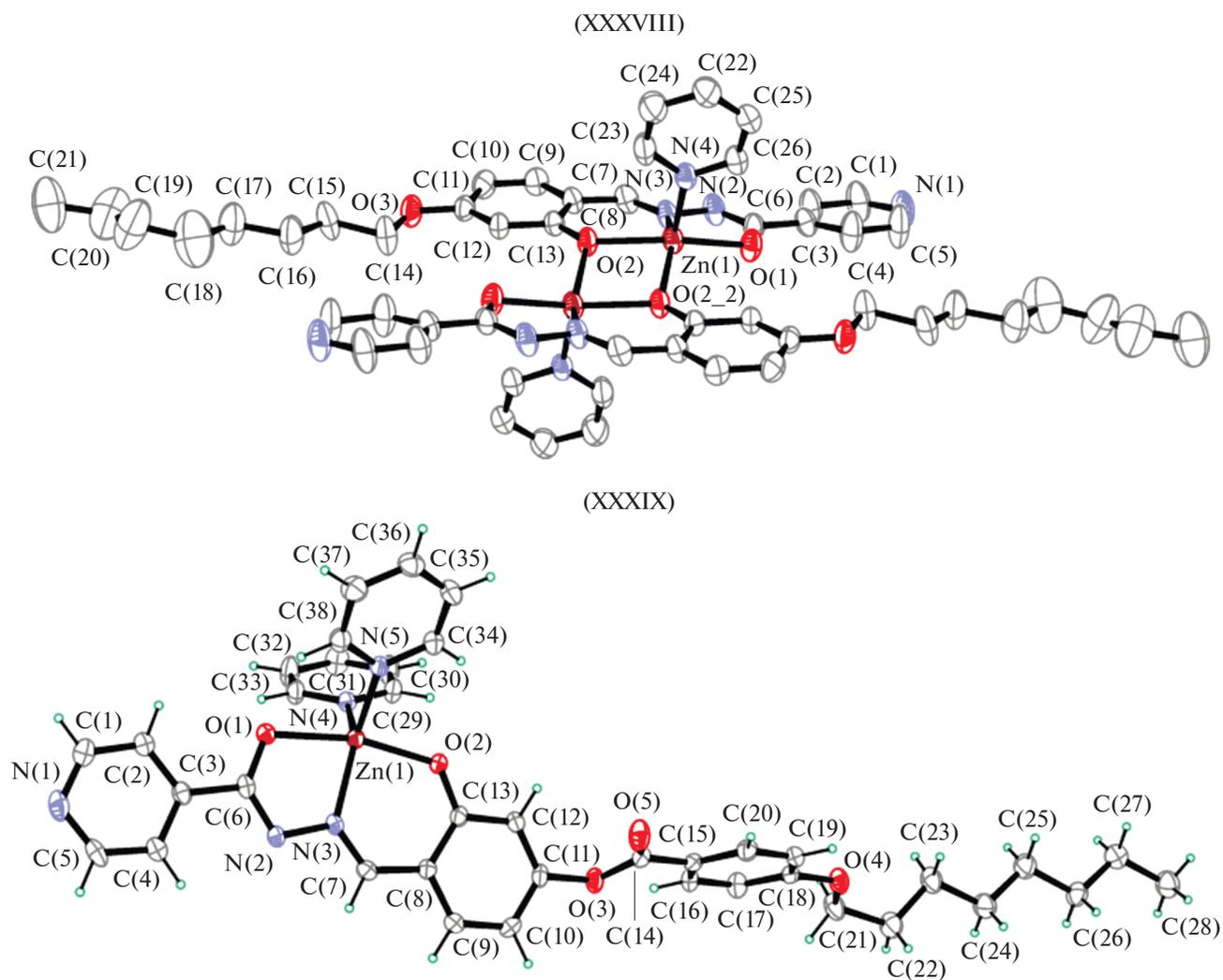
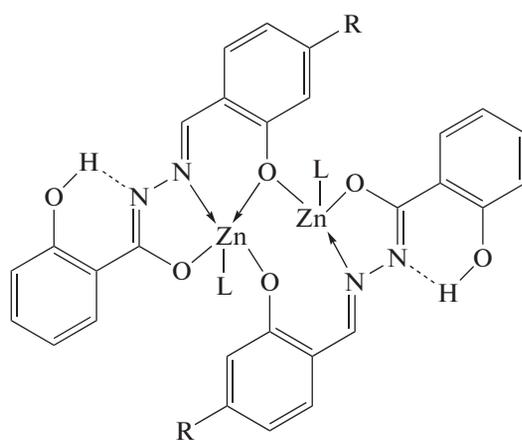


Рис. 15. Молекулярная структура XXXVIII и XXXIX [107].

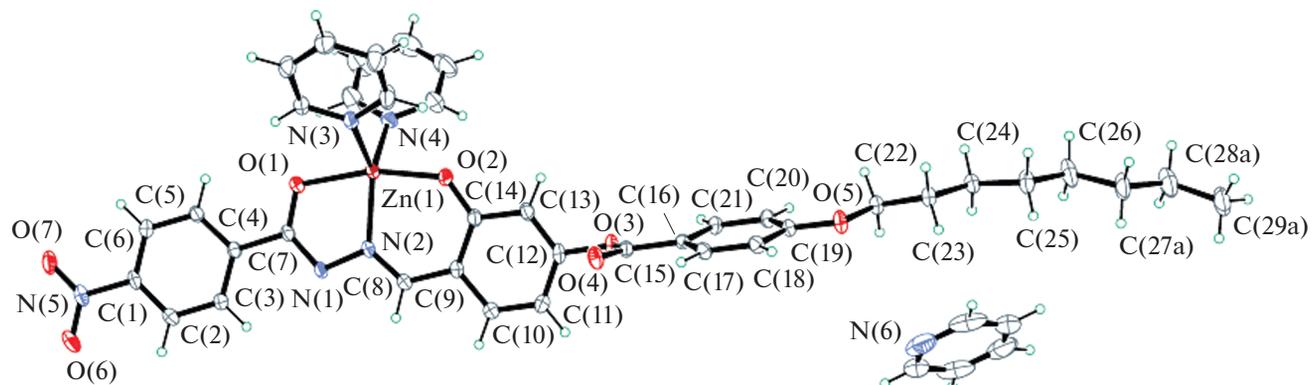


(XLIII)

R = H, OH; L = морфолин, пиридин, метилпиридин

Схема 12.

(XLa)



(XL6)

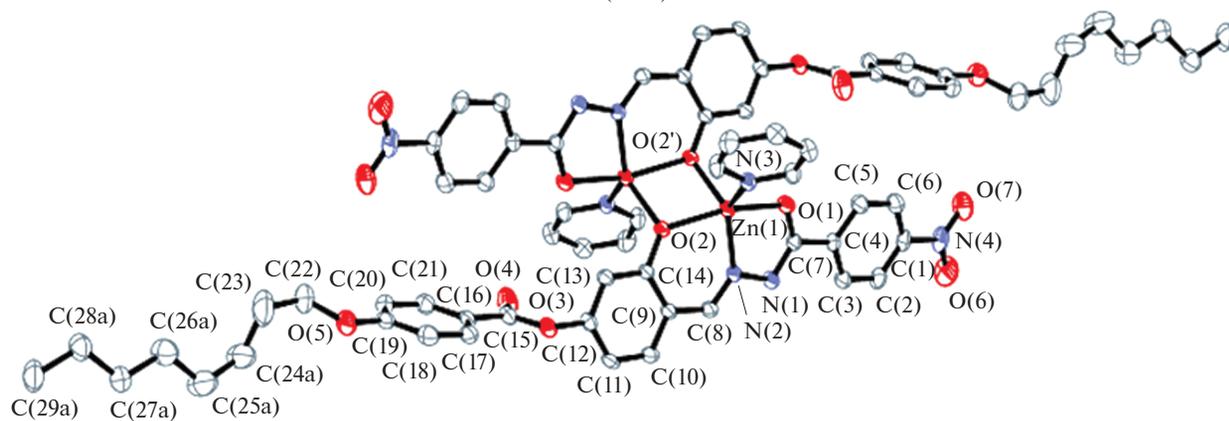
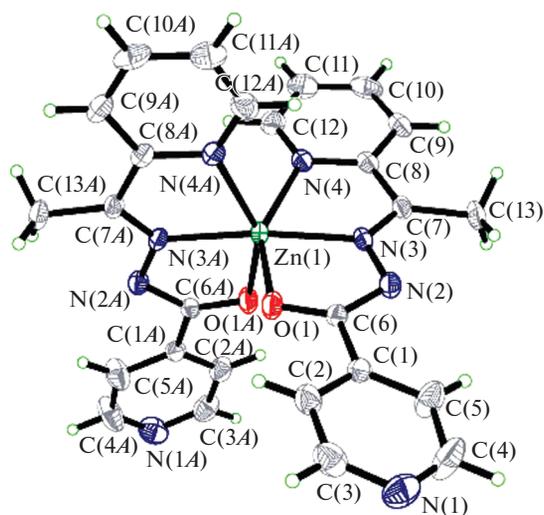


Рис. 16. Молекулярная структура XLa и XL6 [108].

(XLIa)



(XLI6)

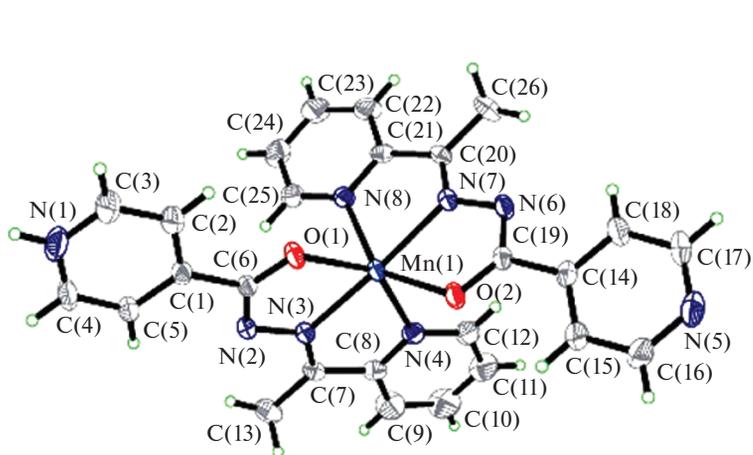


Рис. 17. Молекулярные структуры XLIa и XLI6 [109].

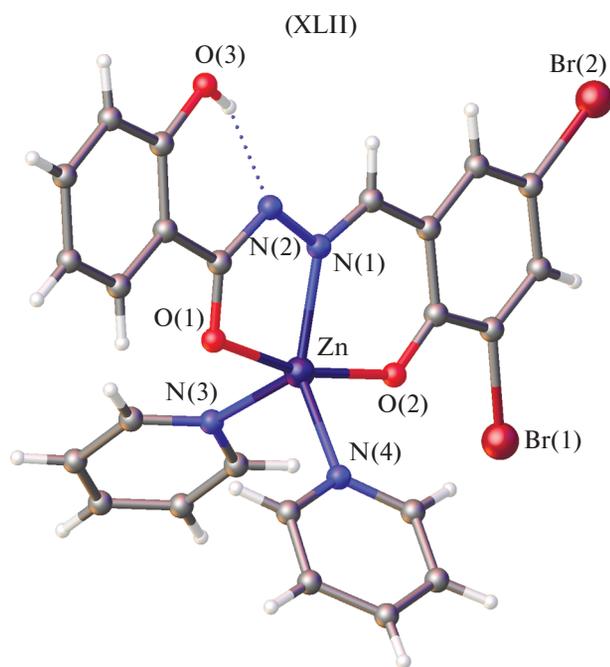


Рис. 18. Молекулярная структура XLII [111].

В димерном комплексе **XLIV** (рис. 19) полученном из 2-гидроксибензоилгидразона 2,4-дигидроксибензальдегида и $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ лиганд координирует в енольной форме, где в качестве

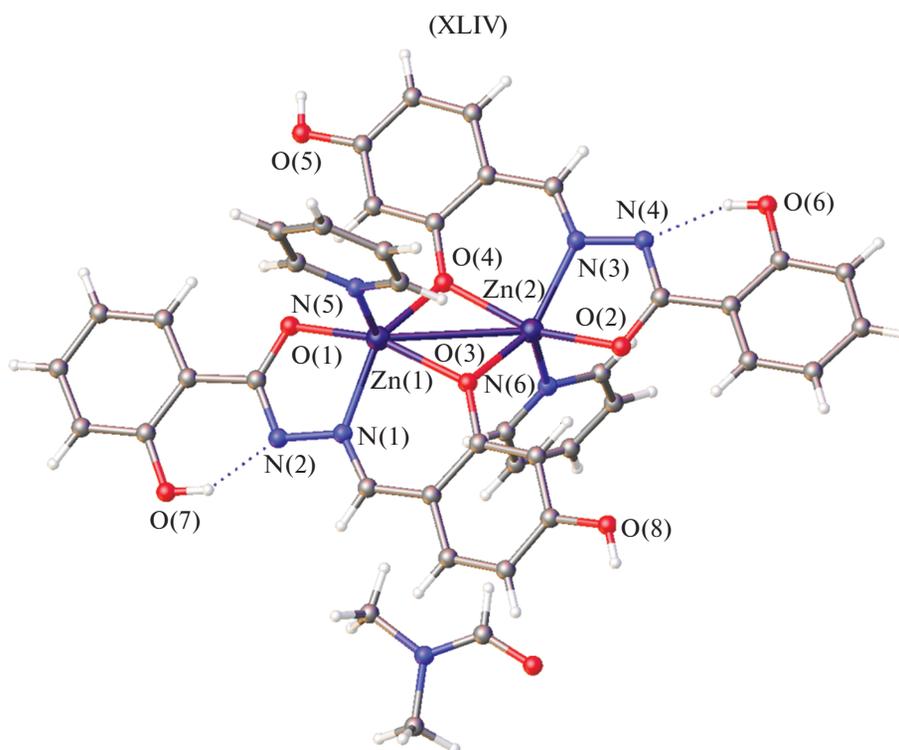


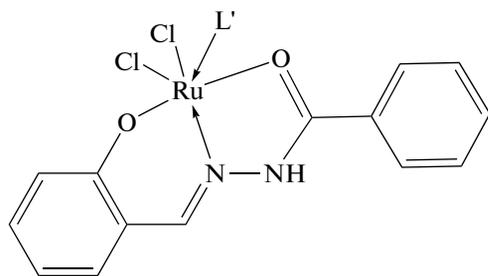
Рис. 19. Молекулярная структура XLIV [115].

мостиков выступают атомы кислорода альдегидных фрагментов с дополнительной координацией двух молекул пиридина и двух молекул ДМФА. Все атомы Zn(II) координированы тремя атомами кислорода O и двумя атомами азота N с формированием искаженной тетрагонально-пирамидальной геометрии из-за разных расстояний Zn–O и Zn–N. Три атома кислорода O и один атом азота N от L лигандов расположены в базисной плоскости искаженной квадратной пирамиды, а апикальное положение занимает атом азота N, принадлежащий молекуле пиридина [115].

В [116] приведены данные PCA для мономерного комплекса цинка **XLV** (рис. 20), полученного взаимодействием 2-гидроксибензоилгидразона 2-метоксибензальдегида с $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$, где лиганд координирует к атому цинка в енольной форме. Ион цинка(II), лежащий в центре симметрии, имеет октаэдрическое окружение и координирован четырьмя атомами кислорода O и двумя атомами азота N от двух анионных 2-гидрокси-N-(2-метоксибензилиден) бензоилгидразидных лигандов.

Структурно охарактеризован [117] никелевый аддукт **XLVI** (рис. 21) с тремя молекулами пиридина и лигандом в енольной форме. Ион никеля(II) окружают один атом азота N и два атома кислорода O основания Шиффа и три атома азота N от трех молекул пиридина. Эта координация NiN_4O_2 образует искаженную октаэдрическую геометрию.

Бензоилгидразон салицилового альдегида с хлоридом рутения(III) в присутствии пиридина, 2-пиколина, 3-пиколина, 4-пиколина образует октаэдрические комплексы **XLVII** (схема 13), в которых, по данным ИК-спектров, реализуется кетонная форма лиганда [118].



(XLVII)

L' = пиридин, 2-пиколин, 3-пиколин, 4-пиколин

Схема 13.

Октаэдрические комплексы рутения(II) замещенных 2-ацетилпиридин бензоилгидразона **XLVIII** (рис. 22), обладающие каталитической активностью в реакциях восстановления альдегидов до спиртов были структурно охарактеризованы в [119]. В комплексе рутения(II) лиганд координирует в енольной форме. N,N,O-бензоилгидразоновый лиганд координирует с ионом рутения(II) через пиридиновый и азотиновый атомы азота N и депротонированный амидный атом кислорода O атомов с образованием двух пятичленных конденсированных хелатных колец.

Три комплекса меди(II), цинка(II) и ванадия(V), [CuL(HL)]ClO₄ (**XLIX**), [ZnL₂] (**L**) и [VO₂L] (**LI**) (рис. 23), где L – анионная форма 3-метил-N'-(1-(пиридин-2-ил)этилиден)бензогидразида (HL) были синтезированы и охарактеризована методом РСА. Все комплексы обладают высокой активностью против различных бактериальных штаммов *B. subtilis*, *S. aureus* и *E. coli* [120].

Координационная геометрия вокруг иона меди(II) в **XLIX** (рис. 23) является искаженно октаэдрической с одним нейтральным и одним анионным тридентатным гидразоновым лигандом. Гидразоновые лиганды координируются с ионом меди(II) через пиридиновые атомы азота N, иминные атомы азота N, карбонильный и енольный атомы кислорода O(2) и O(1) соответственно.

Координационная геометрия вокруг иона цинка(II) в **L** (рис. 23) является также искаженно октаэдрической с тридентатными анионными гидразоновыми лигандами в енольной форме.

(XLV)

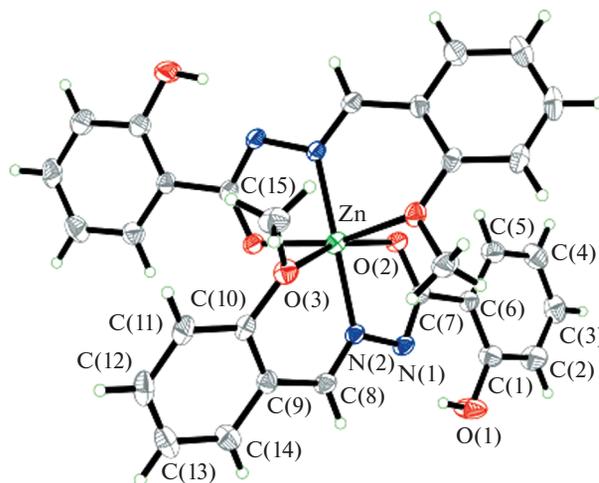


Рис. 20. Молекулярная структура XLV [116].

Гидразоновые лиганды координируются с ионом цинка через пиридиновые атомы азота N, иминные атомы азота N и енольные атомы кислорода O.

Координационная геометрия вокруг иона ванадия(V) в **LI** может быть описана как тригональная бипирамида с иминным атомом азота N тридентатного гидразонового лиганда и двумя оксоатомами O в енольной форме.

В енольной форме N-(4-оксо-4-фенилбутан-2-илиден)бензоилгидразон бензальдегида образует с хлоридом меди(II) пиридиновый аддукт **LII** (рис. 24) [121]. Центральный атом Cu(II) имеет искаженную плоско-квадратную координационную геометрию, которая образована двумя атомами кислорода O, одним атомом азота N от молекулы лиганда и одним атомом азота N от молекулы пиридина.

Получена и структурно охарактеризована биядерная структура **LIII** [122] (рис. 25), в которой лиганд координирует к иону меди(II) в енольной форме с дополнительной координацией молекулы пиридина. Ион меди(II) имеет N₂O₂ квадратно-пирамидальное окружение, где в аксиальных положениях находятся мостиковые атомы кислорода лиганда.

Фотолуменисцирующие комплексы цинка **LIVa–LIVe** ароил(ацил)гидразонов 3-метил-4-формилпиразол-5-она (H₂L) с квантовыми выходами от 10 до 64% (схема 14) описаны и структурно охарактеризованы в [47].

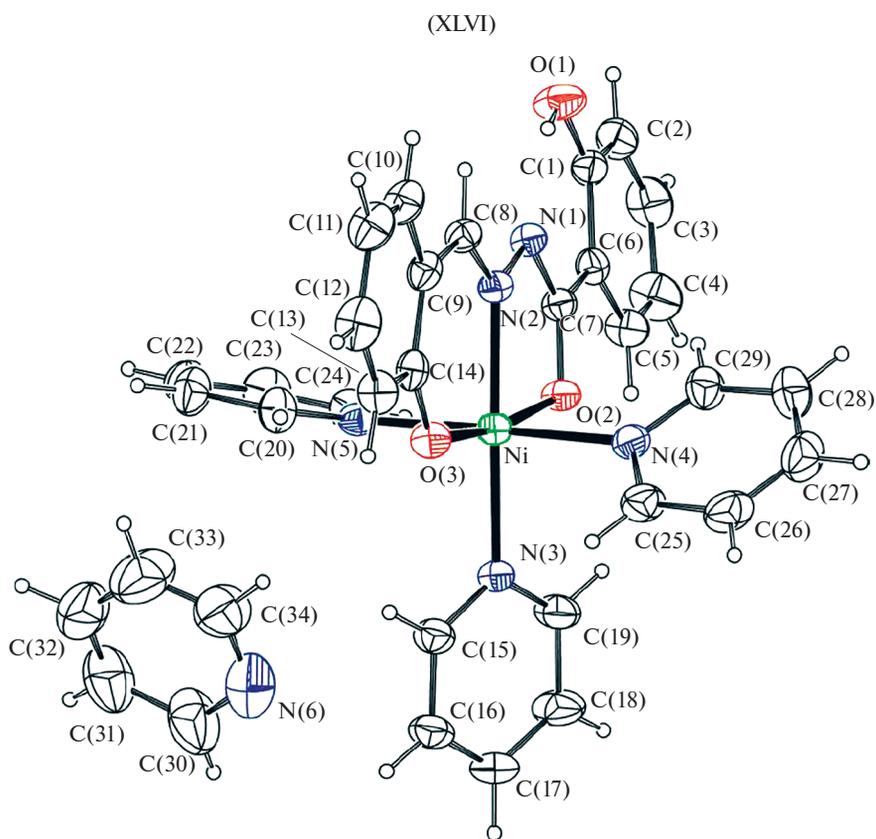
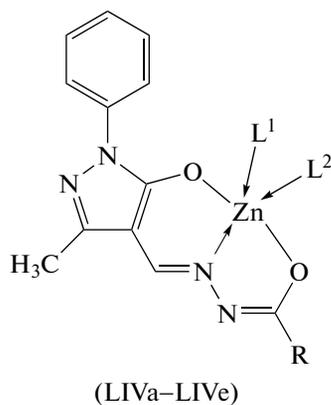
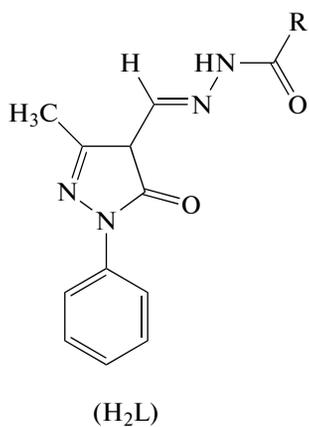


Рис. 21. Молекулярная структура XLVI [117].



L¹ = H₂O, пиридин, L² = COOCH₃

- а) R = C₆H₅
- б) R = *p*-CH₃OC₆H₄
- в) R = C₆H₅CH₂
- г) R = *p*-CH₃C₆H₄
- д) R = *p*-ClC₆H₄
- е) R = C₆H₅CH₂CH₂

Схема 14.

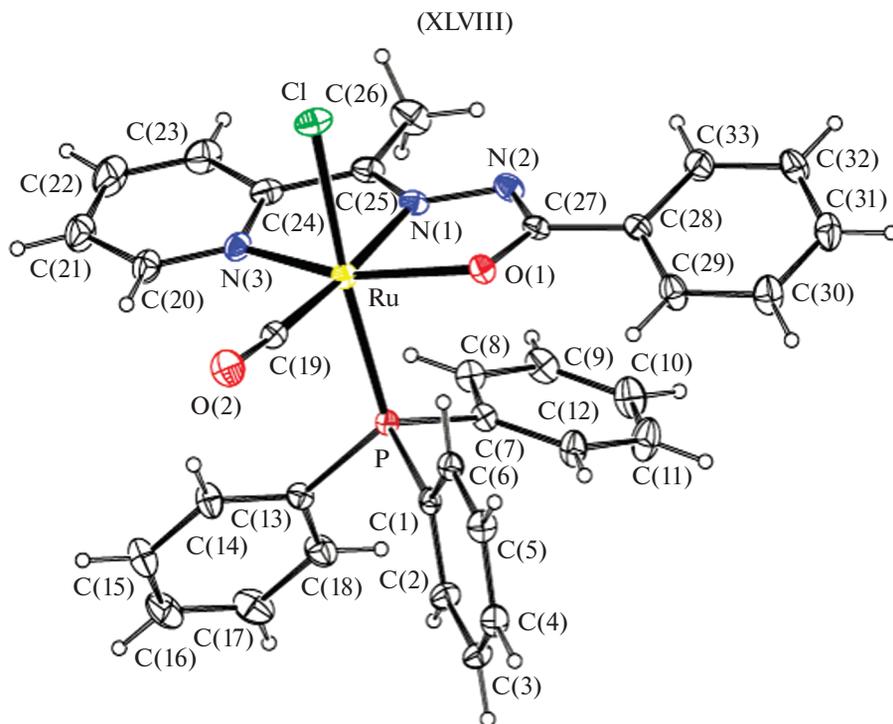


Рис. 22. Молекулярная структура XLVIII [119].

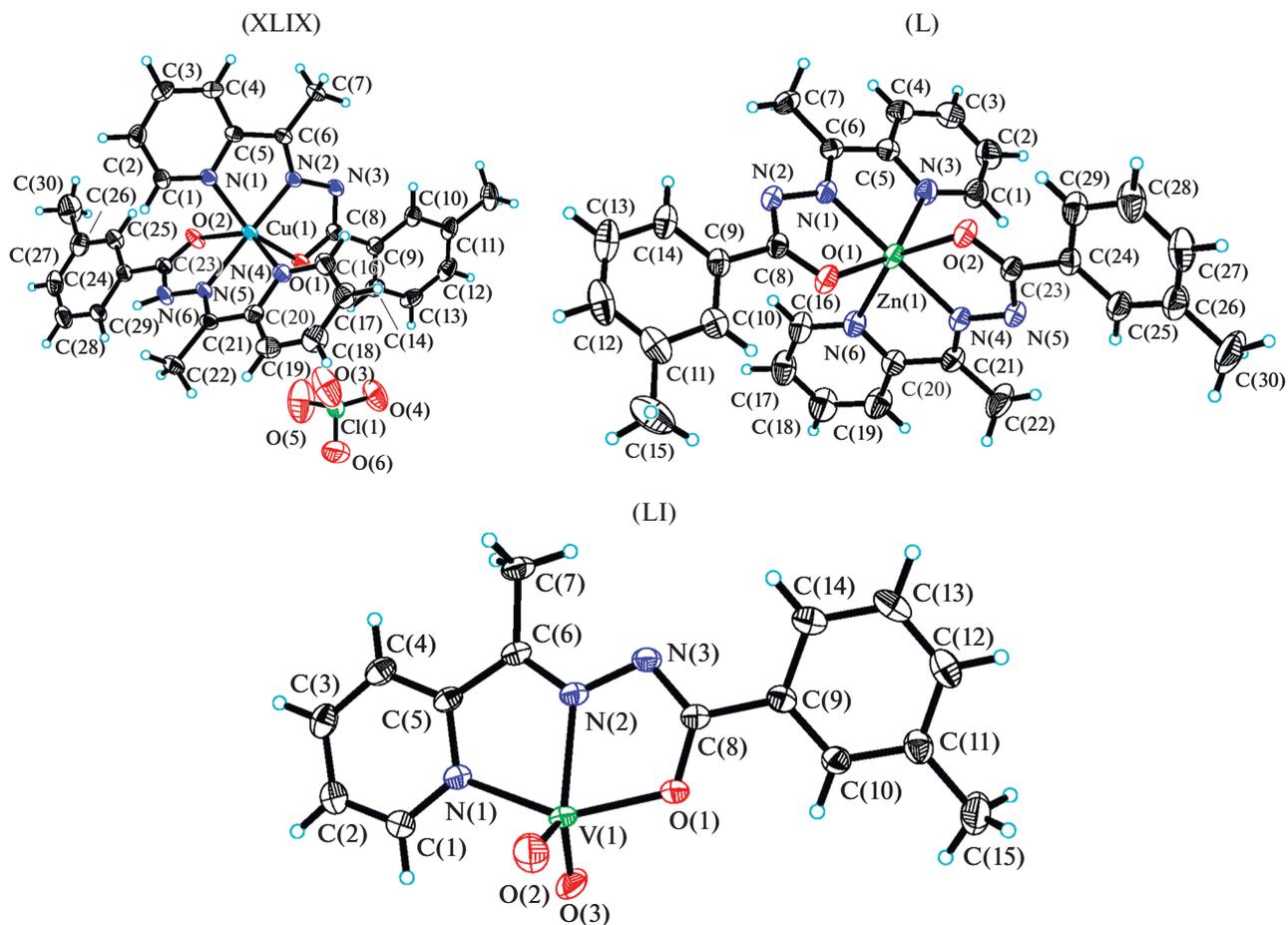


Рис. 23. Молекулярная структура XLIX, L, LI [120].

