

СОДЕРЖАНИЕ

Том 48, номер 11, 2022

Хелатирующие агенты для циркония-89 в синтезе радиофармацевтических препаратов: текущее состояние и перспективы развития <i>В. Б. Бубенищikov, А. А. Ларенков</i>	647
Необычная координация нафталина в полиядерном гетеролигандном иттербий-эрбиевом комплексе <i>Т. В. Балашова, С. К. Полякова, Р. В. Румянцев, Г. К. Фукин, М. Н. Бочкарев</i>	669
Спиновый переход клатрохелата железа(II) в фотополимерной композиции для 3D-печати по данным оптической спектроскопии <i>А. И. Черевко, Р. Р. Айсин, А. С. Белов, С. А. Белова, Ю. В. Нелюбина</i>	677
Поиск путей получения одновалентного тулия <i>А. А. Фагин, С. Ю. Бухвалова, М. Н. Бочкарев</i>	686
Трифлаты кобальта $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ и $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$: синтез, кристаллическое строение, термическая устойчивость и магнитные свойства <i>Е. В. Карпова, М. А. Рябов, М. А. Захаров, А. М. Алексеева, А. В. Миронов, Е. С. Козлякова, В. В. Королев, И. В. Морозов</i>	690
Синтез и исследование комплексов 3,4-бис(дифенилфосфинил)- 2,5-диметилгекса-2,4-диена с солями Mn(II) <i>В. П. Моргалюк, О. И. Артюшин, А. В. Вологжанина, П. В. Дороватовский, Б. В. Локшин, А. Г. Буяновская, Р. У. Таказова, В. К. Брель</i>	699
Нетривиальная химическая сборка молекулярного комплекса с катионами Fe^{3+} и Li^+ <i>И. А. Луценко, М. А. Кискин, Я. А. Тигай, Е. В. Волчкова, В. К. Имшенник, С. В. Новицихин, И. Л. Еременко</i>	704

УДК 544.582.3;546.831.4

ХЕЛАТИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ ДЛЯ ЦИРКОНИЯ-89 В СИНТЕЗЕ РАДИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ: ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

© 2022 г. В. Б. Бубенщиков¹, *, А. А. Ларенков¹¹Федеральный медицинский биофизический центр им. А.И. Бурназяна ФМБА России, Москва, Россия

*e-mail: bubenschikov2011@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.02.2022 г.

После доработки 11.04.2022 г.

Принята к публикации 14.04.2022 г.

Цирконий является крайне востребованным элементом и широко применяется в различных сферах науки и техники. Для циркония известно 39 изотопов, один из которых – цирконий-89 ($T_{1/2} = 78.42$ ч) привлекает сегодня все больше внимания научного сообщества в аспекте радионуклидной диагностики различных заболеваний. В настоящее время проводится активная разработка и внедрение в клиническую практику радиофармацевтических препаратов на основе ^{89}Zr . Наиболее востребован ^{89}Zr при разработке препаратов на основе моноклональных антител, основной областью применения которых является диагностика и мониторинг терапии онкологических заболеваний. Для введения ^{89}Zr в структуру векторных молекул, позволяющих ему селективно накапливаться в различных очагах, необходимо использовать подходящий хелатирующий агент. При этом особенности использования комплексов циркония-89 в составе радиофармацевтических препаратов накладывает дополнительные требования к свойствам самого хелатора: требуется высокая эффективность комплексообразования без нагревания реакционной смеси при значениях pH, близких к нейтральному. Кроме того, полученные комплексы должны быть стабильны не только *in vitro*, но и *in vivo*. Основной трудностью дизайна новых хелаторов является сложная координационная химия циркония, выраженная в образовании полиядерных форм с различной степенью полимеризации, состав которых меняется в зависимости от pH и времени, из-за чего классические методы, такие как EXAFS, рентгеноструктурный анализ и потенциометрическое титрование в водных средах являются зачастую малоинформативными. Данный факт вынуждает исследователей прибегать к ряду альтернативных методов изучения полученных соединений. В свою очередь, обобщение экспериментальных данных различных исследований имеет большое практическое значение. В обзоре обсуждаются проблемы, связанные с использованием популярного хелатора дефероксамина, последние достижения в области поиска и синтеза новых хелаторов, а также применение различных методов оценки полученных комплексов для использования в высокотехнологичных процедурах ядерной медицины.

Ключевые слова: цирконий-89, хелаторы, дефероксамин, радиофармацевтические препараты, позитронно-эмиссионная томография

DOI: 10.31857/S0132344X22110020

ВВЕДЕНИЕ

Позитронно-эмиссионная компьютерная томография (ПЭТ) является одним из наиболее востребованных методов молекулярной визуализации для диагностики различных заболеваний. В последнее время проводится активная разработка и внедрение в клиническую практику визуализирующих агентов на основе моноклональных антител (mAb). Сочетание высокой селективности моноклональных антител и высокой чувствительности ПЭТ способствовало развитию отдельного направления ПЭТ – иммуноПЭТ, направленного на диагностику, планирование и мониторинг терапии онкологических заболеваний [1]. Отличи-

тельной особенностью mAb является медленная фармакокинетика препаратов на их основе, в результате чего оптимальное биораспределение обычно достигается не ранее, чем через сутки после введения. Для создания радиофармацевтических лекарственных препаратов (РФЛП) на основе mAb наиболее подходящими ПЭТ радионуклидами (РН) по совокупности ядерно-физических характеристик являются ^{124}I ($T_{1/2} = 4.17$ сут), ^{64}Cu ($T_{1/2} = 12.7$ ч), ^{86}Y ($T_{1/2} = 14.7$ ч), ^{89}Zr ($T_{1/2} = 78.42$ ч). В данном ряду выгодно выделяется ^{89}Zr , который имеет более подходящий период полураспада, чем ^{64}Cu и ^{86}Y и образует более стабильные меченные формы по сравнению с ^{124}I *in vitro* и *in vivo* [2, 3].

^{89}Zr имеет практически идеальные ядерно-физические характеристики для иммуноПЭТ. Длительный период полураспада ^{89}Zr ($T_{1/2} = 78.42$ ч) позволяет проводить оценку биораспределения вплоть до 30 сут после введения [4], а низкая энергия испускаемых позитронов позволяет получать ПЭТ-изображения с высоким разрешением [5–7].

Сегодня ^{89}Zr наиболее широко используется при разработке РФЛП на основе меченных клеток, моноклональных антител и их фрагментов. Последние достижения в данной области, связанные с клиническим применением циркония-89, подробно освещены в недавних обзорах [8–12]. Для введения ^{89}Zr в структуру векторной молекулы обычно используются бифункциональные хелаторы, способные образовывать кинетически инертный и термодинамически стабильный комплекс с РН и ковалентную связь с векторной молекулой. Однако при проведении синтеза также следует учитывать, что многие векторы (особенно mAb) не способны выдержать достаточно жесткие условия, необходимые обычно для образования комплекса (повышенная температура, рН отличный от нейтрального). Настоящий обзор посвящен разработке и оценке различных перспективных хелаторов для циркония-89 в рамках развития диагностического потенциала иммуноПЭТ.

ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ПОЛУЧЕНИЕ И ВЫДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ-89

^{89}Zr ($T_{1/2} = 78.42$ ч) распадается путем электронного захвата (77.2%) и испускания позитронов (22.8%, $E_{\beta^+} = 902$ кэВ) в метастабильный $^{89\text{m}}\text{Y}$ ($T_{1/2} = 15.84$ с), который распадается в стабильный ^{89}Y (ИП, $E_{\gamma} = 909$ кэВ, $G_{\gamma} = 99.0\%$) (схема 1) [13].

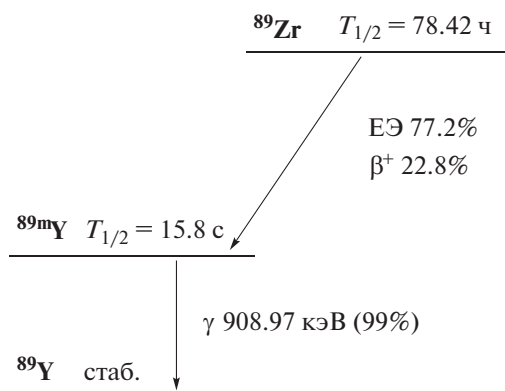


Схема 1.

В настоящее время существует несколько способов получения ^{89}Zr , из которых наиболее популярным является протонное облучение иттриевой мишени $^{89}\text{Y}(p, n)^{89}\text{Zr}$. Основным преимуществом данного метода является возможность получения

^{89}Zr на низкоэнергетических циклотронах облучением мишени из моноизотопного природного иттрия [14–16]. Для выделения ^{89}Zr из облученной мишени были предложены различные методы, среди которых наиболее популярным стал метод твердофазной экстракции на гидроксаматно-модифицированных смолах [15, 17, 18]. Данный метод позволяет получать ^{89}Zr в форме ^{89}Zr -оксалата с высоким выходом и высокой объемной активностью [18, 19]. Альтернативным вариантом является получение ^{89}Zr в форме ^{89}Zr -хлорида [20, 21]. Данный способ является менее популярным, поскольку ^{89}Zr -хлорид не стабилен при нейтральных значениях рН и используется в основном при проведении научных исследований, а для синтеза ^{89}Zr -mAb РФЛП применяют ^{89}Zr -оксалат [22].

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ Zr

Как элемент цирконий имеет сложную химию в водных растворах, связанную с многообразием возможных химических форм. Zr существует в степенях окисления +2, +3, +4 и образует комплексы с различной геометрией и координационными числами (КЧ) от 4 до 12 [23, 24]. При этом наиболее предпочтительной является степень окисления +4 и КЧ 8. Часть знаний о химии циркония была получена из химии гафния, поскольку данные элементы образуют соединения со схожими химическими свойствами. Подобие образуемых соединений связано со сжатием атомных ($\text{Hf} = 1.44 \text{ \AA}$ и $\text{Zr} = 1.45 \text{ \AA}$) и ионных радиусов ($\text{Hf} = 0.85 \text{ \AA}$ и $\text{Zr} = 0.86 \text{ \AA}$) при переходе от La к Lu и понижению радиуса Hf до значения Zr [25]. Катион Zr^{4+} благодаря высокой плотности заряда и маленькому ионному радиусу является жесткой кислотой Льюиса, поэтому при комплексообразовании предпочтительными являются группы, содержащие жесткие основания Льюиса (т.е. содержащие атомы азота и кислорода).

Первоначально для хелатирования Zr^{4+} были использованы такие известные хелаторы как этилендиаминтетрауксусная кислота (EDTA) и диэтиленetriаминпентауксусная кислота (DTPA) (схема 2). Исследования кристаллических структур Zr-EDTA и Zr-DTPA показали, что в обоих случаях Zr^{4+} образует восьмикоординированные комплексы, а в формировании комплекса Zr-EDTA дополнительно участвуют две молекулы воды [26, 27]. Образование полиядерных комплексов в данном случае авторами не рассматривалось. Несмотря на достаточно высокие константы термодинамической стабильности ($\text{Zr}(\text{EDTA}) \lg \beta = 27.9 \pm 0.1$; $\text{Zr}(\text{DTPA}) \lg \beta = 35.3 \pm 0.3$ [28]) на практике комплекс Zr(DTPA) оказался недостаточно стабильным. При инкубации в плазме крови в течении 24 ч комплекс ^{88}Zr с DTPA частично диссоциировал

(сохранялось 80% комплекса), тогда как комплекс с дефероксамином (**DFO**) оставался стабильным (сохранялось 99.8% комплекса) [29]. Дефероксамин был впервые выделен в 1960 году из *Streptomyces pilosus* [30]. Гексадентатный хелатор DFO является бифункциональным сидерофором, содержащим три последовательно связанные гидроксаматные группы (схема 2). Учитывая склон-

ность Zr^{4+} к взаимодействию с жесткими основаниями Льюиса и его способность образовывать комплексы с моногидроксаматами авторы [29] в 1992 году показали, что DFO образует стабильные комплексы с ^{89}Zr и может использоваться в качестве хелатора при синтезе радиоиммуноконъюгатов. Структуры хелаторов DTPA, EDTA, DFO представлены на схеме 2.

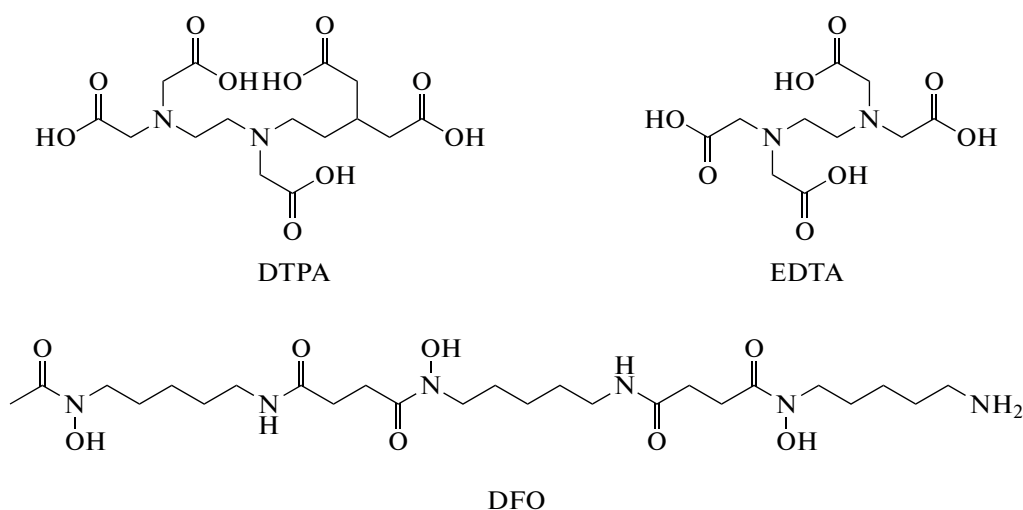


Схема 2.

Согласно квантовохимическим расчетам, высокая стабильность комплекса $[^{89}Zr]Zr$ -DFO обусловлена хелатированием $^{89}Zr^{4+}$ тремя гидроксаматными группами молекулы DFO. Образование комплекса происходит тремя нейтральными и тремя отрицательно заряженными атомами кислорода, которые совместно с двумя молекулами воды координируют ион циркония (рис. 1) [31]. В дальнейших теоретических исследованиях было показано, что комплексообразование Zr с DFO в водном растворе сопровождается образованием комплексов $[Zr(DFO)(H_2O)_n]^+$ ($n = 0-2$), среди которых наиболее стабильным является комплекс $[ZrDFO(H_2O)]^+$ с КЧ 7 ($\lg\beta = 41.51$) [32]. Одновременно с этим образование комплекса $[ZrDFO(H_2O)]^+$ было подтверждено экспериментально [33]. Впоследствии было проведено еще одно исследование (квантовохимические расчеты, аппроксимация результатов EXAFS) в результате которого авторы пришли к выводу, что координационная сфера комплекса Zr-DFO, наиболее вероятно, завершается двумя ионами гидроксила, а не двумя молекулами воды [34]. Таким образом, несмотря на активные исследования, в настоящее время точная структура комплекса Zr-DFO остается невыясненной.

Определение точной структуры и констант устойчивости комплексов Zr в водных растворах значительно осложнено образованием малорастворимых полиядерных соединений с различной степенью полимеризации, состав которых меняется в зависимости от pH и времени [35]. Затрудняет точную интерпретацию результатов и определение адекватных структурных характеристик комплексов циркония невозможность экстраполяции данных, полученных с использованием циркония в весовых количествах, на системы, где цирконий присутствует в качестве микрокомпонента ($^{89}Zr^{4+}$ без носителя). Недавно различными группами ученых были опубликованы результаты исследований по определению термодинамических констант стабильности для комплекса Zr-DFO [36–38]. Наиболее высокое значение константы ($\lg\beta = 49.1$) было получено для комплекса $[Zr(HDFO)]^{2+}$, который, согласно полученным результатам, является преобладающей формой при проведении реакции радиомечения ($C_{DFO} = 1$ мкМ, pH 7) [38]. В [36] сообщается о значении константы ($\lg\beta = 46.4-47.7$ и 40.4 для $[Zr(HDFO)]^{2+}$ и $Zr(DFO)]^+$ соответственно), при этом депротонированная форма становится преобладающей при значении pH ~ 6.4 ($C_{Zr(IV)} = 1$ мМ, $C_{DFO} = 1$ мМ). Наиболее

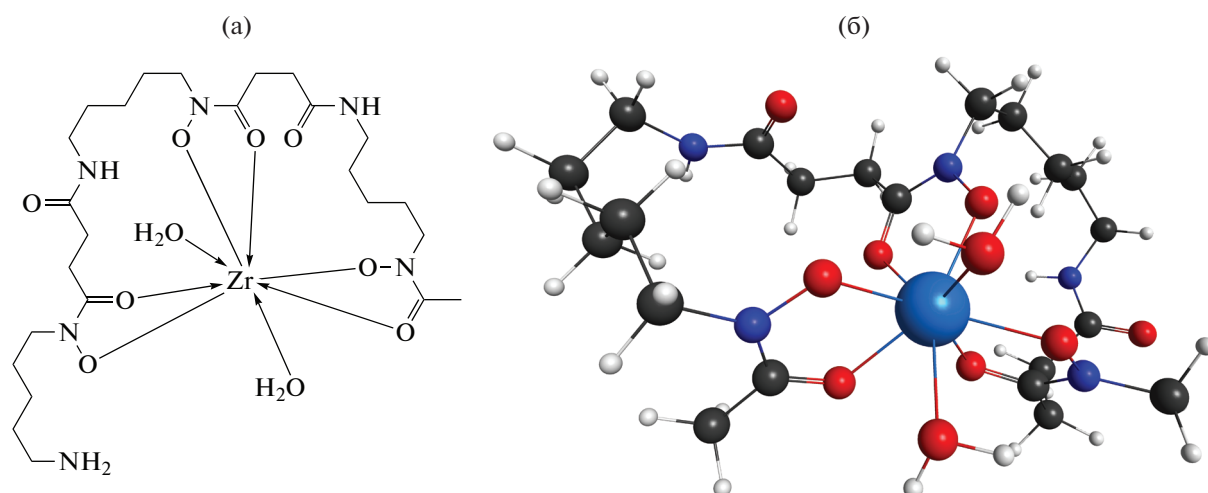


Рис. 1. Упрощенная структурная формула комплекса $[ZrDFO(H_2O)_2]^+$ (а), структура комплекса $[ZrDFO(H_2O)_2]^+$, вычисленная с помощью теории функционала плотности (б). Построено на основании данных [32].

низкие значения константы комплекса $[Zr(DFO)]^+$ ($\lg \beta = 36.14$) были получены в [37]. При этом авторы отмечают, что стехиометрия комплексов $[Zr(DFO)]^+$ значительно меняется в зависимости от pH и преобладающими формами в растворе при концентрациях циркония и DFO, равных 1 мМ, являются биядерные комплексы с мольным соотношением 2 : 2 и 2 : 3 (Zr : DFO). Присутствие таких форм в системах с пиколярным содержанием циркония (как в случае растворов радионуклида циркония-89 без носителя) крайне маловероятно.

Необходимо отметить, что при выборе хелатора для РФЛП кинетическая стабильность является более важной, чем термодинамическая стабильность комплекса металл–хелат. Термодинамические константы стабильности могут быть полезны при предварительном сравнении различных хелатирующих агентов, но не отражают устойчивость комплекса *in vivo*, тогда как стабильность комплекса *in vivo* является главным критерием для применения полученных комплексов в области ядерной медицины [39]. При введении РФЛП в организм целевой комплекс подвергается ряду негативных воздействий. Присутствующие в организме ионы металлов имеют значительно большую концентрацию и могут вытеснять цирконий как микрокомпонент из его комплекса. Еще больше усложняет ситуацию присутствие в организме сильных нативных металлсвязывающих транспортных белков, способных перелигандировать радионуклид [39]. Например, было показано, что Zr связывается с трансферрином, фракцией альбумина и α -, β - и γ -глобулином [40, 41]. Указанные факторы, с одной стороны, вынуждают исследователей к применению разнообразных

косвенных методов определения свойств комплексов циркония-89, но в то же время дают более практически значимую оценку приемлемости данных соединений непосредственно *in vitro* и *in vivo*.

В настоящее время дефероксамин, благодаря своей способности образовывать прочные комплексы со многими металлами (включая Zr), а также коммерческой доступности, является “золотым стандартом” в области синтеза $[^{89}Zr]Zr$ -mAb радиофармпрепаратов. Для присоединения DFO к mAb были предложены различные методы, главным недостатком которых остается сложный многоступенчатый синтез. Эти методы подробно освещены в ряде обзоров [8, 42, 43]. Авторы [44, 45] предложили более простой одностадийный метод конъюгации p-Bn-NSC-DFO с аминогруппой лизина немодифицированного антитела (рис. 2). Реакция конъюгации основана на образовании тиомочевинной связи и проводится в мягких условиях (37°C, 30 мин). В качестве буфера используется, как правило, карбонат натрия с pH 9.

Однако гексадентатный DFO не является оптимальным хелатором для Zr, поскольку Zr предпочтительно образует комплексы с КЧ 8. Данное несоответствие особенно ярко проявляется при изучении биораспределения препаратов на основе $[^{89}Zr]Zr$ -DFO. В ряде работ отмечено высокое накопление ^{89}Zr (~10% от введенной дозы на грамм (%ID/g) в скелете мышей после внутривенного введения (в/в) ^{89}Zr -DFO-mAb [31, 46–49]. Наиболее правдоподобным объяснением данного факта является высвобождение циркония-89 из структуры комплекса с DFO. Высокая остеотропность иона циркония-89 приводит к его накоплению в костной ткани, что искажает реальное биорас-

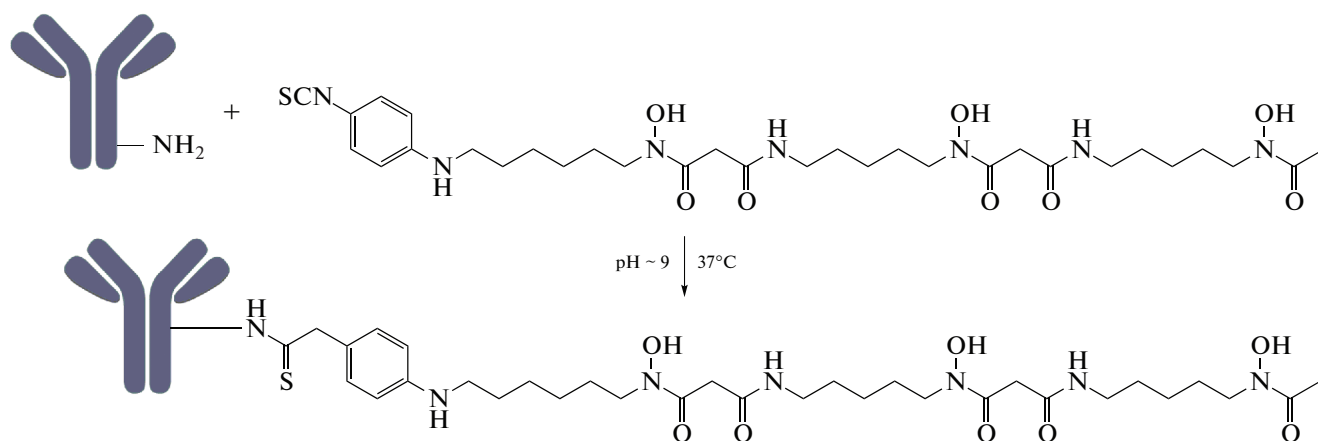


Рис. 2. Реакция конъюгации mAb с p-Bn-NCS-DFO.

пределение препарата и может приводить к ложноположительным или ложноотрицательным результатам, а также к недооценке дозы облучения, поглощенной костным мозгом [50, 51]. Данные результаты стали отправной точкой для разработки более совершенных, главным образом октадентатных хелаторов для циркония-89.

ЛИНЕЙНЫЕ ГИДРОКСАМАТЫ

Авторы [52] модифицировали хелатор DFO добавлением дополнительной гидроксаматной группы и получили хелаторы DFO* и DFOcyclo*, структуры которых представлены на схеме 3.

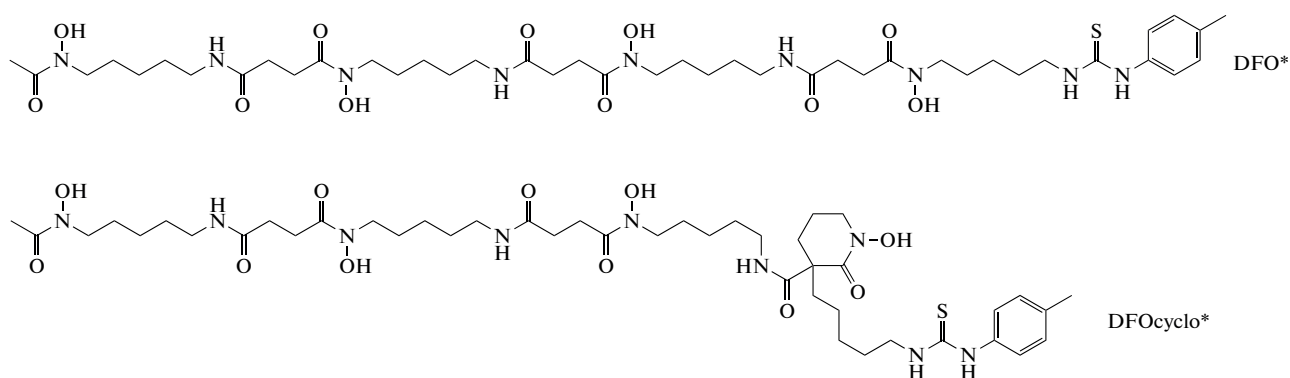


Схема 3.

Полученный октадентатный хелатор DFO* был конъюгирован с янтарным ангидридом для дальнейшего использования в качестве бифункционального хелатирующего агента (БХА). Далее полученный хелатор был конъюгирован с бомбезином и помечен ^{89}Zr . Для оценки устойчивости $[\text{}^{89}\text{Zr}]\text{Zr-DFO}^*$ -бомбезин инкубировали в избытке DFO (образец сравнения $[\text{}^{89}\text{Zr}]\text{Zr-DFO}$ -бомбезин инкубировали в избытке DFO*). Препарат на основе DFO* был более стабилен к перелигандированию по сравнению с препаратом на основе исходного DFO. Впоследствии данная работа была продолжена авторами [53]. DFO* был конъюгирован с 1,4-фенилендиизотиоцианатом, а далее с

mAb (трастузумабом, ритуксимабом, цетуксимабом). Интересной особенностью данного исследования является предварительное мечение p-Bn-NCS-DFO* и p-Bn-NCS-DFO (prelabeling) ^{89}Zr . В данном случае последующая реакция конъюгации комплекса с mAb была возможна только для $[\text{}^{89}\text{Zr}]\text{Zr-p-Bn-DFO}^*$. Авторы связывают данный факт с участием изотиоцианатного линкера в формировании комплекса $[\text{}^{89}\text{Zr}]\text{Zr-DFO}$, в результате чего он становится недоступным для последующей реакции конъюгации с mAb. Оценка стабильности препаратов $[\text{}^{89}\text{Zr}]\text{Zr-DFO}$ -трастузумаб (I) и $[\text{}^{89}\text{Zr}]\text{Zr-DFO}^*$ -трастузумаб (II) была вы-

Таблица 1. Результаты *in vitro* и *in vivo* исследований для линейных гидроксаматов

Хелатор	Вектор	Стабильность <i>in vitro</i>		Стабильность <i>in vivo</i>		Литература	
		метод	% интактного комплекса	накопление в кости, % от введенной дозы на грамм (%ID/г)	временная точка		
DFO	Трастузумаб	Сыворотка крови (7 сут)	72.0	3.9 ± 0.8	144 ч	[53]	
DFO*			96.3	0.8 ± 0.1			
DFO	T-DM1			9.6 ± 0.4	96 ч	[54]	
DFO*				6.6 ± 0.6			
DFO	Трастузумаб	1000-кратный избыток EDTA (7 сут)	~50%	4.5 ± 0.6	168 ч	[55]	
DFO*			>98%	2.0 ± 0.3			
DFOcyclo*			>98%	1.5 ± 0.3			
DFO	Трастузумаб			7.1 ± 0.8	96 ч	[56]	
Orn3-hx				10.0 ± 1.5			
Orn4-hx				7.0 ± 2.2			
DFO	Трастузумаб	Плазма крови (3 сут)	55	7.6 ± 0.4	72 ч	[57]	
C ¹			3	19.5 ± 3.6			
C ²			16	18.3 ± 2.9			
DFO*	Трастузумаб	375-кратный избыток EDTA (1 сут)	>90	0.8 ± 0.3	144 ч	[58]	
DFOSq			82	8.2 ± 0.8			
DFO			68	4.6 ± 2.3			
DFO*Sq			>90	1.2 ± 0.4			
DFO			HPG	97			3.3 ± 0.4
DFO*			HPG	>99			3.1 ± 0.7

полнена *in vitro* в сыворотке крови, изотоническом растворе NaCl и растворе, содержащем 20 мМ гистидина и 240 мМ сахарозы. По результатам экспериментов препарат I показал более высокую иммунореактивность и стабильность во всех трех средах. Данные по стабильности в сыворотке крови представлены в табл. 1. Сравнительное исследование *in vivo* показало схожее биораспределение (через 24 ч после введения). При дальнейшем наблюдении (72 ч, 144 ч) авторами было отмечено постепенное уменьшение накопления в скелете для препарата I и увеличение для II. В целом препарат I показал более низкое неспецифическое накопление, главным образом в костной ткани (табл. 1).

Аналогичное исследование было выполнено в [54]. Авторы конъюгировали DFO и DFO* с чело-

веческим иммуноглобулином-G (hIgG) и трастузумаб-эманзином (T-DM1), который согласно предыдущим исследованиям позволяет проводить более точную визуализацию HER2+ рака молочной железы, чем обычный трастузумаб [59]. По результатам оценки стабильности *in vitro* [⁸⁹Zr]Zr-DFO*-hIgG является стабильным в плазме крови и 0.1 мМ растворе EDTA в течении 5 сут. Инкубирование [⁸⁹Zr]Zr-DFO*-hIgG в избытке DFO приводит к небольшому высвобождению ⁸⁹Zr (11.0 ± 1.9% через 1 сут и 26.0 ± 2.1% через 5 сут). Сравнительное исследование *in vivo* (мышь линии NOD/SCID с ксенотрансплантами рака яичников человека SKOV-3) показало более низкое неспецифическое накопление [⁸⁹Zr]Zr-DFO*-T-DM1 во всех тканях (табл. 1). Необходимо отметить, что при аналогичном исследовании на здоровых

Таблица 2. Условия мечения различных хелаторов и значение $\lg P$ для полученных комплексов¹

Хелатор	Условия мечения	Выход реакции комплексообразования, %	$\lg P$ $^{89}\text{Zr-L}$	Литература
DFO*	RT, 15 мин	100	-3.5	[55]
DFOcyclo*	RT, 15 мин	100	-2.1	[55]
Orn3-hx	RT, 20 мин	100		[56]
Orn4-hx	RT, 20 мин	100		[56]
охоDFO*	RT, 120 мин	100	-1.5	[60]
4HMS	RT, 7 мин	100		[61]
DFO	RT, 90 мин	100	-3.0	[62]
ТАFC	RT, 90 мин	100	-2.0	[62]
FSC(succ-RGD) ₂ AA	RT, 90 мин	100	-3.3	[63]
FSC(succ-RGD) ₃	RT, 90 мин	100	-3.5	[63]
L ¹	RT, 5 мин	100	-1.4	[64]
L ²	RT, 5 мин	100	-2.3	[64]
L ³	RT, 5 мин	100	-2.1	[64]
L ⁴	RT, 5 мин	100	-3.4	[64]
СТН36	RT, 60 мин	100		[65]
DFO-НОРО	RT, 60 мин	100	-0.9	[66]
BPDET-LysH22,2-3-НОРО	RT, 15 мин	100	-1.5	[67]
ТНPN	RT, 10 мин	100	-3.1	[68]
IAM-1	95°C, 120 мин	100	-3.0	[69]
IAM-2	50°C, 60 мин	100	-1.5	[69]
TAM-1	RT, 15 мин	100	-3.4	[70]
TAM-2	RT, 15 мин	100	-3.4	[70]
DOTA	99°C, 120 мин (90°C, 45 мин*)	65 ± 9.6 (100*)	-3.8	[71]
DOTP	99°C, 120 мин (90°C, 45 мин*)	70 ± 10.6 (100*)	-3.9	[71]
DOTAM	99°C, 120 мин (90°C, 45 мин*)	9 ± 1.3 (100*)	-1.4	[71]
PTCA	37°C, 60 мин	100	-3.1	[72]
NOTA	37°C, 60 мин	100	-2.5	[72]
TRITA	99°C, 120 мин	100	-3.1	[72]

¹ Условия мечения и значения радиохимического выхода при использовании в качестве исходного раствора [^{89}Zr]-хлорида; RT – комнатная температура.

мышьях линии BALB/c происходило значительно более высокое неспецифическое накопление во всех тканях и органах: накопление [^{89}Zr]-DFO*-T-DM1 в крови через 96 ч после введения – $8.4 \pm 0.7\%$ ID/г, тогда как для мышей линии NOD/SCID – $0.1 \pm 0.0\%$ ID/г. По мнению авторов, данное различие связано с более низкой концентрацией IgG у мышей линии NOD/SCID, что приводит к более высокому клиренсу mAb из крови. В целом полученные данные хорошо согласуются с ранее опубликованными результатами [52, 53].

Еще одно сравнительное исследование с DFO* было выполнено в [55]. Помимо сравнения DFO с DFO* авторами был проведен синтез нового октадентатного хелатора DFOcyclo*-pPhe-NCS (схема 3). Условия синтеза комплексов ^{89}Zr для всех рассматриваемых хелаторов, а также значения коэффициента распределения в системе октонол-1–вода представлены в табл. 2. Оценка комплексов ^{89}Zr с DFO, DFO*, DFOcyclo* была выполнена в плазме крови, 1000-кратном избытке EDTA и DFO. Авторы отмечают высокую стабильность всех исследуемых комплексов в плазме

крови в течение 7 сут (>98%). Наиболее высокую стабильность в избытке EDTA показали комплексы $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-DFOcyclo}^*$ и $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-DFO}^*$ (>98%), в то время как после 7 сут инкубирования только 53% $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-DFO}$ осталось в неизменном виде. Аналогичные результаты в присутствии избытка EDTA были получены для препаратов $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-DFOcyclo}^*$ -трастузумаб (III), $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-DFO}^*$ -трастузумаб (IV), $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-DFO}$ -трастузумаб (V). В присутствии избытка DFO препарат III имеет значительно более высокую стабильность (50% интактного комплекса через 48 ч) по сравнению с IV (50% через 4 ч) и V (<50% через 1 ч). Сравнительное исследование *in vivo* показало примерно одинаковую фармакокинетику для препаратов III–V, а также более низкое накопление в костной ткани для препаратов на основе DFO* и DFOcyclo* по сравнению с DFO (табл. 1). Важно отметить, что рассматриваемый хелатор DFO* имеет более высокую лиофильность ($\lg P = -0.44$ [60]), и как следствие при синтезе РФЛП ^{89}Zr на основе mAb возникает необходимость использования более высокой концентрации ДМСО, что, в свою очередь, может привести к агрегации белков [53].

Для решения данной проблемы авторы [73] модифицировали молекулу DFO посредством введения в структуру молекулы эфирных мостиков. В результате биоорганического синтеза авторами был получен ряд аналогов DFO, содержащих один (DFO-O₁), два (DFO-O₂) или три (DFO-O₃) эфирных атома кислорода (схема 4). Измерения коэффициента распределения в системе *n*-октанол–вода ($\lg P$) показали, что DFO-O₃ является примерно в 45 раз более гидрофильным, чем исходный DFO. Впоследствии авторы синтезировали и провели сравнительное исследование нескольких октадентатных хелаторов, аналогичных DFO [74]. Среди исследуемых хелаторов (схема 4) наиболее нестабильным оказался комплекс Zr(IV) с хелатором, содержащим в своей структуре эфирный мостик (ряд хелаторов по уменьшению стабильности: DFOB-PBH \approx DFOB-PPH > DFOB-PPH^{N^oC^o} \gg DFO), в то время как введение дополнительной метиленовой группы в углеводородный скелет не повлияло на стабильность, но привело к увеличению скорости реакции комплексообразования.