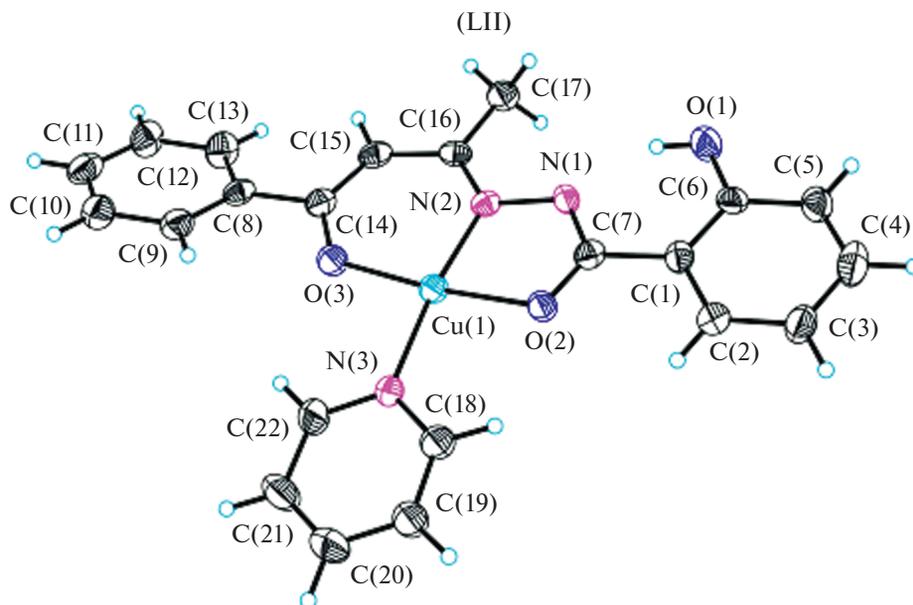


Рис. 24. Молекулярная структура LII [121].

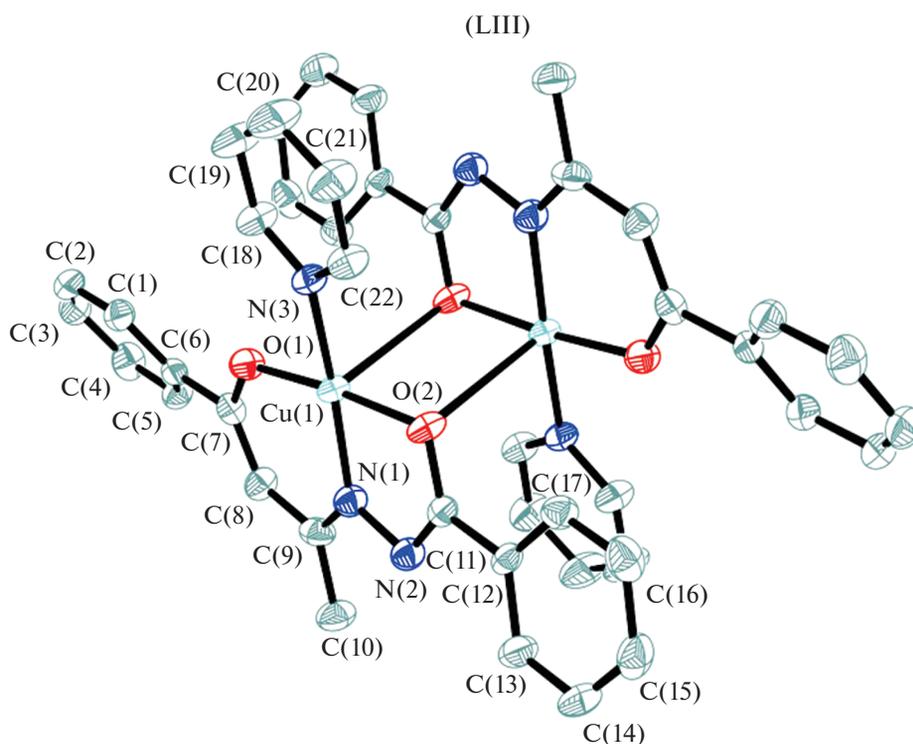


Рис. 25. Молекулярная структура LIII [122].

Координационная сфера иона цинка(II) образована одним атомом азота N и атомами кислорода O пиразольного фрагмента лиганда и карбоксильной группы гидразона O (в кето-форме), а также атомами кислорода координированного монодентатно ацетат-аниона и воды (LIVв) или

атома азота пиридиновой молекулы (LIVд) (рис. 26). Координационный полиэдр в этих комплексах LIVв и LIVд имеет геометрию тетрагональной пирамиды.

Для изучения регулирования динамики магнетизма в молекулярных магнетиках с помощью

“гостевых” молекул растворителя в [123] синтезирован и структурно охарактеризован биядерный комплекс диспрозия(III) 2-гидроксibenзоилгидразона с 2-гидрокси-3-метоксибензальдегидом $[\text{Dy}_2(\text{L})_2(\text{DBM})_2(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{DMF}$ (LV), где H_2L – 2-гидрокси-N'-(2-гидрокси-3-метоксибензилиден)бензогидразид, HDBM – дибензоилметан (рис. 27), и изучены его магнитные свойства в широком температурном интервале вплоть до 2 К. Лиганд в димерной молекуле координирует к диспрозию(III) в кето-форме.

Структура комплекса LV представляет собой нейтральный димер, в котором два иона металла Dy(III) координируют два лиганда дианионного основания Шиффа (L^{2-}), два бидентатных моноанионных лиганда DBM⁻ и два осевых лиганда растворителя ДМФА. Ионы диспрозия(III) соединены двумя феноксильными группами двух лигандов.

Получены [124] биметаллические моноядерные LVI и четырехядерные комплексы меди(II) LVII и гадолиния(III) LVIII (рис. 28) 2-гидрокси-N'-[(2-гидрокси-3-метоксифенил)метилен]бен-

зогидразидом (LH_3), где лиганды координируют с ионами металлов в енольной форме. Кубановый гетерометаллический комплекс LVIII состоит из двух пар Cu-Gd, связанных дигидроксо-Gd-Gd мостиком, в котором ионы Cu(II) и Gd(III) соединены несимметричным феноксо-гидроксо-мостиком.

В [125] получены трехядерные изомерные комплексы Cu(II) $[\text{Cu}_3(\text{L})_2(\text{MeOH})_4]$ (LIX), $[\text{Cu}_3(\text{L})_2(\text{MeOH})_2] 2\text{MeOH}$ (LX) и $[\text{Cu}_3(\text{L})_2(\text{MeOH})_4]$ (LXI) (рис. 29). При взаимодействии основания Шиффа (3,5-ди-*tert*-бутил-2-гидроксибензилиден)-2-гидроксибензогидразида (H_3L) с нитратом, ацетатом или метаборатом меди(II) (схема 15). В этих соединениях лиганд L проявляет дианионный (HL^{2-}) в LIX или трианионный (L^{3-}) в LX и LXI пентадентатные способы хелатирования в енольной форме. Измерения магнитной восприимчивости при различной температуре (2–300 К) показали, что во всех трех комплексах наблюдается сильное антиферромагнитное взаимодействие между ионами меди(II).

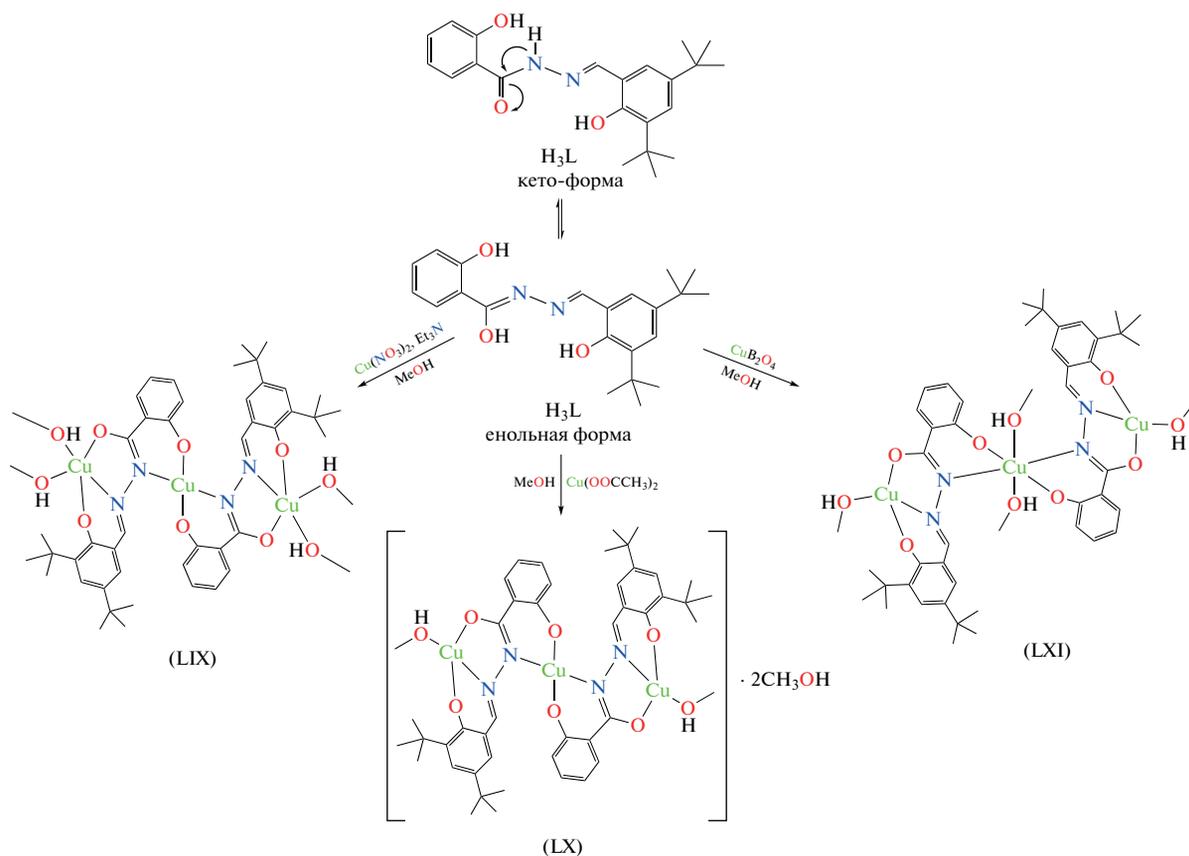


Схема 15.

В некоторых случаях енольная и кето-формы лигандов одновременно координируются с ионом

металла. В [126] получены комплексы Fe(III) и Co(III) $[\text{Fe}(\text{L}^1)(\text{HL}^1)]$ (LXII) и $[\text{Co}(\text{L}^2)(\text{HL}^2)]$ (LXIII)

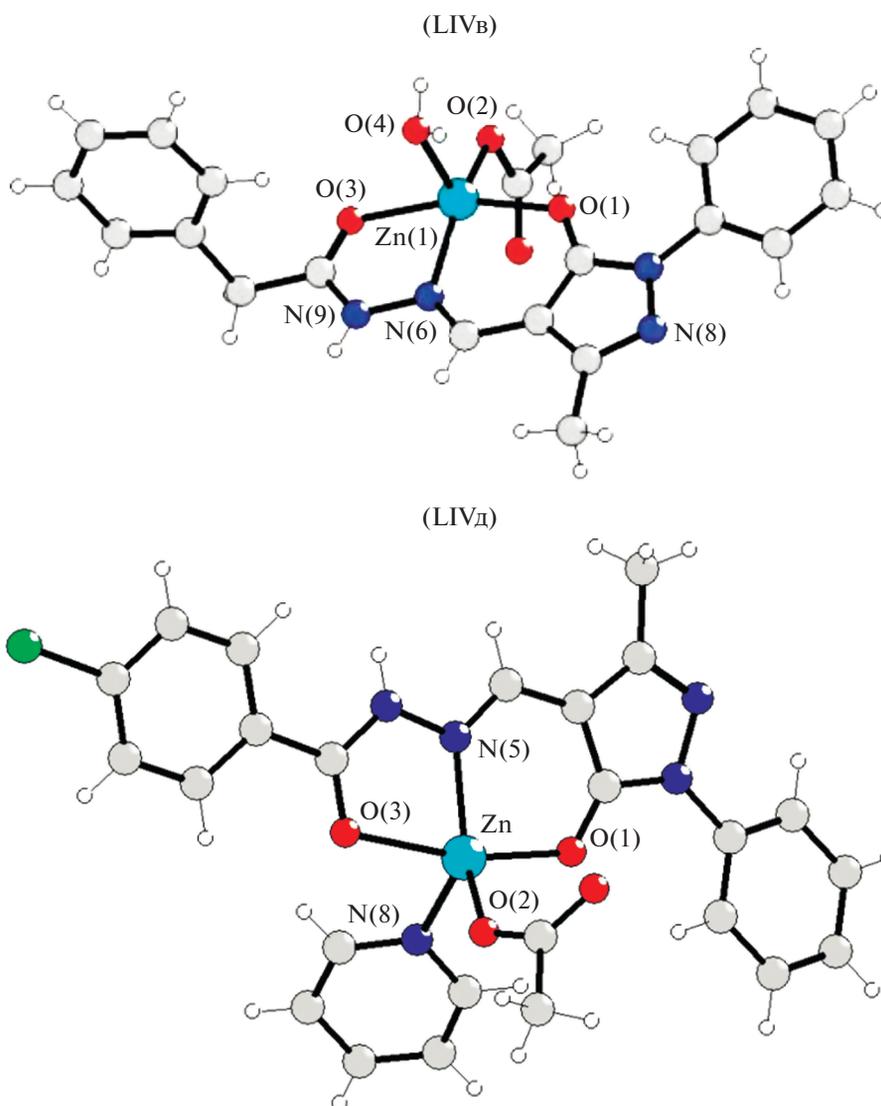


Рис. 26. Молекулярные структуры LIVв и LIVд [47].

на основе (3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксибензилиден)-2-гидроксибензогидраза (H_2L^1) и (3,5-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензилиден)-2-гидроксибензогидраза (H_2L^2) (рис. 30). Структурные исследования показали присутствие как кето-, так и енольных таутомерных форм лиганда в LXII и LXIII. Оба катиона металла в этих соединениях имеют октаэдрическую геометрию, включающую два неэквивалентных тридентатных лиганда и приводящую к координационным узлам N_2O_4 .

На основе 2-гидрокси-N'-(1-оксоаценафтилен-2(1H)илиден) бензогидразидного лиганда (H_2L) получен мооядерный комплекс цинка(II), $[Zn(HL)_2H_2O]$ (LXIV) [127] (рис. 31). Лиганд хелатирует с металлическим центром двумя атомами азота иминогруппы и двумя атомом кислорода енольной группы. Комплекс имеет искаженную

тригонально-бипирамидальную геометрию вокруг иона цинка(II) с атомами кислорода, лежащими в экваториальной плоскости, и атомами азота иминогруппами в осевом направлении и дополнительным атомом кислорода воды.

В [128] синтезированы новые комплексы Zn(II), Cd(II), Ni(II) и Co(II) с 3-гидроксиафтоилгидразона-3,5-ди-*трет*-бутилбензохиноном-1,2. Структура комплекса цинка LXV определена методом PCA (рис. 32). К атому Zn в комплексе тридентатно координированы два органических лиганда, представляющие собой монодепротонированный 3-гидроксиафтоилгидразон 3,5-ди-*трет*-бутилбензохинон-1,2 в енольной форме. Координационный полиэдр атома цинка в комплексе LXV – искаженный октаэдр, образованный двумя атомами азота и четырьмя атомами кислорода.

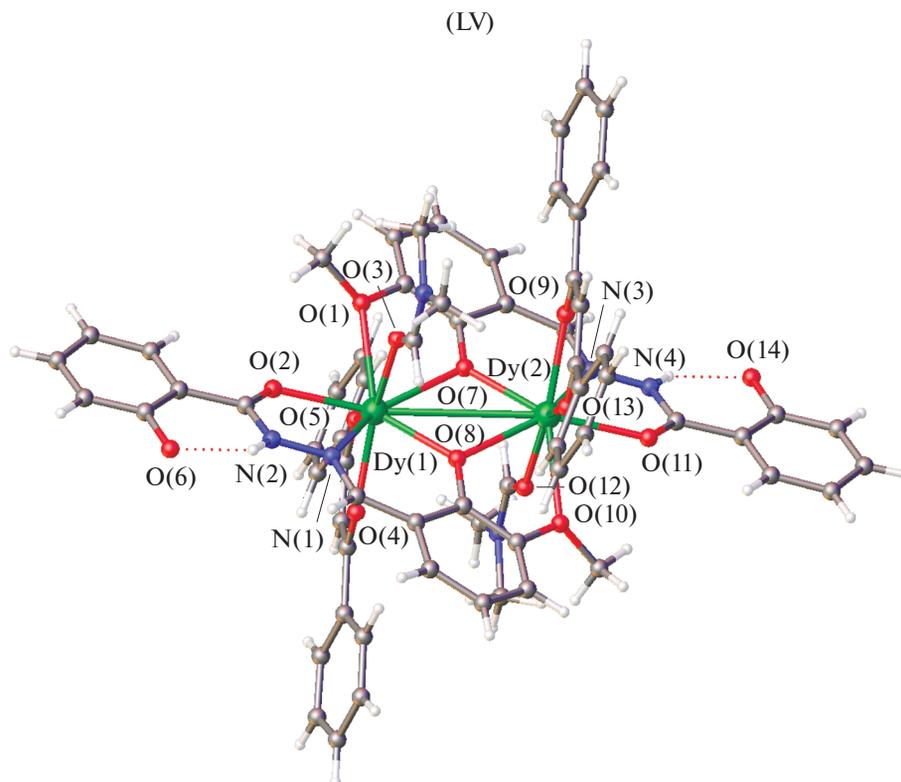


Рис. 27. Молекулярная структура LV [123].

В [129] получены комплексы Mn(II) и Co(II) функционализированного донорного лиганда N3O2H2L2, где H2L2 – 2,6-диацетил-4-карбок-

симетилпиридин-бис(бензоилгидразон) изучено их строение (схема 16, рис. 33).

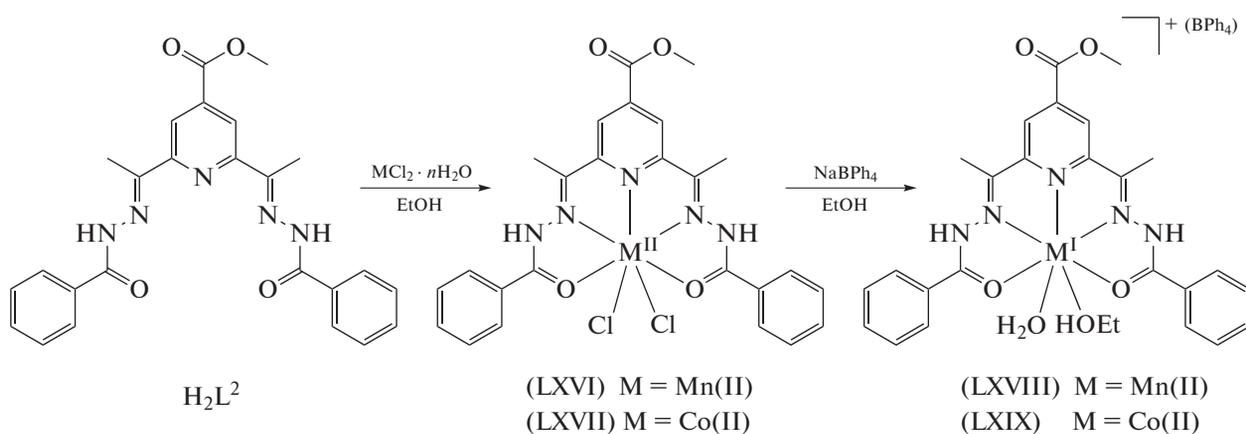


Схема 16.

Показано, что лиганд H_2L^2 координирует в кето-форме с образованием комплексов $[\text{M}(\text{H}_2\text{L}^2)-$

$(\text{Cl}_2)]$ (M = Mn(II) (LXVI), Co(II) (LXVII)), тогда как в комплексах $[\text{M}(\text{HL}^2)(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]\text{BPh}_4^+$

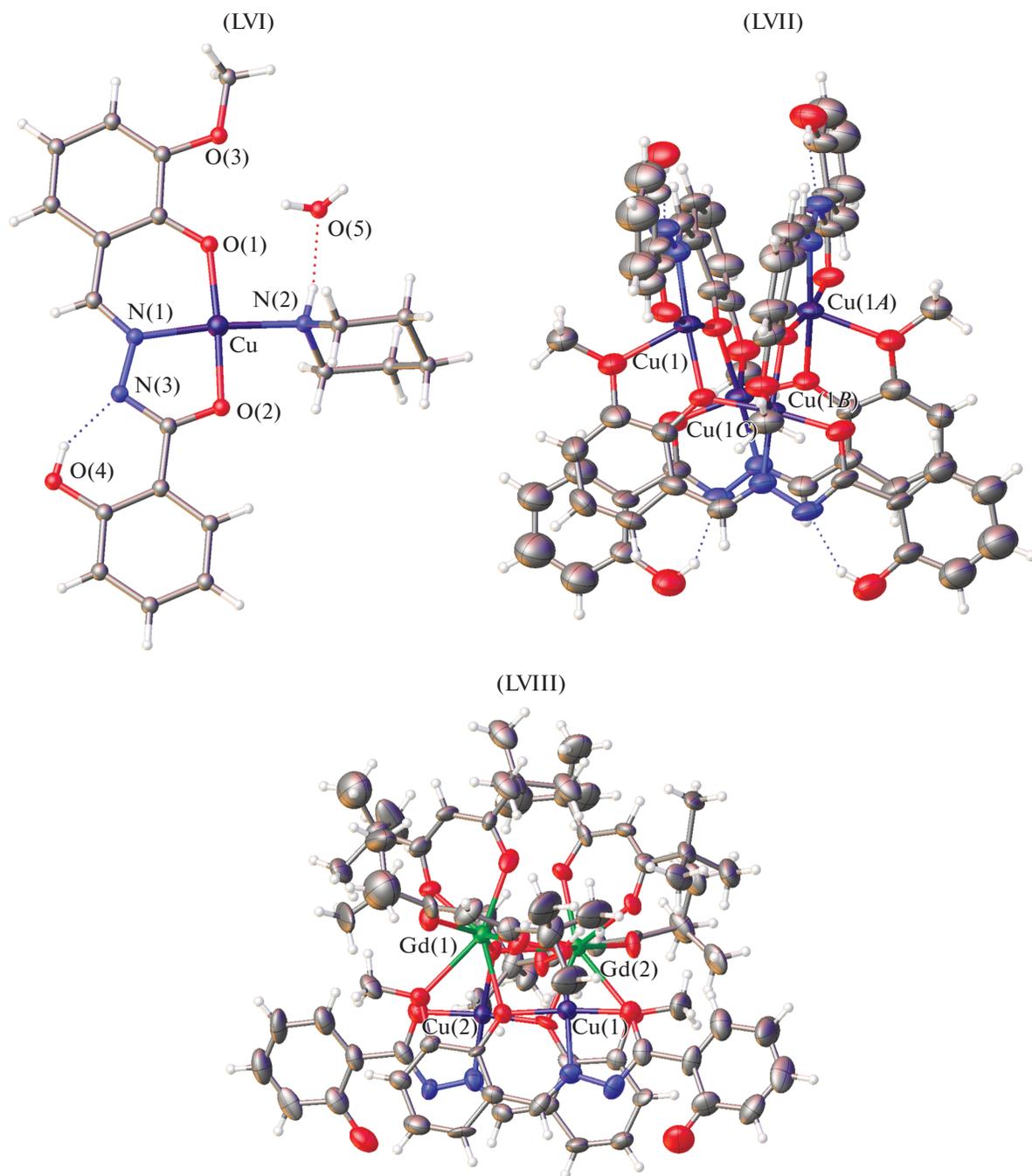


Рис. 28. Молекулярные структуры LVI, LVII и LVIII [124].

(M = Mn(II) (LXVIII), Co(II) (LXIX)) одновременно присутствуют кето- и енольная формы лиганда. Структура комплексов LXVIII и LXIX определена РСА. Они оказались изоструктурными с искаженными пентагонально-бипирамидальными координированными ионами марганца(II) и кобальта(II), с дополнительными координаци-

ями молекул H₂O и EtOH в аксиальных положениях.

В то же время в ряде работ [130–132] описаны комплексы меди(II) и никеля(II) с бис-гидразонами диацетилпиридина (H₂L), в которых, вместо обычной для подобных систем пентадентатной координации к одному иону, два органических

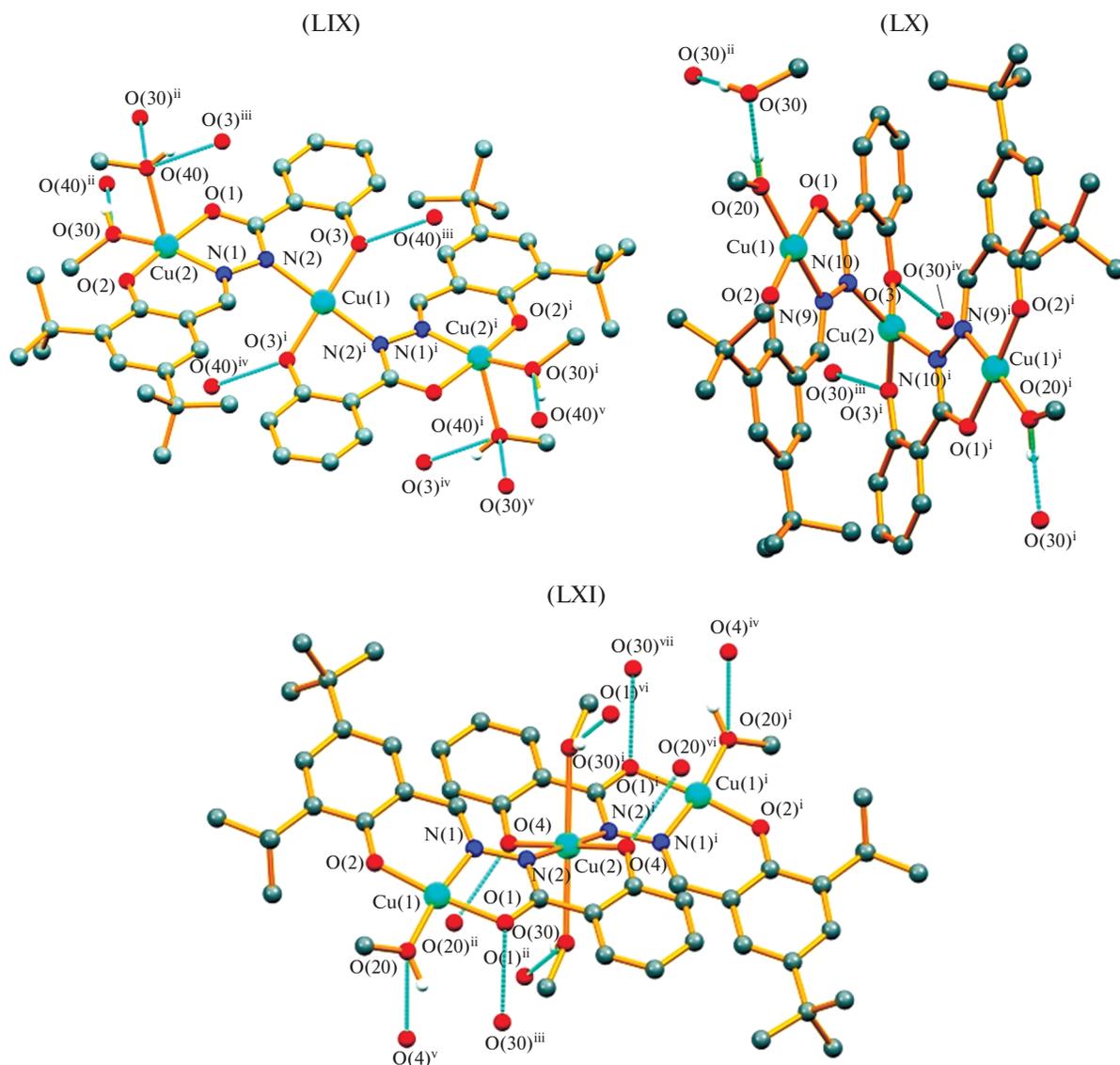


Рис. 29. Молекулярные структуры LIX, LX и LXI [125].