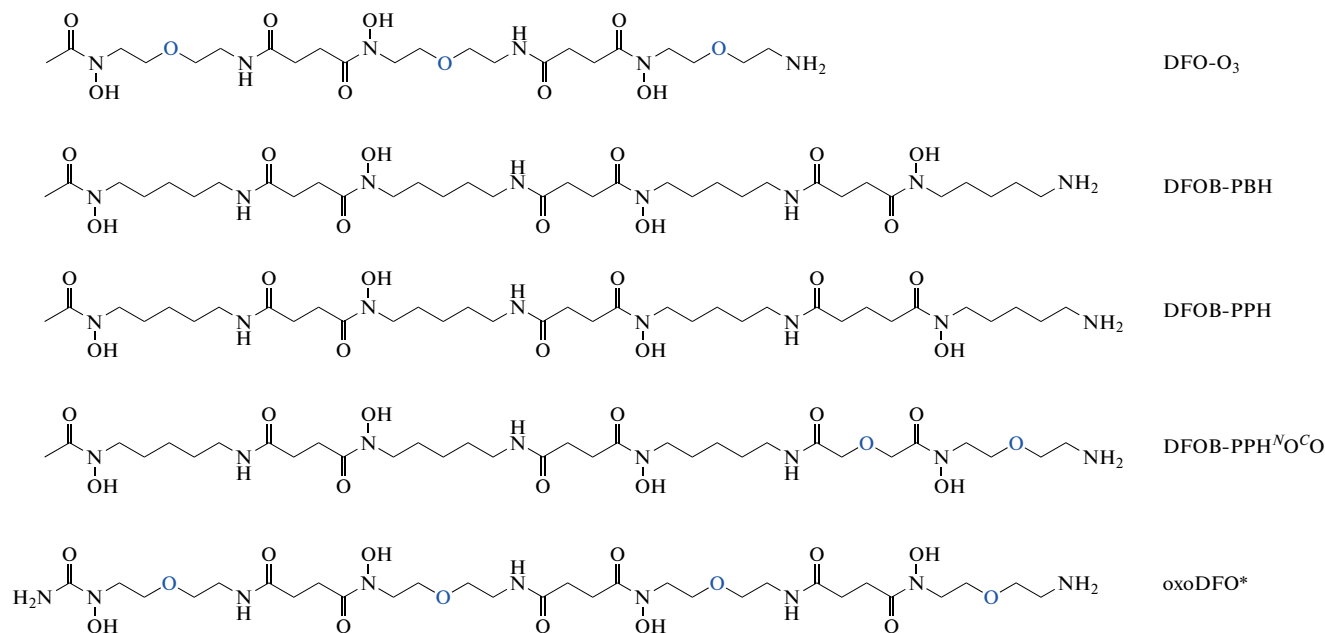


Схема 4.

Аналогичный подход использовали в [60]. Методом твердофазного синтеза было получено октадентатное, растворимое в воде, производное DFO*, содержащее четыре эфирных мостика – oxoDFO* (схема 4, $\lg P = -1.5 \pm 0.2$). Оценка стабильности комплексов ^{89}Zr с DFO, DFO* и oxoDFO* бы-

ла выполнена в 5–50 мМ избытке ДТРА (рН 6). В данных условиях комплексы $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-oxoDFO}^* \geq [^{89}\text{Zr}]\text{Zr-DFO}^*$ были более стабильны, чем $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-DFO}$ [75]. При проведении аналогичного исследования с ^{68}Ga количественный выход был достигнут только при нагревании, при этом полу-

ченные комплексы были менее стабильны в присутствии 5 мМ ДТРА ($[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-DFO} \approx [^{68}\text{Ga}]\text{Ga-DFO}^* > [^{68}\text{Ga}]\text{Ga-охоDFO}^*$), чем аналогичные комплексы с ^{89}Zr .

В альтернативном исследовании авторы [56] синтезировали разветвленные хелаторы Orn4-hx и Orn3-hx (схема 5), которые являются аналогом циклического хелатора десферрихрома (desferrichrome, DFC). Оценка стабильности была выполнена в 1000-кратном избытке EDTA. Стабильность исследуемых комплексов убывает в следующем ряду: $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-Orn4-hx} \sim [^{89}\text{Zr}]\text{Zr-DFO} > [^{89}\text{Zr}]\text{Zr-DFC} > [^{89}\text{Zr}]\text{Zr-Orn3-hx}$, что хорошо согласуется с квантовохимическими расчетами. Впоследствии исследуемые хелаторы были конъюгированы

с 1,4-фенилендиизотиоцианатом, а далее — с трастузумабом и помечены ^{89}Zr . Сравнительное исследование *in vivo* на здоровых мышах показало одинаковое накопление в костной ткани через 96 ч после введения для препаратов $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-DFO-трастузумаба}$ и $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-Orn4-hx-трастузумаба}$, а также более высокое накопление для $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-Orn3-hx-трастузумаба}$ (табл. 1). Таким образом, можно отметить, что введение дополнительной четвертой гидроксаматной группы в структуру хелатора (Orn3-hx \rightarrow Orn4-hx) является необходимым для образования стабильных комплексов. Тем не менее комплекс ^{89}Zr с Orn4-hx по стабильности *in vitro* и *in vivo* был идентичен комплексу с DFO.

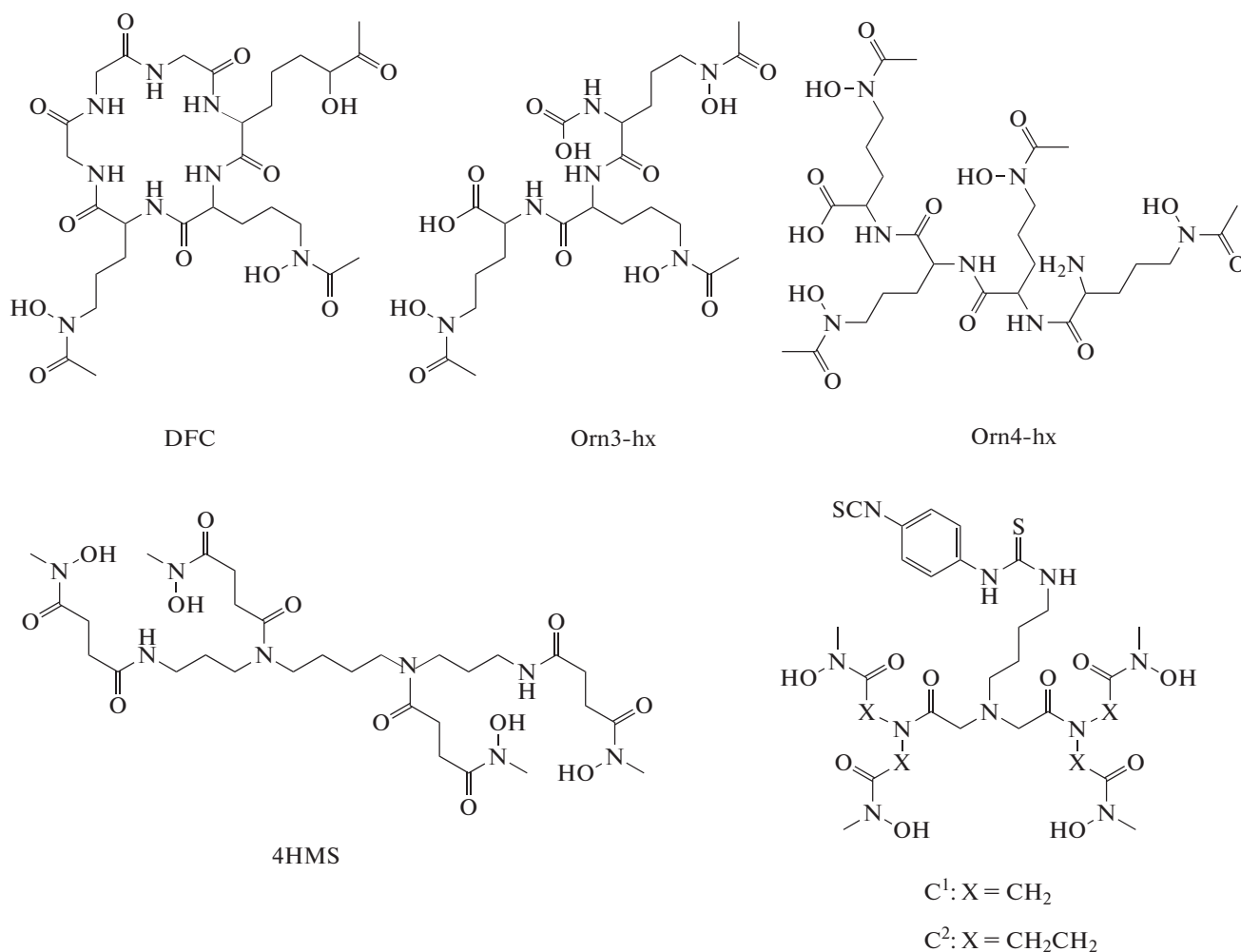


Схема 5.

Еще одним исследованием по синтезу перспективных ациклических хелаторов является работа [57]. Авторы синтезировали два разветвленных ациклических бифункциональных хелатора

C¹ и C² на основе тетрагидроксамата (схема 5). Полученные хелаторы, а также p-Bn-NCS-DFO были конъюгированы с трастузумабом и помечены ^{89}Zr . Оценка стабильности полученных препара-

ратов была выполнена в плазме крови мышей (инкубирование в течение 3 сут при 37°C). Препараты на основе C¹ и C² оказались менее стабильны по сравнению с [⁸⁹Zr]Zr-DFO-трастузумабом (табл. 1). Сравнительное исследование *in vivo* показало постепенное увеличение накопления ⁸⁹Zr в костной ткани для всех трех препаратов. Через 3 сут после введения накопление в костных тканях для препаратов [⁸⁹Zr]Zr-C¹-трастузумаб и [⁸⁹Zr]Zr-C²-трастузумаб было значительно выше, чем для [⁸⁹Zr]Zr-DFO-трастузумаба (табл. 1). Неудовлетворительную стабильность препаратов на основе C¹ и C² авторы объясняют стерическими ограничениями, возникающими за счет недостаточной длины углеводородных цепей в скелете хелатора.

Более удачные результаты были получены с ациклическим хелатором 4HMS (схема 5) [61]. Образование комплекса с цирконием в соотношении 1 : 1 было подтверждено с помощью масс-спектрометрии. Оценка стабильности комплекса была выполнена в избытке ДТРА (100- и 1000-кратный избыток, pH 5; 7; 8.5), в плазме крови и в присутствии избытка солей металлов (10-кратный избыток Fe³⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺). Во всех используемых тест-системах комплекс [⁸⁹Zr]Zr-4HMS оставался стабильным (сохраняется >97% комплекса через 7 сут) и подвергался перелигандированию только при 1000-кратном избытке ДТРА (сохраняется 91.9 ± 0.1% комплекса после 7 сут инкубирования при 37°C) и 100-кратном избытке Fe³⁺ (сохраняется 62.3 ± 0.3% комплекса спустя 7 сут инкубирования при 37°C). При аналогичных условиях комплекс [⁸⁹Zr]Zr-DFO подвергался зна-

чительному перелигандированию (сохраняется 64.1 ± 0.8 и 33.8 ± 1.6% комплекса соответственно). Сравнительное исследование *in vivo* показало более быстрое выведение для комплекса [⁸⁹Zr]Zr-4HMS и низкое фоновое накопление во всех органах и тканях, включая скелет (0.01 ± 0.0%ID/г через 24 ч после введения) по сравнению с [⁸⁹Zr]Zr-DFO (накопление в скелете через 24 ч после введения – 0.17 ± 0.13%ID/г). В целом представленные результаты свидетельствуют о высокой перспективности хелатора 4HMS, однако для дальнейшей оценки необходимы дополнительные эксперименты по синтезу бифункционального производного 4HMS и оценки его долгосрочной стабильности *in vivo*.

Еще одним подходом к модификации молекулы DFO является работа [76]. В данной работе были синтезированы производные эфира DFO-скварамиды – DFOSqOEt (схема 6). Основным преимуществом данного хелатора является несложная процедура синтеза и более высокая растворимость в воде по сравнению с другими модификациями DFO. Оценка стабильности DFOSqOEt *in vivo* была выполнена без предварительных *in vitro* исследований. Было проведено два исследования, в ходе которых p-Bn-NCS-DFO и DFOSqOEt были конъюгированы с трастузумабом и chDAB4 (APOMAB[®]) [76, 77]. В обоих случаях препараты, синтезированные на основе DFOSqOEt показали более низкое накопление в печени и скелете, а также более высокие коэффициенты дифференциального накопления (КДН) опухоль/фон, опухоль/костная ткань, опухоль/печень по сравнению с p-Bn-NCS-DFO.

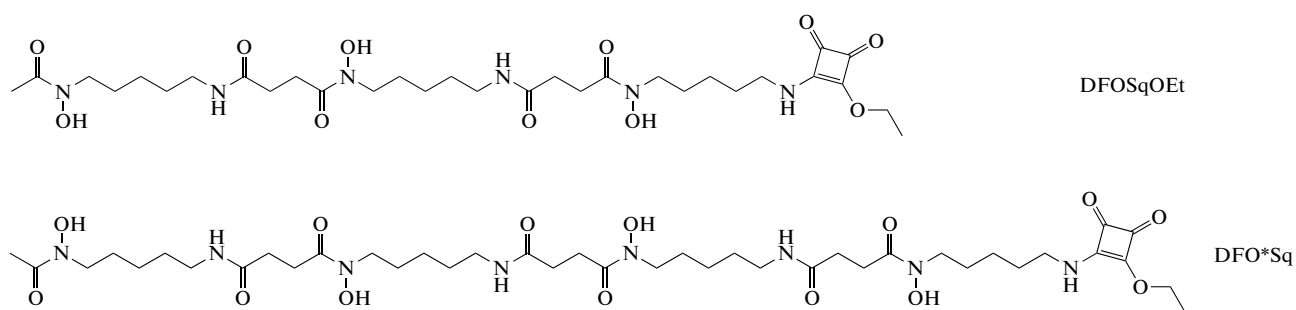


Схема 6.

Позднее в работе [58] было проведено детальное сравнение наиболее перспективных модификаций DFO (DFO*-NCS, DFOSq). Дополнительно авторы синтезировали хелатор DFO*Sq как производное двух различных методик. Для проведения сравнительных исследований представленные хелаторы конъюгировали с трастузумабом. Оценка стабильности полученных препаратов

([⁸⁹Zr]Zr-DFO*-NCS-трастузумаб (VI), [⁸⁹Zr]Zr-DFOSq-трастузумаб (VII), [⁸⁹Zr]Zr-DFO-NCS-трастузумаб (VIII), [⁸⁹Zr]Zr-DFO*Sq-трастузумаб (IX)) *in vitro* была выполнена в сыворотке крови, в 375-кратном избытке EDTA, DFO и DFO*. Дополнительно была проведена оценка стабильности комплексов [⁸⁹Zr]Zr-DFO* и [⁸⁹Zr]Zr-DFO в присутствии потенциально конкурирующих ме-

Таблица 3. Стабильность и иммунореактивность препаратов VI–IX в сыворотке крови в течение 7 сут [58]

Препарат	Стабильность, %	Иммунореактивность, %
[⁸⁹ Zr]Zr-DFO*-NCS-трастузумаб (VI)	94 ± 0	90 ± 1
[⁸⁹ Zr]Zr-DFOSq-трастузумаб (VII)	87 ± 1	80 ± 1
[⁸⁹ Zr]Zr-DFO-NCS-трастузумаб (VIII)	81 ± 1	74 ± 1
[⁸⁹ Zr]Zr-DFO*Sq-трастузумаб (IX)	100 ± 0	96 ± 1

таллов (10-кратный избыток Co²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Mg²⁺, Ga³⁺, Gd³⁺, Al³⁺, Fe³⁺, Nb³⁺).

При инкубировании в сыворотке крови (1 : 1) в течение 7 сут при 37°C не произошло значительного снижения радиохимической чистоты (РХЧ) ни для одного из препаратов (табл. 3). В избытке EDTA комплексы на основе DFO* были более стабильны, чем аналоги на основе DFO (табл. 1). При инкубировании в присутствии избытка DFO происходило резкое падение РХЧ (сохранялось менее 10% комплекса) в течение 4 ч для препаратов на основе DFO (VII и VIII), в то время как препараты VI и IX оставались относительно стабильными в течение 24 ч (>70%). Дополнительно авторы отмечают высокую стабильность (>97%) комплексов [⁸⁹Zr]Zr-DFO* и [⁸⁹Zr]Zr-DFO в присутствии Co²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Mg²⁺, Ga²⁺, Gd³⁺, Al³⁺, небольшое замещение в присутствии Fe³⁺ (до 93 ± 1% и 89 ± 2% для [⁸⁹Zr]Zr-DFO* и [⁸⁹Zr]Zr-DFO соответственно) и резкое падение в присутствии Nb³⁺ (сохраняется <10% через 1 ч инкубирования для обоих комплексов).

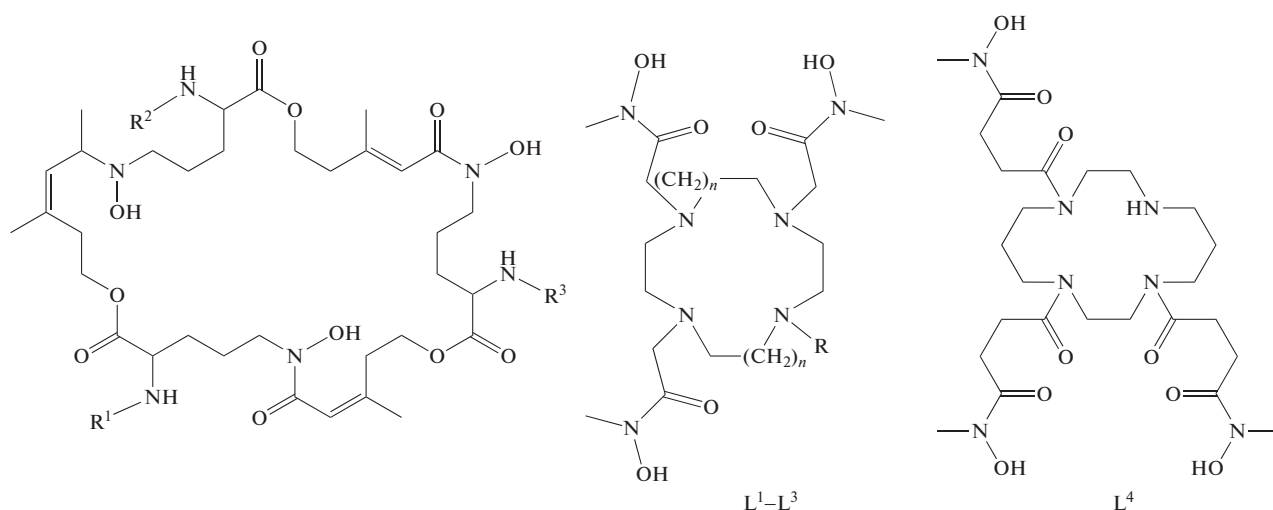
Для оценки перспективности исследуемых хелаторов *in vivo* был выполнен ряд сравнительных исследований с препаратами трастузумаба (VI–IX) на мышах с опухолью, экспрессирующей HER2+ антигены, препаратами [⁸⁹Zr]Zr-DFO*-NCS-цетуксимаб и [⁸⁹Zr]Zr-DFO-NCS-цетуксимаб на мышах с опухолью A431 и препаратами [⁸⁹Zr]Zr-DFO*-NCS-трастузумаб, [⁸⁹Zr]Zr-DFO-NCS-трастузумаб, [⁸⁹Zr]Zr-DFO*-NCS-B12, [⁸⁹Zr]Zr-DFO-NCS-B12 (препараты сравнения с антителом против ВИЧ) на мышах с моделью костяных метастазов [58]. В целом все полученные результаты подтверждают более высокую стабильность препаратов ⁸⁹Zr на основе комплексов с DFO*. Во всех трех исследованиях препараты на основе DFO* (VI и IX) имели более низкое поглощение в скелете по сравнению с препаратами VII и VIII. При этом, несмотря на более высокую стабильность *in vitro*, препараты на основе DFOSq (VII и IX) имели биораспределение, аналогичное препаратам на основе DFO (VI и VIII). Данные для препаратов VI–IX представлены в табл. 1. Важно отметить, что, несмотря на низкую растворимость p-Vn-NCS-DFO* и практически анало-

гичный профиль биораспределения препаратов на основе DFO* и DFO*Sq, по мнению авторов, DFO*-NCS является более перспективным хелатором за счет более высокой скорости реакции конъюгации и коммерческой доступности.

ЦИКЛИЧЕСКИЕ ГИДРОКСАМАТЫ

Были исследованы процессы комплексообразования и устойчивость комплексов ⁸⁹Zr с различными гидроксаматно-модифицированными циклами L [64, 78], СТН36 [65], фуразином (FSC) и его триацетилованным аналогом (TAFC) [62].

FSC является макроциклическим хелатором, содержащим три гидроксаматные группы и три группы первичных аминов, которые могут быть использованы для биоконъюгации. TAFC является триацетилованным аналогом FSC (схема 7) [62]. В ходе исследования авторами был синтезирован ряд соединений на основе пептида RGD с использованием различных линкеров: FSC(RGDfE)₃, FSC(succ-RGD)₃, FSC(Mal-RGD). Сравнительное исследование [⁸⁹Zr]Zr-TAFC, [⁸⁹Zr]Zr-FSC(succ-RGD)₃, и [⁸⁹Zr]Zr-DFO *in vitro* (инкубирование в избытке EDTA в течение 7 сут) показало более высокую стабильность для [⁸⁹Zr]Zr-TAFC (97.2 ± 0.2% интактного комплекса) и [⁸⁹Zr]Zr-FSC(succ-RGD)₃ (93.9 ± 0.7%) по сравнению с [⁸⁹Zr]Zr-DFO (42.2 ± 2.3%). При инкубировании [⁸⁹Zr]Zr-DFO в избытке TAFC авторы отмечают количественное перелигандирование уже через 1 ч после смешивания, тогда как в обратном случае (инкубирование [⁸⁹Zr]Zr-TAFC в избытке DFO) комплекс [⁸⁹Zr]Zr-TAFC оставался относительно стабильным (сохранялось 74.2 и 39.8% комплекса спустя 1 и 7 сут соответственно). Исследование [⁸⁹Zr]Zr-FSC(succ-RGD)₃ *in vivo* показало высокий клиренс из крови, низкое поглощение в скелете и преобладающую почечную экскрецию спустя 6 ч после инъекции. Схожие результаты *in vivo* были получены и для комплекса [⁸⁹Zr]Zr-TAFC, однако необходимо отметить, что сравнительное *in vivo* исследование с комплексами [⁸⁹Zr]Zr-DFO или [⁸⁹Zr]Zr-DFO-RGD не проводилось.



FSC: $R^1; R^2; R^3 = H$

TAFC: $R^1; R^2; R^3 = COCH_3$

FSC(succ)₂: $R^1; R^2 = COCH_2CH_2COOH; R^3 = H$

FSC(succ)₂AA: $R^1; R^2 = COCH_2CH_2COOH; R^3 = COCH_3$

FSC(succ)₃: $R^1; R^2; R^3 = COCH_2CH_2COOH$

$L^1: n = 1, R = CH_2CONOHCH_3$

$L^2: n = 2, R = H$

$L^3: n = 2, R = CH_2CONOHCH_3$

Схема 7.

Впоследствии авторы конъюгировали FSC с янтарным и уксусным ангидридом для добавления дополнительных координационных групп [63]. В результаты были получены хелаторы FSC(succ)₂, FSC(succ)₂AA и FSC(succ)₃ содержащие две или три дополнительные сукцинатные группы (схема 7). Согласно результатам *in vitro* исследований, все исследуемые комплексы с ⁸⁹Zr были более стабильны, чем аналогичный комплекс с DFO. По уменьшению стабильности комплексы можно расположить в следующем ряду: [⁸⁹Zr]Zr-FSC(succ)₃ > > [⁸⁹Zr]Zr-TAFC > [⁸⁹Zr]Zr-FSC(succ)₂AA ≫ ≫ [⁸⁹Zr]Zr-DFO. Сравнительное *in vivo* исследование комплексов [⁸⁹Zr]Zr-FSC(succ)₃ и [⁸⁹Zr]Zr-TAFC показало более медленный клиренс [⁸⁹Zr]Zr-FSC(succ)₃ из крови и более высокое неспецифическое накопление во всех основных органах за исключением печени, кишечника и селезенки, в которых из-за гепатобилиарной экскреции отмечается более высокое накопление для [⁸⁹Zr]Zr-TAFC.

Непосредственное сравнение FSC и DFO было выполнено в работе [79]. В качестве вектора был использован фрагмент антитела, специфичный к рецепторам эпидермального фактора роста (ZEGFR:2377). Оценка стабильности препаратов [⁸⁹Zr]Zr-FSC-ZEGFR:2377 (X) и [⁸⁹Zr]Zr-DFO-ZEGFR:2377 (XI) была выполнена в PBS и в 1000-кратном избытке EDTA. Препарат на основе FSC был более стабилен в обеих средах по сравнению с аналогичным препаратом на основе DFO (дан-

ные по стабильности в EDTA представлены в табл. 4, что хорошо согласуется с ранее описанными результатами по сравнению комплексов [⁸⁹Zr]Zr-FSC и [⁸⁹Zr]Zr-DFO [63]).

Дополнительно авторы сообщают, что проведение реакции меченя при 85°C приводит к небольшому увеличению стабильности обоих комплексов как *in vitro*, так и *in vivo*. Сравнительное исследование *in vivo* показало более низкий клиренс из крови, эквивалентное накопление в скелете (табл. 4) и более высокое накопление во всех основных органах и в опухоли для препарата X (через 24 ч после введения КДН опухоль/кровь – 17.5 ± 5.6; опухоль/мышца – 21.9 ± 2.2), по сравнению с XI (КДН опухоль/кровь – 13.7 ± 2.0; опухоль/мышца – 18.6 ± 3.2).

Еще одним примером синтеза макроциклических хелаторов для циркония является работа [64]. Авторы синтезировали различные гидроксаматно-модифицированные макроциклические хелаторы L¹–L³ (схема 7). Согласно результатам по оценке стабильности (инкубирование в 50 мМ EDTA), все полученные комплексы [⁸⁹Zr]Zr-L^{1–3} являются менее стабильными, чем [⁸⁹Zr]Zr-DFO. Более низкую стабильность комплексов с синтезированными хелаторами авторы объясняют при помощи квантовохимических расчетов: при комплексообразовании ⁸⁹Zr с хелаторами L¹ и L³ из-за стерических ограничений происходило образование семикоординированных (для L² – шестикоординированных), а не восьмикоординированных комплексов. Впоследствии, после оптимиза-

Таблица 4. Результаты *in vitro* и *in vivo* исследований для циклических гидроксаматов и хелаторов на основе гидроксипиридона

Хелатор	Вектор	Стабильность <i>in vitro</i>		Стабильность <i>in vivo</i>		Литература
		метод	% интактного комплекса	накопление в кости, % от введенной дозы на грамм (%ID/г)	временная точка	
BF ₄	Трастузумаб			18.9 ± 1.1	96 ч	[64]
DFO				2.9 ± 1.0		
BPDET-LysH22,2-3-НОРО	Трастузумаб	Сыворотка крови (4 сут)	~40	15.1 ± 2.7	144 ч	[67]
DFO				10.6 ± 1.0		
FSC	ZEGFR:2377	1000-кратный избыток EDTA (1сут)	85.7 ± 0.4	0.1 ± 0.3	24 ч	[79]
DFO				1.0 ± 0.3		
p-Bn-NCS-НОРО	Трастузумаб	Сыворотка крови (7 сут)	89.2 ± 0.9	2.4 ± 0.3	366 ч	[80]
DFO				17.0 ± 4.1		
3,2-НОРО	MSLN-mAb	Сыворотка крови (4 сут)	23	15.40 ± 2.40	144 ч	[81]
DFO	MSLN-mAb			6.51 ± 1.82		
YM103	Трастузумаб	Сыворотка крови (7 сут)	>95	25.9 ± 0.6	168 ч	[82]
DFO				6.5 ± 0.4		
THPN	HPG	Плазма крови (5 сут)	96 ± 1	8.4 ± 2.2	144 ч	[83]
DFO				3.3 ± 0.4		
DFO*				3.1 ± 0.7		

ции структур квантовохимическим методом, был синтезирован новый хелатор L⁴ (схема 7) и его бифункциональное производное BF₄. Оценка стабильности *in vitro* показала примерно одинаковую устойчивость комплексов [⁸⁹Zr]Zr-L⁴ (87% интактного комплекса) и [⁸⁹Zr]Zr-DFO (91%) в присутствии избытка EDTA и более высокую стабильность в плазме крови для комплекса [⁸⁹Zr]Zr-L⁴ (94%) по сравнению с [⁸⁹Zr]Zr-DFO (53%). Сравнительное исследование *in vivo* проводилось в две стадии: первоначально сравнивали биораспределение комплексов [⁸⁹Zr]Zr-DFO и [⁸⁹Zr]Zr-L⁴ в организмах здоровых мышей. Для обоих исследуемых комплексов наблюдался высокий почечный клиренс (>98% от введенной активности выводилось в течение 30 мин). При этом можно отметить заметно более высокое накопление в

костной ткани для [⁸⁹Zr]Zr-L⁴ (0.60 ± 0.19%ID/г) по сравнению с [⁸⁹Zr]Zr-DFO (0.05 ± 0.02%ID/г). Величины накопления в остальных тканях различались незначительно. На второй стадии была проведена оценка клеточного связывания и сравнительное исследование биораспределения препаратов [⁸⁹Zr]Zr-BF₄-трастузумаб и [⁸⁹Zr]Zr-DFO-трастузумаб в организмах мышей с опухолями HER2+ и HER2-. По результатам исследования оба препарата показали эквивалентную аффинность, иммунореактивность и одинаковое накопление во всех основных тканях и органах за исключением скелета. В костной ткани отмечается значительно более высокое накопление для [⁸⁹Zr]Zr-BF₄-трастузумаба по сравнению с [⁸⁹Zr]Zr-DFO-трастузумабом (табл. 4).

Дополнительно отметим работу [65]. Авторами были выполнены предварительные квантово-химические расчеты для определения оптимальной структуры, синтезирован макроциклический хелатор СТН36 (схема 8), содержащий четыре гидроксаматные группы и тетразиновые производные tСТН36 и tDFO. Эти производные в дальнейшем были конъюгированы с *транс*-циклооктен-модифицированным аналогом RGDfK (TCO-c(RGDfK))

и использованы для синтеза комплексов $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr}$ -СТН36-c(RGDfK) и $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr}$ -DFO-c(RGDfK). Полученный комплекс на основе хелатора СТН36 показал более высокую стабильность при инкубировании в избытке EDTA, чем аналогичный комплекс на основе DFO. В работе также сообщается о продолжении исследований и переходе к оценке стабильности полученных комплексов *in vivo*.

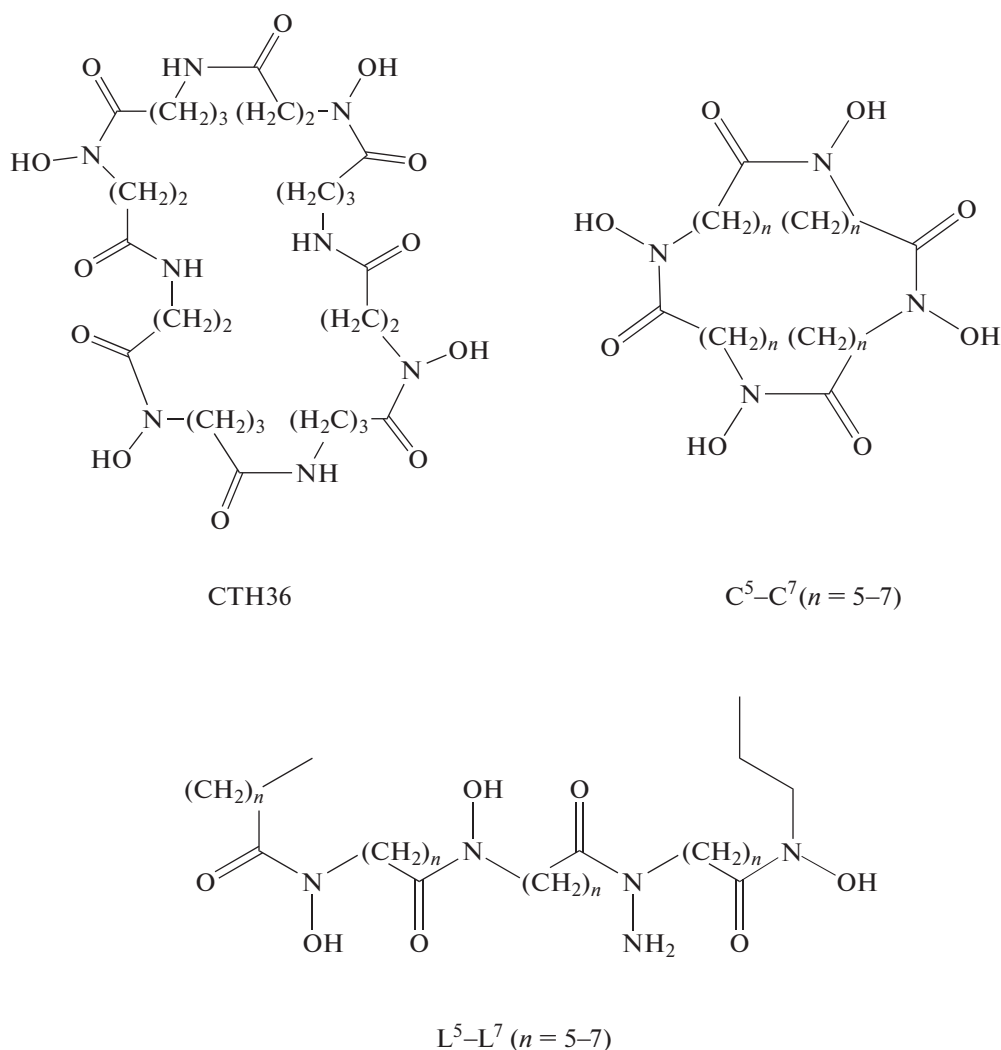


Схема 8.

Сравнительное исследование линейных и циклических гидроксаматов было выполнено в работе [78]. Авторы синтезировали три макроцикла, различающихся по размеру полости (28–36 атомов в цикле), а также их ациклические аналоги (схема 8). По сравнению с DFO все синтезированные хелаторы показали более низкую скорость комплексообразования, при этом наиболее высокий радиохимический выход (>99%) был достиг-

нут с хелаторами C^7 и L^7 (схема 8) после 120 мин инкубирования при 20°C. Исследования стабильности полученных комплексов проводили в 0.1 М фосфатном буфере (pH 6.5) и в 1750-кратном избытке EDTA (pH 7). Наиболее стабильными оставались комплексы ^{89}Zr с хелаторами (сохранялось >70% комплекса после 7 сут инкубирования в присутствии избытка EDTA). Для комплексов ^{89}Zr с C^6 , L^6 и DFO наблюдалось заметное разло-

жение (сохранялось менее 50%). В случае $^{89}\text{Zr}[\text{Zr}]\text{-C}^5$ и $^{89}\text{Zr}[\text{Zr}]\text{-L}^5$ происходило полное перелигандирование для в течение нескольких минут. Дополнительно можно отметить, что комплексы с циклическими хелаторами ($n = 5$ и 6) были менее стабильными, чем аналогичные комплексы с их ациклическими аналогами. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами квантовомеханических расчетов [78].

Таким образом, использование циклических хелаторов является оправданным только при оптимальном соотношении размеров полости и катиона, поскольку в ином случае возникающие стерические затруднения негативно сказываются на стабильности полученных комплексов. В этом аспекте наиболее предпочтительным сегодня является использование ациклических хелаторов, что позволяет получать, как правило, более стабильные комплексы с высоким выходом при более мягких условиях синтеза.

ХЕЛАТОРЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИПИРИДОНА

Изначально различные варианты хелаторов на основе гидроксипиридона (**НОРО**) были предложены в качестве эффективного хелатора при лечении отравления плутонием-238 [84]. Среди исследованных хелаторов наиболее перспективными оказались 3,4,3-(LI-1,2-НОРО), и DFO-НОРО.