лиганда координируются с двумя ионами металла в качестве гексадентатных мостиков. При этом мостиковую функцию выполняет пиридиновый атом азота, что является необычным. Структура комплекса **LXX** с *бис*-изоникотиноилгидразоном диацетилпиридина состава Cu_2L_2 [132] приведена на рис. 34.

В литературе имеется значительное количество структурных данных по комплексам переходных и редкоземельных металлов с так называемыми лигандами робсоновского типа — *бис*-азометинам и *бис*-гидразомам 2,6-диформил-4-*R*-фенолов, строение которых предполагает образование биядерных комплексов [133]. В [134] синтезированы два основания Шиффа (H_3L^1 и H_5L^2),

полученные из 2,6-диформил-4-хлорфенола и гидразидов, и их комплексы с некоторыми лантанидами (Y, La, Nd, Sm, Dy и Er) (рис. 35). Рентгеноструктурный анализ монокристаллов двух комплексов $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2](\text{Cl})(\text{NO}_3)_2((\text{CH}_3)_2\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (**LXXI**) и $[\text{Er}_2(\text{H}_4\text{L}^2)_3](\text{SCN})_3(\text{H}_2\text{O})$ (**LXXII**) выявил, что лиганды координируются к ионам лантанидов(III) в кето-форме. Ионы металлов соединены внутримолекулярными мостиками тремя фенольными атомами кислорода, образуя биядерные комплексы. Ионы лантана(III) в **LXXI** десятикоординированы и связывают три иминных атома азота, три нейтральных атома кислорода гидразона, три фенольных атома кислорода трех молекул лиганда и один нейтральный

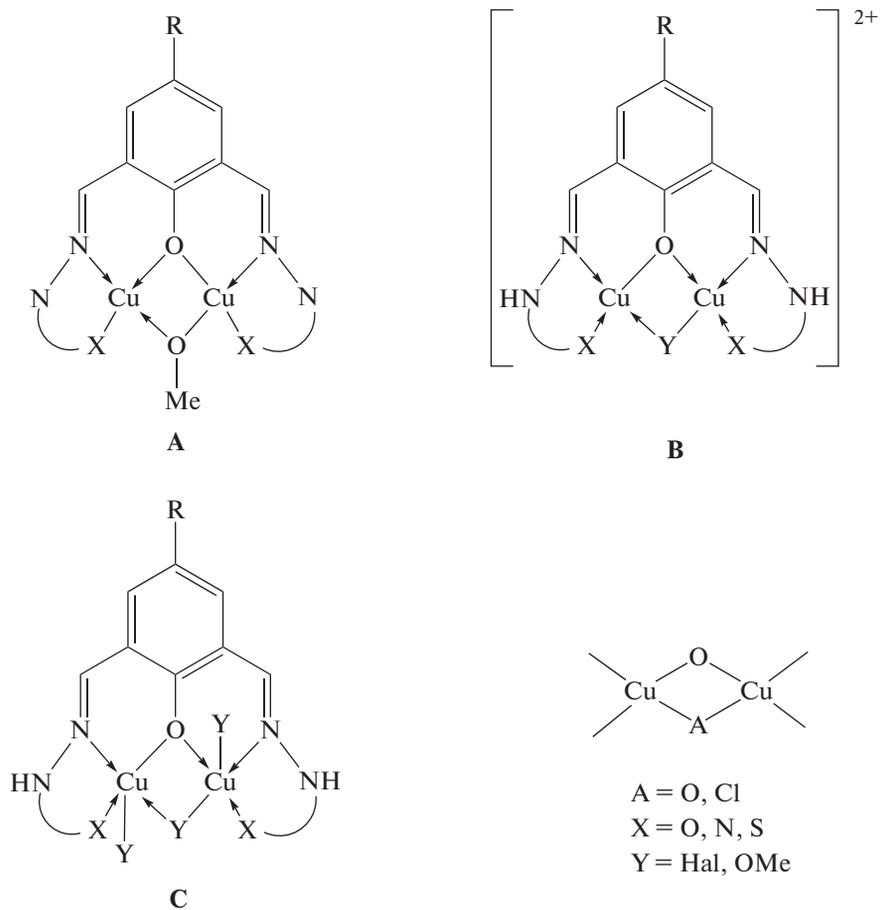


Схема 17.

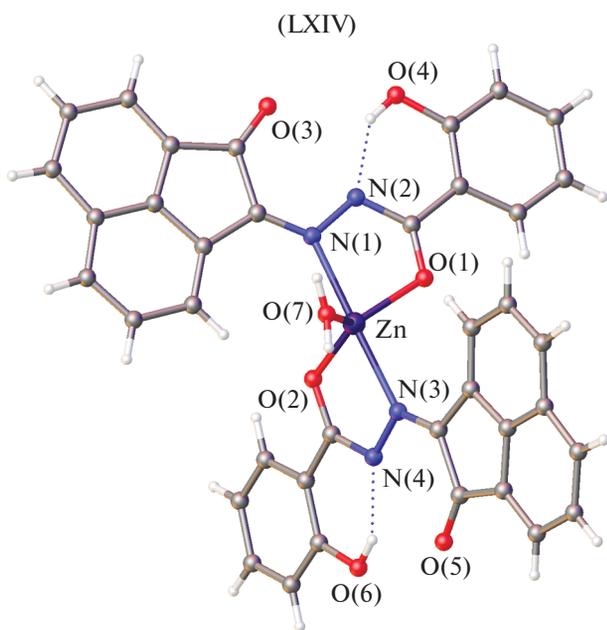


Рис. 31. Молекулярная структура LXIV [127].

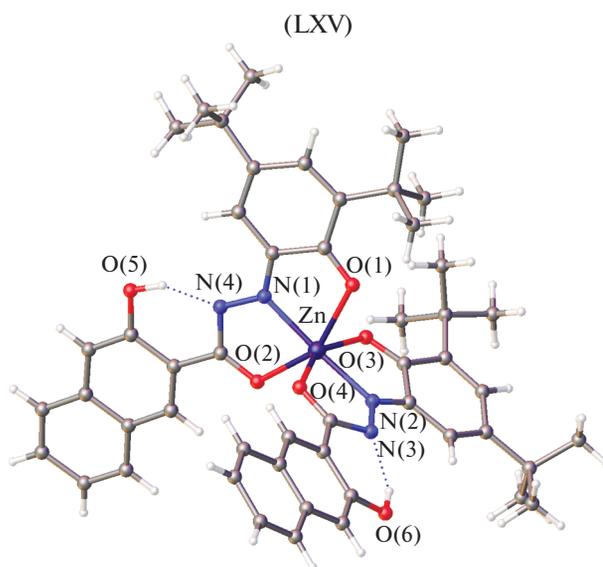


Рис. 32. Молекулярная структура LXV [128].

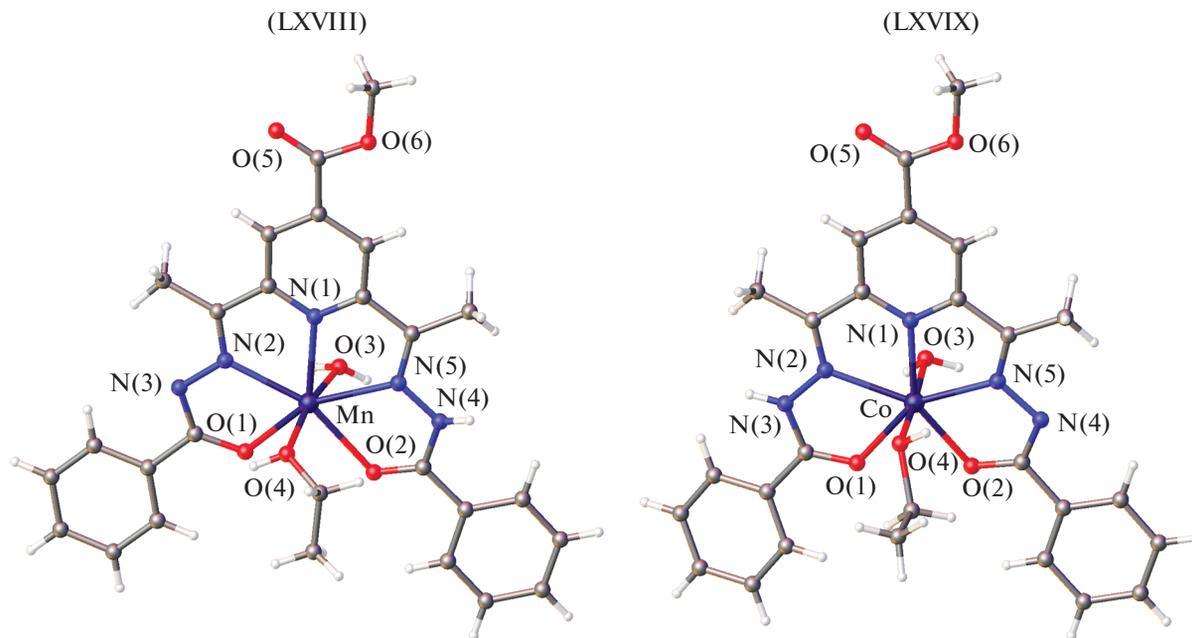


Рис. 33. Молекулярные структуры LXVIII и LXIX [129].

Вместе с тем в [138] описана структура комплекса меди(II) с *бис*-имидазолинилгидразоном 2,6-диформил-4-*трет*-бутилфенола LXXV, в котором два иона металла связаны только феноксидным мостиком (рис. 37).

В биядерных комплексах данного типа робсоновский лиганд может находиться как в енольной (α -оксиазинной), так и в кетонной (гидразонной) форме, что обусловлено, прежде всего, природой соли металла, используемой при синтезе. Так, с ацетатом Cu(II) *бис*-гидразоны образуют комплексы, содержащие трижды депротонированную

(α -оксиазинную) форму лиганда, а с галогенидами, нитратом и перхлоратом – монодепротонированную (гидразонную) [137].

При этом с ацетатом, нитратом и перхлоратом Cu(II) образуются комплексы, содержащие либо гидроксильный, либо алкоксильный экзогенный мостик и имеющие практически плоское строение обменного фрагмента, что приводит к сильному антиферромагнитному взаимодействию между парамагнитными центрами. При взаимодействии с галогенидами комплекс, как правило, содержит галогенидный мостиковый лиганд, что приводит к существенному искажению структуры комплекса и, как следствие, к ослаблению антиферромагнитного обменного взаимодействия [136].

Таким образом, проведенный анализ научной литературы свидетельствует, что в комплексах металлов ароил(ацил)гидразонов: 2-гидрокси-, 2-(*N*-тозиламино)бензальдегидов, кетонов, 2,6-диформилфенолов, тиофенолов существует многообразие способов координации лигандов к металлам, как в кето- (гидразонной) или енольной, так и одновременно в обеих формах в зависимости от природы лигандов, вида атомов металлов, условий синтеза. Так, при использовании ацетатов металлов при синтезе комплексов ароил(ацил)гидразонов обычно образуют соединения, содержащие лиганды в енольной форме, тогда как с галогенидами, нитратами или перхлоратами металлов в образующихся комплексах лиганды координируют в монодепротонированной (кетонной) форме. Показано, что гидроксигруппа салицилоилгидразонного фрагмента, в подавляющем большинстве

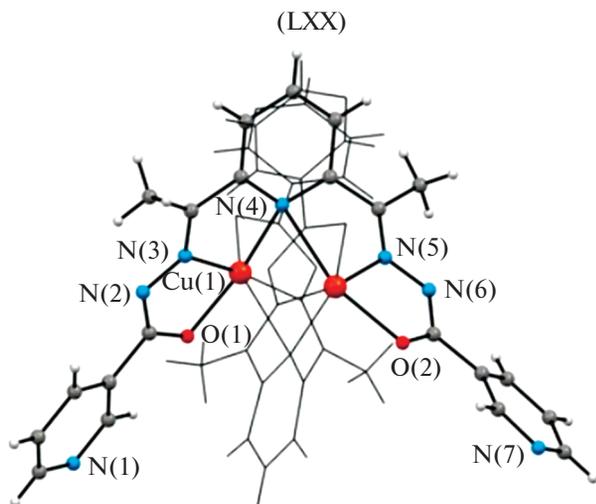


Рис. 34. Молекулярная структура LXX [132].

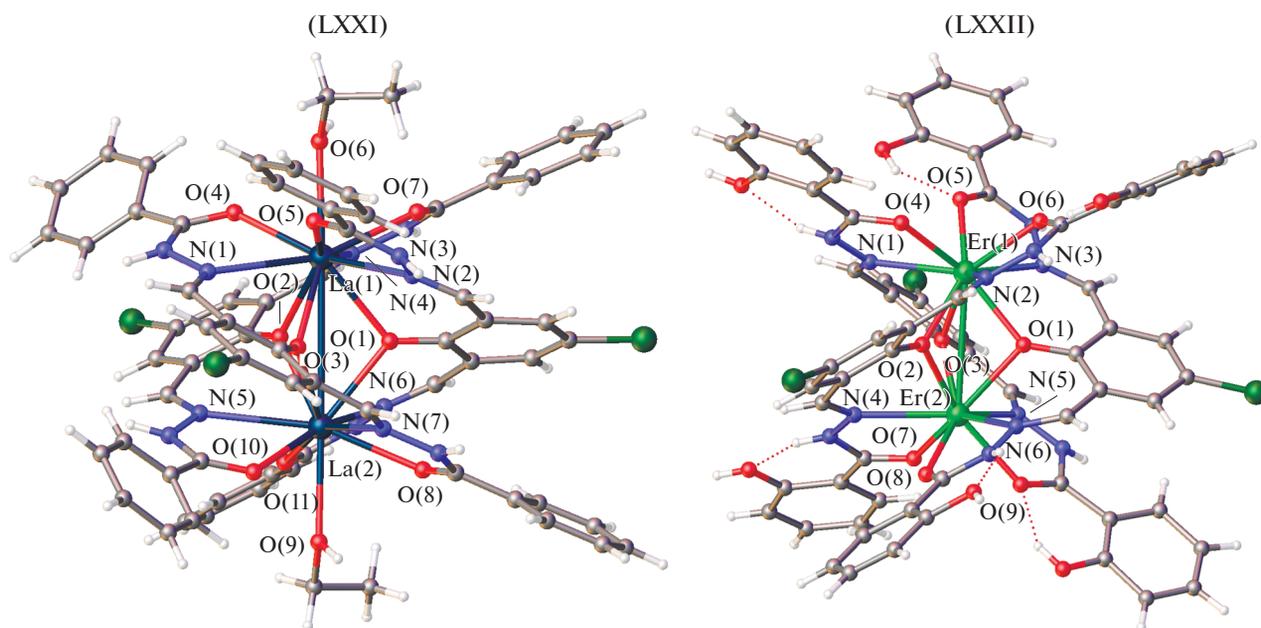


Рис. 35. Молекулярные структуры LXXI и LXXII [134].

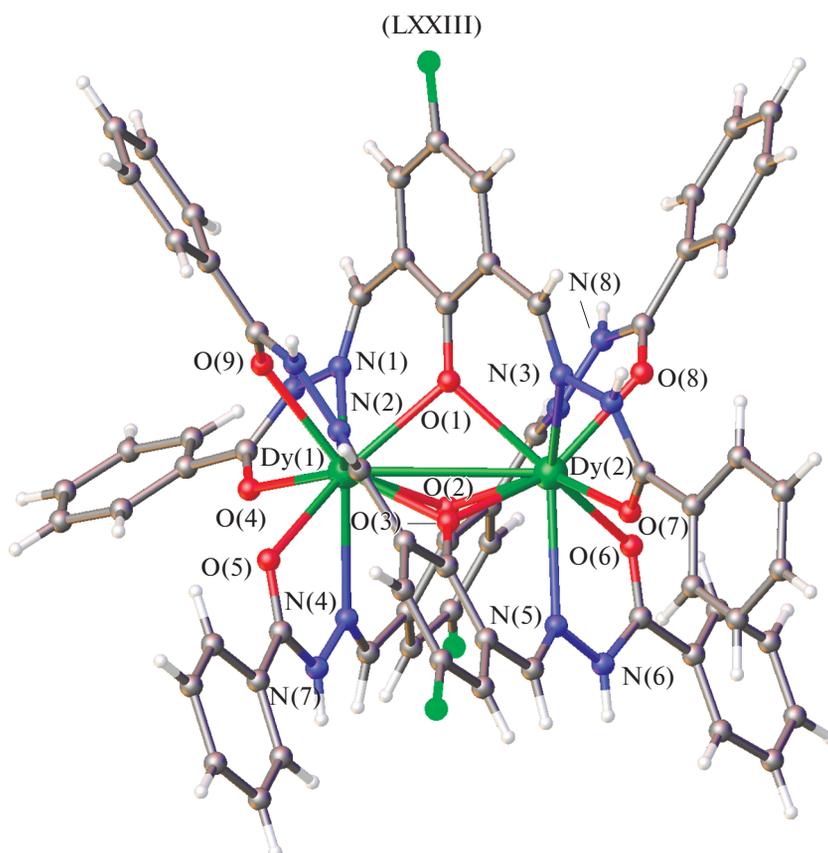


Рис. 36. Молекулярная структура LXXIII [135].

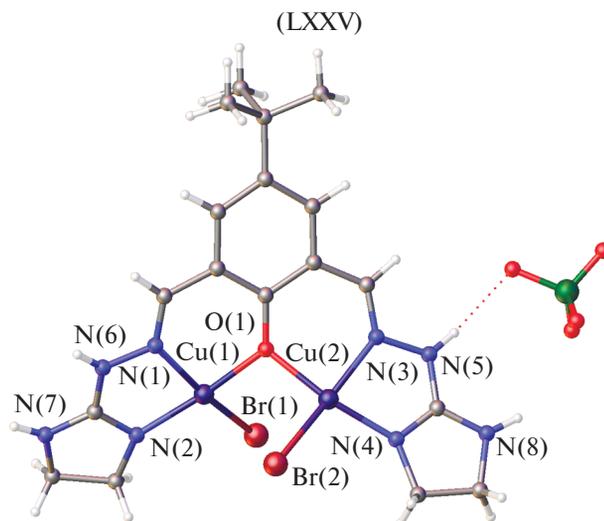


Рис. 37. Молекулярная структура LXXV [138].

случаев, не участвует в координации к металлу. Приведены сведения о практически значимых свойствах комплексов ароил(ацил)гидразонов: биологической активности, фото- и электролюминесценции, каталитической активности и магнитных характеристиках.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, государственное задание в области научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020, проект FENW-2020-0031 (0852-2020-0031).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rollas S., Küçükgülzel S.G. // *Molecules*. 2007. V. 12. № 8. P. 1910. <https://doi.org/10.3390/12081910>
2. Wang O., Pan Y., Wang J. et al. // *African J. Biotech.* 2011. V. 10. № 78. P. 18013. <https://doi.org/10.5897/AJB10.2501>
3. Xia L.X., Xia Y.F., Huang L.R. et al. // *Eur. J. Med. Chem.* 2015. V. 97. P. 83. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.04.042>
4. Нуркенов О.А., Сатпаева Ж.Б., Шенеткин И.А. и др. // *Журн. общ. химии*. 2017. Т. 87. № 10. С. 1639 (Nurkenov O.A., Satpaeva Z.B., Schepetkin I.A. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. V. 87. P. 2299). <https://doi.org/10.1134/S1070363217100097>
5. Raju V.V., Balasubramanian P.K., Chinnusamy V. // *Asian J. Chem.* 2010. V. 22. № 9. P. 7318.
6. Ferraz K.S.O., Silva N.F., Silva J.G. et al. // *Eur. J. Org. Chem.* 2012. V. 53. P. 98. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2012.03.040>
7. Singh V.P., Singh S., Katiyar A. // *J. Enz. Inhib. Med. Chem.* 2009. V. 24. № 2. P. 577. <https://doi.org/10.1080/14756360802318662>
8. Küçük H. B., Mataraci E., Çelik B.Ö. // *Turkish J. Chem.* 2015 V. 1. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.3906/kim-1502-122>
9. Lisina S.V., Brel' A.K., Mazanova L.S. et al. // *Pharm. Chem. J.* 2008. V. 42. № 10. P. 574. <https://doi.org/10.1007/s11094-009-0184-4>
10. El-Gammal O.A., Rakha T.H., Metwally H.M. et al. // *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* 2014. V. 127. P. 144. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.02.008>
11. Badiger D.S., Hunoor R.S., Patil B.R. et al. // *J. Mol. Struct.* 2012. V. 1019. P. 159. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.02.062>
12. Singh V.P., Singh S., Singh D.P. // *J. Enzym. Inhib.* 2012. V. 27. P. 319. <https://doi.org/10.3109/14756366.2011.588228>
13. Abd El-Hady M.N., Zaky R.R., Ibrahim K.M. et al. // *J. Mol. Struct.* 2012. V. 1016. P. 169. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.02.006>
14. Singh V.P., Gupta P. // *J. Enzym. Inhib.* 2008. V. 23. P. 797. <https://doi.org/10.1080/14756360701733136>
15. Mohan M., Gupta N.S., Gupta M.P. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 1988. V. 152. № 1. P. 25. [https://doi.org/10.1016/s0020-1693\(00\)90726-6](https://doi.org/10.1016/s0020-1693(00)90726-6)
16. Kaplanek R., Havlík M., Dolenský B. et al. // *Bioorg. Med. Chem.* 2015. V. 23. P. 1651. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2015.01.029>
17. Hunoor R.S., Patil B.R., Badiger D.S. et al. // *Appl. Organomet. Chem.* 2015. V. 29. P. 101. <https://doi.org/10.1002/aoc.3252>
18. Bakale R.P., Pathan A.H., Naik G.N. et al. // *Appl. Organomet. Chem.* 2014. V. 28. P. 720. <https://doi.org/10.1002/aoc.3190>
19. Tan S.J., Sk M.A., Lee P.P.F. et al. // *Canad. J. Chem.* 2012. V. 90. № 9. P. 762. <https://doi.org/10.1139/v2012-053>
20. Backes G.L., Neuman D.M., Jursic B.S. // *Bioorg. Med. Chem.* 2014. V. 22. № 17. P. 4629. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2014.07.022>

21. Ainscough E.W., Brodie A.M., Denny W.A. et al. // J. Inorg. Biochem. 1999. V. 77. № 3–4. P. 125. [https://doi.org/10.1016/s0162-0134\(99\)00131-2](https://doi.org/10.1016/s0162-0134(99)00131-2)
22. Rao S.N., Munshi K.N., Rao N.N. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2000. V. 156. № 1–2. P. 205. [https://doi.org/10.1016/s1381-1169\(99\)00413-6](https://doi.org/10.1016/s1381-1169(99)00413-6)
23. Sutradhar M., Martins L.M.D.R.S., Guedes da Silva M.F.C. et al. // Appl. Catal. A. 2015. V. 493. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.01.005>
24. Clark J., Macquarrie D. Handbook of Green Chemistry and Technology. Oxford: Backwell, 2002.
25. Shilov A.E., Shul'pin G.B. Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes. Dordrecht (The Netherlands): Kluwer Academic Publishers, 2000.
26. Pombeiro A.J.L. // Advances in Organometallic Chemistry and Catalysis / Ed. Pombeiro A.J.L., Hoboken (NJ): Wiley, 2013. Ch. 2. P. 15.
27. Gruenwald K.R., Kirillov A.M., Haukka M. et al. // Dalton Trans. 2009. P. 2109. <https://doi.org/10.1039/b813160k>
28. Kirillova M.V., Kirillov A.M., Martins A.N.C. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 5224. <https://doi.org/10.1021/ic300123d>
29. Schuchardt U., Cardoso D., Sercheli R. et al. // Appl. Catal. A. 2001. V. 211. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00472-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00472-0)
30. Shul'pin G.B., Kozlov Y.N., Shul'pina L.S. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2010. V. 24. P. 464. <https://doi.org/10.1002/aoc.1641>
31. Martins L.M.D.R.S., Pombeiro A.J.L. // Advances in Organometallic Chemistry and Catalysis / Ed. Pombeiro A.J.L. Weinheim (Germany): Wiley-VCH, 2013. Ch. 22. P. 285.
32. Martins L.M.D.R.S., Pombeiro A.J.L. // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 265. P. 74. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.01.013>
33. Jaiswal V., Gupta S.R., Rastogi R.B. et al. // J. Mater. Chem. A. 2015 V. 3. № 9. P. 5092. <https://doi.org/10.1039/c4ta05663a>
34. Rastogi R.B., Maurya J.L., Jaiswal V. // Tribol. Trans. 2013 V. 56. P. 592. <https://doi.org/10.1080/10402004.2012.748115>
35. Wan Y., Liu W.M., Xue Q. // Lubr. Sci. 1995. V. 7. P. 187. <https://doi.org/10.1002/lvs.3010070208>
36. Rastogi R.B., Maurya J.L., Jaiswal V. // Wear. 2013. V. 297. P. 849. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.10.003>
37. Коган В.А., Луков В.В. // Коорд. хим. 1997. Т. 23. № 1. С. 13 (Kogan V.A., Lukov V.V. // Russ. J. Coord. Chem. 1997. V. 23. № 1. P. 18).
38. Попов Л.Д., Туполова Ю.П., Левченков С.И. и др. // Коорд. химия. 2007. Т. 33. № 3. С. 216 (Popov L.D., Tupolova Y.P., Levchenkov S.I. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2007. V. 33. P. 208). <https://doi.org/10.1134/S1070328407030098>
39. Tupolova, Y.P., Popov, L.D., Lukov, V.V. et al. // Anorg. Allg. Chem. 2009. V. 635. № 3. P. 530. <https://doi.org/10.1002/zaac.200801299>
40. Луков В.В., Щербаков И.Н., Левченков С.И. и др. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 3. С. 131 (Lukov V.V., Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 163). <https://doi.org/10.1134/s0132344x1903006x>
41. Zhang K., Guo F.S., Wang Y.Y. // Inorg. Chem. Commun. 2017. V. 76. P. 95. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.01.005>
42. Le Guennic B., Petit S., Chastanet G. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 572. <https://doi.org/10.1021/ic701758x>
43. Gautier-Luneau I., Phanon D., Duboc C. et al. // Dalton Trans. 2005. P. 3795. <https://doi.org/10.1039/b506934c>
44. Rigamonti L., Cinti A., Forni A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. P. 3633. <https://doi.org/10.1002/ejic.200800372>
45. Anwar M.U., Thompson L.K., Dawe L.N. // Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 1437. <https://doi.org/10.1039/c0dt01606c>
46. Köhn R.D., Laudo L.T., Pan Z. et al. // Dalton Trans. 2009. P. 4556. <https://doi.org/10.1039/b819268e>
47. Гусев А.Н., Брага Е.В., Крюкова М.А. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 4. С. 232 (Gusev A.N., Braga E.V., Kryukova M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 251). <https://doi.org/10.1134/S107032842004003X>
48. Utochnikova V.V., Kovalenko A.D., Burlov A.S. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 28. P. 12660. <https://doi.org/10.1039/c5dt01161b>
49. Kovalenko A.D., Bushmarinov I.S., Burlov A.S. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 4524. <https://doi.org/10.1039/c7dt04387b>
50. Kovalenko A.D., Rublev P.O., Tcelykh L.O. et al. // Chem. Mater. 2019. V. 31. P. 759. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03675>
51. Попов Л.Д., Ткачев В.В., Туполова Ю.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 7. С. 912 (Popov L.D., Tkachev V.V., Tupolova Y.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 7. P. 893). <https://doi.org/10.1134/S003602361707018X>
52. Левченков С.И., Попов Л.Д., Щербаков И.Н. и др. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 5. С. 802 (Levchenkov S.I., Popov L.D., Scherbakov I.N. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 5. P. 1064). <https://doi.org/10.1134/S1070363216050133>
53. Попов Л.Д., Туполова Ю.П., Левченков С.И. и др. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. № 8. С. 1347 (Popov L.D., Tupolova Yu.P., Levchenkov S.I. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. № 8. P. 1902). <https://doi.org/10.1134/S1070363215080186>
54. Попов Л.Д., Морозов А.Н., Распопова Е.А. и др. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. № 1. С. 135 (Popov L.D., Morozov A.N., Rasporova E.A. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. № 1. P. 126). <https://doi.org/10.1134/S1070363215010223>
55. Попов Л.Д., Левченков С.И., Щербаков И.Н. и др. // Коорд. химия. 2013. Т. 39. № 5. С. 259 (Popov L.D., Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2013. V. 39. № 5. P. 367). <https://doi.org/10.1134/S107032841304009X>
56. Попов Л.Д., Распопова Е.А., Морозов А.Н. и др. // Коорд. химия. 2014. Т. 40. № 11. С. 668 (Popov L.D., Rasporova E.A., Morozov A.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. № 11. P. 806). <https://doi.org/10.1134/S1070328414110050>
57. Попов Л.Д., Щербаков И.Н., Левченков С.И. и др. // Коорд. химия. 2011. Т. 37. № 7. С. 483 (Popov L.D., Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I. et al. // Russ. J. Co-

- ord. Chem. 2011. V. 37. P. 483).
<https://doi.org/10.1134/S1070328411060078>
58. Коган В.А., Зеленицов В.В., Гэрбэлэу Н.В. и др. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. № 11. С. 2831.
 59. Nagano R., Kiroshita H., Hirakawa A. // Chem. Pharm. Bull. 1964. V. 12. P. 1198.
<https://doi.org/10.1248/cpb.12.1198>
 60. Aggarwal R.C. Bahadur A. // Indian J. Chem. 1969. V. 7. № 10. P. 1038.
 61. El Sayed L., Iskander M.F. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1971. V. 33. P. 435.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(71\)80386-x](https://doi.org/10.1016/0022-1902(71)80386-x)
 62. Iskander M.F., Zayan S.E., Khalifa M.A., El-Sayed L. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1974. V. 36. № 3. P. 551.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(74\)80112-0](https://doi.org/10.1016/0022-1902(74)80112-0)
 63. Narang K.K., Aggarwal A. // Trans. Met. Chem. 1977. V. 2. № 1. P. 29.
<https://doi.org/10.1007/bf01402673>
 64. Гогошвили П.В., Каркарашвили М.В., Каландарашвили Д.З. // Журн. неорганической химии. 1969. Т. 14. № 6. С. 1516.
 65. Rastogi D.K., Pachauri P.C., Rana V.B. et al. // Acta Chim. Acad. Sci. Hungar. 1977. V. 95. № 2–3. P. 223.
 66. Iskander M.F., El-Sayed L., Saddeck S. et al. // Trans. Met. Chem. 1980. V. 5. № 1. P. 168.
<https://doi.org/10.1007/bf01396903>
 67. Zou L.F., Yang X.Y., Wang D.X. et al. // Asian J. Chem. 2012. V. 24. P. 2909.
 68. Biradar N.S., Mahale V.B., Havinala B.R. // Curr. Sci. 1976. V. 45. № 1. P. 6. <https://www.jstor.org/stable/24215120>.
 69. Jahagirdar J.A., Patil B.G., Havinala B.R. // Indian J. Chem. A. 1991. V. 30. № 5. P. 471. <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/41894>.
 70. Syamal A. Gurta B.K. // Rev. Roum. Chim. 1982. V. 45. № 8. P. 927.
 71. Issa R.M., El-Shazly M.F., Iskander M.F. et al. // Anorg. Allg. Chem. 1967. V. 354. № 1–2. P. 90.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19673540118>
 72. Aruffo A.A., Murphy T.B., Johnson D.K. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1982. V. 67. № 4. P. L25.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)85021-5](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)85021-5)
 73. Aruffo A.A., Murphy T.B., Johnson D.K. et al. // Acta Crystallogr. C. 1984. V. 40. № 7. P. 1164.
<https://doi.org/10.1107/s0108270184007198>
 74. Левченко С.И., Щербаков И.Н., Луков В.В., Коган В.А. // Коорд. химия. 1997. Т. 23. № 4. С. 293 (Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N., Lukov V.V., Kogan V.A. // Russ. J. Coord. Chem. 1997. V. 23. № 4. P. 271).
 75. Левченко С.И., Луков В.В., Коган В.А. // Коорд. химия. 1997. Т. 23. № 5. С. 380 (Levchenkov S.I., Lukov V.V., Kogan V.A. // Russ. J. Coord. Chem. 1997. V. 23. № 5. P. 349).
 76. Луков В.В., Левченко С.И., Щербаков И.Н., Коган В.А. // Коорд. химия. 1997. Т. 23. № 7. С. 544 (Lukov V.V., Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N., Kogan V.A. // Russ. J. Coord. Chem. 1997. V. 23. № 7. P. 507).
 77. Biradar N.S., Havinala B.R. // Inorg. Chim. Acta. 1976. V. 17. P. 157.
[https://doi.org/10.1016/s0020-1693\(00\)81975-1](https://doi.org/10.1016/s0020-1693(00)81975-1)
 78. Koh L.L., Kon O.L., Loh K.W. et al. // J. Inorg. Biochem. 1998. V. 72. P. 155.
[https://doi.org/10.1016/s0162-0134\(98\)10075-2](https://doi.org/10.1016/s0162-0134(98)10075-2)
 79. Syamal A., Kale K.S. // Indian J. Chem. A. 1978. V. 16. № 1. P. 46.
 80. Rastogi D.K., Dua S.K., Sahni S.K. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1980. V. 42. № 3. P. 323.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(80\)80002-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(80)80002-9)
 81. Rastogi D.K., Sahni S.K., Rana V.B. et al. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1979. V. 41. № 1. P. 21.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(79\)80386-3](https://doi.org/10.1016/0022-1902(79)80386-3)
 82. Rastogi D.K., Sahni S.K., Rana V.B. et al. // J. Coord. Chem. 1978. V. 8. № 2. P. 97.
<https://doi.org/10.1080/00958977808073078>
 83. Туполова Ю.П., Луков В.В., Коган В.А. и др. // Коорд. химия. 2007. Т. 33. № 4. С. 310 (Tupolova Yu.P., Lukov V.V., Kogan V.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2007. V. 33. № 4. P. 301).
<https://doi.org/10.1134/s1070328407040112>
 84. Луков В.В., Кныш А.А., Любченко и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28. № 12. С. 934 (Lukov V.V., Knysh A.A., Lyubchenko S.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2002. V. 28. № 12. P. 874).
<https://doi.org/10.1023/A:1021642530810>
 85. Луков В.В., Туполова Ю.П., Коган В.А. и др. // Коорд. химия. 2003. V. 29. № 5. P. 359 (Lukov V.V., Tupolova Yu.P., Kogan V.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2003. V. 29. № 5. P. 335).
<https://doi.org/10.1023/a:1023675801876>
 86. Repich H.H., Orysyk S.I., Orysyk V.V. et al. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1146. P. 222.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.05.140>
 87. Alagesan M., Bhuvanesh N.S.P., Dharmaraj N. // Eur. J. Med. Chem. 2014. V. 78. P. 281.
<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.03.043>
 88. Попов Л.Д., Туполова Ю.П., Левченко С.И. и др. // Коорд. химия. 2007. Т. 33. № 3. С. 216 (Popov L.D., Tupolova Yu.P., Levchenkov S.I. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2007. V. 33. № 3. P. 208).
<https://doi.org/10.1134/s1070328407030098>
 89. Попов Л.Д., Левченко С.И., Щербаков И.Н. и др. // Журн. общ. химии. 2010. Т. 80. № 3. С. 471 (Popov L.D., Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2010. V. 80. № 3. P. 493).
<https://doi.org/10.1134/S1070363210030217>
 90. Бурлов А.С., Гарновский А.Д., Алексеенко В.А. и др. // Коорд. химия. 1992. Т. 18. № 8. С. 859.
 91. Левченко С.И., Луков В.В., Коган В.А., Анимилова Б.А. // Коорд. химия. 1997. Т. 23. № 3. С. 178 (Levchenkov S.I., Lukov V.V., Kogan V.A., Anisimova B.A. // Russ. J. Coord. Chem. 1997. V. 23. № 3. P. 163).
 92. Луков В.В., Коган В.А., Епифанцев А.П. и др. // Журн. неорганической химии. 1990. Т. 35. № 5. С. 1336.
 93. Луков В.В., Коган В.А., Богатырева Е.В. и др. // Журн. неорганической химии. 1989. Т. 34. № 10. С. 2554.
 94. Dash S. P., Pasayat S., Bhakat S. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 24. P. 14096.
<https://doi.org/10.1021/ic401866x>
 95. Mishra M., Tiwari K., Singh A. K. et al. // Polyhedron. 2014. V. 77. P. 57.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.04.003>
 96. Sutradhar M., Mukherjee G., Drew M.G.B. et al. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. № 13. P. 5150.
<https://doi.org/10.1021/ic051120g>
 97. Dinda R., Ghosh S., Falvello L.R. et al. // Polyhedron. 2006. V. 25. № 12. P. 2375.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.02.002>

98. Rao S.N., Munshi K.N., Rao N.N. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1999. V. 145. № 1–2. P. 203.
[https://doi.org/10.1016/s1381-1169\(99\)00023-0](https://doi.org/10.1016/s1381-1169(99)00023-0)
99. Rao S.N., Munshi K.N., Rao N.N. et al. // *Polyhedron.* 1999. V. 18. № 19. P. 2491.
[https://doi.org/10.1016/s0277-5387\(99\)00139-4](https://doi.org/10.1016/s0277-5387(99)00139-4)
100. Ming La, Pan-Pan Wang, Ling-Wei Xue // *Inorg. Nano-Met. Chem.* 2020. V. 50. P. 151.
<https://doi.org/10.1080/24701556.2019.1694038>
101. Song-Zhu Lin, Ruo-Kun Jia, Yan-Lin Yuan et al. // *Acta Crystallogr. E.* 2009. V. 65. Pt. 11. P. m1422.
<https://doi.org/10.1107/S1600536809042810>
102. Li P., Li D., Shi X. // *Acta Crystallogr. E.* 2009. V. 65. Pt. 7. P. m738.
<https://doi.org/10.1107/S1600536809020546>
103. Dong Yan Xu, Ying Liu, Ming Li Liu et al. // *Acta Crystallogr. E.* 2006. V. 62. № 4. P. m671.
<https://doi.org/10.1107/S1600536806006696>
104. Zhao S., Li L., Liu X. et al. // *Acta Crystallogr. E.* 2012. V. 68. № 9. P. m1216.
<https://doi.org/10.1107/S1600536812036100>
105. Sutradhar M., Rajeshwari, Barman T.R. et al. // *J. Inorg. Biochem.* 2017. V. 175. P. 267.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2017.07.034>
106. Liu H., Lu Z., Niu D. // *Coord. Chem.* 2008. V. 61. № 24. P. 4040.
<https://doi.org/10.1080/00958970802213476>
107. Borbone F., Caruso U., Concilio S. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 2016. № 6. P. 818.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201501132>
108. Borbone M.A.F., Caruso U., Causà M. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 2014. № 34. P. 5916.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201402717>
109. Xue L.W., Zhang H.J., Wang P.P. // *Acta Chim. Slovenica.* 2019. V. 66. № 1. P. 190.
<https://doi.org/10.17344/acsi.2018.4773>
110. Ling-Wei Xue, Hui-Jie Zhang, Pan-Pan Wang // *Acta Chim. Slovenica.* 2019. V. 66. P. 190.
111. Wu Y., Shi H.M., Jia B. et al. // *Acta Crystallogr. E.* 2006. V. 62. № 3 P. m648–m649.
<https://doi.org/10.1107/S160053680600657X>
112. Xiao-Hua Chen, Qiong-Jie Wu, Zhi-Yu Liang et al. // *Acta Crystallogr. C.* 2009. V. 65. P. m190.
<https://doi.org/10.1107/S0108270109011263>
113. Jin-Shang Huang, Ming-Tian Li // *Acta Crystallogr. E.* 2007. V. 63. P. m2170.
<https://doi.org/10.1107/S1600536807024944>
114. Zhong-Qiu Hu, Shao-Min Shi, Hong-Wu He et al. // *Wuji Huaxue Xuebao (Chin.) (Chin. J. Inorg. Chem.)* 2007. V. 23. P. 323.
115. Huang J.S., Li M.T. // *Acta Crystallogr. E.* 2007. V. 63. № 8. P. m2170.
<https://doi.org/10.1107/S1600536807024944>
116. Yu Z.X., Qi J.S., Liang K.Z. et al. // *Acta Crystallogr. E.* 2006. V. 62. № 12. P. m3284.
<https://doi.org/10.1107/S1600536806046745>
117. Hu Z.Q., Li W.H., Ding Y. et al. // *Acta Crystallogr. E.* 2005. V. 61. № 12. P. m2526.
<https://doi.org/10.1107/S1600536805035701>
118. Kara N.K., Singha M.K., Lalb R.A. // *Arabian J. Chem.* 2017. V. 10. № 1. P. S76.
119. Suganthy P.K., Prabhu R.N., Sridevi V.S. // *Polyhedron.* 2015. V. 88. P. 57.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.12.016>
120. Li-Hang Wang, Xiao-Yang Qiu et al. // *J. Coord. Chem.* 2019. V. 72. № 5–7. P. 962.
<https://doi.org/10.1080/00958972.2019.1590561>
121. Zhang S.P., Wei Y., Shao S.C. // *Acta Crystallogr. E.* 2010. V. 66. № 12. m1635.
<https://doi.org/10.1107/S1600536810047719>
122. Hafezi M., Sheikhsheoia I., Moghadam M. et al. // *Acta Crystallogr. E.* 2010. V. 66. № 7. P. m726.
<https://doi.org/10.1107/S1600536810019902>
123. Zhang K., Guo F.S., Wang Y.Y. // *Inorg. Chem. Commun.* 2017. V. 76. P. 95.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.01.005>
124. Costes J.P., Duhayon C., Vendier L. // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. № 4. P. 2181.
<https://doi.org/10.1021/ic4027283>
125. Sutradhar M., Martins L.M.D.R.S., Guedes da Silva M.F.C. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. P. 3959.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201500440>
126. Sutradhar M., Alegria E.C.B.A., Mahmudov K.T. et al. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 8079.
<https://doi.org/10.1039/c5ra25774c>
127. Kumar M., Roy S., Md. Faizi S.H., Kumar S. et al. // *J. Mol. Struct.* 2017. V. 1128. P. 195.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.08.004>
128. Бурлов А.С., Зайченко С.Б., Попов Л.Д. и др. // *Журн. общ. химии.* 2019. Т. 89. № 4. С. 597 (Burlov A.S., Zaichenko S.B., Popov L.D. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. V. 89. № 4. P. 727).
<https://doi.org/10.1134/S1070363219040157>
129. Schleife F., Rodenstein A., Kirmse R. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2011. V. 374. № 1. P. 521.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.02.064>
130. Paolucci G., Stelluto S., Sitran S. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 1992. V. 193. № 1. P. 57.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)83797-4](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)83797-4)
131. Koziol A.E., Palenik R.C., Palenik G.J., Wester D.W. // *Inorg. Chim. Acta.* 2006. V. 359. № 8. P. 259.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.01.042>
132. Данилеску О., Булхак И., Шова С. и др. // *Коорд. химия.* 2020. Т. 46. № 12. С. 758 (Danilescu O., Bulhac I., Shova S. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. № 12. P. 838).
<https://doi.org/10.1134/S1070328420090018>
133. Robson R. // *Austr. J. Chem.* 1970. V. 23. № 11. P. 2217.
<https://doi.org/10.1071/CH9702217c>
134. Tamboura F.B., Diouf O., Barry A.H. et al. // *Polyhedron.* 2012. V. 43. № 1. P. 97.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.06.025>
135. Beloborodov S.S., Levchenkov S.I., Popov L.D. et al. // *Mendeleev Commun.* 2014. V. 24. N 4. P. 219.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2014.06.010>
136. Попов Л.Д., Морозов А.Н., Щербakov И.Н. и др. // *Успехи химии.* 2009. Т. 78. № 7. С. 697 (Popov L.D., Morozov A.N., Shcherbakov I.N. et al. // *Russ. Chem. Rev.* 2009. V. 78. № 7. P. 643).
<https://doi.org/10.1070/RC2009v078n07ABEH003890>
137. Lukov V.V., Tsaturyan A.A., Tupolova Yu.P. et al. // *Mendeleev Comm.* 2019. V. 29. № 1. P. 43.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.01.013>
138. Левченко С.И., Попов Л.Д., Щербakov И.Н. и др. // *Коорд. химия.* 2013. Т. 39. № 7. С. 393 (Levchenkov S.I., Popov L.D., Shcherbakov I.N. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2013. V. 39. № 7. P. 493).
<https://doi.org/10.1134/S107032841307004X>

УДК 546.719:546.22/.24:546.561:548.736:54.057:661.664.2

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ЦИАНИДА МЕДИ(I) И ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ ЦИАНОГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ

© 2021 г. А. В. Ермолаев¹, *, А. И. Смоленцев¹, Ю. В. Мионов¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: ermolaev@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 14.01.2021 г.

После доработки 26.01.2021 г.

Принята к публикации 28.01.2021 г.

Два новых соединения состава $Cs_2[Cu_2Re_6Se_8(CN)_6] \cdot 3H_2O$ (I) и $(H_3O)_2[Cu\{Cu_2(\mu-CN)\}Re_6Se_8(CN)_6] \cdot 6.5H_2O$ (II) синтезированы в гидротермальных условиях из смеси $CuCN$ и $Cs_{2.67}K_{1.33}[Re_6Se_8(CN)_2(OH)_4] \cdot 4H_2O$ или $Cs_{2.75}K_{1.25}[Re_6Se_8(CN)_4(OH)_2] \cdot H_2O$ соответственно. В результате реакции происходит замещение OH^- на CN^- и формирование взаимопроникающих анионных каркасов за счет мостиков $-CN-Cu-CN-$. В полостях находятся противоионы и молекулы воды. Полученные соединения охарактеризованы методами PCA (CIF files CSD № 2048821 (I), 2048822 (II)), ИК-спектроскопии и элементного анализа.

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

DOI: 10.31857/S0132344X21070021

В химии кластерных соединений рения наиболее представительными являются кластерные комплексы, содержащие ядро $\{Re_6Q_8\}^{2+}$ ($Q = S, Se, Te$) [1–4]. Недавно данный ряд соединений был дополнен смешанолигандными кластерными комплексами $Cs_{2.67}K_{1.33}[Re_6S_8(CN)_2(OH)_4] \cdot 4H_2O$ и $Cs_{2.75}K_{1.25}[Re_6Se_8(CN)_4(OH)_2] \cdot H_2O$ [5, 6]. Такие соединения интересны тем, что включают в состав как относительно лабильные лиганды OH^- , которые можно заместить на органические или неорганические лиганды, так и амбидентатные лиганды CN^- , способные формировать полимерные соединения различной размерности за счет мостиков $-CN-M-CN-$, подобно гексацианидным кластерным комплексам рения с переходными металлами [7–11]. К настоящему времени получены ионные [5, 6, 12, 13], молекулярные [6, 14] и полимерные соединения [15], включающие в состав смешанолигандные кластерные анионы и катаные комплексы $Ni(II)$ или $Cu(II)$ с аминами. Попытки синтеза соединений на основе октаэдрических кластерных цианогидрохсокомплексов рения, $CuCN$ и 2,2'-бипиридина (**Вир**) по аналогии с гексацианидными [16], приводят к получению одной из модификаций циано-мостикового координационного комплекса меди(I) $[CuCN(Вир)]_n$ [17]. Поэтому мы предприняли попытку синтеза новых соединений в тех же реакционных условиях,

но без участия **Вир**. В результате были получены два новых координационных полимера состава $Cs_2[Cu_2Re_6Se_8(CN)_6] \cdot 3H_2O$ (I) и $(H_3O)_2[Cu\{Cu_2(\mu-CN)\}Re_6Se_8(CN)_6] \cdot 6.5H_2O$ (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные кластерные соли $Cs_{2.67}K_{1.33}[Re_6S_8(CN)_2(OH)_4] \cdot 4H_2O$ и $Cs_{2.75}K_{1.25}[Re_6Se_8(CN)_4(OH)_2] \cdot H_2O$ получали по ранее описанным методикам [5, 6]; остальные реагенты использовали коммерческие.

Синтез I. Запаянную стеклянную ампулу, заполненную смесью 100 мг $Cs_{2.67}K_{1.33}[Re_6S_8(CN)_2(OH)_4] \cdot 4H_2O$ (0.051 ммоль), 40 мг $CuCN$ (0.446 ммоль) и 0.5 мл дистиллированной воды, нагревали до $150^\circ C$, выдерживали 48 ч, затем охлаждали в течение 24 ч. Состав конечного продукта представлял собой смесь пластинчатых оранжево-красных и игольчатых белых кристаллов. Белые кристаллы – непрореагировавший $CuCN$. Продукт реакции отмывали водой на бумажном фильтре и высушивали на воздухе. Выход основного продукта определить не удалось из-за примеси белых кристаллов. EDAX показал соотношение элементов в образце $Cs : Cu : Re : S = 1.6 : 2 : 6 : 6.6$.

ИК-спектр (ν, cm^{-1}): 409 $\nu(ReS)$, 1075 $\nu(OH_{aq})$, 1598 $\delta(H_2O)$, 2114 и 2160 $\nu(CN)$, 3432 $\nu(OH^-)$.

Синтез II выполняли по методике, аналогичной для I (количество реагентов: 100 мг $\text{Cs}_{2.75}\text{K}_{1.25}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.043 ммоль), 40 мг CuCN (0.446 ммоль) и 0.4 мл дистиллированной воды). Комплекс II представляет собой красные призматические кристаллы, выход которых определить не удалось, так как количество кристаллов было незначительным по отношению к общей массе продукта. Выделенный продукт представлял собой сростки красных и белых кристаллов. EDAX показал соотношение элементов в образце $\text{Cu} : \text{Re} : \text{S} = 2.8 : 6 : 6.9$.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1064 $\nu(\text{OH}_{\text{aq}})$, 1575 $\delta(\text{H}_2\text{O})$, 2152 $\nu(\text{CN})$, 3416 $\nu(\text{OH}^-)$.

Соотношение тяжелых элементов определяли методом энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDAX) с помощью анализатора EX-23000BU на растровом электронном микроскопе JSM-6700F.

ИК-спектры в диапазоне 4000–400 cm^{-1} снимали для образцов в виде таблеток с KBr на Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000. Для приготовления образцов использовали отобранные из реакционных смесей кристаллы соединений I и II.

РСА. Строение соединений I и II установлено по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD детектором (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при температуре 293(2) K для соединения I и 173(2) K для соединения II. Поглощение учтено эмпирически (по интенсивностям эквивалентных отражений) при помощи программы SADABS [18]. Кристаллическая структура расшифрована прямым методом. Атомы водорода молекул воды не локализованы. Окончательное уточнение проведено полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов по независимым отражениям. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELXL-2018/3 [19]. Рисунки выполнены с использованием программы DIAMOND [20]. Кристаллографические характеристики и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1.

Координаты атомов и величины тепловых параметров депонированы в Неорганическом банке структурных данных (CSD № 2048821 (I), 2048822 (II)) и могут быть получены по адресу <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> или у авторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения соединений с цианидом меди(I) мы использовали отработанный ранее метод, а именно гидротермальный синтез. Типичная процедура этого метода состоит в следующем: стеклянную запаянную ампулу, заполненную реагентами, нагревают и выдерживают при задан-

ной температуре. В ходе исследованных в настоящей работе реакций в обоих случаях произошло замещение лигандов OH^- кластерного комплекса на лиганды CN^- с формированием взаимопроникающих каркасов через мостики $-\text{CN}-\text{Cu}-\text{CN}-$.

В ИК-спектре соединения I имеются полосы валентных колебаний CN^- кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ 2114 и 2160 cm^{-1} . Полосы 1075 и 3432 cm^{-1} относятся к валентным колебаниям молекул H_2O . Деформационным колебаниям H_2O соответствует полоса при 1598 cm^{-1} . Полоса 409 cm^{-1} относится к валентным колебаниям ReS [21].

В ИК-спектре соединения II имеются полосы валентных колебаний молекул H_2O 1064, 3416 cm^{-1} . К деформационным колебаниям H_2O относится полоса 1575 cm^{-1} . Полоса 2152 cm^{-1} обусловлена валентными колебаниями CN^- кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ [21].

Соединение I кристаллизуется в пр. гр. *Pnna* (ромбическая сингония). В элементарной ячейке содержится центросимметричный кластерный анион $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, координированный к этому кластерному аниону катион Cu^+ , две молекулы H_2O с заселенностью 1 и 0.5 и два катиона Cs^+ , компенсирующих отрицательный заряд каркасного полимера. Данное соединение представляет собой два взаимопроникающих каркаса, в полостях которых находятся катионы Cs^+ и молекулы H_2O (рис. 1). Координационное окружение Cs сложное и состоит из CN^- , $\mu_3\text{-S}$ и атомов кислорода H_2O . Атомы Cs(1) находятся в одной плоскости с двумя соседними кластерными анионами. Молекулы H_2O и Cs(1) лежат в перпендикулярной плоскости. Атомы Cs(2) находятся в окружении трех кластерных анионов и двух молекул H_2O . В полимере все шесть лигандов CN^- кластерных анионов $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ вовлечены в координацию к атомам меди. Координационное число атомов меди равно 3. Координационное окружение меди образовано атомами N цианидных лигандов кластерных анионов (рис. 2). В свою очередь, каждый кластерный анион связан с десятью соседними кластерными анионами: по два в *транс*-положении и шесть в экваториальной плоскости (в *транс*-положении с одним кластерным анионом другой связывается двумя катионами меди и еще два аниона через один катион меди) (рис. 3). Основные расстояния в сравнении с некоторыми другими соединениями приведены в табл. 2.

Соединение II кристаллизуется в пр. гр. *C2/m* (моноклинная сингония). В элементарной ячейке содержится половина центросимметричного кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, три координированных катиона Cu^+ , два из которых разупо-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, детали дифракционных экспериментов и уточнения структуры I и II

Параметр	Значение	
	I	II
<i>M</i>	1976.75	2267.78
Сингония	Ромбическая	Моноклинная
Пр. гр.	<i>Pnna</i>	<i>C2/m</i>
<i>a</i> , Å	15.9614(3)	18.7168(5)
<i>b</i> , Å	15.9522(3)	23.9787(9)
<i>c</i> , Å	10.9551(3)	8.9836(3)
β, град		97.836(2)
<i>V</i> , Å ³	2789.4(2)	3994.2(2)
<i>Z</i>	4	4
ρ(выч.), г см ⁻³	4.707	3.771
μ(MoK _α), мм ⁻¹	30.610	26.990
Размер кристалла, мм	0.12 × 0.10 × 0.06	0.18 × 0.12 × 0.12
Область сбора данных θ, град	3.41–27.46	2.78–30.57
Диапазоны <i>h, k, l</i>	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 20, –20 ≤ <i>k</i> ≤ 17, –14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	–26 ≤ <i>h</i> ≤ 14, –34 ≤ <i>k</i> ≤ 33, –12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Число измеренных отражений	20060	19023
Число независимых отражений (<i>R</i> _{int})	3214 (0.0350)	6238 (0.0251)
Число наблюдаемых отражений (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	2661	5094
Число уточняемых параметров	155	219
<i>F</i> (000)	3416	3928
<i>R</i> (<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²))	<i>R</i> ₁ = 0.0250, <i>wR</i> ₂ = 0.0547	<i>R</i> ₁ = 0.0265, <i>wR</i> ₂ = 0.0776
<i>R</i> (<i>F</i> ² по всем отражениям)	<i>R</i> ₁ = 0.0348, <i>wR</i> ₂ = 0.0571	<i>R</i> ₁ = 0.0265, <i>wR</i> ₂ = 0.0894
GOOF	1.049	1.135
Δρ _{max} /Δρ _{min} , e Å ⁻³	3.265/–3.439	4.274/–2.812

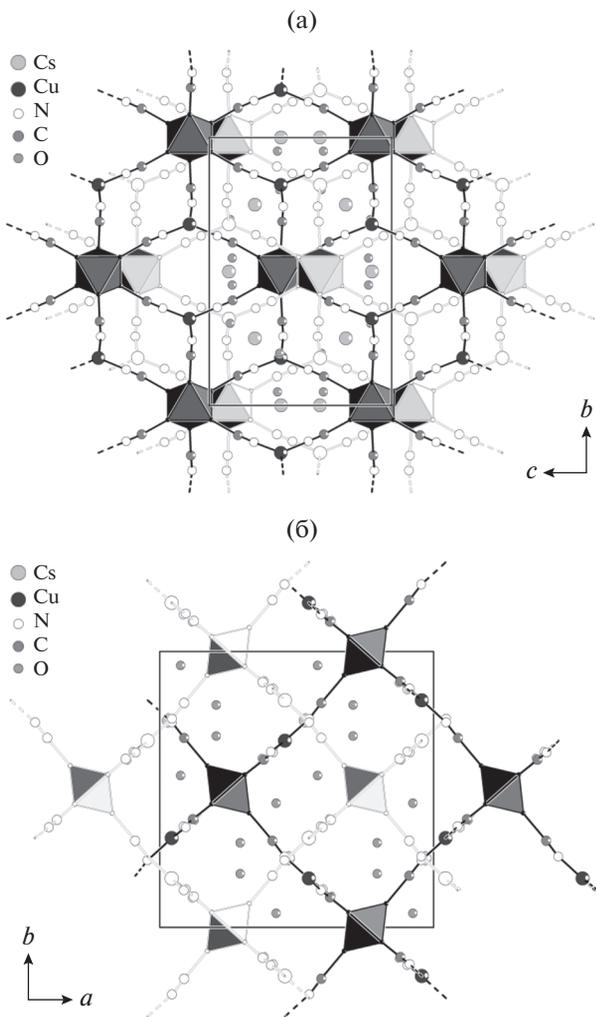


Рис. 1. Общий вид структуры $Cs_2[Cu_2Re_6S_8(CN)_6] \cdot 3H_2O$ вдоль оси a (а) и вдоль оси c (б), молекулы H_2O и катионы Cs^+ показаны для одной элементарной ячейки, белым цветом показан взаимопроникающий каркас, кластерные ядра $\{Re_6S_8\}^{2+}$ изображены в виде октаэдров.