Дальнейшие исследования данных хелаторов показали, что они также подходят для хелатирования ^{89}Zr . Авторы [66] синтезировали и провели исследование гибридного хелатора DFO-НОРО (схема 9). Комплекс $^{89}\text{Zr}[\text{Zr}]\text{-DFO-НОРО}$ оставался стабильным в сыворотке крови, растворах EDTA и DFO в течение 7 сут. Дополнительно сообщается, что DFO-НОРО способен перелигандировать ^{89}Zr из комплекса с DFO с высокой эффективностью (>60% за 1 ч). Результаты сравнительного исследования *in vivo* показали быстрый клиренс и более низкое накопление в скелете для $^{89}\text{Zr}[\text{Zr}]\text{-DFO-НОРО}$ по сравнению с $^{89}\text{Zr}[\text{Zr}]\text{-DFO}$ (0.004 ± 0.001 и $0.037 \pm 0.002\% \text{ID/g}$ через 24 ч после в/в для $^{89}\text{Zr}[\text{Zr}]\text{-DFO-НОРО}$ и $^{89}\text{Zr}[\text{Zr}]\text{-DFO}$ соответственно). Дополнительно можно отметить заметно более высокое накопление в кишечнике для $^{89}\text{Zr}[\text{Zr}]\text{-DFO-НОРО}$, связанное с высокой липофильностью исследуемого комплекса (табл. 2). Несмотря на полученные многообещающие результаты, необходимо отметить, что в данном исследовании представлены результаты экспериментов с комплексами, характеризующимися гораздо более быстрой фармакокинетикой по сравнению с синтезируемыми на их основе конъюгатами. Для объективной оценки долгосрочной стабильности необходимы дополнительные эксперименты с такими векторами, как mAb.

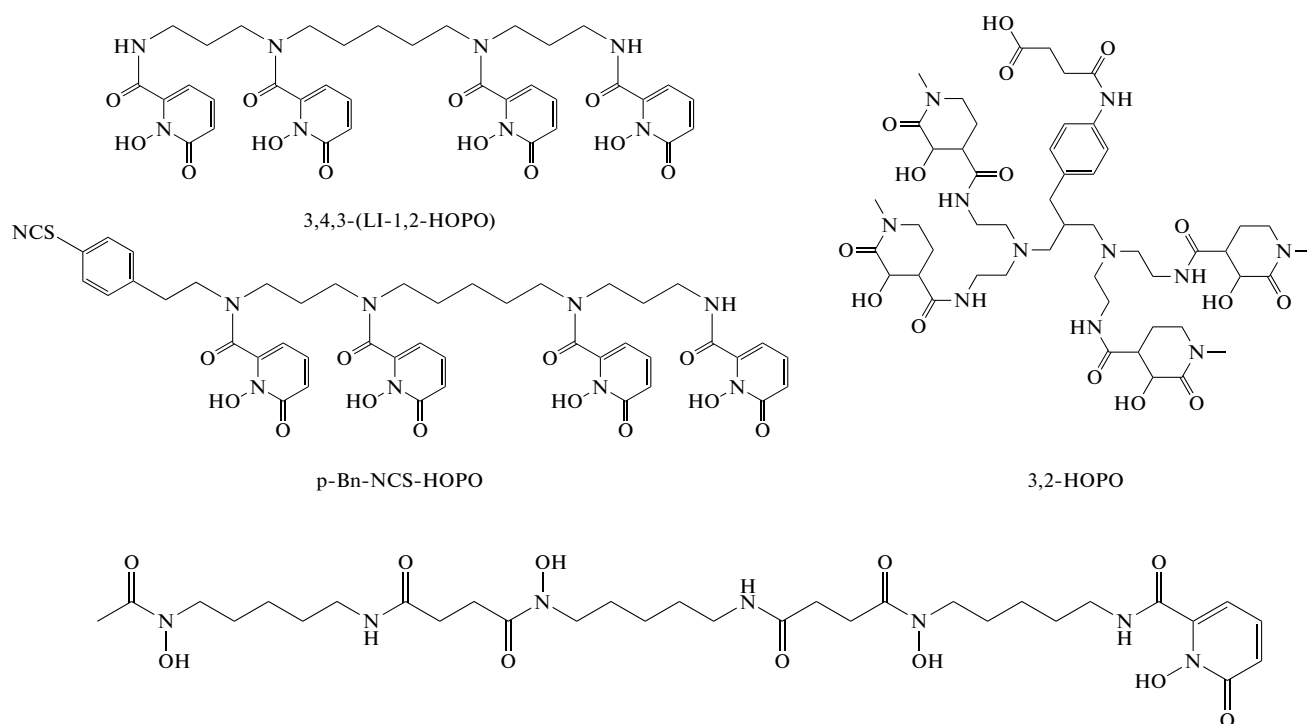


Схема 9.

Синтез и подробное исследование хелатора (3,4,3-(LI-1,2-НОРО) (схема 9) был выполнен в работе [85]. Образование комплекса Zr-НОРО в соотношении 1 : 1 было подтверждено при помощи масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS). Сравнительное исследование комплексов показало, что комплекс $[^{89}\text{Zr}]Zr-3,4,3-(LI-1,2-НОРО)$ оставался стабильным в сыворотке крови, растворах EDTA (pH 5–8) и DFO в течение 7 сут, в то время как аналогичный комплекс с DFO подвергался значительному перелигандированию, особенно при понижении pH (с 8 до 5). Дополнительно авторами была проведена оценка стабильности комплексов в присутствии конкурирующих металлов (10-кратный избыток). В данных условиях оба комплекса оставались относительно стабильными (сохраняется более 95% комплекса) за исключением эксперимента в присутствии Fe^{3+} . При инкубации в избытке Fe^{3+} происходило более сильное замещение для $[^{89}\text{Zr}]Zr-DFO$ (сохраняется 39% комплекса) по сравнению с $[^{89}\text{Zr}]Zr-НОРО$ (сохраняется 83% комплекса). Полученные результаты являются вполне закономерными, поскольку DFO относится к сидерофорам и имеет большое сродство к Fe^{3+} . Сравнительное исследование комплексов $[^{89}\text{Zr}]Zr-НОРО$ и $[^{89}\text{Zr}]Zr-DFO$ *in vivo* показало более медленное выведение из организма и незначительно более высокое накопление в костях для $[^{89}\text{Zr}]Zr-3,4,3-(LI-1,2-НОРО)$ ($0.17 \pm 0.03\%ID/g$) по сравнению с $[^{89}\text{Zr}]Zr-DFO$ ($0.06 \pm 0.01\%ID/g$). В дальнейших исследованиях 3,4,3-(LI-1,2-НОРО) был модифицирован добавлением бензлизотиоцианатной группы (схема 9) и конъюгирован с трастузумабом [80]. Несмотря на небольшое снижение стабильности для $[^{89}\text{Zr}]Zr-НОРО$ -трастузумаба относительно $[^{89}\text{Zr}]Zr-DFO$ -трастузумаба *in vitro* (табл. 4), исследование *in vivo* показало более низкое накопление для $[^{89}\text{Zr}]Zr-НОРО$ -трастузумаба в скелете (табл. 4) и более высокое значение КДН опухоль/скелет (~26) по сравнению с аналогичным препаратом на основе DFO (КДН опухоль/скелет ~8).

Другие хелаторы на основе гидроксипиридона, к сожалению, показали менее впечатляющие результаты. Несмотря на более высокую устойчивость комплекса $[^{89}\text{Zr}]Zr-BPDET-LysH22,2-3-НОРО$ (схема 10) к перелигандированию в растворе ДТРА, исследование данного комплекса и синтезированного на его основе препарата $[^{89}\text{Zr}]Zr-2,3-НОРО-p-Phe-NCS$ -трастузумаба *in vivo* показало более высокое накопление в почках, печени и скелете по сравнению с $[^{89}\text{Zr}]Zr-DFO$ и $[^{89}\text{Zr}]Zr-DFO$ -трастузумабом (табл. 4) [67]. Данные результаты хорошо согласуются с работой [81]. Авторы сиентизировали радиоиммуноконъюгаты на основе 3,2-НОРО (схема 9) и DFO с mAb, нацеленным на мезотелин (MSLN-mAb, анетумаб).

Оценка стабильности полученных препаратов в сыворотке крови показала низкую устойчивость для препарата $[^{89}\text{Zr}]Zr-3,2-НОРО-MSLN-mAb$ по сравнению с $[^{89}\text{Zr}]Zr-DFO-MSLN-mAb$ (табл. 4). Последующее исследование *in vivo* также подтвердило более низкую стабильность препарата на основе 3,2-НОРО. Для $[^{89}\text{Zr}]Zr-3,2-НОРО-MSLN-mAb$ наблюдалось значительно более высокое, возрастающее накопление в бедренной кости (табл. 4). Дополнительно можно отметить заметно более высокое накопление в опухоли и, соответственно, более высокие КДН для препарата на основе DFO по сравнению с 3,2-НОРО (накопление в опухоли – 28.49 ± 3.78 и $7.97 \pm 0.77\%ID/g$ для $[^{89}\text{Zr}]Zr-DFO-MSLN-mAb$ и $[^{89}\text{Zr}]Zr-3,2-НОРО-MSLN-mAb$ соответственно). Схожие результаты были получены для хелаторов CP256, YM103 и THPN(p-SCN-Bn-THPN) (схема 10).

Синтез хелатора CP256 и его бифункционального производного YM103 (схема 10) описан в работе [82]. Образование комплекса CP256 с Zr в соотношении 1 : 1 было подтверждено при помощи масс-спектрометрии. Сравнительное исследование стабильности комплексов *in vitro* проводилось в присутствии 1, 10, 100 эквивалентов DFO или CP256 для $[^{89}\text{Zr}]Zr-CP256$ и $[^{89}\text{Zr}]Zr-DFO$ соответственно. При данных условиях комплекс $[^{89}\text{Zr}]Zr-CP256$ оставался более стабильным, чем комплекс $[^{89}\text{Zr}]Zr-DFO$. Добавление DFO к $[^{89}\text{Zr}]Zr-CP256$ сопровождалось существенным перелигандированием $[^{89}\text{Zr}]Zr-CP256$ (в 10- и 100-кратном избытке DFO сохранялось ~80 и ~15% комплекса соответственно), в то время как при добавлении 10- и 100-кратного избытка CP256 к $[^{89}\text{Zr}]Zr-DFO$ происходило полное замещение. Необходимо отметить, что несмотря на более высокую стабильность в присутствии ионов Fe^{3+} (1 mM) комплекс $[^{89}\text{Zr}]Zr-CP256$ (концентрация CP256 0.1 mM) оказался менее стабильным (сохраняется ~14% комплекса), чем аналогичный комплекс с DFO (сохраняется ~93% интактного комплекса). Далее хелаторы YM103 и p-Bn-NCS-DFO были конъюгированы с трастузумабом и помечены ^{89}Zr . Оба синтезированных препарата были получены с высоким радиохимическим выходом (>98%) и оставались стабильными в сыворотке крови в течение 7 сут (табл. 4). Исследование *in vivo* показало практически одинаковое биораспределение для препаратов $[^{89}\text{Zr}]Zr-YM103$ -трастузумаба и $[^{89}\text{Zr}]Zr-DFO$ -трастузумаба через 6 ч после введения. Однако при дальнейшем наблюдении авторы отмечают значительный рост накопления в костной ткани для препарата на основе YM103 ($8.3 \pm 0.1\%ID/g$ через 6 ч; $25.9 \pm 0.6\%ID/g$ через 7 сут), тогда как для препарата на основе DFO такая динамика отсутствовала ($7.7 \pm 0.7\%ID/g$ через 6 ч; $6.5 \pm 0.4\%ID/g$ через 7 сут).

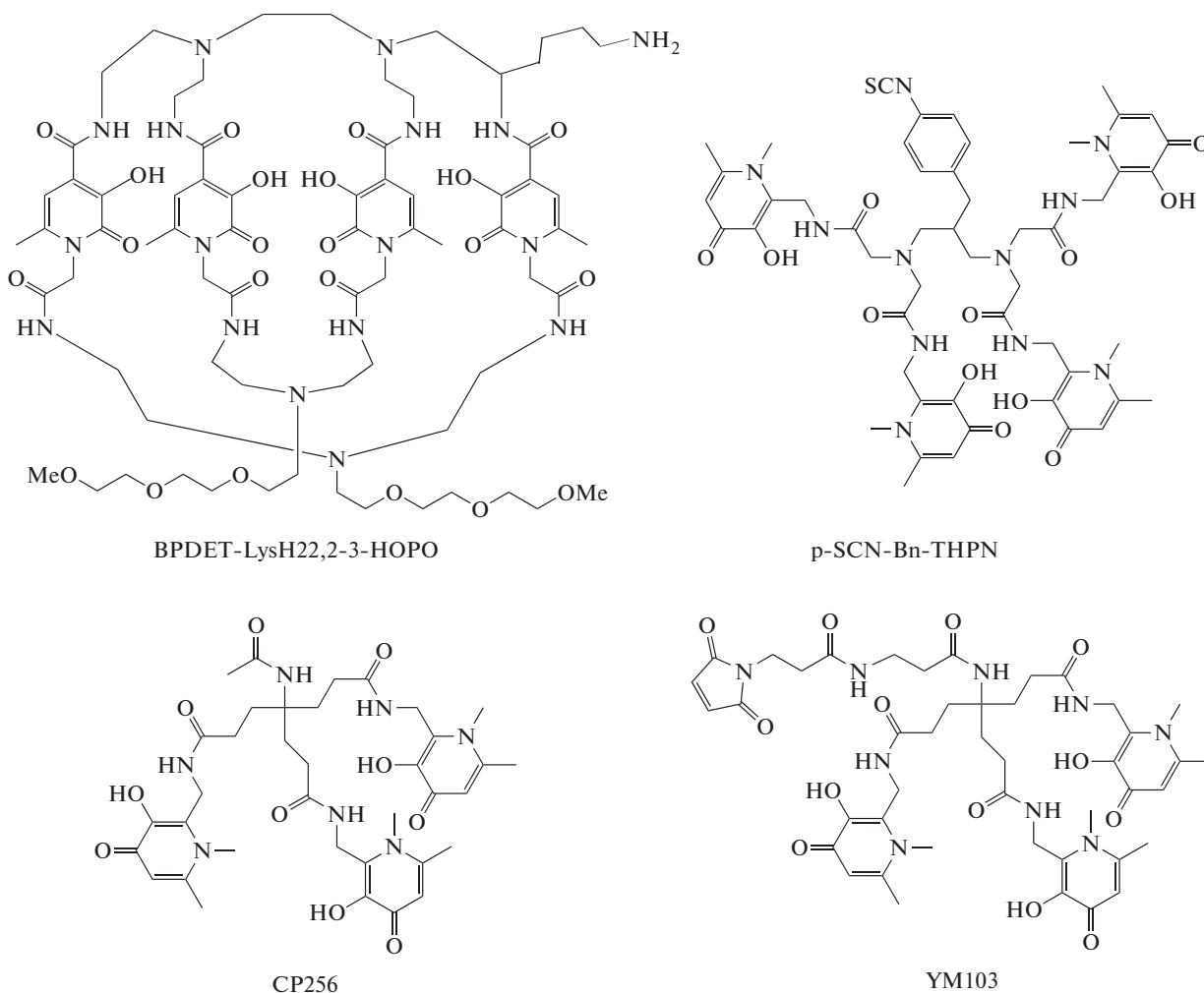


Схема 10.

Похожие результаты были получены и для хелатора ТНPN (схема 10). Сравнительное исследование стабильности комплексов $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-THPN}$ и $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-DFO}$ *in vitro* показало одинаковую устойчивость комплексов в сыворотке крови и более высокую устойчивость комплекса $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-THPN}$ в 100-кратном избытке EDTA [68]. Исследование *in vivo* показало схожее биологическое поведение для $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-THPN}$ и $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-DFO}$ через 24 ч после введения. На следующей стадии исследования ТНPN был конъюгирован с 1,4-фенилендиизоотиоцианатом [83]. Для проведения сравнительного исследования $p\text{-SCN-Bn-THPN}$, DFO и DFO* были конъюгированы с высокомолекулярным (800 кДа) полимерным гиперразветвленным полиглицерином (HPG) и помечены ^{89}Zr . При исследовании на здоровых мышцах *in vivo* наибольшее накопление в скелете отмечается для препарата $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-THPN-HPG}$ по сравнению с $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-DFO-HPG}$ и $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-DFO}^*\text{-HPG}$ (табл. 4). Таким образом, несмотря на высокую термодинамическую стабильность комплекса $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-}$

THPN ($\lg\beta = 50.3$) и более высокую стабильность по сравнению с $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-DFO}$ *in vitro*, при проведении исследований *in vivo* препарат на основе ТНPN показал более низкую стабильность и соответствующее более высокое накопление в скелете. В качестве одной из возможных причин неудовлетворительной стабильности указывается введение *n*-фенилендиизоотиоцианатной группы, что согласно квантовохимическим расчетам приводит к небольшому нарушению координационной геометрии.

ПРОЧИЕ ХЕЛАТОРЫ

Были проведены исследования комплексов ^{89}Zr с хелаторами DOTA, DOTAM, DOTP, NOTA, TETA, TRITA, PCTA (схема 11) [71, 72] и с новыми хелаторами, содержащими четыре гидроксифталиамидные (IAM-1 и IAM-2) [69] или дигидрокситерефталамидные (TAM-1 и TAM-2) группы [70].