рядочены по двум близлежащим позициям. К разупорядоченным Cu^+ координированы CN^- , являющиеся мостиковыми. Кроме этого, в элементарной ячейке содержится восемь независимых позиций, занятых молекулами H_2O и катионами H_3O^+ . Атомы O в этих позициях обладают частичной заселенностью. Точное расположение катионов H_3O^+ среди этих позиций определить невозможно, а их число задано исходя из электронейтральности соединения. Координационное окружение разупорядоченных близлежащих $Cu(1)$ и $Cu(2)$ треугольное и состоит из двух лигандов CN^- кластерных анионов, мостикового лиганда CN^- , соединяющего соседние $Cu(1)$ и $Cu(2)$. Мостиковый лиганд CN^- , соединяющий

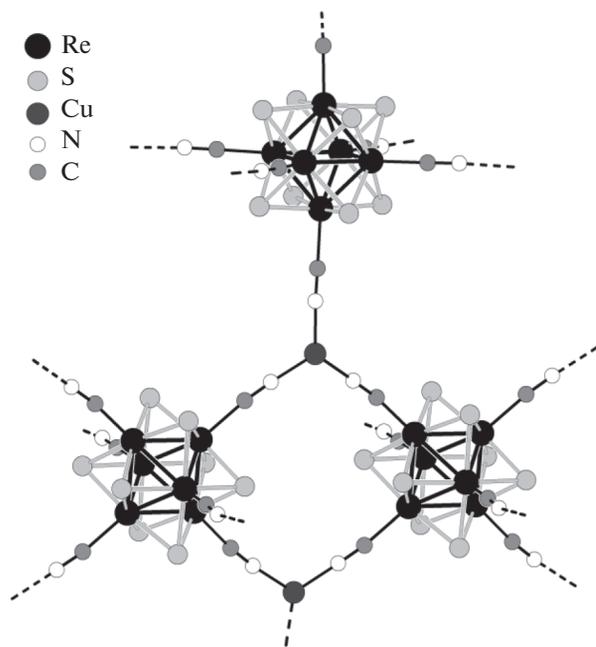


Рис. 2. Фрагмент $[Cu_2Re_6S_8(CN)_6]^{2-}$.

два ближайших $Cu(2)$, разупорядочен по двум позициям. Координационное окружение $Cu(3)$ линейное и состоит из двух лигандов CN^- соседних кластерных анионов (рис. 4). Кластерные анионы и $\{Cu_2(\mu-CN)\}^+$ образуют слой (рис. 5), который объединяется в каркас катионами $Cu(3)$. В структу-

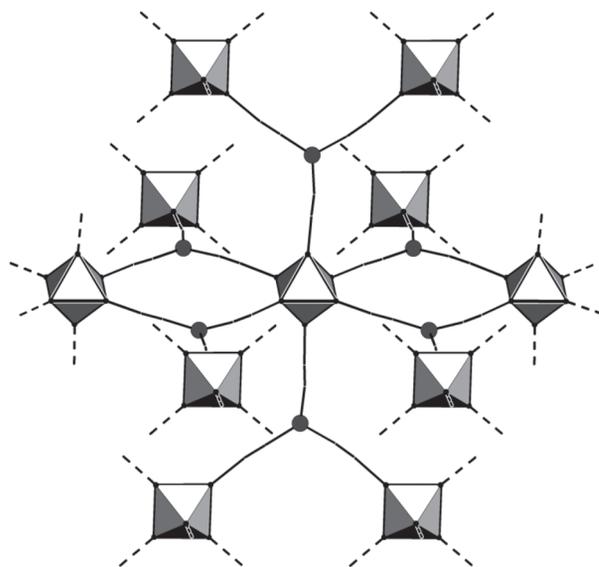


Рис. 3. Схематичный фрагмент каркаса $[Cu_2Re_6S_8(CN)_6]^{2-}$, кластерный комплекс $[Re_6S_8(CN)_6]^{4-}$ изображен в виде октаэдров, в узлах – атомы меди.

Таблица 2. Основные геометрические характеристики в полученных и некоторых известных соединениях

Соединение	$d, \text{Å}$				Литература
	Re-Re	Re-(μ_3 -Q)	Re-C	Cu-N	
I	2.5861(6)–2.6056(4)	2.390(2)–2.4154(2)	2.098(8)–2.110(8)	1.910(7)–1.933(7)	Настоящая работа
II	2.6238(4)–2.6295(4)	2.5152(7)–2.5265(8)	2.080(8)–2.096(7)	1.835(6)–1.944(8)	Настоящая работа
$\text{Cs}_{2.67}\text{K}_{1.33}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2.5810(2)–2.5860(1)	2.407(3)–2.406(4)	2.07(3)		[5]
$\text{Cs}_{2.75}\text{K}_{1.25}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.6160(2)–2.6239(2)	2.518(2)–2.532(2)	2.01(2)–2.05(2)		[6]
$\text{Cs}_3\text{K}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$	2.601(1)–2.611(1)	2.402(4)–2.593(3)	2.725(2)		[22]
$\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	2.624(1)–2.642(1)	2.516(1)–2.538(1)	2.09(2)–2.12(2)		[23]
$[\{\text{Cu}(\text{Bipy})_2(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{Bipy})_2\}_2\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot \text{Bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.6005(2)–2.6035(2)	2.4004(8)–2.4146(8)	2.109(3)–2.126(4)	1.909(4)–2.100(3)	[16]
$[\{\text{Cu}(\text{Bipy})_2(\mu\text{-CN})\}[\{\text{Cu}(\text{Bipy})\}_3\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$	2.6016(2)–2.6101(2)	2.4040(9)–2.4212(9)	2.106(4)–2.119(4)	1.848(4)–2.138(3)	[16]
$[\{\text{Cu}(\text{Bipy})_2(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{Bipy})_2\}_2\{\text{Cu}(\text{Bipy})\}_2\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$	2.6306(2)–2.6420(2)	2.5107(4)–2.5385(4)	2.106(4)–2.110(4)	1.844(4)–2.118(4)	[16]

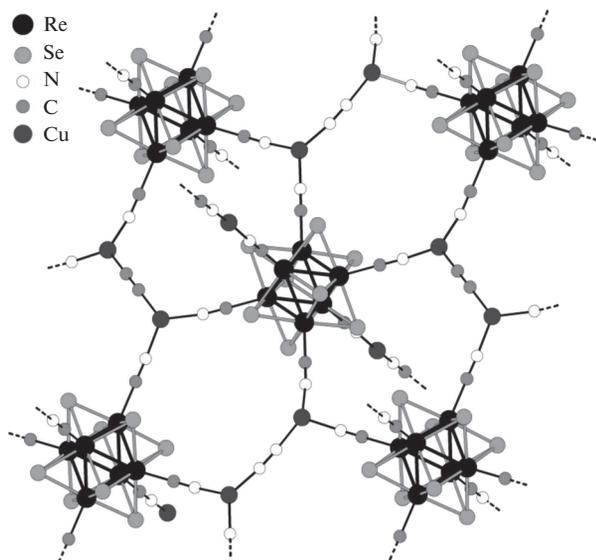


Рис. 4. Фрагмент $[\text{Cu}\{\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})\}\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{2-}$.

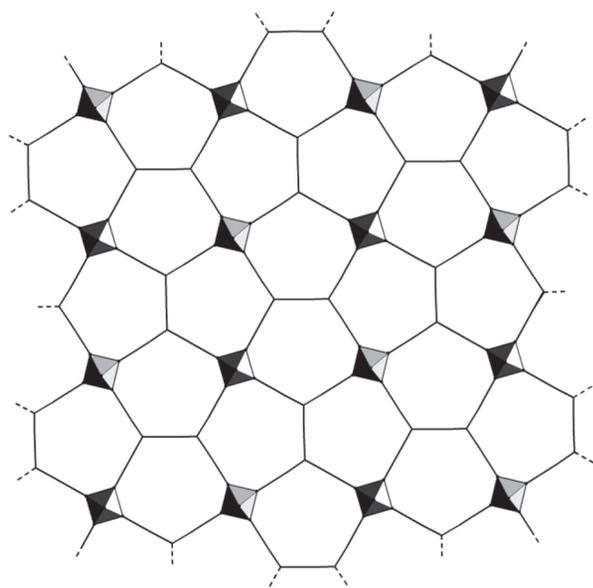


Рис. 5. Схематичный фрагмент слоя, образованного $\{\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})\}^+$ и кластерными анионами в II. Кластерные ядра $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{2+}$ изображены в виде октаэдров.

ре существуют два таких каркаса, которые взаимопроникают (рис. 6). В полостях взаимопроникающих каркасов находятся молекулы H_2O и катионы H_3O^+ .

В настоящей работе были впервые изучены реакции октаэдрических халькогенидных кластерных цианогидроксикомплексов рения с CuCN . В результате гидротермального синтеза образуются

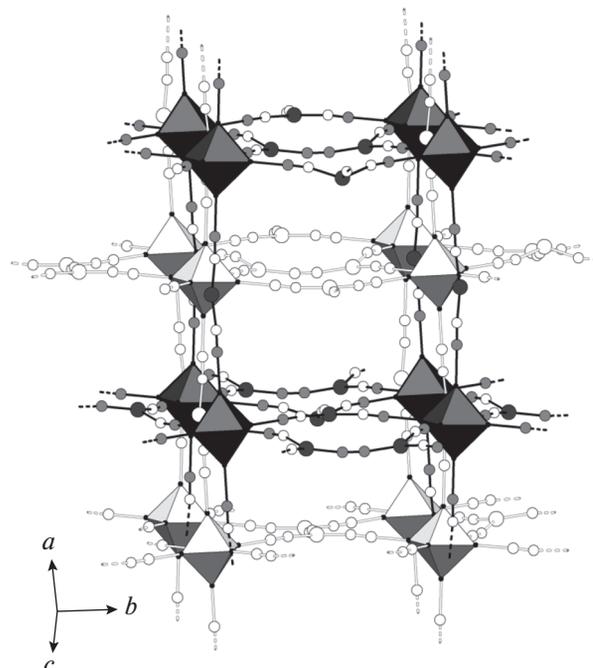


Рис. 6. Общий вид структуры $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Cu}\{\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})\}\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$, белым цветом показан взаимопроникающий каркас, кластерные ядра $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{2+}$ изображены в виде октаэдров.

взаимопроникающие каркасы, в полостях которых находятся катионы, компенсирующие отрицательный заряд, и молекулы H_2O . Различие в строении каркасов может быть обусловлено небольшим различием линейных размеров кластерных комплексов из-за отличия атомов халькогена и соотношения $\text{CN} : \text{OH}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fedorov V.E., Naumov N.G., Mironov Y.V. et al. // J. Struct. Chem. 2002. V. 43. № 4. P. 669.
2. Naumov N.G., Brylev K.A., Mironov Y.V. et al. // J. Struct. Chem. 2014. V. 55. № 8. P. 1371.
3. Cordier S., Molard Y., Brylev K.A. et al. // J. Cluster Sci. 2015. V. 26. P. 53.
4. Fedorov V.E., Naumov N.G. // Struct. Bond. 2019. V. 180. P. 31.
5. Mironov Y.V., Brylev K.A., Smolentsev A.I. et al. // RSC Advances. 2014. V. 4. № 105. P. 60808.
6. Mironov Y.V., Brylev K.A., Kim S.-J. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2011. V. 370. № 1. P. 363.
7. Naumov N.G., Virovets A.V., Sokolov M.N. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. № 13–14. P. 1943.
8. Shores M.P., Beauvais L.G., Long J.R. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 4. P. 775.
9. Beauvais L.G., Shores M.P., Long J.R. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 12. P. 2763.

10. *Bennett M.V., Beauvais L.G., Shores M.P. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 33. P. 8022.
11. *Naumov N.G., Soldatov D.V., Ripmeester J.A. et al.* // Chem. Commun. 2001. V. 6. P. 571.
12. *Smolentsev A.I., Ermolaev A.V., Mironov Y.V.* // J. Mol. Struct. 2012. V. 1014. P. 57.
13. *Ермолаев А.В., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В.* // Коорд. химия. 2016. Т. 42. № 11. С. 700 (*Ermolaev A.V., Smolentsev A.I., Mironov Y.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2016. 42. № 11. P. 730).
<https://doi.org/10.1134/S1070328416110026>
14. *Ermolaev A.V., Smolentsev A.I., Mironov Y.V.* // J. Struct. Chem. 2011. V. 52. № 6. P. 1124.
15. *Ермолаев А.В., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В.* // Коорд. химия. 2014. Т. 40. № 8. С. 487 (*Ermolaev A.V., Smolentsev A.I., Mironov Y.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2014. 40. № 8. P. 558).
<https://doi.org/10.1134/S1070328414080028>
16. *Ermolaev A.V., Smolentsev A.I., Mironov Y.V.* // Polyhedron 2015. V. 102. P. 417.
17. *Ermolaev A.V., Smolentsev A.I., Mironov Y.V.* // J. Struct. Chem. 2014. V. 55. № 4. P. 731.
18. APEX2 (version 1.08), SAINT (version 7.03), SADABS (version 2.11), Madison (WI, USA): Bruker Advanced X-ray Solutions, 2004.
19. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
20. DIAMOND (version 3.2a). Bonn (Germany): Crystal Impact GbR. 2009.
21. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley & Sons, Inc., 2008.
22. *Slougui A., Mironov Y.V., Perrin A. et al.* // Croat. Chem. Acta. 1995. V. 68. № 4. P. 885.
23. *Naumov N.G., Virovets A.V., Podberezskaya N.V. et al.* // J. Struct. Chem. 1997. V. 38. № 5. P. 857.

УДК 541.6;541.49;54.057;544.176

СПИНОВОЕ СОСТОЯНИЕ 2,6-бис(ПИРАЗОЛ-3-ИЛ)ПИРИДИНОВОГО КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА(II) С РЕДОКС-АКТИВНЫМ ФЕРРОЦЕНИЛЬНЫМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ

© 2021 г. Г. Л. Денисов¹, И. А. Никовский¹, Т. М. Алиев¹,
А. В. Полежаев^{1,2}, Ю. В. Нелюбина^{1,2}, *

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

²Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 12.12.2020 г.

После доработки 08.01.2021 г.

Принята к публикации 11.01.2021 г.

При взаимодействии нового 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда (L), содержащего редокс-активный ферроценильный заместитель, с солью двухвалентного кобальта получен комплекс кобальта(II) $[\text{Co}(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$ (I), выделенный в индивидуальном виде и охарактеризованный методами элементного анализа, спектроскопии ЯМР, циклической вольтамперометрии и рентгеновской дифракции. Согласно данным РСА (CIF file CCDC № 2049714) и метода Эванса, позволяющего на основе спектров ЯМР определять спиновое состояние парамагнитных соединений в растворе, ион кобальта(II) в комплексе I находится в высокоспиновом состоянии и не претерпевает температурно-индуцированного спинового перехода в диапазоне температур 120–370 К.

Ключевые слова: бис(пиразол-3-ил)пиридина, комплексы кобальта, метод Эванса, молекулярный дизайн, рентгеноструктурный анализ, спиновое состояние, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, циклическая вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0132344X21060013

Некоторые комплексы переходных металлов могут переключаться между двумя спиновыми состояниями при соответствующем внешнем воздействии [1, 2], например под действием температуры или давления, при облучении светом или приложении магнитного поля. Подобный спиновый переход сопровождается значительными изменениями магнитных и оптических свойств, что определяет перспективы практического применения соответствующих комплексов в дисплеях [3], электролюминесцентных устройствах [4], молекулярных переключателях [5], химических сенсорах [6, 7] и т.п.

Среди большого разнообразия соединений, способных претерпевать спиновой переход (в первую очередь под действием температуры), эта способность наиболее часто встречается у комплексов железа(II) и кобальта(II) в (псевдо)октаэдрическом окружении азотсодержащих лигандов [2]. Однако для всех указанных выше практических применений необходимо иметь контроль над спиновым состоянием иона металла, что достигается при помощи химической модификации лигандов тем или иным образом [8].

2,6-Бис(пиразол-1-ил)пиридина [9] и изомерные им 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридина [10] являются одними из наиболее популярных классов органических лигандов для этой цели из-за широчайших возможностей их химической функционализации, позволяющей проводить “настоящий” [8] молекулярный дизайн 2,6-бис(пиразол-1-ил)пиридиновых [11] и 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридиновых [12] комплексов с заданными параметрами температурно-индуцированного спинового перехода при выборе заместителя с подходящими электронными свойствами.

Другим возможным способом контроля спинового состояния комплексов переходных металлов является введение в лиганд рН-чувствительных групп, которые при протонировании/депротонировании меняют свои электромерные характеристики и тем самым влияют на спиновое состояние иона металла [13]. Для этой же цели иногда выбирают редокс-активные заместители, например ферроцен [14], который сам по себе диамагнитен. Однако его окисление/восстановление позволяет обратимо переключать электронную структуру

лиганда, что используется в катализе [15]. Введение редокс-активного ферроценильного заместителя в *bis*(пиразолил)пиридиновый лиганд может существенно расширить возможности управления спиновым состоянием иона металла за счет модификации *bis*(пиразолил)пиридина и получить первый такой комплекс со способностью к редокс-переключению и температурно-индуцированному спиновому переходу.

В настоящей работе синтезирован новый 2,6-*bis*(пиразол-3-ил)пиридин (**L**), содержащий в положении 5 пиразол-3-ильного кольца ферроценильную группу (схема 1). При его смешении с перхлоратом кобальта(II) в качестве источника иона переходного металла удалось получить соответствующий комплекс $[\text{Co}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$ (**I**) с высокими выходами.

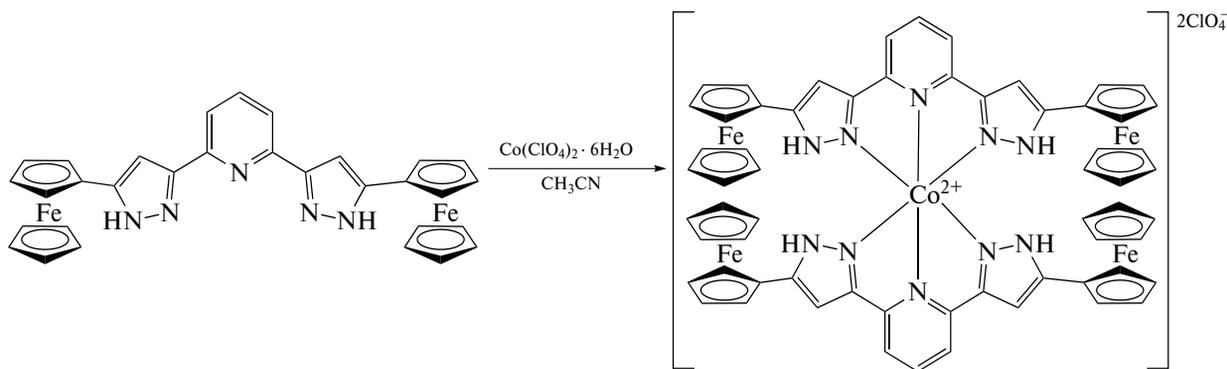


Схема 1.

Спиновое состояние иона кобальта(II) в комплексе **I** установлено по данным РСА его монокристалла при 120 К. Возможность протекания спинового перехода в растворе под действием температуры в диапазоне 230–370 К изучена с помощью традиционно используемого для этих целей метода Эванса, основанного на доступной спектроскопии ЯМР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом *bis*(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда и его комплекса, выполняли на воздухе с использованием коммерчески доступных органических растворителей, перегнанных в атмосфере аргона. $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Этерификацию пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты (Acros) этиловым спиртом проводили по литературной методике [16] в присутствии серной кислоты. Анализ на содержание углерода, азота и водорода проводили на микроанализаторе Carlo Erba, модель 1106.

Синтез 2,6-*bis*(5-ферроценил-1*H*-пиразол-3-ил)пиридина (L**).** Раствор диэтилового эфира пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты (2.80 г, 12.5 ммоль) в сухом ТГФ смешивали с NaN (1.22 г, 30.5 ммоль, 50%-ная суспензия в минеральном масле). К полученной суспензии по каплям добавляли раствор ацетил ферроцена (6.27 г, 27.5 ммоль) в 50 мл ТГФ. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 4 ч, упаривали, а твердый

осадок промывали горячим гексаном (2 × 30 мл), высушивали в вакууме, диспергировали в воде и доводили pH полученной суспензии до 5 добавлением 1 М соляной кислоты. Фиолетовый осадок отфильтровывали, высушивали в вакууме и диспергировали в этиловом спирте с добавлением гидразин гидрата (1.5 мл, 40 ммоль). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 4 ч. Полученный осадок отфильтровывали, промывали этиловым спиртом и высушивали в вакууме. Выход 2.5 г (35%).

ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 ; 400 МГц; δ , м.д.): 4.09 (с., 5H, Fc), 4.35 (с., 2H, Fc), 4.80 (с., 2H, Fc), 7.14 (с., 2H, Pz), 7.88 (с., 3H, Py), 13.02 (с., 2H, NH).

Найдено, %: C 64.31; H 4.40; N 12.17.

Для $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{Fe}_2$

вычислено, %: C 64.28; H 4.35; N 12.09.

Синтез $[\text{Co}(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$ (I**).** Гексагидрат перхлората железа (0.0365 г, 0.1 ммоль) и 2,6-*bis*(5-ферроценил-1*H*-пиразол-3-ил)пиридин (0.116 г, 0.2 ммоль) перемешивали в ацетонитриле в течение 3 ч. Для очистки полученный раствор концентрировали и прикапывали диэтиловый эфир до появления осадка. Смесь выдерживали в течение 12 ч при -10°C . Осадок отфильтровывали и высушивали в вакууме. Выход 126 мг (91%). ЯМР ^1H (ДФА- d_7 ; 300 МГц; δ , м.д.): 8.12 (уш.с., 20H, Fc), 8.16 (уш.с., 8H, Fc), 10.49 (уш.с., 8H, Fc), 33.41

(уш.с., 2H, p-Py-H), 53.90 (уш.с., 4H, Pyraz-CH), 83.72 (уш.с., 4H, NH).

Найдено, %: C 52.61; H 3.65; N 9.84.
Для C₆₂H₅₀N₁₀O₈Cl₂Fe₄Co
вычислено, %: C 52.58; H 3.56; N 9.89.

Монокристаллы комплекса I, пригодные для РСА, получали диффузией паров диэтилового эфира в его раствор в метаноле.

РСА I проведен на дифрактометре Bruker APEX2 CCD (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, ω-сканирование). Структура расшифрована с использованием программы ShelXT [17] и уточнена в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [18] в анизотропном приближении по F_{hkl}^2 . Положения атомов водорода рассчитаны геометрически, и они уточнены в изотропном приближении по модели наездника. Разупорядоченные молекулы растворителя (метанола и диэтилового эфира) описывали в виде диффузного вклада в общее рассеяние с помощью опции Solvent Mask программы Olex2 [18]. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1.

Структурные данные для комплекса I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2049714; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

Спектры ЯМР ¹H регистрировали в ДМСО-d⁶ и ДМФА-d⁷ на спектрометрах Bruker Avance 300 и 400 с рабочими частотами для протонов 300.15 и 400 МГц соответственно. Значения химических сдвигов (δ, м.д.) в спектрах определяли относительно остаточного сигнала растворителя (¹H 2.5 м.д. для ДМСО-d⁶ и ¹H 8.03 м.д. для ДМФА-d⁷) или сигнала 1% примеси Me₄Si (¹H 0.0 м.д.). Использовали следующие параметры: диапазон спектра – 120 м.д., время регистрации – 0.1 с, длительность релаксационной задержки – 0.1 с, длительность импульса – 9.5 мкс, количество накоплений – 64. Полученные спады свободной индукции для повышения соотношения сигнал/шум обрабатывали при помощи экспоненциального взвешивания с коэффициентом до 3.

Методом Эванса [19] оценивали температурную зависимость магнитной восприимчивости комплекса I в растворе ДМФА-d⁷ в интервале температур 230–370 К с использованием ампулы для ЯМР спектроскопии с коаксиальной вставкой. Внутреннюю (контрольную) трубку заполняли ДМФА-d⁷ с добавлением ~1% Me₄Si, а внешняя трубка содержала раствор парамагнитного комплекса (~1–5 мг/см³) в ДМФА-d⁷ с той же концентрацией Me₄Si. Молярную магнитную восприимчивость рассчитывали по разнице между химическим сдвигом Me₄Si в чистом ДМФА-d⁷ и

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для комплекса I

Параметр	Значение
<i>M</i>	1416.35
<i>T</i> , К	120
Сингония	Триклинная
Пр. гр.	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Z</i>	2
<i>a</i> , Å	11.258(4)
<i>b</i> , Å	11.619(4)
<i>c</i> , Å	27.555(10)
α, град	86.435(7)
β, град	86.869(7)
γ, град	67.317(7)
<i>V</i> , Å ³	3317(2)
ρ(выч.), г см ⁻³	1.418
μ, см ⁻¹	12.37
<i>F</i> (000)	1442
2θ _{max} , град	54
Число измеренных отражений	34531
Число независимых отражений	14480
Число отражений с <i>I</i> > 3σ(<i>I</i>)	4496
Количество уточняемых параметров	784
<i>R</i> ₁	0.0845
<i>wR</i> ₂	0.2425
GOOF	0.862
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	0.886/–0.790

его сдвигом в растворе комплекса (Δδ, Гц) в ДМФА-d⁷ с использованием следующего уравнения:

$$\chi_M = \frac{\Delta\delta M}{\nu_0 S_f c} - \chi_M^{\text{dia}},$$

M – молярная масса комплекса, г/моль; ν_0 – частота спектрометра, Гц; *S_f* – коэффициент формы магнита (4π/3); *c* – концентрация комплекса, г/см³; χ_M^{dia} – молярный диамагнитный вклад в парамагнитную восприимчивость, рассчитанный с использованием констант Паскаля [20]. Концентрацию *c* пересчитывали для каждой температуры в соответствии с изменением плотности растворителя (ρ): $c_T = m_{\text{комп}}\rho/m_{\text{p-p}}$, где $m_{\text{комп}}\rho$ – масса комплекса, а $m_{\text{p-p}}$ – масса раствора.

Комплекс I изучен также методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Циклические вольтамперограммы регистрировали на потенциостате-гальваностате Autolab PGSTAT128N под

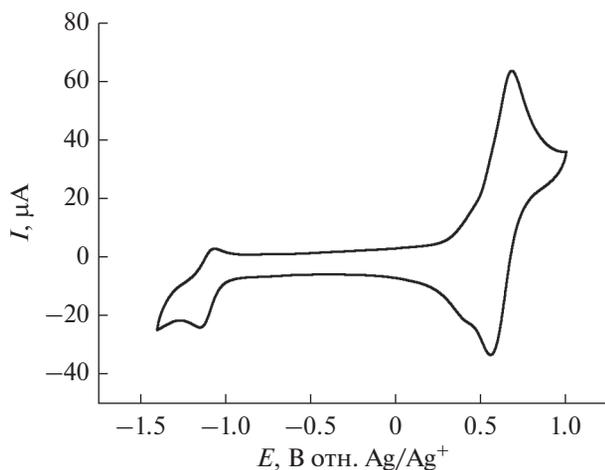


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма 1 мМ раствора комплекса I в ацетонитриле, $C(\text{TBAPF}_6) = 0.1 \text{ M}$, скорость развертки – 100 мВ/с, стеклоуглеродный электрод (3 мм).

управлением программного обеспечения NOVA 2.0 в стандартной трехэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода применяли 3 мм стеклоуглеродный электрод, противоиэлектрода – пла-

тиновая проволока, электрода сравнения – Ag/AgCl в насыщенном растворе KCl. Необходимую проводимость раствора достигали за счет добавления в исследуемый раствор TBAPF₆ до концентрации 0.1 M. Все кривые ЦВА регистрировали со скоростью развертки 100 мВ/с. Перед каждым экспериментом исследуемый раствор продували аргоном в течение 5 мин для удаления растворенного воздуха, а рабочий электрод тщательно полировали. Все измерения проводили при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза L (схема 2) исходный диэтил-2,6-пиридиндикарбоксилат вводили в реакцию конденсации Кляйзена с ацетилферроценом под действием гидрида натрия в растворе ТГФ. Образовавшийся в результате продукт использовали без предварительной очистки в последующей конденсации с гидразин гидратом в этиловом спирте, которая привела к получению целевого лиганда L с умеренным выходом. Данное соединение отличается малой растворимостью даже в таких растворителях, как ДМСО или ДМФА, поэтому оно выпадает из раствора в ходе реакции и не нуждается в дальнейшей очистке.

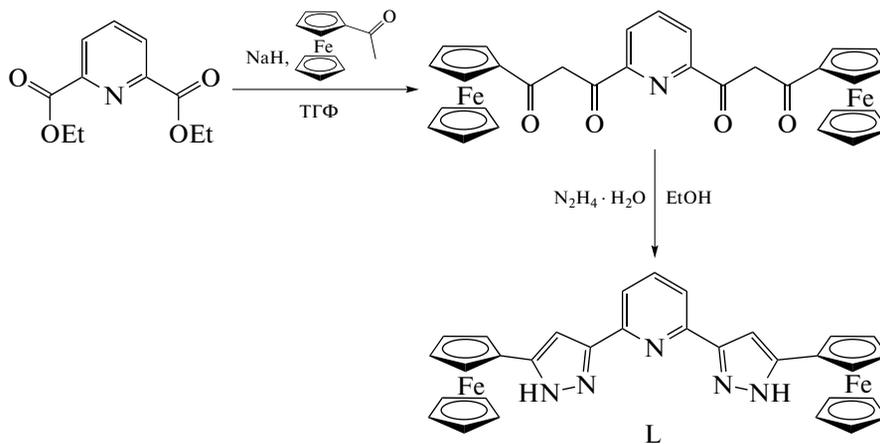


Схема 2.

При дальнейшем взаимодействии синтезированного лиганда L с гидратом перхлората кобальта в качестве источника иона кобальта(II) в ацетонитриле получен с высоким выходом гомолептический комплекс $[\text{Co}(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$ (I), выделенный в индивидуальном виде и охарактеризованный методами элементного анализа, спектроскопии ЯМР и ЦВА. Согласно результатам метода ЦВА (рис. 1), в ацетонитрильном растворе комплекса I в присутствии гексафторфосфата тетрабутиламмония, выполняющего роль дополнительного электролита, наблюдаются две обратимые одноэлектронные волны окисления со значениями $E_{1/2} = -1.066$ и

0.654 В относительно пары Ag/Ag⁺. Первый процесс соответствует окислению иона кобальта $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+$, а значение второго потенциала окисления близко к потенциалу пары Fc/Fc⁺. Так как расстояния между полуволнами окисления–восстановления ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) составляли 80 мВ, оба процесса считались нернстовыми. Для пары сравнения Fc/Fc⁺ в аналогичных условиях значение ΔE_p также равно 80 мВ [21].

Для подтверждения полученных таким образом данных о составе и строении комплекса I также проведен РСА его монокристаллов (рис. 2), обра-

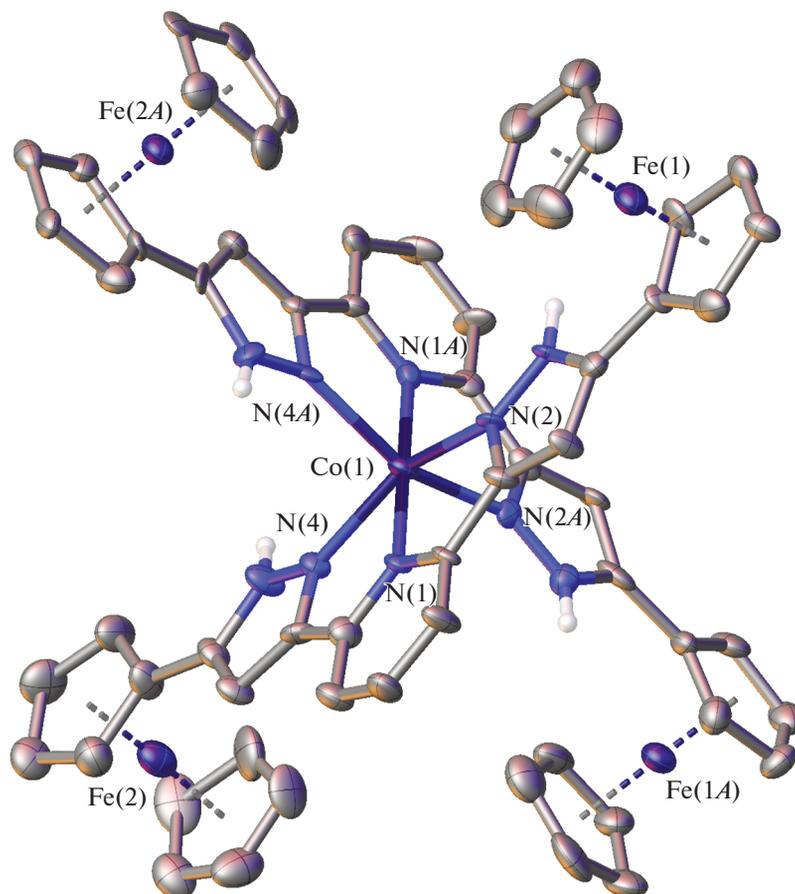


Рис. 2. Общий вид комплекса I. Здесь и далее перхлорат-анионы и атомы водорода (за исключением принадлежащих NH-группам) не показаны, а остальные атомы представлены в виде эллипсоидов тепловых колебаний ($p = 50\%$). Нумерация приведена только для ионов металлов и избранных гетероатомов.

зовавшихся в результате диффузии паров диэтилового эфира в его раствор в метаноле в виде кристаллосольвата с разупорядоченными молекулами указанных растворителей (см. Экспериментальную часть). Это позволило определить спиновое состояние иона кобальта(II), который оказался высокоспиновым при температуре 120 К, о чем свидетельствуют расстояния Co–N с атомами азота двух бис(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов (КЧ 6) (табл. 2), характерные для комплексов кобальта(II) в высокоспиновом состоянии (2.0–2.2 Å [2]). Ионы железа(II) в ферроценильных заместителях ожидаемо находятся в низкоспиновом (диамагнитном) состоянии, наблюдаемом для ферроцена и его производных.

Бис(пиразол-3-ил)пиридиновые лиганды в комплексе I образуют вокруг центрального иона металла координационное окружение, близкое к октаэдрическому (рис. 3). Например, значения угла θ между среднеквадратичными плоскостями двух лигандов и угла $N(Py)MN(Py)$, равные 90° и 180° в случае идеального октаэдра, составляют

$88.1127(13)^\circ$ и $178.1428(7)^\circ$. Более точно форму координационного полиэдра CoN_6 характеризуют так называемые “меры симметрии” [22], описывающие ее отклонение от идеального октаэдра $S(OC-6)$. Чем эти значения меньше, тем лучше форма полиэдра описывается соответствующим многогранником. В комплексе I величина октаэдрической “меры симметрии” $S(OC-6)$, оцененная на основе рентгенодифракционных данных при помощи программы Shape 2.1 [22], оказывается равной 4.021 (табл. 2). Для сравнения “мера симметрии”, характеризующая отклонение от еще одного идеального полиэдра с шестью вершинами – тригональной призмы (TPR-6), традиционно встречающейся у высокоспиновых комплексов железа(II) с N-гетероциклами [23], – принимает заметно более высокое значение в 11.012 (табл. 2).

Незначительное отклонение формы координационного полиэдра иона кобальта(II) в комплексе I от идеального октаэдра, в первую очередь, вызвано “жесткостью” бис(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда [24]. Например, аналогичные значения

Таблица 2. Основные геометрические параметры для комплекса I по данным рентгеноструктурного исследования при 120 К*

Параметр	Значение
Co–N(Py), Å	2.044(8)/2.057(8)
Co–N(Pz), Å	2.131(9)–2.153(8)
θ , град	88.1127(13)
N(Py)CoN(Py), град	178.1428(7)
Fe–C(Cp), Å	2.000(12)–2.074(12)
α , град	80.689(17)–84.429(14)
Fe...Fe, Å	7.276(2)/7.640(2)
S(TP-6)	4.021
S(OC-6)	11.012

* θ – двугранный угол между среднеквадратичными плоскостями 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов, атомы N(Py) и N(Pz) соответствуют атомам азота пиридинового и пиразол-3-ильного фрагментов, а α – углу поворота Cp кольца ферроценильных заместителей относительно плоскости пиразол-3-ильного кольца. S(TP-6) и S(OC-6) – отклонение формы полиэдра CoN_6 от идеальной тригональной призмы (TP-6) и идеального октаэдра (OC-6) соответственно.

“мер симметрии” ранее наблюдались для высокоспиновых комплексов кобальта(II) с другими бис(пиразол-3-ил)пиридинами [25, 26]. Однако нельзя исключить и влияние стерического эффекта объемных ферроценильных заместителей в пятом положении пиразол-3-ильного кольца, кото-

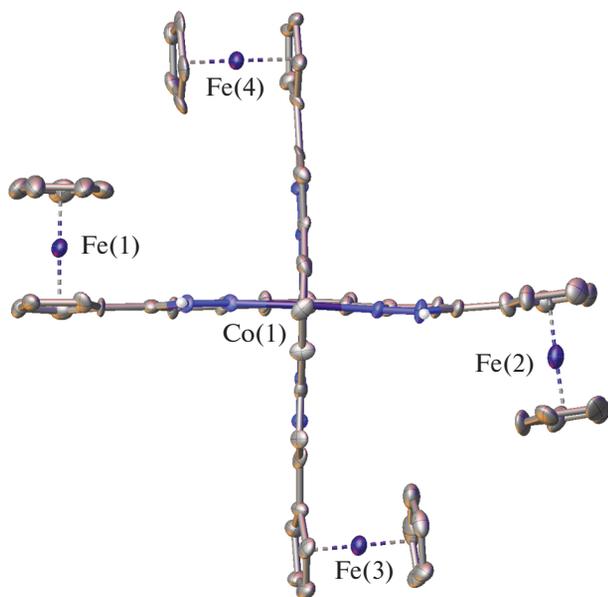


Рис. 3. Проекция комплекса I в перпендикулярном направлении, иллюстрирующая близкую к октаэдрической форму координационного полиэдра иона кобальта(II). Нумерация атомов приведена только для ионов металлов.

рые располагаются перпендикулярно плоскости последнего (табл. 2). При этом указанные заместители оказываются попарно повернутыми друг навстречу другу (рис. 3). Подобное их расположение способствует образованию в кристалле I бесконечных цепочек из катионов $[\text{Co}(\text{L})_2]^{2+}$ (рис. 4), построенных вдоль кристаллографической оси b стекинг-взаимодействиями между цикlopentadiенильными кольцами ферроценильных заместителей и связанными с ними пиразол-3-ильными фрагментами с углом между ними в $6.0(5)^\circ$ – $7.9(5)^\circ$ и расстоянием между их центроидами в $3.521(7)$ – $3.828(7)$ Å. Они дополнительно стабилизированы укороченными контактами C–H...N (C...N $3.410(16)$ Å, CHN $159.3(6)^\circ$) между теми же цикlopentadiенильными кольцами и перпендикулярными им пиразол-3-ильными фрагментами соседних катионов $[\text{Co}(\text{L})_2]^{2+}$, а также образованными ими контактами C–H...O с перхлорат-анионами (H...O $2.4361(9)$ – $2.9097(7)$ Å), “обрамляющими” упомянутые бесконечные цепочки. Таким образом, ион кобальта(II) в окружении бис(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов с объемными электронодонорными ферроценильными заместителями в положении 5 пиразол-3-ильных колец в комплексе I находится в высокоспиновом состоянии в кристалле при 120 К, как однозначно следует из данных его РСА при этой температуре.

Согласно результатам метода Эванса [19], основанного на использовании спектроскопии ЯМР, в таком же спиновом состоянии он остается и в растворе комплекса I в ДМФА, выбор которого в качестве растворителя позволил нам зарегистрировать спектры ЯМР в широком диапазоне температур (230–370 К). Метод Эванса активно используется в поиске новых комплексов металлов с температурно-индуцированным спиновым переходом [8] как самый доступный способ измерения магнитной восприимчивости растворов. Для этого в стандартную ампулу для ЯМР спектроскопии, содержащую раствор парамагнитного комплекса и стандартного соединения, такого как тетраметилсилан (ТМС), в известной концентрации, помещают специальную коаксиальную вставку, содержащую раствор ТМС в том же растворителе, в котором при охлаждении не будет наблюдаться образования осадка, что является одним из ограничений метода Эванса. Разница в значениях химического сдвига ТМС в спектре ЯМР, зарегистрированном от этих двух растворов, позволяет рассчитать магнитную восприимчивость раствора исследуемого парамагнитного соединения и тем самым однозначно установить спиновое состояние иона металла. Для раствора комплекса I в ДМФА рассчитанное таким образом значение χT (рис. 5) практически не отклоняется от значения $3.9 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$, соответствующей иону кобальта(II) в высокоспиновом состоянии ($S = 3/2$), на

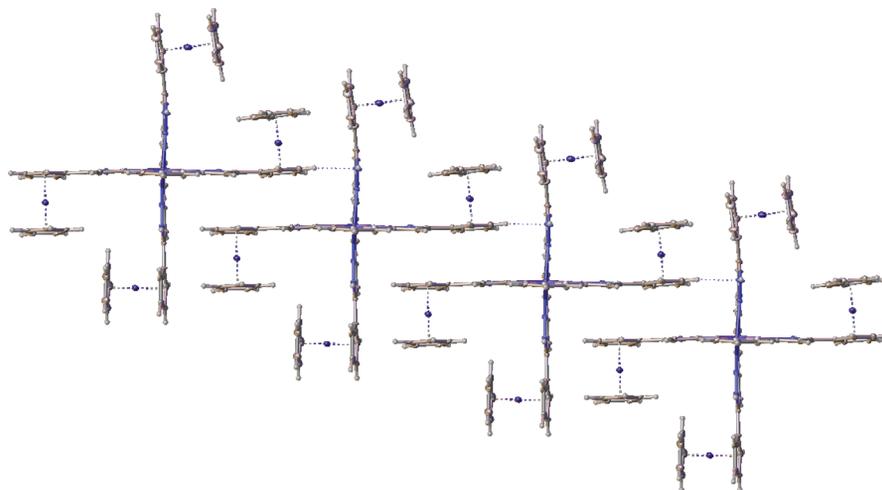


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса I, иллюстрирующий образование в кристалле бесконечных цепочек за счет стейкинг-взаимодействий.

всем интервале температур 230–370 К, доступных для выбранного растворителя. Наблюдаемая стабилизация высокоспинового состояния в растворе, в котором отсутствуют эффекты кристаллической упаковки [8], однозначно свидетельствует о “внутримолекулярной” природе данного явления.

Таким образом, синтезирован и охарактеризован комплекс кобальта(II) с новым 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридиновым лигандом, содержащим редокс-активный ферроценильный заместитель в положении 5 пиразол-3-ильного кольца. Согласно результатам проведенного для него низкотемпературного рентгенодифракционного исследования, в первую очередь длинам связей Co–N, ион кобальта(II) в указанном комплексе находится в высо-

коспиновом состоянии ($S = 3/2$) даже при 120 К. Он также не претерпевает температурно-индуцируемого спинового перехода в растворе в ДМФА, что подтверждается данными спектроскопии ЯМР (метод Эванса) в диапазоне температур 230–370 К. Можно предположить, что дальнейшая замена иона кобальта(II) на ион железа(II), который в окружении 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов может менять свое спиновое состояние под действием температуры [12], позволит получить первый комплекс 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридина, сочетающий способность к редокс-переключению и температурно-индуцированному спиновому переходу.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-13-01456).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sato O., Tao J., Zhang Y.-Z. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. № 13. P. 2152.
2. *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications* / Ed. Halcrow M.A. Chichester (United Kingdom): John Wiley & Sons, Ltd., 2013.

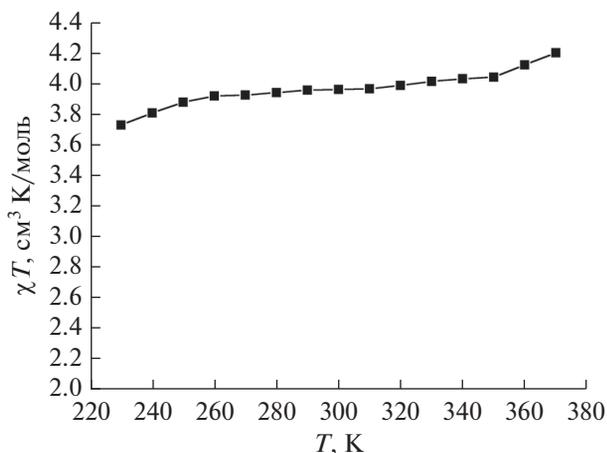


Рис. 5. Температурная зависимость магнитной восприимчивости комплекса I в растворе ДМФА по данным метода Эванса спектроскопии ЯМР.

3. Kahn O., Martinez C. J. // Science. 1998. V. 279. № 5347. P. 44.
4. Matsuda M., Isozaki H., Tajima H. // Thin Solid Films. 2008. V. 517. № 4. P. 1465.
5. Senthil Kumar K., Ruben M. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. P. 176.
6. Coronado E., Giménez-Marqués M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 43. P. 15986.
7. Bartual-Murgui C., Akou A., Thibault C. et al. // J. Mat. Chem. C. 2015. V. 3. № 6. P. 1277.
8. Halcrow M.A. // Crystals. 2016. V. 6. № 5. P. 58.
9. Halcrow M.A. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 21. P. 2493.
10. Halcrow M.A. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. № 25. P. 2880.
11. Kershaw Cook L.J., Kulmaczewski R., Mohammed R. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. № 13. P. 4327.
12. Nikovskiy I., Polezhaev A.V., Novikov V.V. et al. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 5629.
13. Gaudette A.I., Thorarinsdottir A.E., Harris T.D. // Chem. Commun. 2017. V. 53. № 96. P. 12962.
14. Romero-Morcillo T., Valverde-Muñoz F.J., Piñeiro-López L. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 43. P. 18911.
15. Luca O.R., Crabtree R.H. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 4. P. 1440.
16. Polezhaev A.V., Chen C.-H., Kinne A.S. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 16. P. 9505.
17. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
18. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
19. Evans D.F. // J. Chem. Soc. 1959. P. 2003.
20. Bain G.A., Berry J.F. // J. Chem. Educ. 2008. V. 85. № 4. P. 532.
21. Bligh R.Q., Moulton R., Bard A.J. et al. // Inorg. Chem. 1989. V. 28. № 13. P. 2652.
22. Alvarez S. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 13447.
23. Kershaw Cook L., Mohammed R., Sherborne G. // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 289–290. P. 2.
24. Alvarez S. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 22. P. 6795.
25. Павлов А.А., Белов А.С., Савкина С.А. и др. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 4. С. 236 (Pavlov A.A., Belov A.S., Savkina S.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 8. P. 489).
<https://doi.org/10.1134/S1070328418080067>
26. Павлов А.А., Никовский И.А., Полежаев А.В. и др. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 6. С. 341 (Pavlov A.A., Nikovskii I.A., Polezhaev A.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 6. P. 402).
<https://doi.org/10.1134/S1070328419060046>

НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В АРХИТЕКТУРАХ С СЕМИКАРБАЗОНИМИ ЗАМЕЩЕННОГО САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА

© 2021 г. Л. Н. Куба¹, Е. К. Горинчой¹, Д. П. Драганча¹, С. Г. Шова¹, П. Н. Боурош^{1, 2, *}

¹Институт химии, Кишинев, Республика Молдова

²Институт прикладной физики, Кишинев, Республика Молдова

*e-mail: bourosh.xray@phys.asm.md

Поступила в редакцию 18.01.2021 г.

После доработки 29.01.2021 г.

Принята к публикации 02.02.2021 г.

Рентгеноструктурное исследование трех соединений, содержащих семикарбазон 2,3-дигидроксибензальдегида (H_3L^1) или семикарбазон 2-гидрокси-3-метоксибензальдегида (H_2L^2), показало, что получены одна органическая соль с протонированным триэтиламином $[(C_2H_5)_3NH][H_2L^1] \cdot 0.5(CH_3)_2CO$ (I), а также два новых координационных соединения никеля(II) с этими двумя различно замещенными семикарбазонами салицилового альдегида $[Ni(H_3L^1)(H_2L^1)](NO_3) \cdot 2.5MeOH \cdot 0.25H_2O$ (II) и $[Ni(H_2L^2)_2]Cl_2 \cdot 4H_2O$ (III) (CIF files CCDC № 2041894–2041896 (I–III)). Соединения Ni(II) ионные, образованные комплексными катионами с одинаковым соотношением металл : лиганд. Ион Ni(II) в этих комплексных катионах обладает искаженной октаэдрической координационной геометрией, образованной набором донорных атомов N_2O_4 двух тридентатно координированных лигандов. В монозарядном комплексном катионе II два координированных лиганда не идентичны: один выступает в качестве нейтрального хелатирующего агента (H_3L^1), другой депротонирован и вовлечен как моноанион (H_2L^1)⁻. При этом в комплексном катионе III оба H_2L нейтральны. В кристаллах все три соединения образуют супрамолекулярные ансамбли различной размерности и архитектуры, компоненты которых объединены слабыми взаимодействиями разных типов.

Ключевые слова: координационные соединения, семикарбазон, салициловый альдегид, нековалентные взаимодействия, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21070033

Значимую роль в современной инженерии кристаллов имеют слабые нековалентные контакты, такие как водородная связь, π - π -стэкинг, ван-дер-ваальсовские взаимодействия и др. Эти направленные взаимодействия способны связывать отдельные компоненты, в том числе кристаллизационные молекулы, в различные ассоциаты, кластеры, супрамолекулярные системы и в результате получают новые функциональные материалы [1, 2].

Комплексы переходных металлов на основе ацилгидразонов в качестве лигандов образуют разнообразные супрамолекулярные ансамбли [3–5]. Использование семикарбазонов для получения большего разнообразия комплексов обусловлено, помимо различной дентатности этих лигандов и легких методов их синтеза, также интересными фармакологическими свойствами последних [6–8]. Салициловый альдегид (2-гидроксибензальдегид) и его производные также являются удобными карбонильными прекурсорами

для этих систем, при этом для комплексов V(V), Cu(II), Zn(II) с семикарбазоном салицилового альдегида характерны различные полезные свойства [9–12]. С другой стороны, интересные супрамолекулярные кристаллические архитектуры развиты часто благодаря чувствительному к образованию водородной связи протону амидного фрагмента N–H, подобному в родственных гидразонах (R–C(=O)–NH–). Наличие подходящих дополнительных функциональных групп (например, гидрокси или метокси) может увеличивать дентатность получаемого основания Шиффа и, как следствие, изменить его хелатирующую способность и структурную гибкость. Таким образом, некоторые гидразонные лиганды с набором донорных атомов N, O в гидразонном фрагменте, за счет присутствия дополнительных функциональных групп, и в альдегидной части имеют различные способы координации к ионам металлов, что приводит к образованию как моноядерных комплексов Ni(II) [13], биядерных Mn(II) [14–16], четырехядерных кластеров Cu(II) [17, 18], Co(II)

[19], Ni(II) [20], так и гетерометаллических полимеров калий-диоксидованадия(IV) [21].

В продолжение исследований координационной способности семикарбазонов различных производных салицилового альдегида [22] мы получили и рентгеноструктурно исследовали некоординированный семикарбазон, полученный в виде органической соли $[(C_2H_5)_3NH][H_2L^1] \cdot 0.5(CH_3)_2CO$ (I), а также два комплексных соединения Ni(II) – $[Ni(H_3L^1)(H_2L^1)](NO_3) \cdot 2.5MeOH \cdot 0.25H_2O$ (II) и $[Ni(H_2L^2)_2]Cl_2 \cdot 4H_2O$ (III), где H_3L^1 – семикарбазон 2,3-дигидроксибензальдегида, H_2L^2 – семикарбазон 2-гидрокси-3-метоксибензальдегида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали коммерческие реактивы и растворители “х. ч.” без дополнительной очистки.

Синтез лигандов. H_3L^1 и H_2L^2 получали по измененной методике, описанной в [23] и [24] соответственно. К раствору солянокислого семикарбазида (1.11 г, 10 ммоль) и тригидрата ацетата натрия (1.36 г, 10 ммоль) в 15 мл смеси вода–этанол (1 : 2 по объему) добавляли 2,3-дигидроксибензальдегид (1.38 г, 10 ммоль) или 2-гидрокси-3-метоксибензальдегид (1.52 г, 10 ммоль) соответственно и перемешивали полученную смесь при комнатной температуре в течение 1 ч. Образовавшуюся суспензию отфильтровывали, осадок промывали этанолом и сушили на воздухе. Выход 81% (H_3L^1)/93% (H_2L^1).

H_3L^1 : ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3600, 3483, 3454, 3436, 3346, 1669, 1592, 1279, 1221. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.; J , Гц): 6.37 (уш. с., 2H, NH_2), 6.63 (т., $J = 7.8$, 1H, $Ar-H^5$), 6.75 (д.д., $J = 7.8$, 1.5, 1H, $Ar-H^4$), 7.17 (д., $J = 7.8$, 1H, $Ar-H^6$), 8.13 (с., 1H; $HC=N$), 9.19, 9.41 (уш. с., 2H, OH), 10.18 (уш. с., 1H; CONH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 115.84 (ArC_4), 117.30 (ArC_6), 118.96 (ArC_5), 120.96 (ArC_1), 138.55 ($CH=N$), 144.54 (ArC_2-OH), 145.43 (ArC_3-OH), 156.38 ($C=O$). Спектр ЯМР ^{15}N : 77 (NH_2), 154 ($NH-CO$), 313 ($N=CH$).

H_2L^2 : ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3465, 3329, 3267, 1672, 1585, 1264, 1218. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.; J , Гц): 3.80 (с., 3H, OCH_3), 6.40 (уш. с., 2H, NH_2), 6.76 (д., $J = 7.9$, 1H, $Ar-H^5$), 6.91 (д., $J = 7.9$, 1H, $Ar-H^4$), 7.38 (д., $J = 7.8$, 1H, $Ar-H^6$), 8.16 (с., 1H; $HC=N$), 9.30 (уш. с., 1H, OH), 10.21 (уш. с., 1H; CONH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 55.85 (ArC_3-OCH_3), 112.21 (ArC_4), 118.16 (ArC_6), 118.96 (ArC_5), 121.08 (ArC_1), 137.24 ($CH=N$), 145.32 (ArC_2-OH), 147.88 (ArC_3-OCH_3), 156.62 ($C=O$). Спектр ЯМР ^{15}N : 77 (NH_2), 155 ($NH-CO$), 315 ($N=CH$).

Синтез I. К теплой суспензии, содержащей 0.05 г H_3L^1 в 15 мл ацетона, добавляли 10 капель триэтиламина (Et_3N) и наблюдали постепенное растворение соединения. Полученный раствор светло-желтого цвета оставляли при комнатной температуре в закрытой склянке, в которой в этот же день наблюдали формирование прозрачных монокристаллов в виде иголок, пригодных для РСА. Очевидно, что кристаллизационные молекулы ацетона довольно легко теряются при воздействии атмосферы на кристаллы при температуре окружающей среды с видимым влиянием на морфологию кристалла. Для рентгеновского эксперимента потери растворителя удалось избежать.

Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.; J , Гц): 0.93 (т. 9H, $J = 7.1$, $N(CH_2CH_3)_3$), 2.08 (с., 6H, ацетон), 2.43 (кв., 6H, $J = 7.1$, $N(CH_2CH_3)_3$), 6.36 (уш. с., 2H, NH_2), 6.62 (д., $J = 7.8$, 1H, $Ar-H^5$), 6.74 (д., $J = 7.7$, 1H, $Ar-H^4$), 7.17 (д., $J = 7.8$, 1H, $Ar-H^6$), 8.13 (с., 1H; $HC=N$), 10.15 (уш. с., 1H; CONH). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 11.64 и 45.74 (триэтиламин), 30.56 (ацетон), 115.77 (ArC_4), 117.22 (ArC_6), 118.86 (ArC_5), 120.92 (ArC_1), 138.47 ($CH=N$), 144.57 (ArC_2-O), 145.44 (ArC_3-O), 156.32 ($C=O$), 206.29 (ацетон). Спектр ЯМР ^{15}N : 47 (N^+), 77 (NH_2), 152 ($NH-CO$), 312 ($N=CH$).

Синтез II. К суспензии 0.098 г (0.5 ммоль) H_3L^1 в 20 мл метанола приливали по каплям при постоянном перемешивании раствор 0.146 г (0.5 ммоль) $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 10 мл метанола. Затем смесь нагревали на водяной бане до полного растворения семикарбазона, а полученный светло-зеленый раствор фильтровали через бумажный фильтр. Из фильтрата через некоторое время выпадали пригодные для РСА светло-зеленые монокристаллы в виде ромбических пластинок, которые отфильтровывали, промывали метанолом и высушивали на воздухе. Выход ~42%.