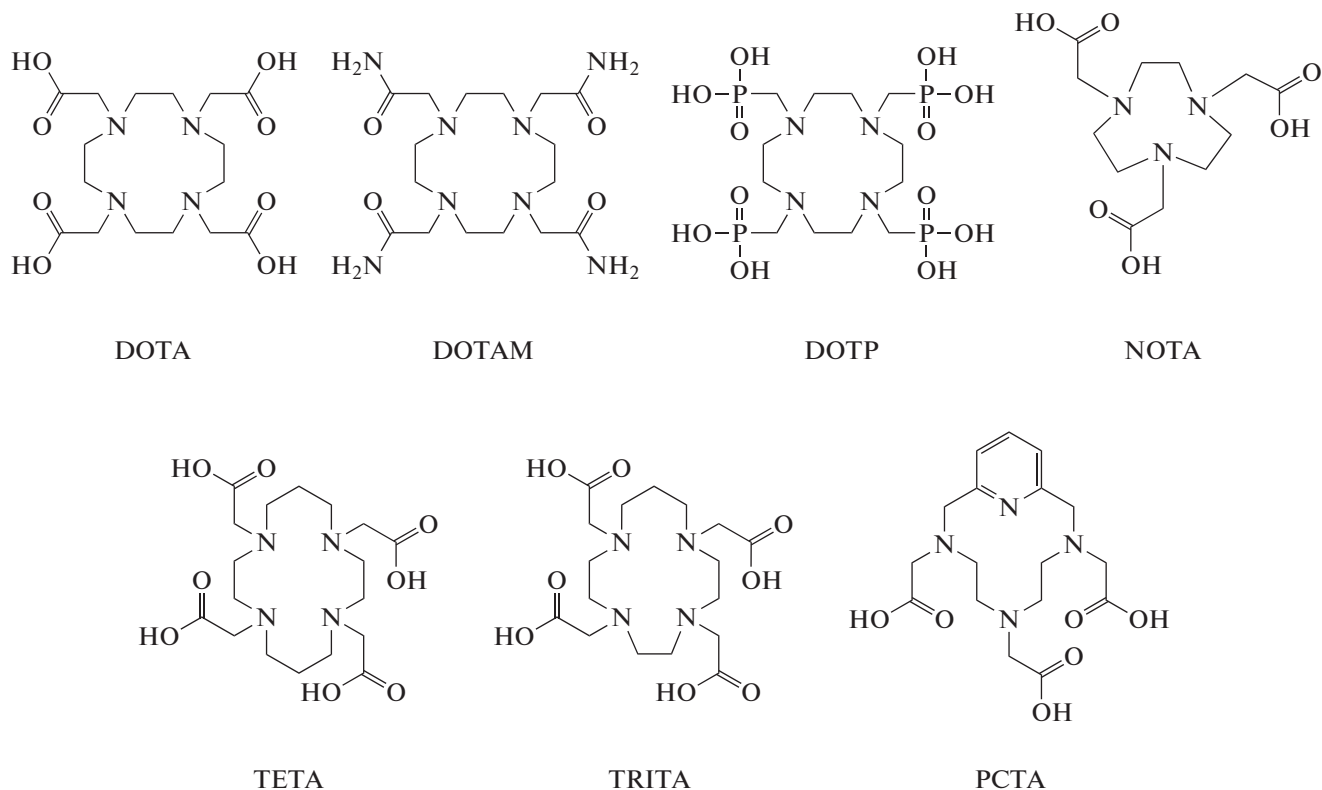


Схема 11.

При рассмотрении данных хелаторов важно учитывать возможность проведения реакции комплексообразования без дополнительного нагревания (табл. 2). В данном случае только комплексы $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-TAM-1}$ и $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-TAM-2}$ (схема 12) могут быть получены в тех же условиях, что и комплекс $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-DFO}$.

Эксперименты по оценке стабильности комплексов $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-IAM-1}$ и $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-IAM-2}$ *in vitro* показали, что $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-IAM-1}$ является более стабильным (сохраняется 72% комплекса) в присутствии избытка ДТРА (50 мМ, инкубирования в течение 7 сут) по сравнению с $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-DFO}$ (сохраняется 41% комплекса) и $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-IAM-2}$ (сохраняется 26% комплекса) [69]. Однако при инкубировании в сыворотке были получены противоположные результаты: комплекс $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-DFO}$ оставался стабильным, тогда как в случае $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-IAM-1}$ и $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-IAM-2}$ сохранялось только 75 и 17% исходного комплекса соответственно. Последующие эксперименты *in vivo* подтвердили более низкую стабильность синтезированных комплексов. Комплексы $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-IAM-1}$ и $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-IAM-2}$ показали значительно более высокое накопление в печени и скелете (накопление в скелете через 72 ч после введения: $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-DFO}$ – $0.08 \pm 0.01\% \text{ID/г}$; $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-IAM-1}$ – $0.11 \pm 0.01\% \text{ID/г}$; $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-IAM-2}$ – $0.68 \pm 0.33\% \text{ID/г}$). При этом можно отметить различную динамику накопления в кост-

ной ткани для комплексов $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-IAM-1}$ и $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-IAM-2}$: для $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-IAM-1}$ накопление постепенно уменьшается, что может быть связано с перфузией и низким клиренсом, тогда как для $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-IAM-2}$ накопление увеличивается, что обусловлено более низкой стабильностью исследуемого комплекса. В данном случае различие в стабильности $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-IAM-1}$ и $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-IAM-2}$ можно объяснить менее жесткой структурой хелатора IAM-2, который образует с ^{89}Zr более лабильные комплексы.

Схожие результаты были получены с хелаторами TAM-1 и TAM-2 в [70]. В присутствии избытка ДТРА (50 мМ, инкубирование в течении 7 сут при 37°C) комплексы $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-TAM-1}$ и $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-TAM-2}$ были более стабильны (сохраняется 100% комплексов), по сравнению с $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-DFO}$ (сохраняется 41% комплекса). Исследование комплексов $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-TAM-1}$ и $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-TAM-2}$ *in vivo* выявило более высокую устойчивость и более высокий клиренс для $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-TAM-1}$. При сравнительном исследовании $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-TAM-1}$ с $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-DFO}$ отмечается незначительное различие в накоплении в скелете ($[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-DFO}$ – $0.078 \pm 0.014\% \text{ID/г}$; $[^{89}\text{Zr}]\text{Zr-TAM-1}$ – $0.074 \pm 0.022\% \text{ID/г}$) и более высокое накопление в печени и почках. Таким образом, несмотря на более высокую стабильность *in vitro*, полученные комплексы не обладают достаточной кинетической стабильностью.

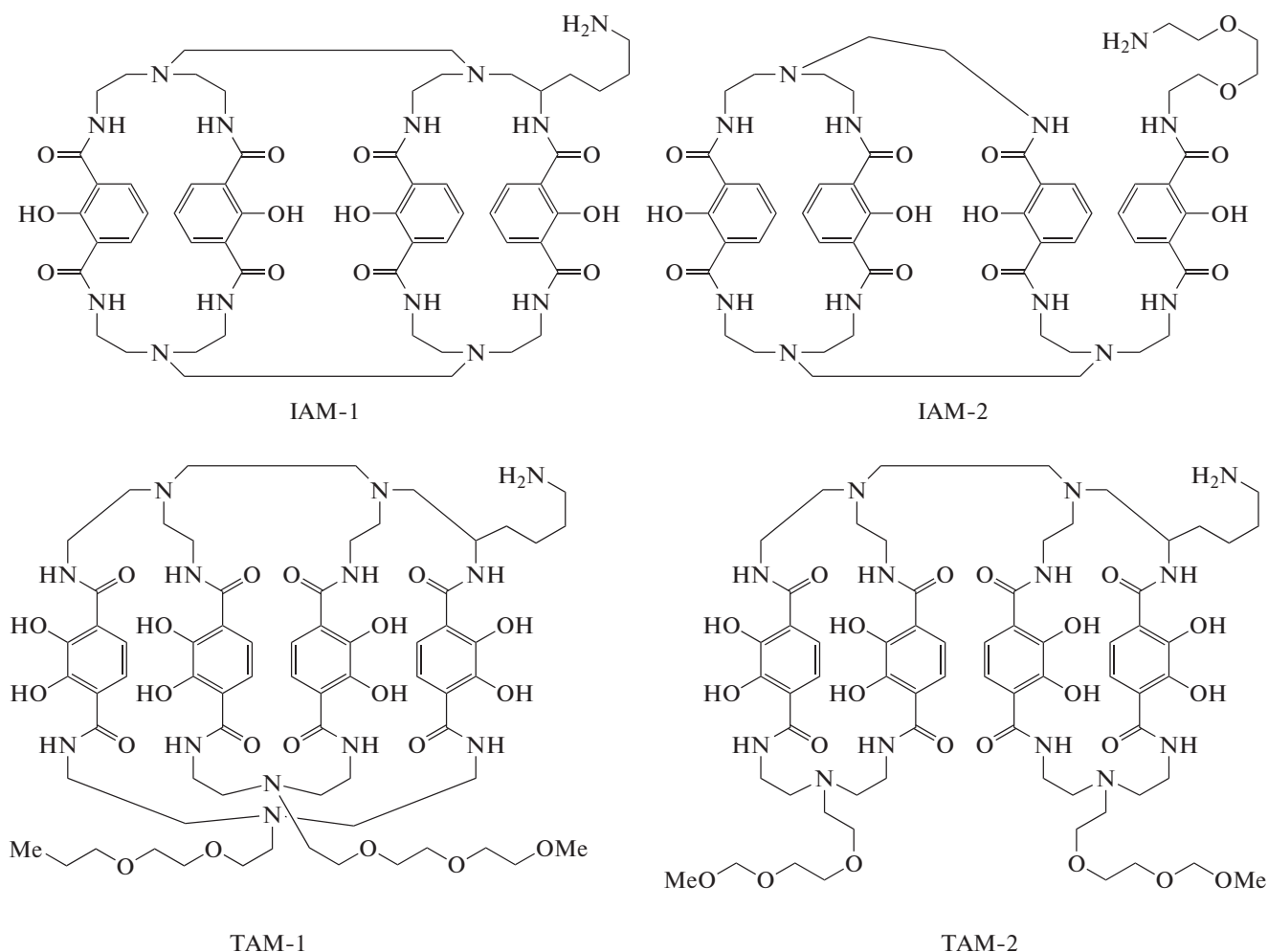


Схема 12.

Необходимо отметить, что поскольку цирконий-89 используется в основном для создания препаратов на основе моноклональных антител с использованием в качестве хелатора DFO, вопрос комплексообразования и стабильности с азамacroциклическими хелаторами подробно не исследовался. Относительно недавно подробное исследование комплексообразования ^{89}Zr с DOTA, DOTP, DOTAM было представлено в работе [71]. Согласно представленным данным ^{89}Zr образует очень стабильные комплексы с DOTA (схема 11). При этом стабильность комплексов ^{89}Zr с DOTA, DOTP, DOTAM убывает в следующем ряду: $^{89}\text{Zr}[\text{Zr-DOTA}] \gg ^{89}\text{Zr}[\text{Zr-DOTP}] > ^{89}\text{Zr}[\text{Zr-DOTAM}] > ^{89}\text{Zr}[\text{Zr-DFO}]$. Авторы отмечают, что комплекс $^{89}\text{Zr}[\text{Zr-DOTA}]$ не подвергается перелигандированию даже в присутствии 1000-кратного избытка EDTA в течение 7 сут. В аналогичных условиях лишь 20% ^{89}Zr остается в комплексе $^{89}\text{Zr}[\text{Zr-DFO}]$. Последующее сравнительное исследование *in vivo* показало, что среди исследуемых комплексов наиболее низкое неспецифиче-

ское накопление (кровь, скелет, печень, почки) достигается для комплекса $^{89}\text{Zr}[\text{Zr-DOTA}]$. Однако необходимо учитывать, что возможность использования DOTA для синтеза ^{89}Zr -РФЛП значительно ограничена: для образования комплекса $^{89}\text{Zr}[\text{Zr-DOTA}]$ требуется нагревание ($>70^\circ\text{C}$ в течение 30 и более минут), что делает невозможным использование предварительно конъюгированных антител. Более того, даже в случае реализации концепции предварительного мечения и последующей конъюгации (prelabeling) область применения DOTA в качестве хелатора значительно ограничена. Комплекс $^{89}\text{Zr}[\text{Zr-DOTA}]$ не может быть конъюгирован с векторной молекулой, поскольку не имеет свободных карбоксильных групп.

Позднее авторами опубликовали еще одно подробное исследование с хелаторами TETA, TRITA, PCTA и NOTA (схема 11) [72]. Комплексы Zr-TRITA , Zr-PCTA и Zr-NOTA были получены с высоким выходом и охарактеризованы различными методами (ВЭЖХ, ЯМР, масс-спектрометрия высокого разрешения). Дополнительно авторами

представлены результаты рентгеноструктурного анализа полученных комплексов, которые указывают на образование биядерных комплексов $[\text{Zr}(\text{PCTA})_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ и $[\text{Zr}(\text{NOTA})(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, что является следствием недостаточной дентатности используемых хелаторов. Комплексы $[\text{Zr}(\text{PCTA})_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Zr}(\text{NOTA})(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ и $[\text{Zr}(\text{TRITA})(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ были получены с количественным выходом (табл. 2). Комплекс с ТЕТА синтезировать не удалось. Для оценки стабильности полученные комплексы инкубировали в присутствии избытка солей металлов, EDTA и в сыворотке крови. Наиболее устойчивым к перелигандированию в присутствии 1000-кратного избытка EDTA (pH 5–7) был комплекс $[\text{Zr}(\text{PCTA})_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ (сохраняется 100% комплекса после 7 сут инкубирования при 37°C), комплекс $[\text{Zr}(\text{NOTA})(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ подвергался заметному перелигандированию (сохраняется 70.7% комплекса), а $[\text{Zr}(\text{TRITA})(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ полностью диссоциировал (сохраняется 9.6% комплекса). Аналогичные результаты были получены при инкубировании в сыворотке крови и в присутствии солей металлов. Также необходимо отметить, что несмотря на введение пиридинового кольца в структуру хелатора PCTA, комплекс $[\text{Zr}(\text{PCTA})_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ является более гидрофильным, чем $[\text{Zr}(\text{NOTA})(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ и $[\text{Zr}(\text{DFO})(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (табл. 2). Сравнительное исследование комплексов *in vivo* показало более низкий клиренс для $[\text{Zr}(\text{TRITA})(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ и соответствующее более высокое накопление во всех органах и тканях. Более того, по прошествии 48 ч отмечается четырехкратное увеличение накопления в костной ткани, что подтверждает неудовлетворительную стабильность комплекса $[\text{Zr}(\text{TRITA})(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. В целом биораспределение комплексов $[\text{Zr}(\text{PCTA})_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ и $[\text{Zr}(\text{NOTA})(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ было аналогично $[\text{Zr}(\text{DFO})(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$: исследуемые комплексы имеют низкий клиренс и соответствующее высокое неспецифическое накопление по сравнению с ранее представленными результатами для $[\text{Zr}(\text{DOTA})(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$.

Подводя итог, необходимо отметить недавнее исследование авторов [86], посвященное непосредственному сравнению перспективных хелаторов из различных групп: DFO*, СТН36, 3,4,3-(LI-1,2-НОРО) и DOTA-GA. Авторами были синтезированы тетразин-модифицированные хелаторы, которые в последствии были конъюгированы с пептидом, **c(RGDfK)**, и помечены ^{89}Zr . Комплексы ^{89}Zr с DFO-c(RGDfK), DFO*-c(RGDfK) и СТН36-c(RGDfK) были получены с высоким выходом (>96%) в течение часа инкубации при 37°C, для синтеза $[\text{Zr}(\text{DFO})(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ потребовалось нагревание в течение 5 ч, при этом предполагается образование нескольких форм комплекса. Синтезировать комплекс с DOTA-GA-c(RGDfK) не удалось даже при инкубиро-

вании при 99°C в течение нескольких часов. Авторы отмечают, что согласно квантовохимическим расчетам модификация молекулы хелатора тетразином оказывает незначительное влияние на геометрию комплексов, за исключением комплекса с DOTA-GA, в котором происходит удлинение связей Zr–N по сравнению с комплексом Zr-DOTA. Тем не менее данный факт не объясняет нулевой выход реакции комплексообразования. Для оценки стабильности полученные комплексы инкубировали в 10000-кратном избытке EDTA в течение 54 ч. В данных условиях комплекс $[\text{Zr}(\text{DFO})(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ быстро диссоциировал (сохраняется <10% комплекса через 24 ч). Комплексы $[\text{Zr}(\text{DFO}^*)(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ и $[\text{Zr}(\text{DFO}^*)(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ оставались достаточно стабильными в течение всего эксперимента (сохраняется >80 и >95% соответственно). Наиболее интересным является факт, что комплекс на основе хелатора СТН36 был немного стабильнее, чем $[\text{Zr}(\text{DFO})(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ (сохраняется ~10% комплекса через 24 ч). Согласно квантовохимическим расчетам (B3LYP, базис DGDZVP), хелатор СТН36 образует с Zr комплекс, характеризующийся одной из самых высоких констант термодинамической стабильности (табл. 5) [32]. Помимо СТН36 ^{89}Zr образует так же стабильные комплексы с ohoDFO*, DFO-НОРО, DFO*, СТН36 и ТНPN (табл. 5).

Более высокая термодинамическая стабильность комплекса Zr(ohoDFO*) в данном случае объясняется более высокой гибкостью структуры ohoDFO* за счет наличия в структуре хелатора эфирных мостиков, что приводит к снижению стерических затруднений. Данный эффект также можно наблюдать при сравнении комплексов $[\text{Zr}(\text{DFO})(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ и $[\text{Zr}(\text{DFO}^*)(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ (табл. 5). Таким образом, введение эфирных мостиков, вероятно, является одним из наиболее удачных подходов к модификации хелатора, поскольку одновременно увеличивает и термодинамическую стабильность, и гидрофильность исходной молекулы. Помимо СТН36 и производных DFO можно отметить высокую термодинамическую константу стабильности для комплекса Zr с ТНPN, однако на практике препараты на основе хелатора ТНPN были менее стабильны *in vivo* по сравнению с аналогичными препаратами на основе DFO и DFO* [83]. Данные результаты еще раз подтверждают, что термодинамические константы являются полезными при предварительном сравнении различных хелаторов, но не могут быть использованы для оценки стабильности комплексов *in vivo*.

Таблица 5. Константы термодинамической стабильности для некоторых комплексов Zr [32]

Комплекс	lgβ
Zr(охоDFO*)	54.16
Zr(DFO-НОРО)	53.51
Zr(DFO*)	51.56
Zr(СТН36)	52.84
Zr(ТНPN)	47.28
[ZrDFO(H ₂ O)] ⁺	41.41
[Zr(DFO-O3)] ⁺	43.37

В заключение отметим, что последнее десятилетие в мире был достигнут значительный прогресс в области радиофармацевтической химии ⁸⁹Zr. Сегодня происходит активное внедрение различных препаратов циркония-89 в клиническую практику. Несмотря на многообещающие результаты, полученные при проведении клинических и доклинических исследований новых ⁸⁹Zr-РФЛП, препараты на основе хелатора дефероксамина, оказались склонны к диссоциации *in vivo*. Это послужило толчком к разработке и детальной оценке целого ряда новых хелаторов для ⁸⁹Zr. Основной сложностью при создании нового “идеального” хелатора стало заметное различие между термодинамической и кинетической стабильностью полученного комплекса. В результате чего, несмотря на более высокую стабильность большинства новых хелаторов *in vitro*, полученные комплексы так же, как и комплекс с DFO, диссоциировали *in vivo*. Кроме того, одним из требований к хелатору является возможность быстрой конъюгации с векторной молекулой и проведение реакции комплексообразования без дополнительного нагрева. Сегодня по сумме опубликованных результатов в качестве наиболее перспективного хелатора можно выделить DFO*, который хорошо зарекомендовал себя в ряде различных исследований, а также его производное охоDFO*, которое является более гидрофильным и, согласно предварительным оценкам, позволяет образовывать более стабильные комплексы с ⁸⁹Zr по сравнению DFO*.