Найдено, %:	C 37.58;	H 4.88;	N 16.20.
Для $C_{18.5}H_{27.5}N_7O_{11.75}Ni$			
вычислено, %:	C 37.36;	H 4.66;	N 16.49.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3834, 3334, 3292, 1666, 1554, 1407, 1268, 1216, 577, 551, 489.

Синтез III. К горячему раствору 0.238 г $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (1.0 ммоль) в 10 мл этанола добавляли 0.209 г (1.0 ммоль) H_2L^2 . Полученную смесь в течение 30 мин нагревали до температуры кипения. Затем образовавшийся зеленый раствор охлаждали при комнатной температуре. Через 3 сут зеленый кристаллический осадок, содержащий монокристаллы, пригодные для РСА, отфильтровывали, про-

мывали этанолом, диэтиловым эфиром и сушили при 120°C в течение 1.5 ч. Выход 0.152 г (49%).

Найдено, %: С 39.27; Н 4.15; N 15.18.

Для C₁₈H₂₂N₆O₆Cl₂Ni (после потери воды)

вычислено, %: С 39.45; Н 4.05; N 15.36.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3465, 3329, 3284, 3223, 1663, 1590, 1536, 1253, 1230, 598, 584, 531, 471, 423.

Состав и строение соединений установили на основе элементного анализа, данных ИК-спектроскопии и методом РСА. ИК-спектры снимали на FT-IR Perkin Elmer spectrum 100 спектрометре в вазелиновом масле в области 4000–400 см⁻¹ и АТР в области 4000–650 см⁻¹. Спектры ЯМР высокого разрешения на ядрах ¹H, ¹³C и ¹⁵N регистрировали на спектрометре Фурье-ЯМР AVANCE III 400 MHz (Bruker) с рабочими частотами 400.13, 100.61 и 40.54 МГц соответственно. Эксперименты ЯМР проводили при комнатной температуре 25°C. ДМСО-d₆ (изотопное обогащение 99.95%) использовали в качестве растворителя. Химические сдвиги (ХС (δ) м.д.) относятся к пику остаточного растворителя (¹H: 2.50 м.д., ¹³C: 39.50 м.д.); константы спин-спинового взаимодействия (*J*) даны в Гц. 1D- (¹H, ¹³C) и 2D-гетероядерные (¹H/¹³C HSQC, ¹H/¹³C HMBC и ¹H/¹⁵N HMQC, ¹H/¹⁵N HMBC) ЯМР эксперименты проводили с использованием стандартных последовательностей импульсов. ХС ядер ¹⁵N приведены по отношению к жидкому NH₃ [25]. Анализ данных проводили с

использованием программного обеспечения Bruker TOPSPIN 2.1.

РСА для соединений I–III проведен на дифрактометрах Xcalibur E (MoK α -излучением, λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор) при комнатной температуре для I и III, для II – при 180 К. Обработка экспериментальных данных и определение параметров элементарной ячейки выполнены по программе CrysAlis Oxford Diffraction Ltd. [26]. Структуры решены прямыми методами и уточнены методом МНК в основном в анизотропном полноматричном варианте для неводородных атомов (SHELXS-97, SHELXL2014) [27, 28]. Кристаллографические данные и характеристики эксперимента структуры I–III приведены в табл. 1, некоторые межатомные расстояния и валентные углы – в табл. 2, геометрические параметры водородных связей (ВС) – в табл. 3.

Позиционные и тепловые параметры атомов соединений депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2041894–2041896 (I–III); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Лиганды H₃L¹ и H₂L² получали с помощью реакции конденсации семикарбазида с 2,3-дигидроксибензальдегидом и 2-гидрокси-3-метоксибензальдегидом соответственно (схема 1). Структура полученных лигандов подтверждена ИК- и ЯМР-спектроскопией.

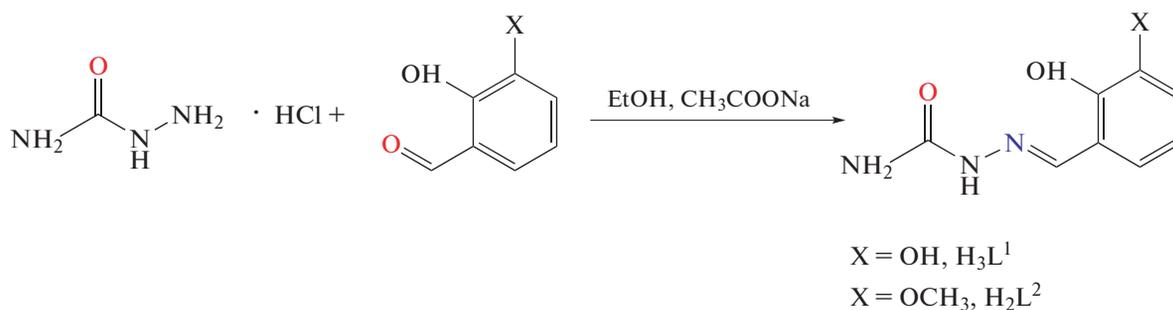


Схема 1.

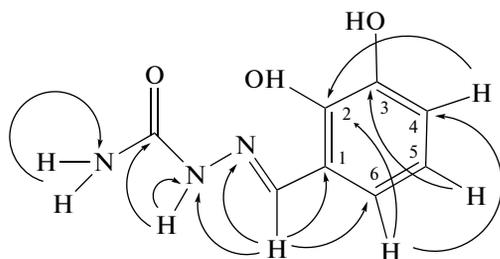
Спектральные характеристики ЯМР ¹H лиганда H₃L¹, полученные в растворах ДМСО-d₆ и MeOD-d₄, описаны в [23]. Зарегистрированные нами ХС ядер ¹H лиганда H₃L¹ в растворе ДМСО-d₆ совпадают с описанными данными [23] и дополняют их. Например, с помощью гетероядерного эксперимента ¹H/¹³C HSQC были точно отнесены сигналы арильных протонов H⁴–H⁶ (кросс-пики при 6.75/115.84, 6.63/118.96 и 7.17/117.30 соответственно). Впервые приводятся ХС углеродных и

азотных ядер в лиганде H₃L¹ с использованием ЯМР ¹H/¹³C HSQC, ¹H/¹³C HMBC и ¹H/¹⁵N HMQC, ¹H/¹⁵N HMBC. При этом метиновый углерод фрагмента CH=N в спектре ¹H/¹³C HSQC определен кросс-пиком при 8.13/138.55 м.д., в то время как удаленная корреляция C–H этого же протона с углеродами при 120.96, 117.30 и 144.54 м.д. в спектре ¹H/¹³C HMBC позволила правильно определить ХС арильных углеродов C₁, C₆ и C₂ соответственно (схема 2). Некоторые ключевые ге-

Таблица 1. Кристаллографические данные и характеристики эксперимента для структуры I–III

Параметр	Значение		
	I	II	III
Брутто-формула	$C_{15.5}H_{27}N_4O_{3.5}$	$C_{18.50}H_{27.50}N_7O_{11.75}Ni$	$C_{18}H_{30}N_6O_{10}Cl_2Ni$
<i>M</i>	325.41	594.68	620.09
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> , Å	18.1901(17)	17.9605(11)	22.8033(11)
<i>b</i> , Å	14.0208(15)	12.8375(6)	10.7327(4)
<i>c</i> , Å	14.3246(12)	21.9246(13)	12.0921(4)
β, град	92.716(8)	99.888(6)	117.447(3)
<i>V</i> , Å ³	3649.2(6)	4980.0(5)	2626.31(18)
<i>Z</i>	8	8	4
ρ (выч.), г/см ³	1.185	1.586	1.568
μ, мм ⁻¹	0.085	0.854	1.004
<i>F</i> (000)	1408	2476	1288
Размеры кристалла, мм	0.4 × 0.05 × 0.05	0.2 × 0.15 × 0.15	0.33 × 0.24 × 0.08
Область θ, град	2.91–25.05	1.85–25.50	3.16–25.50
Интервалы индексов отражений	–21 ≤ <i>h</i> ≤ 20, –16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, –17 ≤ <i>l</i> ≤ 14	–21 ≤ <i>h</i> ≤ 20 –15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 –17 ≤ <i>l</i> ≤ 26	–26 ≤ <i>h</i> ≤ 27, –12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, –14 ≤ <i>l</i> ≤ 10
Число измеренных/ независимых рефлексов (<i>R</i> _{int})	6255/3207 (0.0639)	23982/9260 (0.0593)	4848/2433 (0.0223)
Число рефлексов с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	1242	6679	2036
Полнота съемки, %	99.0	99.9	99.3
Число уточняемых параметров	233	715	172
GOOF	0.984	1.002	1.004
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0666, 0.0871	0.0679, 0.1389	0.0392, 0.1013
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (весь массив)	0.1790, 0.1194	0.1055, 0.1567	0.0509, 0.1091
Δρ _{max} /Δρ _{min} , e Å ⁻³	0.191/–0.193	0.578/–0.487	0.532/–0.275

терокорреляции ¹H/¹³C НМВС, ¹H/¹⁵N НМQC и ¹H/¹⁵N НМВС для установления ¹³C и ¹⁵N ЯМР характеристик лиганда H₃L¹ указаны на схеме 2.

**Схема 2.**

Данные спектров ЯМР для H₂L² приведены в [29–31]. Сравнительный анализ данных из выше-

указанных источников доказал несомненную пользу 2D HETCOR ЯМР экспериментов для точного определения ХС магнитно-активных ядер. Так, в [30], где указано применение техники гетерокорреляции ¹H/¹³C, найдена только характеристика ЯМР ¹H лиганда H₂L², точно совпадающая с нашей. Однако в [24, 29] в описании ¹H- и ¹³C-спектральных данных мы обнаружили некоторые отличия в отнесении ХС, которые объяснимы отсутствием техники 2D HETCOR ЯМР из арсенала использованных методов. Например, ХС амидного протона фрагмента C(=O)–NH (8.17 м.д. в [29], 10.21 м.д. – наши данные) отнесен к метиновому N=CH (10.25 м.д. в [29], 8.16 м.д. – наши данные). Ядро метинового углерода N=CH в [29] описано ХС при 147.88 м.д., а также указаны

Таблица 2. Основные межатомные расстояния и валентные углы в соединениях I–III

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
I			
C(2)–N(1)	1.282(3)	C(1)–O(1)	1.245(4)
N(1)–N(2)	1.386(3)	C(1)–N(3)	1.324(4)
N(2)–C(1)	1.359(4)		
II			
Ni(1)–O(1A)	2.065(3)	Ni(2)–O(1B)	2.080(3)
Ni(1)–O(2A)	2.051(3)	Ni(2)–O(2B)	2.078(3)
Ni(1)–N(1A)	2.001(4)	Ni(2)–N(1B)	2.001(4)
Ni(1)–O(4A)	2.123(3)	Ni(2)–O(4B)	2.077(3)
Ni(1)–O(5A)	2.053(3)	Ni(2)–O(5B)	2.026(3)
Ni(1)–N(4A)	1.996(4)	Ni(2)–N(4B)	1.994(4)
C(2A)–N(1A)	1.288(6)	C(2B)–N(1B)	1.277(5)
N(1A)–N(2A)	1.379(5)	N(1B)–N(2B)	1.379(5)
N(2A)–C(1A)	1.361(6)	N(2B)–C(1B)	1.350(5)
C(1A)–O(1A)	1.246(5)	C(1B)–O(1B)	1.251(5)
C(1A)–N(3A)	1.319(6)	C(1B)–N(3B)	1.325(6)
C(10A)–N(4A)	1.280(6)	C(10B)–N(4B)	1.291(5)
N(4A)–N(5A)	1.379(5)	N(4B)–N(5B)	1.371(5)
N(5A)–C(9A)	1.364(6)	N(5B)–C(9B)	1.358(6)
C(9A)–O(4A)	1.257(5)	C(9B)–O(4B)	1.247(5)
C(9A)–N(6A)	1.319(6)	C(9B)–N(6B)	1.325(6)
III			
Ni(1)–O(1)	2.045(2)	N(1)–N(2)	1.380(3)
Ni(1)–O(2)	2.048(2)	N(2)–C(1)	1.363(3)
Ni(1)–N(1)	2.006(2)	C(1)–O(1)	1.247(3)
C(2)–N(1)	1.273(3)	C(1)–N(3)	1.322(4)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
I			
C(2)N(1)N(2)	114.5(3)	N(2)C(1)O(1)	118.9(3)
N(1)N(2)C(1)	121.5(3)	O(1)C(1)N(3)	122.7(3)
N(2)C(1)N(3)	118.4(3)		
II			
O(1A)Ni(1)O(2A)	167.21(12)	O(1B)Ni(2)O(2B)	165.31(12)
O(1A)Ni(1)N(1A)	78.92(14)	O(1B)Ni(2)N(1B)	79.68(13)
O(1A)Ni(1)O(4A)	94.29(13)	O(1B)Ni(2)O(4B)	96.63(12)
O(1A)Ni(1)O(5A)	91.97(13)	O(1B)Ni(2)O(5B)	88.14(12)
O(1A)Ni(1)N(4A)	93.07(13)	O(1B)Ni(2)N(4B)	94.37(13)
O(2A)Ni(1)N(1A)	88.29(14)	O(2B)Ni(2)N(1B)	86.79(13)
O(2A)Ni(1)O(4A)	87.29(12)	O(2B)Ni(2)O(4B)	89.51(12)
O(2A)Ni(1)O(5A)	89.47(12)	O(2B)Ni(2)O(5B)	88.92(12)
O(2A)Ni(1)N(4A)	99.68(13)	O(2B)Ni(2)N(4B)	99.94(13)
N(1A)Ni(1)O(4A)	98.08(14)	N(1B)Ni(2)O(4B)	92.12(13)
N(1A)Ni(1)O(5A)	95.87(14)	N(1B)Ni(2)O(5B)	101.26(13)
N(1A)Ni(1)N(4A)	171.17(15)	N(1B)Ni(2)N(4B)	168.35(15)
O(4A)Ni(1)O(5A)	165.57(12)	O(4B)Ni(2)O(5B)	166.41(12)

Таблица 2. Окончание

Угол	ω , град	Угол	ω , град
O(4A)Ni(1)N(4A)	78.64(14)	O(4B)Ni(2)N(4B)	78.54(14)
O(5A)Ni(1)N(4A)	88.06(14)	O(5B)Ni(2)N(4B)	88.45(14)
C(2A)N(1A)N(2A)	118.0(4)	C(2B)N(1B)N(2B)	117.9(4)
N(1A)N(2A)C(1A)	115.6(4)	N(1B)N(2B)C(1B)	116.1(4)
N(2A)C(1A)N(3A)	117.0(4)	N(2B)C(1B)N(3B)	115.5(4)
N(2A)C(1A)O(1A)	120.0(4)	N(2B)C(1B)O(1B)	121.4(4)
O(1A)C(1A)N(3A)	123.1(4)	O(1B)C(1B)N(3B)	123.0(4)
C(10A)N(4A)N(5A)	117.2(4)	C(10B)N(4B)N(5B)	118.4(4)
N(4A)N(5A)C(9A)	116.8(4)	N(4B)N(5B)C(9B)	115.4(4)
N(5A)C(9A)N(6A)	117.2(4)	N(5B)C(9B)N(6B)	116.7(4)
N(5A)C(9A)O(4A)	119.7(5)	N(5B)C(9B)O(4B)	120.1(4)
O(4A)C(9A)N(6A)	123.1(5)	O(4B)C(9B)N(6B)	123.1(4)
III			
O(1)Ni(1)O(1) ^{#1}	93.37(11)	O(2)Ni(1)O(2) ^{#1}	87.70(12)
O(1)Ni(1)O(2)	166.79(7)	O(2)Ni(1)N(1)	87.58(8)
O(1)Ni(1)O(2) ^{#1}	90.91(8)	O(2)Ni(1)N(1) ^{#1}	95.63(8)
O(1)Ni(1)N(1)	79.48(8)	N(1)Ni(1)O(1) ^{#1}	97.44(7)
O(1)Ni(1)N(1) ^{#1}	97.44(7)	N(1)Ni(1)N(1) ^{#1}	175.56(12)
C(2)N(1)N(2)	118.0(2)	N(2)C(1)O(1)	119.9(2)
N(1)N(2)C(1)	115.5(2)	O(1)C(1)N(3)	122.6(3)
N(2)C(1)N(3)	117.5(2)		

Коды симметрии: ^{#1} $-x + 1, y, -z + 1/2$ (III).

ХС арильных ядер C_1-C_3 и C_6 : 118.13, 137.21, 145.31 и 121.09 м.д. соответственно. Проведенные нами эксперименты 2D HETCOR ЯМР с образцом H_2L^2 полностью доказывают правильность отнесения ХС исследуемых ядер 1H , ^{13}C и ^{15}N . При этом разрешение амидного и метинового протонов в фрагментах $C(=O)-NH$ и $N=CH$ прошло после применения экспериментов $^1H/^{15}N$ HMQC и $^1H/^{13}C$ HSQC: были получены четкие кросс-пики при 10.21/155 и 8.16/137.24 м.д. в соответствующих спектрах.

Эти результаты позволили:

1) впервые определить ХС протонированных ядер азота – аминного при 77 м.д. (кросс-пик при 6.40/77 м.д. в $^1H/^{15}N$ HMQC спектре), амидного при 155 м.д. (кросс-пик при 10.21/155 м.д. в $^1H/^{15}N$ HMQC спектре);

2) охарактеризовать ядро метинового углерода $N=CH$ – ХС при 137.24 м.д. (кросс-пик при 8.16/137.24 м.д. в $^1H/^{13}C$ HSQC спектре), отличное от значения ХС из [28] при 147.88 м.д.

В результате проведения экспериментов $^1H/^{13}C$ HMBC уточнены ХС арильных ядер C_1-C_3 и C_6 . Некоторые избранные корреляции $^1H/^{13}C$ HMBC

и $^1H/^{15}N$ HMBC для определения характеристик ЯМР ^{13}C и ^{15}N лиганда H_2L^2 указаны на схеме 3.

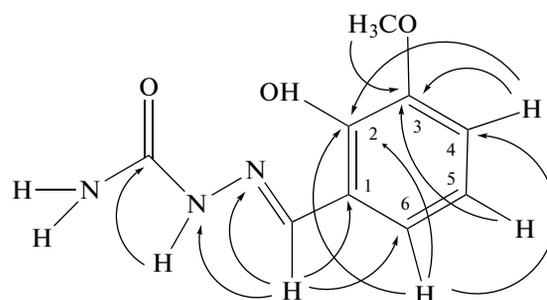


Схема 3.

В итоге, можно отметить, что экспериментальные техники гетеро-корреляции ЯМР $^1H/^{13}C$ и $^1H/^{15}N$ доказали неоднократно свою значимость для точной интерпретации спектральных данных, и они просто незаменимы для точного соотношения ЯМР сигналов в спектре. Если по каким-то причинам отнесение сигналов невозможно, тогда целесообразнее просто перечислить значения их ХС.

В спектре ЯМР 1H органической соли I присутствуют все сигналы протонов лиганда H_3L^1 за

Таблица 3. Геометрические параметры водородных связей в соединениях I–III

Контакт D–H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град	Координаты атомов A
	D–H	H...A	D...A		
I					
N(4)–H(1)···O(2)	0.98	1.68	2.661(4)	177	x, y, z
N(3)–H(1)···O(2)	0.86	2.30	3.008(4)	140	$x, -y, z + 1/2$
N(3)–H(2)···O(1)	0.86	2.08	2.928(3)	171	$-x + 1, y, -z + 3/2$
N(2)–H(1)···O(1)	0.86	2.01	2.848(4)	166	$-x + 1, -y, -z + 1$
O(3)–H(1)···O(2)	0.82	2.17	2.641(3)	117	x, y, z
II					
N(2A)–H(1)···O(3)	0.86	2.06	2.829(5)	149	$x, -y + 1/2, z - 1/2$
N(2A)–H(1)···O(1)	0.86	2.55	3.278(6)	144	$x, -y + 1/2, z - 1/2$
N(3A)–H(1)···O(1B)	0.86	2.53	3.332(5)	156	$x, -y + 3/2, z - 1/2$
N(3A)–H(2)···O(1)	0.86	2.23	3.057(6)	161	$x, -y + 1/2, z - 1/2$
N(5A)–H(1)···O(8)	0.86	2.01	2.839(5)	162	$-x + 1, -y + 2, -z + 1$
N(6A)–H(1)···O(4)	0.86	2.09	2.938(5)	170	$-x + 1, -y + 1, -z + 1$
N(6A)–H(1)···O(5)	0.86	2.72	3.233(6)	120	$-x + 1, -y + 1, -z + 1$
N(2B)–H(2)···O(4)	0.86	2.02	2.876(5)	178	x, y, z
N(3B)–H(1)···O(1A)	0.86	2.04	2.851(5)	157	$x, -y + 3/2, z + 1/2$
N(3B)–H(2)···O(6)	0.86	2.04	2.879(6)	164	x, y, z
N(5B)–H(1)···O(9)	0.86	1.84	2.671(6)	161	$x - 1, y, z$
N(6B)–H(1)···O(4B)	0.86	2.13	2.936(5)	155	$x, -y + 1, -z + 1$
N(6B)–H(2)···O(2)	0.86	2.22	2.958(6)	145	$x, -y + 1, -z + 1$
O(2A)–H(1)···O(5B)	0.63	1.84	2.459(4)	165	x, y, z
O(3A)–H(1)···O(7)	0.82	1.88	2.691(5)	171	x, y, z
O(6A)–H(1)···O(10)	0.82	1.78	2.599(5)	174	$x - 1, y, z$
O(2B)–H(1)···O(5A)	0.89	1.62	2.487(4)	166	x, y, z
O(3B)–H(1)···O(6A)	0.82	1.88	2.648(5)	157	x, y, z
O(6B)–H(1)···O(3A)	0.82	2.01	2.801(5)	163	x, y, z
O(7)–H(1)···O(4A)	0.82	2.07	2.875(5)	165	$-x + 1, -y + 1, -z + 1$
O(8)–H(1)···O(5)	0.82	2.19	2.937(6)	151	$-x + 1, y + 1/2, -z + 3/2$
O(8)–H(1)···O(6)	0.82	2.43	3.091(6)	139	$-x + 1, y + 1/2, -z + 3/2$
O(9)–H(1)···O(1w)	0.88	1.70	2.54(7)	159	$-x + 1, -y + 2, -z + 1$
O(9)–H(1)···O(11)	0.88	1.85	2.67(7)	155	$-x + 1, -y + 2, -z + 1$
O(10)–H(1)···O(2)	0.82	1.99	2.786(6)	162	$-x + 1, -y + 1, -z + 1$
O(11)–H(1)···O(3B)	0.94	1.90	2.83(7)	178	$x, -y + 3/2, z + 1/2$
O(12)–H(1)···O(1B)	0.92	1.97	2.888(12)	177	x, y, z
O(1w)–H(1)···O(3B)	0.85	1.99	2.83(7)	176	$x, -y + 3/2, z + 1/2$
O(1w)–H(2)···O(12)	0.80	1.89	2.69(4)	177	x, y, z
III					
N(3)–H(1)···O(2w)	0.86	2.23	3.000(4)	149	x, y, z
N(3)–H(2)···Cl(1)	0.86	2.48	3.295(3)	158	x, y, z
N(2)–H(1)···Cl(1)	0.86	2.73	3.453(2)	142	x, y, z
O(2)–H(1)···O(1w)	0.82	1.86	2.573(3)	146	x, y, z
O(1w)–H(1)···Cl(1)	0.85	2.31	3.146(2)	167	$-x + 1, -y + 2, -z$
O(1w)–H(2)···Cl(1)	0.85	2.40	3.200(2)	158	$x - 1/2, y - 1/2, z$
O(2w)–H(1)···Cl(1)	0.85	2.35	3.200(3)	173	$x, -y + 2, z + 1/2$
O(2w)–H(2)···Cl(1)	0.85	2.50	3.326(3)	166	$-x + 3/2, -y + 5/2, -z + 1$

исключением гидроксильных. Очень широкий сигнал при 0.15 м.д., соответствующий только амидному протону в лиганде H_3L^1 , вероятнее всего, включает кроме амидного также катионный протон триэтиламина и протон гидроксильной группы при AgC_3 , что, в свою очередь, подтверждается характерной формой этого сигнала, доказывающей присутствие ВС с участием катионного и гидроксильного протонов. Таким образом, наличие ВС доказано и в растворе DMCO-d_6 . Сравнительный анализ ХС протонов фрагмента H_3L^1 в соли I и в свободном лиганде не показал существенных отличий. Наличие как триэтиламинового фрагмента, так и кристаллизационного ацетона в I доказано сигналами при 0.93, 2.43 и 2.08 м.д. соответственно. В результате проведения одно- и двумерных гетерокорреляционных экспериментов для I получены спектральные данные ЯМР ^{13}C , ^{15}N и $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HSQC, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HMBC и $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ HMQC, $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ HMBC, полностью подтверждающие ее структуру. Резонансные частоты ядер ^{13}C и ^{15}N в соли I практически не изменяются по сравнению с H_3L^1 , в то время как дополнительно были зарегистрированы сигналы триэтиламина (11.64 и 45.74 м.д.) и ацетона (30.56 и 206.29 м.д.). Ядра азота протонированного Et_3N были найдены с помощью эксперимента $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ HMBC: протоны метильной группы триэтиламина при 0.93 м.д. показали удаленную N–H-корреляцию с азотом при 47 м.д., в то время как для ядер азометинового (312 м.д.) и амидного (152 м.д.) азота были зарегистрированы гетероядерные многосвязные корреляции $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ с азометиновым протоном при 8.13 м.д. Гетерокорреляция методом $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ HMQC позволила безошибочно определить азот аминогруппы (два протона, резонирующие при 6.36 м.д. коррелируют с азотом при 77 м.д.).

В ИК-спектре лиганда H_3L^1 (в вазелиновом масле) наблюдаются широкие полосы при ~ 3600 и ~ 3483 cm^{-1} (пл.), соответствующие $\nu(\text{O}-\text{H})$ воды и ассоциированных фенольных групп –OH в *орто*- и *мета*-позиции; две полосы средней интенсивности при 3454 и 3436 cm^{-1} , отвечающие соответственно валентным колебаниям ν_{as} , $\nu_s(\text{N}-\text{H})$ в группе $-\text{NH}_2$; слабая полоса $\nu(\text{N}-\text{H})$ вторичного амина при 3346 cm^{-1} ; сильная полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ амида I при 1695 cm^{-1} ; средняя $\nu(\text{C}=\text{N}) + \delta(\text{N}-\text{H})$ амида II при 1669 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{N})$ при 1592 cm^{-1} и средняя широкая полоса $\nu(\text{C}-\text{O}(\text{фенол}))$ при 1279 и слабая при 1221 cm^{-1} .

В ИК-спектре лиганда H_2L^2 (в вазелиновом масле) наблюдается сильная узкая полоса поглощения $\nu(\text{N}-\text{H})$ при 3465 cm^{-1} и вторичного амина 3329 cm^{-1} ; возможно, $\nu(\text{O}-\text{H})$ фенольной группы в *орто*-позиции при 3267 cm^{-1} , сильная полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ амида I при 1672 cm^{-1} , сильная полоса

$\nu(\text{C}=\text{N})$ при 1585 cm^{-1} и сильная широкая полоса $\nu(\text{C}-\text{O}_{\text{фенол}})$ при 1264 cm^{-1} .

Сравнительный анализ ИК-спектров лигандов и комплексов II и III показал, что широкие полосы (в виде плеч) при ~ 3600 – 3400 cm^{-1} сохраняются, что свидетельствует о присутствии межмолекулярных водородных связях между ассоциированными группами O–H молекул сольвента, а также фенольных групп. Полосы валентных колебаний ν_{as} и $\nu_s(\text{N}-\text{H})$ группы NH_2 проявляются при 3334 (II), 3465 (III) cm^{-1} , т.е. смещаются в низкочастотную область вследствие участия в образовании водородных связей. Практически не меняет своего положения (смещение на ~ 10 cm^{-1}) средняя широкая полоса $\nu(\text{N}-\text{H})$ вторичного амина, наблюдающаяся в спектре комплексов при 3292 cm^{-1} (II), 3329 cm^{-1} (III) соответственно. Сильные полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$ амида I и $\nu(\text{C}=\text{N})$ смещаются в низкочастотную область на 29 и 38 cm^{-1} (II), 10 и 46 cm^{-1} (III) соответственно вследствие координации карбонильного атома кислорода и азометинового атома азота к иону никеля(II), а также появляются новые полосы поглощения $\nu(\text{Ni}-\text{O})$ при 577 и 551 cm^{-1} , $\nu(\text{Ni}-\text{N})$ при 489 cm^{-1} (II), $\nu(\text{Ni}-\text{O})$ при 598, 584 и 551 cm^{-1} , $\nu(\text{Ni}-\text{N})$ при 471 и 423 cm^{-1} (III). Широкая средней интенсивности полоса поглощения $\nu(\text{C}-\text{OH})$ в спектре раздваивается на полосы поглощения при 1268 и 1216 cm^{-1} (II), что свидетельствует о возможном присутствии как недепротонированных, так и депротонированных фенольных групп. Присутствие в спектре АТР комплекса II сильной уширенной полосы при 1407–1332 cm^{-1} , по всей вероятности, соответствует полосе поглощения $\nu_3(\text{NO})$ свободного нитрата иона.

Пригодные для РСА монокристаллы соли $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}][\text{H}_2\text{L}^1] \cdot 0.5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (I) были получены из ацетона в присутствии триэтиламина при исследовании растворимости лиганда в различных полярных растворителях. Соединение I, кристаллизующееся в моноклинной пространственной группе $C2/c$ (табл. 1), ионного типа, в его состав входит как катион протонированного триэтиламина, так и анион – семикарбазон с депротонированной гидроксильной группой в *орто*-положении и разупорядоченная по двум позициям молекула ацетона. Строение I приведено на рис. 1.

Конформацию органического аниона в I можно описать с помощью положения двух групп, фенильного кольца и семикарбазоновой группы относительно связей $\text{C}=\text{N}$ и $\text{N}-\text{C}$ в семикарбазонном фрагменте $\text{C}(2)=\text{N}(1)-\text{N}(2)-\text{C}(1)(=\text{O}(1))-\text{N}(3)$ соответственно (нотация атомов соответствует нотации атомов в структуре). Конформационные формы семикарбазонов приведены на схеме 4. Анализ общих структурных свойств молекул семикарбазонов [31–33]

показал, что обычно атом O(1) находится в антиположении относительно гидразинового атома N(1) (схема 4б). Также гидроксильная группа

фенильного кольца может находиться в разных положениях относительно азометиновой связи C(2)=N(1) (схема 4в) [24, 34].

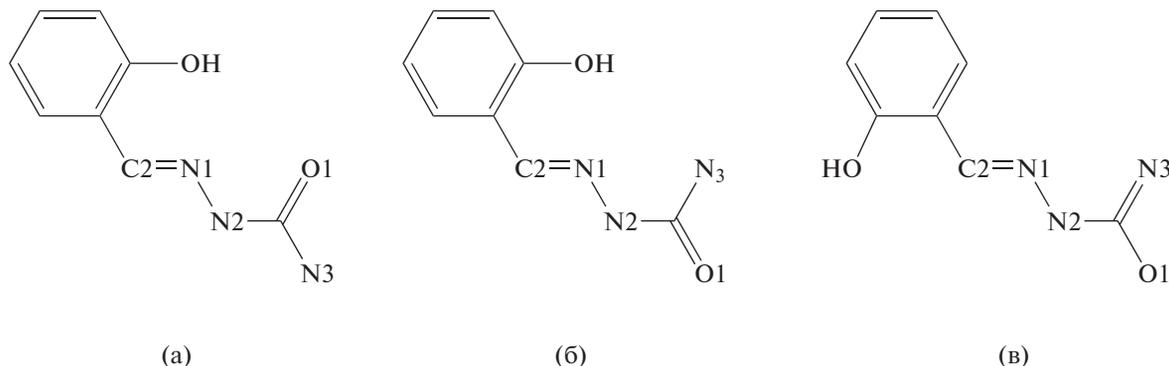


Схема 4.

Строение семикарбазонного аниона в I указывает на его стабилизацию в антиконформации, но с вращением гидроксильных групп на 180° вокруг связи C—C(2) (схема 4в, рис. 1). При комплексообразовании этот лиганд легко может вращаться вокруг двух одинарных связей C(1)—N(2) и C(2)—C на 180 градусов, чтобы все три донорных атома находились в положении, подходящем для координации (схема 4а). Это указывает на большую гибкость этих оснований Шиффа и важность внутри- и межмолекулярных взаимодействий при установлении их конфигураций. Длины связей N(1)—N(2), N(2)—C(1), C(1)—N(3) и C(1)—O(1) (табл. 2) в I имеют характер частичной двойной связи, что указывает на делокализацию электронной плотности в семикарбазонном фрагменте, и сопоставимы с подобными в семикарбазонных производных ароматических карбонильных соединений [31–33].

Компоненты в кристалле I связаны между собой системой ВС (табл. 3), стабилизируя конфигурацию семикарбазона, так как в последнем гидроксильная группа вовлечена во внутримолекулярную ВС, акцептором в которой служит атом кислорода соседней депротонированной OH-группы, т.е. атомом кислорода в *o*-положении. Карбонильная и попеременно концевая/неконцевая аминогруппы соседних анионов объединены в синтоны $R_2^2(8)$ через ВС N—H...O и O—H...O, образуя цепочки, стабилизированные дополнительно ВС N—H...O (рис. 2), где роль акцептора играет атом кислорода в *o*-положении. Этот же атом кислорода вовлечен как акцептор в межмолекулярную ВС N—H...O, которая связывает органические катионы и анионы/цепочки из анионов (рис. 1, 3). Кристаллизационные молекулы ацетона связаны с катионами межмолекулярными ВС C—H...O (C...O 3.242 Å, H...O 2.315 Å, угол CHO 160°), в которых акцептор — атом кислорода ацетона.

Соединение II было получено при взаимодействии H_3L^1 с нитратом Ni(II) в метаноле. Использование же H_3L^2 и хлорида Ni(II) в этих же условиях привели к образованию III. Соединения II и III ионные и состоят соответственно из мономерных комплексных катионов $[Ni(H_2L^1)(HL^1)]^+$ и анионов $(NO_3)^-$ или $[Ni(H_2L^2)_2]^{2+}$ и анионов Cl^- ; при этом в кристаллы этих соединений вовлечены и различные сольватные молекулы. Координационный полиэдр иона Ni(II) в II и III имеет форму искаженного октаэдра, так как два тридентатных органических лиганда, координируясь либо в нейтральной, либо в монодепротонированной форме, используют тот же набор донорных атомов ONO: карбазидный и фенольный атомы кислорода и азометиновый атом азота (рис. 4).

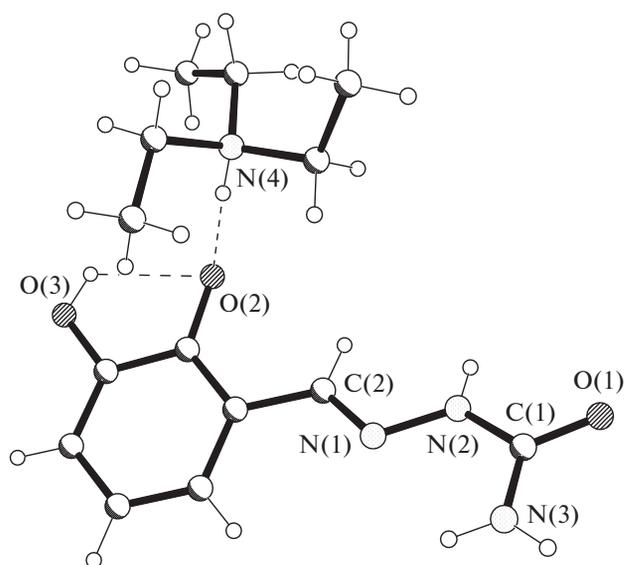


Рис. 1. Строение органических катиона и аниона в I с частичной нотацией атомов.

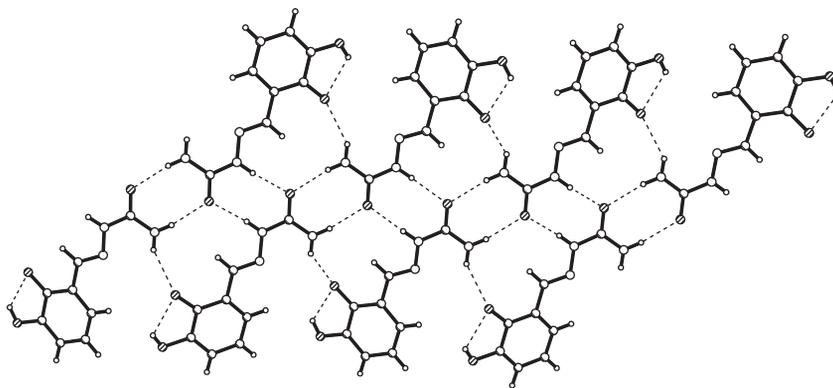


Рис. 2. Формирование цепочек из анионов в I.

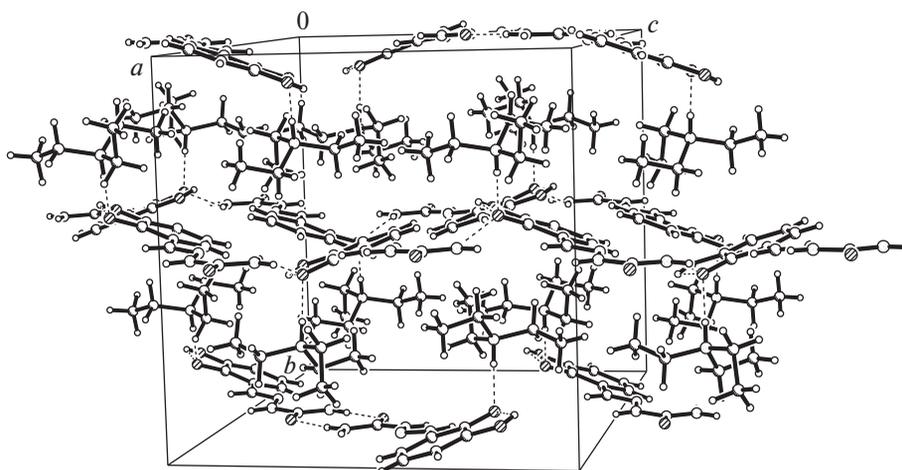


Рис. 3. Фрагмент упаковки структурных единиц в кристалле I.

Таким образом, в II оба лиганда, сохраняя способ координирования, различаются по степени депротонированности: один из них координирован как монодепротонированный лиганд, а второй — как нейтральный, а в III — оба лиганда вовлечены как нейтральные. Следует отметить, что такое поведение тридентатного ONO основания Шиффа в бис-хелатированном комплексе Ni(II), как в II, необычно и встречается редко [13]. В координационных полиэдрах Ni(II) в II и III экваториальная плоскость образована атомами ONO одного тридентатного лиганда и одним атомом азота другого, тогда как в его вершинах расположены остальные два атома кислорода второго лиганда (рис. 4). В результате координирования к атому металла этих органических лигандов образуются два сочлененных металлоцикла: один пятичленный семикарбазидный, другой шестичленный — салицилальдегидный. Длины связей и валентные углы в координационных полиэдрах ионов Ni(II) в II и III близки к аналогичным величинам в октаэдрических комплексах этого металла с триден-

татными тио- и семикарбазоном салицилового альдегида [35, 36]. Длины связей в органических лигандах этих соединений немного отличаются (табл. 2), однако их значения подтверждают стабилизацию последних в кетоформе.

Соединение $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{HL}^1)](\text{NO}_3) \cdot 2.5\text{MeOH} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ (II) кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/n$ (табл. 1). В независимой части элементарной ячейки содержатся два кристаллографически независимых комплекса Ni(II) А и В. На рис. 4а представлено строение комплекса А с частичной нотацией атомов, при этом нотация в комплексах В подобная. В кристалле компоненты объединены сложной системой ВС, так как комплексные катионы содержат несколько групп OH и NH, вовлеченных в качестве доноров протонов, а атомы кислорода O(1)—O(6) внешних сферических анионов $(\text{NO}_3)^-$ — в качестве акцепторов (табл. 3, рис. 5). В кристалл можно выделить цепочки из комплексных катионов А и В, которые ассоциируются в димеры через межмолекулярные ВС $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ с участием фенольных атомов

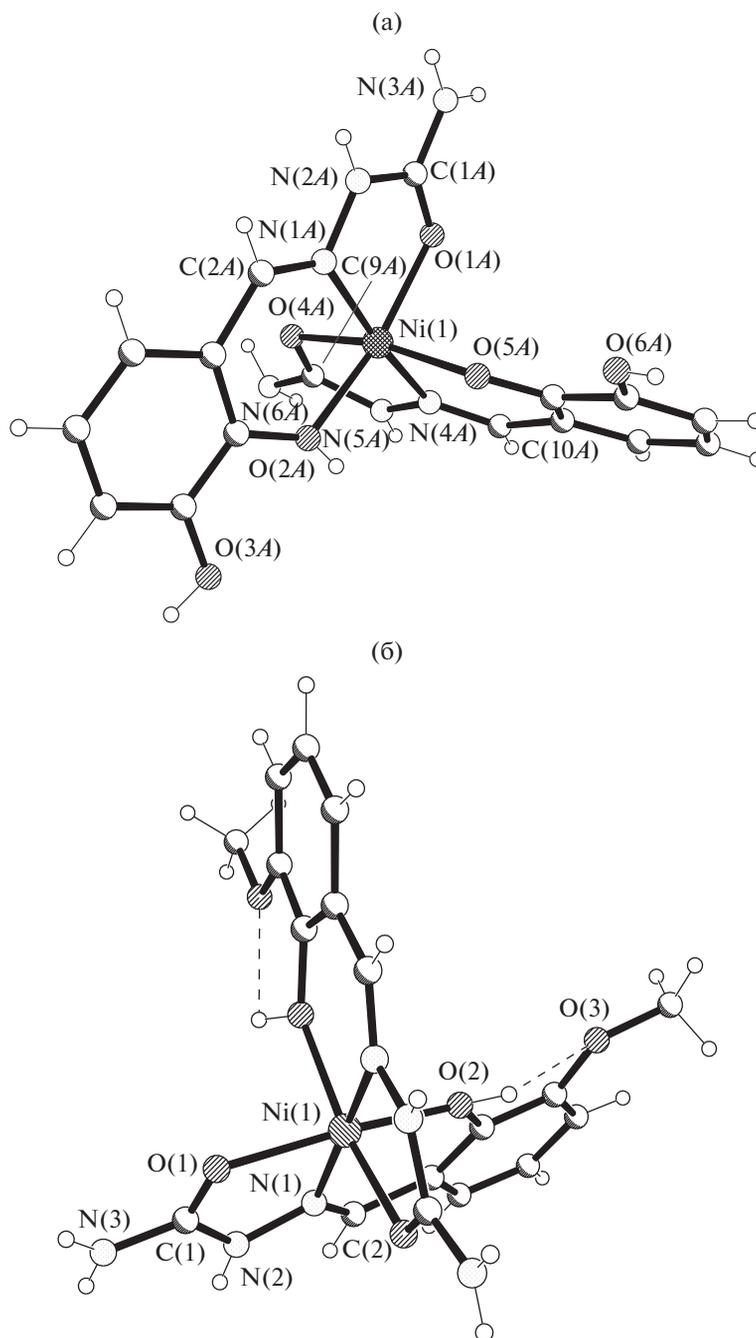


Рис. 4. Строение комплексного катиона А в II (а), строение комплексного катиона в III (б). Нотация атомов частичная.

водорода (рис. 6), а последние развиваются дальше, используя межмолекулярные ВС $N-H\cdots O$ между аминогруппами и атомом кислорода карбонильной группы. Это расположение благоприятствует образованию $\pi-\pi$ -стэкинг взаимодействий между подобными ароматическими кольцами комплексов А и В, межплоскостное среднее расстояние между ними равно 3.632 и 3.717 Å. Супрамолекулярная архитектура кристалла формируется за счет сильных межмолекулярных ВС, в

которых вовлечены и кристаллизационные молекулы метанола и воды, образуя межмолекулярные ВС $N-H\cdots O$, $O-H\cdots O$, $O(w)-H\cdots O$ и $O-H\cdots O(w)$ ($O(7)-O(12)$ – атомы кислорода молекул метанола (табл. 3). В результате, комплексные катионы и внешнесферные анионы объединены между собой и через кристаллизационные молекулы. Дополнительно в кристалле выявлены и слабые межмолекулярные ВС как между катионами и анионами (например, $C\cdots O(5)$ ($x, -y + 1/2, z -$

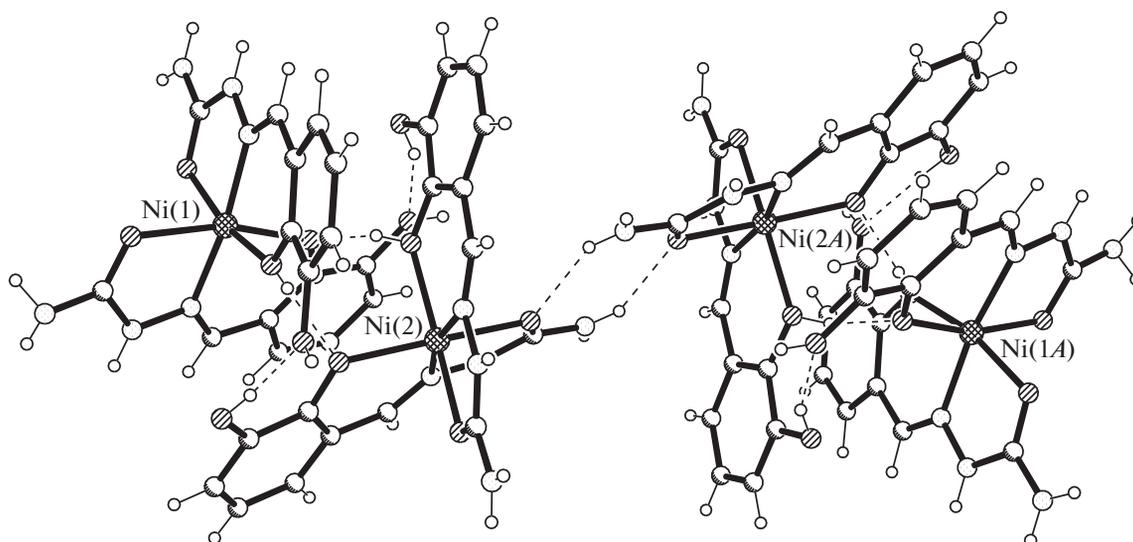


Рис. 5. Формирование цепи из димеров, образованных комплексными катионами А и В в II.

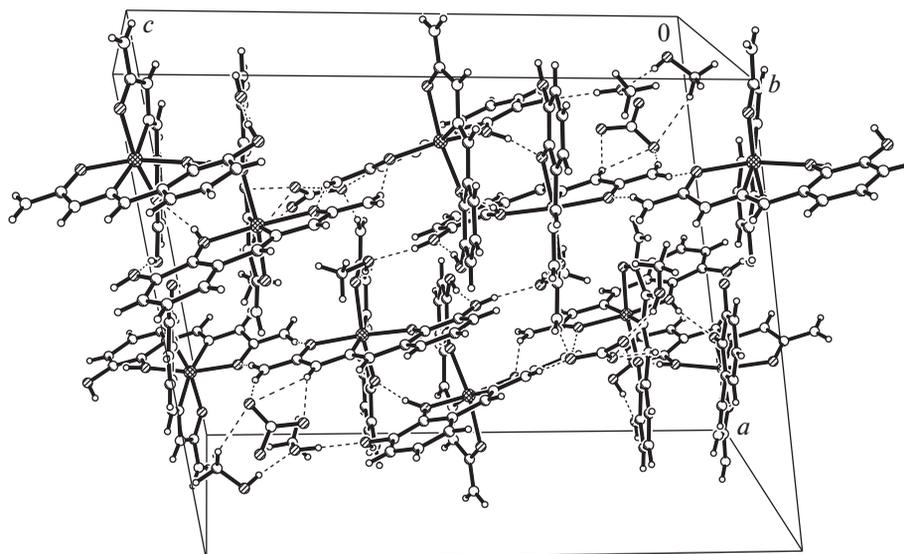


Рис. 6. Фрагмент упаковки в соединении II.

$1/2$) 3.386 Å, $\text{H}\cdots\text{O}$ 2.63 Å, угол CHO 139°, так и между молекулами метанола и анионами ($\text{C}\cdots\text{O}(1)$ ($-x + 1, -y + 1, -z + 1$) 3.370 Å, $\text{H}\cdots\text{O}$ 2.49 Å, угол CHO 152°).

Соединение $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^2)_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (III) кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $\text{C}2/c$ (табл. 1). В независимой части элементарной ячейки этого кристалла содержится половина centrosymmetric комплексного катиона $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^1)_2]^{2+}$ (рис. 4б), один внешнесферный анион Cl^- и две кристаллизационные молекулы воды. Метоксифункциональная группа органического нейтрального лиганда H_2L^2 не участвует в коор-

динации с ионом металла, но ее атом кислорода вовлечен в образование внутримолекулярной ВС $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ как акцептор. Компоненты кристалла III объединены системой межмолекулярных ВС, в которых как доноры протонов выступают все группы OH и NH комплексных катионов, а в качестве акцепторов – анионы Cl^- , атомы кислорода кристаллизационных молекул воды, при этом последние вовлечены и как доноры, и как акцепторы (рис. 7): комплексные катионы связаны с анионами Cl^- как ВС $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$, так и через молекулы воды ВС $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}(w)$, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}(w)$ и $\text{O}(w)-\text{H}\cdots\text{Cl}$ (табл. 3). В систему межмолекулярных ВС вовлечены метильные группы фрагментов меток-

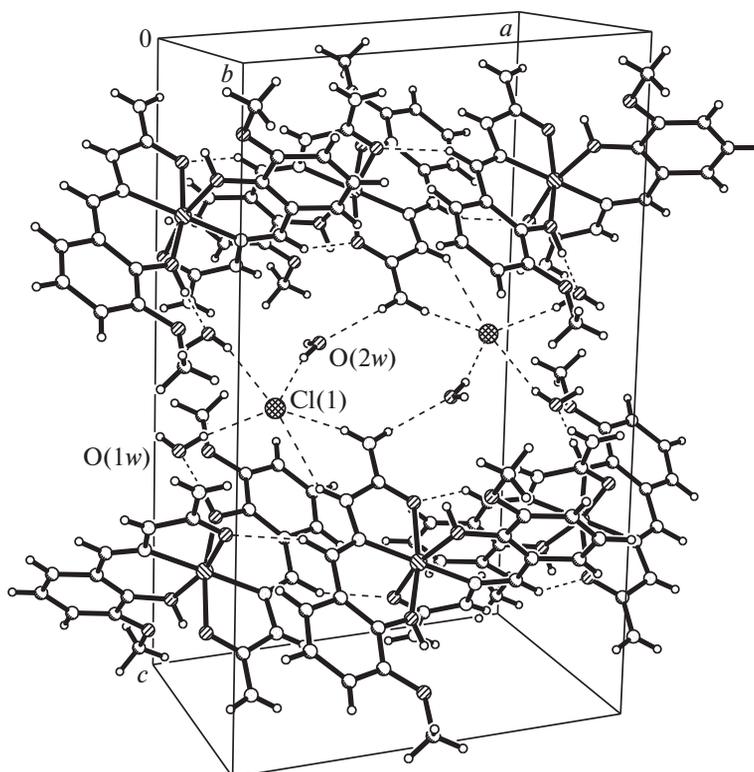


Рис. 7. Фрагмент упаковки в соединении III.

си и C(2)–Н как доноры и атомы O(1) органического лиганда и анионы Cl[−] как акцепторы с образованием C(2)–H \cdots O(1) ($x, -y + 2, z - 1/2$) (C \cdots O 3.179 Å, H \cdots O 2.36 Å, угол CНО 146°) и C–H \cdots Cl ($x - 1/2, -y + 3/2, z - 1/2$) (C \cdots Cl 3.727 Å, H \cdots Cl 2.92 Å, угол CНО 142°).

Структурные исследования комплексов Ni(II) с производными семикарбазона салицилового альдегида, содержащие гидроксид- и метоксигруппы в *meta*-положении в дополнение к *ortho*-ОН-группе в ароматическом кольце показали, что последние не влияют на их способ координации и они выступают в качестве тридентатных хелатирующих лигандов. В процессе координирования данные лиганды стабилизируются как в депротонированном состоянии, так и в нейтральной форме, вследствие чего получают молекулярные комплексы или ионные, вовлекающие внешнесферные анионы для компенсации заряда. Наличие недепротонированных функциональных групп в лигандах увеличивает количество водородных связей, что приводит к образованию различных супрамолекулярных архитектур в кристаллах.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках проектов Государственных программ 20.80009.5007.28, 20.80009.5007.27, 20.80009.5007.04 и 20.80009.5007.15 Национального агентства исследований и развития Республики Молдова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives // Ed. J.-M. Lehn. Weinheim, Germany: VCH, 1995. 271 p.
2. Balzani V., Gedi A., Raymo F.M., Stoddart J.F. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000. V. 39. P. 3348.
3. Sadhukhan D., Ray A., Pilet G. et al. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2011. V. 84. № 7. P. 764.
4. Vrdoljak V., Pavlovic G., Hrenar T. et al. // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 104870.
5. Sadhukhan D., Ghosh P., Gómez-García C.J., Rouzjeres M. // *Magnetochem.* 2018. V. 4. P. 56.
6. Beraldo H., Gambino D. // *Mini-Rev. Med. Chem.* 2004. V. 4. P. 31.
7. Dutta S., Padhye S., Priyadarsini K.I., Newton C. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2005. V. 15. P. 2738.
8. de Oliveira R.B., de Souza-Fagundes E.M., Soares R.P.P. et al. // *Eur. J. Med. Chem.* 2008. V. 43. P. 1983.
9. Noblia E.J., Baran L., Otero P. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004. № 2. P. 322.
10. Salem N.M.H., Rashad A.R., El Sayed L. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2015. V. 432. P. 231.

11. Wang J.-L., Liu B., Yang B.-S., Huang S.-P. // J. Struct. Chem. 2008. V. 49. № 3. P. 570.
12. Wang J.-L., Feng J., Xu M.-P., Yang B.-Sh. // Spectrochim. Acta. 2011. V. A78. P. 1245.
13. Sathukhan D., Ray A., Pilet G. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 8326.
14. Sutradhar M., Martins L.M.D.R.S., Guedes Da Silva M.F.C. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 3966.
15. Sathukhan D., Maiti M., Pilet G. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. V. 2015. № 11. P. 1958.
16. Ray A., Rizzoli C., Pilet G. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. № 20. P. 2915.
17. Sutradhar M., Kirillova M.V., Guedes da Silva M.F.C. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 16578.
18. Chakraborty J., Thakurta S., Pilet G. et al. // Polyhedron. 2009. V. 28. P. 819.
19. Gao Y.-X., Wang L.-B., Niu Y.-L. // Acta Crystallogr. E. 2007. V. 63. P. m2128.
20. Guan G., Gao Y., Wang L., Wang T. // Acta Crystallogr. E. 2007. V. 63. P. m2662.
21. Sutradhar M., Fernandes A.R., Silva J. et al. // J. Inorg. Biochem. 2016. V. 155. P. 17.
22. Cuba L., Bourosh P., Kravtsov V. et al. // Chem. J. Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry. 2018. V. 13. № 1. P. 36.
23. Rogolino D., Bacchi A., De Luca L. et al. // J. Biol. Inorg. Chem. 2015. V. 20. P. 1109.
24. Binil P.S., Anoop M.R., Suma S., Sudarsanakumar M.R. // J. Therm. Anal. Calorim. 2013. V. 112. № 2. P. 913.
25. Bovey F.A., Mirau P., Gutowsky H.S. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Academic Press, 1988. P. 461.
26. CrysAlis RED. O.D.L. Version 1.171.34.76. 2003.
27. Sheldrick G. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
28. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
29. Jayanthi K., Meena R. P., Chithra K. et al. // J. Pharm. Chem. Biol. Sci. 2017. V. 5. № 3. P. 205.
30. Fernández M., Becco L., Correia I. et al. // J. Inorg. Biochem. 2013. V. 127. P. 150.
31. Valdes-Martinez J., Toscano R.A., Salcedo R. et al. // Monatsh. Chem. 1990. V. 121. P. 641.
32. Naik D.V., Palenik G.J. // Acta Crystallogr. B. 1974. V. 30. P. 2396.
33. Aravindakshan A.A., Sithambaresan M., Prathapachandra Kurup M.R. // Acta Crystallogr. E. 2013. V. 69. P. o586.
34. de Lima D.F., Perez-Rebolledo A., Ellena J., Beraldo H. // Acta Crystallogr. E. 2008. V. 64. P. o177.
35. Чумаков Ю.М., Цапков В.И., Биюшкин В.Н. и др. // Коорд. химия. 1995. Т. 21. № 12. С. 919 (Chumakov Yu.M., Tsapkov V.I., Byushkin V.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 1995. V. 21. № 12. P. 919).
36. Zirnner M., Schulte G., Luo X.-L., Crabtree R.H. // Angew. Chem., Int. Ed. 1991. V. 2. P. 193.