К настоящему времени в мире запланированы или уже находятся в активной фазе более 30 клинических исследований, а завершено более 20 [87]. Большинство из представленных РФЛП на основе циркония-89 являются препаратами на основе моноклональных антител (например, широко применяемый для диагностики рака молочной железы [⁸⁹Zr]Zr-трастузумаб). В России, к сожалению, препараты циркония-89 находятся на начальном этапе разработки и не находят пока

рутинного применения в медицинских учреждениях. Основными сложностями в данном случае является как отсутствие отлаженного производства самого ⁸⁹Zr, ограничивающее проведение дальнейших исследований различными научными группами, так и отсутствие четких и проработанных юридических механизмов клинического применения незарегистрированных новых РФЛП. Поскольку сегодня применение РФЛП стало неотъемлемой частью оказания качественной и высокотехнологичной медицинской помощи в развитых странах, есть все основания предполагать, что данные сложности будут преодолены в ближайшее время.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *van Dongen G.A.M.S., Beaino W., Windhorst A.D. et al. // J. Nucl. Med.* 2021. V. 62. № 4. P. 438.
2. *Mendler C.T., Gehring T., Wester H.-J. et al. // J. Nucl. Med.* 2015. V. 56. № 7. P. 1112.
3. *Cheal S.M., Punzalan B., Doran M.G. et al. // Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging.* 2014. V. 41. № 5. P. 985.
4. *Berg E., Gill H., Marik J. et al. // J. Nucl. Med.* 2020. V. 61. № 3. P. 453.
5. *Disselhorst J.A., Brom M., Laverman P. et al. // J. Nucl. Med.* 2010. V. 51. № 4. P. 610.
6. *Conti M., Eriksson L. // EJNMMI Phys.* 2016. V. 3. № 1.
7. *Sánchez-Crespo A., Andreo P., Larsson S.A. // Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging.* 2004. V. 31. № 1. P. 44.
8. *Marquez-Nostra B.V., Viola N. // Radiopharmaceutical Chemistry / Eds. Lewis J.S., Windhorst A.D., Zeglis B.M. Springer. Cham, 2019. P. 371.*
9. *McKnight B.N., Viola-Villegas N.T. // J. Label. Compd. Radiopharm.* 2018. V. 61. № 9. P. 727.
10. *Yoon J.-K., Park B.-N., Ryu E.-K. et al. // Int. J. Mol. Sci.* 2020. V. 21. № 12. P. 4309.
11. *Kurebayashi Y., Choyke P.L., Sato N. // Nanotheranostics.* 2021. V. 5. № 1. P. 27.
12. *De Feo M.S., Pontico M., Frantellizzi V. et al. // Clin. Transl. Imaging.* 2022. V. 10. № 1. P. 23.
13. *Laboratoire National Henri Becquerel. URL: http://www.lnhb.fr/en/*
14. *Link J.M., Krohn K.A., O'Hara M.J. // Appl. Radiat. Isot.* 2017. V. 122. P. 211.
15. *Queern S.L., Aweda T.A., Massicano A.V.F. et al. // Nucl. Med. Biol.* 2017. V. 50. P. 11.
16. *Alnahwi A.H., Tremblay S., Guérin B. // Appl. Sci.* 2018. V. 8. № 9. P. 1.
17. *Meijs W.E., Herscheid J.D.M., Haisma H.J. et al. // Appl. Radiat. Isot.* 1994. V. 45. № 12. P. 1143.
18. *Verel I., Visser G.W.M., Boellaard R. et al. // J. Nucl. Med.* 2003. V. 44. № 8. P. 1271.
19. *Holland J.P., Sheh Y., Lewis J.S. // Nucl. Med. Biol.* 2009. V. 36. № 7. P. 729.
20. *Graves S.A., Kuttyreff C., Barrett K.E. et al. // Nucl. Med. Biol.* 2018. V. 64–65. P. 1.
21. *Pandya D.N., Bhatt N.B., Almaguel F. et al. // J. Nucl. Med.* 2019. V. 60. № 5. P. 696.
22. *Bubenshchikov V.B., Larenkov A.A., Kodina G.E. // Radiochemistry.* 2021. V. 63. № 3. P. 369.

23. *Intorre B.J., Martell A.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 17. P. 3618.
24. *Intorre B.I., Martell A.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 2. P. 358.
25. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751.
26. *Pozhidaev A.I., Porai-Koshits M.A., Polynova T.N.* // J. Struct. Chem. 1974. V. 15. № 4. P. 548.
27. *Ilyukhin A.B., Davidovich R.L., Samsonova I.N. et al.* // Crystallogr. Reports. 2000. V. 45. № 1. P. 39.
28. *Friend M.T., Wall N.A.* // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 484. P. 357.
29. *Meijs W.E., Herscheid J.D.M., Haisma H.J. et al.* // Int. J. Radiat. Appl. Instrumentation. A. 1992. V. 43. № 12. P. 1443.
30. *Bickel H., Gäumann E., Keller-Schierlein W. et al.* // Experimentia. 1960. V. 16. № 4. P. 129.
31. *Holland J.P., Divilov V., Bander N.H. et al.* // J. Nucl. Med. 2010. V. 51. № 8. P. 1293.
32. *Holland J.P.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 3. P. 2070.
33. *Racow E.E., Kreinbihl J.J., Cosby A.G. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. № 37. P. 14650.
34. *Summers K.L., Sarbisheh E.K., Zimmerling A. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 23. P. 17443.
35. *Ekberg C., Källvenius G., Albinsson Y. et al.* // J. Solution Chem. 2004. V. 33. № 1. P. 47.
36. *Toporivska Y., Gumienna-Kontecka E.* // J. Inorg. Biochem. 2019. V. 198. P. 110753.
37. *Savastano M., Bazzicalupi C., Ferraro G. et al.* // Molecules. 2019. V. 24. № 11. P. 2098.
38. *Imura R., Ida H., Sasaki I. et al.* // Molecules. 2021. V. 26. № 16. P. 4977.
39. *Price E.W., Orvig C.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 1. P. 260.
40. *Mealey J.* // Nature. 1957. V. 179. № 4561. P. 673.
41. *Zhong W., Parkinson J.A., Guo M. et al.* // JBIC J. Biol. Inorg. Chem. 2002. V. 7. № 6. P. 589.
42. *Deri M.A., Zeglis B.M., Francesconi L.C. et al.* // Nucl. Med. Biol. 2013. V. 40. № 1. P. 3.
43. *Bhatt N., Pandya D., Wadas T.* // Molecules. 2018. V. 23. № 3. P. 638.
44. *Vosjan M.J.W.D., Perk L.R., Visser G.W.M. et al.* // Nat. Protoc. 2010. V. 5. № 4. P. 739.
45. *Perk L.R., Vosjan M.J.W.D., Visser G.W.M. et al.* // Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging. 2010. V. 37. № 2. P. 250.
46. *Viola-Villegas N.T., Rice S.L., Carlin S. et al.* // J. Nucl. Med. 2013. V. 54. № 11. P. 1876.
47. *Perk L.R., Visser G.W.M., Vosjan M.J.W.D. et al.* // J. Nucl. Med. 2005. V. 46. № 11. P. 1898.
48. *Oude Munnink T.H., Korte M.A. de, Nagengast W.B. et al.* // Eur. J. Cancer. 2010. V. 46. № 3. P. 678.
49. *Nayak T.K., Garmestani K., Milenic D.E. et al.* // J. Nucl. Med. 2012. V. 53. № 1. P. 113.
50. *Meijs W.E., Haisma H.J., Klok R.P. et al.* // J. Nucl. Med. 1997. V. 38. № 1. P. 112.
51. *Abou D.S., Ku T., Smith-Jones P.M.* // Nucl. Med. Biol. 2011. V. 38. № 5. P. 675.
52. *Patra M., Bauman A., Mari C. et al.* // Chem. Commun. 2014. V. 50. № 78. P. 11523.
53. *Vugts D.J., Klaver C., Sewing C. et al.* // Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging. 2017. V. 44. № 2. P. 286.
54. *Cho H., Al-saden N., Lam H. et al.* // Nucl. Med. Biol. 2020. V. 84–85. P. 11.
55. *Raavé R., Sandker G., Adumeau P. et al.* // Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging. 2020. V. 47. № 2. P. 505.
56. *Adams C.J., Wilson J.J., Boros E.* // Mol. Pharm. 2017. V. 14. № 8. P. 2831.
57. *Rousseau J., Zhang Z., Dias G.M. et al.* // Bioorganic Med. Chem. Lett. 2017. V. 27. № 4. P. 708.
58. *Chomet M., Schreurs M., Bolijn M.J. et al.* // Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging. 2021. V. 48. № 3. P. 694.
59. *Al-Saden N., Lam K., Chan C. et al.* // Mol. Pharm. 2018. V. 15. № 8. P. 3383.
60. *Briand M., Aulsebrook M.L., Mindt T.L. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 47. P. 16387.
61. *Alnahwi A.H., Ait-Mohand S., Dumulon-Perreault V. et al.* // ACS Omega. 2020. V. 5. № 19. P. 10731.
62. *Zhai C., Summer D., Rangger C. et al.* // Mol. Pharm. 2015. V. 12. № 6. P. 2142.
63. *Zhai C., He S., Ye Y. et al.* // Biomolecules. 2019. V. 9. № 3. P. 91.
64. *Boros E., Holland J.P., Kenton N. et al.* // Chempluschem. 2016. V. 81. № 3. P. 274.
65. *Seibold U., Wängler B., Wängler C.* // ChemMedChem. 2017. V. 12. № 18. P. 1555.
66. *Allott L., Da Pieve C., Meyers J. et al.* // Chem. Commun. 2017. V. 53. № 61. P. 8529.
67. *Tinianow J.N., Pandya D.N., Pailloux S.L. et al.* // Theranostics. 2016. V. 6. № 4. P. 511.
68. *Buchwalder C., Rodríguez-Rodríguez C., Schaffer P. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 29. P. 9654.
69. *Bhatt N.B., Pandya D.N., Xu J. et al.* // PLoS One. 2017. V. 12. № 6. P. e0178767.
70. *Pandya D.N., Pailloux S., Tatum D. et al.* // Chem. Commun. 2015. V. 51. № 12. P. 2301.
71. *Pandya D.N., Bhatt N., Yuan H. et al.* // Chem. Sci. 2017. V. 8. № 3. P. 2309.
72. *Pandya D.N., Henry K.E., Day C.S. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 23. P. 17473.
73. *Richardson-Sanchez T., Tieu W., Gotsbacher M.P. et al.* // Org. Biomol. Chem. 2017. V. 15. № 27. P. 5719.
74. *Brown C.J.M., Gotsbacher M.P., Codd R.* // Aust. J. Chem. 2020. V. 73. № 10. P. 969.
75. *Brandt M., Cowell J., Aulsebrook M.L. et al.* // JBIC J. Biol. Inorg. Chem. 2020. V. 25. № 5. P. 789.
76. *Rudd S.E., Roselt P., Cullinane C. et al.* // Chem. Commun. 2016. V. 52. № 80. P. 11889.
77. *Liapis V., Tieu W., Rudd S.E. et al.* // EJNMMI Radiopharm. Chem. 2020. V. 5. № 1. P. 27.
78. *Guérard F., Lee Y.-S., Brechbiel M.W.* // Chem. – A Eur. J. 2014. V. 20. № 19. P. 5584.
79. *Summer D., Garousi J., Oroujeni M. et al.* // Mol. Pharm. 2018. V. 15. № 1. P. 175.
80. *Deri M.A., Ponnala S., Kozlowski P. et al.* // Bioconjug. Chem. 2015. V. 26. № 12. P. 2579.
81. *Roy J., Jagoda E.M., Basuli F. et al.* // Cancer Biother. Radiopharm. 2021. V. 36. № 4. P. 316.
82. *Ma M.T., Meszaros L.K., Paterson B.M. et al.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 11. P. 4884.
83. *Buchwalder C., Jaraquemada-Peláez M.D.G., Rousseau J. et al.* // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 21. P. 14667.
84. *White D.L., Durbin P.W., Jeung N. et al.* // J. Med. Chem. 1988. V. 31. № 1. P. 11.
85. *Deri M.A., Ponnala S., Zeglis B.M. et al.* // J. Med. Chem. 2014. V. 57. № 11. P. 4849.
86. *Damerow H., Hübner R., Judmann B. et al.* // Cancers (Basel). 2021. V. 13. № 24. P. 6349.
87. *ClinicalTrials.gov. URL: <http://www.clinicaltrials.gov>*

УДК 546.650+547.562.1+547.514.721+661.783/.789

НЕОБЫЧНАЯ КООРДИНАЦИЯ НАФТАЛИНА В ПОЛИЯДЕРНОМ ГЕТЕРОЛИГАНДНОМ ИТТЕРБИЙ-ЭРБИЕВОМ КОМПЛЕКСЕ

© 2022 г. Т. В. Балашова¹, *, С. К. Полякова¹, Р. В. Румянцев¹, Г. К. Фукин¹, М. Н. Бочкарев¹¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

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

Поступила в редакцию 14.04.2022 г.

После доработки 18.05.2022 г.

Принята к публикации 24.05.2022 г.

Реакцией Cr_2Er и $\text{Yb}(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{THF})_2$ в тетрагидрофуране получены гетеро- и гомолептические комплексы $\text{CrYb}(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{THF})_2$ (I) $[\text{Er}(\text{Cr})\text{H}(\text{THF})_2]_2$ (II) $\text{Cr}_2\text{Yb}(\text{THF})_2$ (III), строение которых установлено методом РСА (CCDC № 2165047 (I), 2165048 (II), 2165049 (III)). При проведении реакции в диметоксиэтаноле впервые получен и структурно охарактеризован нафтильный комплекс $[\text{YbCr}(\text{DME})_2]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)\text{ErCr}_2$ (IV) (CCDC № 2165050) с необычной координацией нафталинового лиганда, содержащий в своем составе два разных иона лантаноида, находящихся при этом в разных степенях окисления (Yb^{2+} , Yb^{3+} и Er^{3+}).

Ключевые слова: иттербий, эрбий, нафталиновые комплексы, циклопентадиенильные комплексы, молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X22110019

Ареновые комплексы редкоземельных металлов — это один из самых интересных и сложных классов металлоорганических соединений. Способность принимать один или два электрона, превращаясь при этом в анион-радикалы и дианионы, разнообразие возможностей для π -координации от η^2 до η^6 делает эти лиганды весьма перспективными для изучения химии органолантанидных соединений. Нафталиновые производные лантаноидов привлекли значительное внимание исследователей благодаря их высокой реакционной способности и стали хорошо изученным классом лантаноид-ареновых комплексов [1, 2]. Высокая электроположительность лантаноидов [3] обуславливает ионный характер связи металл-лиганд в нафталиновых комплексах. Большинство полученных на сегодняшний день соединений составляют производные $\text{Ln}(\text{III})$: смешанные нафталин-иодные комплексы $[\text{LnI}_2(\text{THF})_3]_2(\mu\text{-C}_{10}\text{H}_8)$ [4, 5], комплексы, не содержащие иод, например трехпалубный тулиевый комплекс $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Tm}(\text{DME})_2]_2(\mu\text{-C}_{10}\text{H}_8)$ [6] и различные гетеролигандные нафталин-циклопентадиенильные комплексы [7–9]. В то же время круг соединений двухвалентных лантаноидов значительно уже. Были получены комплексы Eu и Yb состава $[\text{Ln}(\text{DME})_2]_2(\mu\text{-C}_{10}\text{H}_8)$ [4], трехпалубный комплекс $[\text{Cr}^{\text{Bn5}}\text{Yb}(\text{DME})_2]_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)$ [10]. Синтезированный в самом начале исследований нафта-

линид иттербия $(\text{C}_{10}\text{H}_8)\text{-Yb}(\text{THF})_3$ [11], сочетающий в одной молекуле два сильных восстановительных центра (ион Yb^{2+} и дианион $(\text{C}_{10}\text{H}_8)^{2-}$, обладает удивительно высокой для органолантаноидов реакционной способностью. Все полученные соединения содержат либо один, либо несколько одинаковых ионов редкоземельных металлов. Гетеробиметаллических нафталиновых комплексов, содержащих в своем составе разные лантаноиды, получено не было. Вместе с тем известно, что гетеробиметаллические комплексы Yb–Er способны проявлять ап-конверсионные свойства [12]. Ион иттербия, обладая высоким эффективным сечением поглощения в ИК-области, является перспективным для использования в качестве сенсibiliзирующего иона [13–15]. Ион эрбия, имеющий длительное время жизни возбужденных метастабильных состояний, на которые происходит передача энергии, часто используется в качестве излучающего центра [16–18]. Несмотря на преимущества ап-конверсионных материалов с органическими лигандами, число таких систем крайне ограничено [12, 19] из-за трудности их получения. С целью создания подобного рода материалов, была предпринята попытка получения комплексов Yb–Er с мостиковым дианионом нафталина $(\text{C}_{10}\text{H}_8)^{2-}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили в условиях, исключающих контакт с кислородом и влагой воздуха, с использованием стандартной техники Шленка. Тетрагидрофуран (ТГФ), диметоксиэтан (ДМЭ) сушили натрий-бензофенонкетиллом по стандартной методике и отбирали в вакууме непосредственно перед использованием. $\text{Yb}(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{THF})_2$ и Er_3Er получали по известным методикам [11, 20]. ИК-спектры записывали на Фурье-спектрометре ФСМ-1201 в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле. С, Н-элементный анализ выполняли на анализаторе Elementar Vario ELcube Analyzer.

Синтез комплексов $\text{Er}_3\text{Er}(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{THF})_2$ (I), $[\text{Er}(\text{Er})\text{H}(\text{THF})_2]$ (II), $\text{Er}_2\text{Yb}(\text{THF})_2$ (III). К смеси порошков ErEr_3 (214 мг, 0.59 ммоль) и $\text{Yb}(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{THF})_2$ (262 мг, 0.59 ммоль) наконденсировали 7 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали в течение 4 ч при -10°C до растворения нафталинит-тербия. Из бордово-фиолетового раствора постепенно выпадали кристаллы комплекса I, которые отделили декантацией, промывали холодным ТГФ и высушивали в вакууме. Выход I 31 мг (62%).

Найдено, %: С 54.40; Н 5.84; Yb 34.04.

Для $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{Yb}$

вычислено, %: С 54.11; Н 5.73; Yb 33.90.

ИК I (KBr; ν , см^{-1}): 1595 сл, 1254 ср, 1191 ср, 1108 ср, 1059 ср, 1010 ср, 981 пл, 854 с, 827 сл, 778 с, 756 с, 747 с, 720 с, 661 сл, 476 ср (совпадает с описанными ранее [8, 21]).

При концентрировании и последующем охлаждении маточного раствора выпадают розовые кристаллы комплекса II и изумрудно-зеленые кристаллы комплекса III, которые промывали холодным ТГФ и высушивали в вакууме.

Выход II 38 мг (26%).

Найдено, %: С 45.45; Н 5.23; Er 45.26.

Для $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{Er}_2$

вычислено, %: С 45.38; Н 5.17; Er 45.14.

ИК-спектр комплекса II совпадает с описанным ранее [22].

Выход III 7 мг (16%).

Найдено, %: С 48.17; Н 5.77; Yb 38.59.

Для $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Yb}$

вычислено, %: С 48.32; Н 5.86; Yb 38.67.

ИК-спектры комплексов II и III совпадают с описанными ранее [8, 23].

В летучих продуктах реакции методом ВЭЖХ были обнаружены C_{10}H_8 и следовые количества ErH . Из оставшегося после удаления летучих продуктов аморфного порошка индивидуальных соединений выделить не удалось.

Синтез комплекса $[\text{YbEr}(\text{DME})]_2(\text{C}_{10}\text{H}_6)\text{ErEr}_2$ (IV). К смеси порошков ErEr_3 (104 мг, 0.29 ммоль) и $\text{Yb}(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{THF})_2$ (128 мг, 0.29 ммоль) наконденсировали 10 мл ДМЭ. Реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч при -10°C до полного растворения исходных соединений. Образовавшийся фиолетовый раствор концентрировали и охлаждали до -17°C . Выпавшие кристаллы комплекса IV отделяли декантацией, промывали холодным ДМЭ и высушивали в вакууме. Выход 21 мг, 20%. $\mu_{\text{эфф}} = 5.7$ М.Б.

Найдено, %: С 42.31; Н 4.49; Er Yb, 47.39.

Для $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{ErO}_4\text{Yb}_2$

вычислено, %: С 42.26; Н 4.29; Er Yb, 47.53.

ИК (KBr; ν , см^{-1}): 1259 ср, 1069 ср, 1010 с, 959 сл, 915 сл, 871 ср, 781 с, 761 с, 664 сл, 617 сл, 498 сл, 473 сл.

Разделить остальные продукты и выделить их в индивидуальном состоянии не удалось.

РСА комплексов I–IV проведены на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Quest (графитовый монохроматор, MoK_α -излучение, ϕ - и ω -сканирование, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Экспериментальные наборы интенсивностей интегрированы с помощью программы SAINT [24]. Программы SADABS [25] (I, III и IV) и TWINABS (II) [26] использованы для введения поправок на поглощение. Структуры расшифрованы методом “dual-space” в программе SHELXT [27]. Неводородные атомы уточнены полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении с помощью программного пакета SHELXTL [28]. Атомы водорода, за исключением H(1) в комплексе II, помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели наездника ($U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$ для CH_3 -групп, $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ для остальных групп). В свою очередь, атом H(1) в комплексе II локализован объективно из разностного Фурье-синтеза и уточнен в изотропном приближении. Кристаллы комплексов I и II представляют собой двухкомпонентные двойники. Соотношение доменов составляет $\sim 0.969 : 0.031$ и $\sim 0.937 : 0.063$ в I и II соответственно. Одна некоординированная молекула ТГФ приходится на одну молекулу комплекса I в кристалле. Основные кристаллографические характеристики и параметры рентгеноструктурного эксперимента для I–IV приведены в табл. 1.

Структуры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2165047 (I),

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры эксперимента и уточнения для комплексов I–IV

Комплекс	Значение			
	I	II	III	IV
Брутто-формула	$C_{27}H_{37}O_3Yb$	$C_{28}H_{38}O_2Er_2$	$C_{18}H_{26}O_2Yb$	$C_{38}H_{46}O_4Yb_2Er$
<i>M</i>	582.60	741.10	447.43	1080.09
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$C2/c$
<i>a</i> , Å	12.1911(7)	7.9355(7)	13.2741(4)	15.1929(6)
<i>b</i> , Å	11.9207(7)	7.9913(7)	9.9058(3)	18.0544(7)
<i>c</i> , Å	16.7649(9)	10.8018(9)	13.6177(4)	13.7795(5)
α , град	90	90.973(2)	90	90
β , град	100.9173(17)	108.514(2)	110.1525(10)	111.0302(12)
γ , град	90	103.344(2)	90	90
<i>V</i> , Å ³	2392.3(2)	628.98(9)	1680.98(9)	3527.9(2)
<i>Z</i>	4	1	4	4
ρ (выч.), мг/см ³	1.618	1.957	1.768	2.034
μ , мм ⁻¹	3.934	6.647	5.565	7.653
Размер кристалла, мм	0.27 × 0.09 × 0.03	0.30 × 0.22 × 0.17	0.19 × 0.12 × 0.06	0.09 × 0.06 × 0.03
<i>F</i> (000)	1172	358	880	2056
Интервал 2 θ , град	2.285–26.022	2.632–38.421	2.601–29.129	2.256–26.367
Число отражений собранных/независимых	30698/4764	10865/10865	23343/4519	26097/3611
<i>R</i> _{int}	0.0691	0.0277	0.0387	0.0856
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0485, 0.1404	0.0284, 0.0654	0.0266, 0.0465	0.0323, 0.0558
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (по всем данным)	0.0732, 0.1602	0.0367, 0.0676	0.0496, 0.0512	0.0648, 0.0635
<i>S</i>	1.043	1.039	1.069	1.015
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	1.167/–1.410	1.811/–3.295	1.075/–0.884	1.310/–1.071

2165048 (II), 2165049 (III) и 2165050 (IV); <http://ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее явление ап-конверсии наблюдалось на иттербий-эрбиевом гексафторизопропоксидном комплексе $Er_{0.67}Yb_{1.33}[(CF_3)_2CHO]_9$ [12]. С целью получения новых ап-конверсионных материалов

в данной работе предприняты попытки синтеза гетеролигандных биметаллических комплексов Yb–Er с мостиковым дианионом нафталина. В качестве синтетического подхода была выбрана реакция Sr_3Er с $Yb(C_{10}H_8)(THF)_2$ в молярном соотношении 1 : 1 в среде тетрагидрофурана, которая легко протекает при пониженных температурах (–10°C). Продукты реакции Sr_3Er с нафталинидом иттербия представлены на схеме 1.

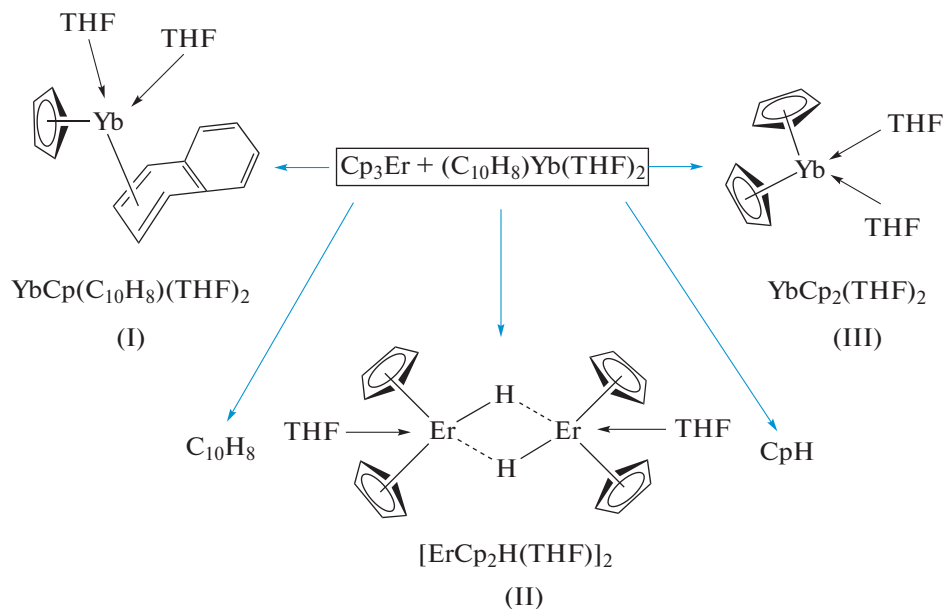
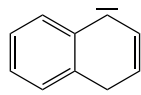


Схема 1.

Комплекс I был выделен в виде темно-фиолетовых кристаллов в форме иголок, чрезвычайно чувствительных к кислороду и влаге воздуха, с выходом 60%. По данным РСА, молекулярное строение комплекса I аналогично строению $\text{CrYc}_{10}\text{H}_8(\text{DME})$ [8] и $\text{CrLu}_{10}\text{H}_8(\text{DME})$ [21]. Атом Yb связан с η^5 -Cp-лигандом, η^4 -нафталином и двумя молекулами ТГФ (рис. 1). Координированный с атомом Yb шестичленное кольцо нафталина неплоское. Перегиб по линии C(2)–C(5) в молекуле нафталина составляет 30.3° (26.1° в комплексе Y [8] и 31.5° в комплексе Lu [21]). Как и в аналогах Y и Lu, в молекуле комплекса I наблюдается перераспределение значений длин связей C–C в координированном кольце нафталина по сравнению с их значениями в свободном нафталине. Расстояния C(1)–C(2), C(2)–C(3) и C(4)–C(5), C(5)–C(6), равные 1.465(15), 1.458(14) и 1.464(14), 1.473(14) Å соответственно, существенно превышают длину связи C(3)–C(4) 1.363(14) Å. Средние расстояния в одном ароматическом кольце свободного нафталина C(1)–C(6) составляют: 1.415, 1.363, 1.378, 1.363 и 1.415 Å (Mogul 2020.2.0) [29, 30]. Расстояния C–C в кольце нафталина, не связанном с атомом Yb, лежат в интервале 1.362(15)–1.424(13) Å. Таким образом, нафталин в I может быть представлен в виде дианиона.



Такое представление отлично согласуется с распределением длин связей Yb–C(C_{10}H_8). Меж-

атомные расстояния Yb–C(2) и Yb–C(5) в I (2.459(11) и 2.453(10) Å соответственно) существенно короче, чем Yb–C(3) и Yb–C(4) (2.555(10) и 2.576(9) Å). Расстояния Yb(1)–C(1) и Yb(1)–C(6) (2.983 и 2.958 Å) значительно превышают сумму ионного радиуса катиона иттербия (0.985 Å) [31] и ван-дер-ваальсового радиуса углерода (1.7 Å) [32]. Аналогичное распределение длин связей наблюдалось в подобных комплексах Y и Lu [8, 21]. Исходя из этого, связь нафталина с атомом Yb в I более корректно можно представить как $2\eta^1:\eta^2$ ($2\sigma,\pi$)-взаимодействие.

Расстояния Yb–C_{Cp} в комплексе I несколько превышают расстояния Yb–C(C_{10}H_8) и варьируются в диапазоне 2.604(9)–2.694(9) Å. Расстояние между атомом иттербия и центром циклопентадиенильного лиганда в I (2.363 Å) находится в хорошем согласии с ранее опубликованными родственными комплексами Yb^{3+} [33–35].

Образование трехъядерного гидридного комплекса лутеция наблюдалось ранее в реакции Cr_2LuCl и $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Na}$ [7]. Реакция проходит через стадию образования интермедиата с дианионом нафталина с последующим расщеплением связи C–H и образованием гидридного и нафтильного фрагмента. Венлиангом Хуангом с соавторами подробно рассмотрен новый тип активации связи C–H на комплексах редкоземельных металлов в присутствии восстановителя [36]. Эти условия позволяют расщеплять неактивированные ароматические связи C–H, что приводит к образованию гидрида соответствующего металла и его фенильного (или нафтильного) комплекса. Предлагаемый механизм включает стадию образования аренового

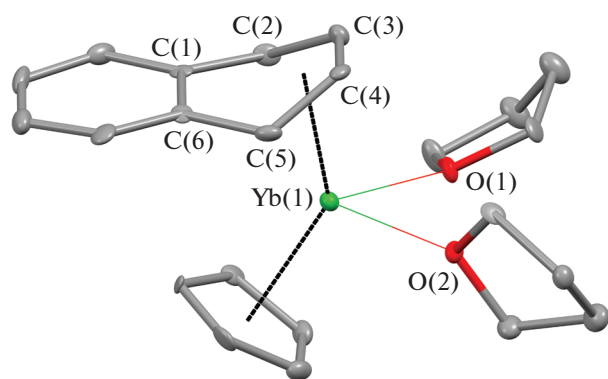


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса I. Избранные длины связей и углы: Yb(1)–O(1) 2.358(6), Yb(1)–O(2) 2.385(6), Yb(1)–C(2) 2.459(11), Yb(1)–C(3) 2.555(10), Yb(1)–C(4) 2.576(9), Yb(1)–C(5) 2.453(10), Yb(1)–C_{Ср} 2.604(9)–2.694(9), C(1)–C(2) 1.465(15), C(2)–C(3) 1.458(14), C(3)–C(4) 1.363(14), C(4)–C(5) 1.464(14), C(5)–C(6) 1.473(14), C(1)–C(6) 1.424(13) Å и O(1)Yb(1)O(2) 76.4(2)°, C(1)C(2)C(3) 115.1(8)°, C(2)C(3)C(4) 119.9(9)°, C(3)C(4)C(5) 118.1(9)°, C(4)C(5)C(6) 115.7(9)°. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

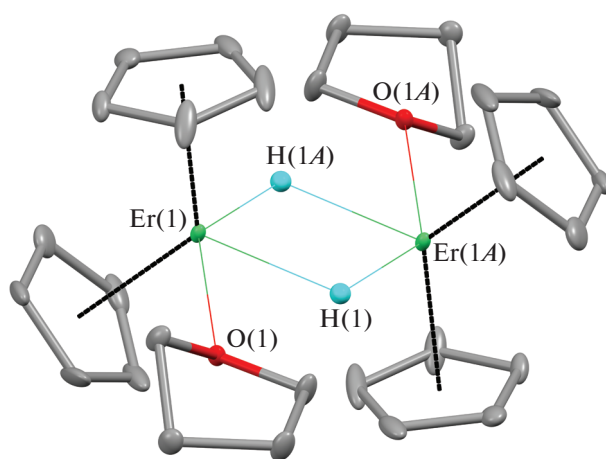


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса II. Избранные длины связей и углы: Er(1)–O(1) 2.417(4), Er(1)–C_{Ср} 2.634(3)–2.665(3), Er(1)–H(1) 2.15(3), Er(1)–H(1A*) 2.10(4), Er(1)...Er(1A) 3.5721(4) Å и O(1)Er(1)H(1) 70.5(9)°, H(1A)Er(1)O(1) 135.9(10)°, H(1)Er(1)H(1A) 65.6(16)°. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. * Операция симметрии, используемая для генерации эквивалентных атомов в комплексе II (A): $-x, -y, -z$.

биметаллического промежуточного продукта. Образование гидридного комплекса II и нафтильного комплекса IV, по-видимому, протекает по такому же механизму: через активацию C–H с последующим β-элиминированием атома водорода.

Соединение II, по данным РСА, представляет собой centrosymmetric димер, в котором каждый атом эрбия связан с двумя η⁵-Ср-лигандами, одной терминальной молекулой ТГФ и двумя μ₂-мостиковыми атомами водорода (рис. 2). Комплекс II изоструктурен ранее опубликованному лютециевому димеру [37]. Четырехчленный металлоцикл ErNErH плоский, что характерно для родственных димерных гидридных комплексов Lu [37] и Sm [38], полученных по реакциям алкил- или арилпроизводных лантаноидов с водородом. Атомы кислорода ТГФ молекул незначительно отклоняются от плоскости металлоцикла (0.167 Å). Расстояние Ln–Ln в II (3.5721(4) Å) больше, чем в комплексе [Lu(Cp)H(THF)]₂ (3.5216(6) Å) [25] в отличном соответствии с разницей в ионных радиусах эрбия (1.062 Å) и лютеция (1.032 Å) [31].

Расстояния Er–C_{Ср} в комплексе II варьируются в узком диапазоне 2.634(3)–2.665(3) Å. Расстояния между атомом иттербия и центрами циклопентадиенильных лигандов в II (2.359 и 2.365 Å) находятся в хорошем согласии с ранее опубликованными родственными комплексами Er³⁺ [39, 40]. Расстояния Er–O в комплексе II систематически превышают расстояния Yb–O в комплексе I, что

хорошо согласуется с разницей в ионных радиусах этих элементов [31].

В качестве побочного продукта реакции также образуется Ср₂Yb(THF)₂ в виде изумрудно-зеленых кристаллов. Атом иттербия в комплексе III связан с двумя η⁵-Ср-лигандами и двумя молекулами ТГФ (рис. 3). Геометрия ближайшего окружения атома Yb(1) в III схожа с родственными циклопентадиенильными комплексами с ДМЭ [41, 42] и ТРРО (трифенилфосфиноксидом) [43, 44]. Расстояния Yb(1)–C_{Ср} в III (2.691(3)–2.741(3) Å) систематически больше по сравнению с комплексом I (2.604(9)–2.694(9) Å), что хорошо согласуется с разницей в ионных радиусах для Yb²⁺ (1.140 Å) и Yb³⁺ (0.985 Å) [31]. Аналогичная тенденция наблюдается для связей Yb–O.

Гетерометаллический комплекс IV в виде кристаллов, пригодных для РСА, выделить не удалось ввиду его высокой лабильности и низкой устойчивости. Известно, что смешанные Ср-нафталиновые комплексы лантаноидов с ТГФ-лигандами менее стабильны, чем с ДМЭ [21]. При проведении реакции Ср₃Er с нафталинидом иттербия в ДМЭ в тех же условиях удалось выделить соединение IV (схема 2), являющееся промежуточным продуктом, распад которого и дальнейшие превращения дают уже описанные выше комплексы I–III.

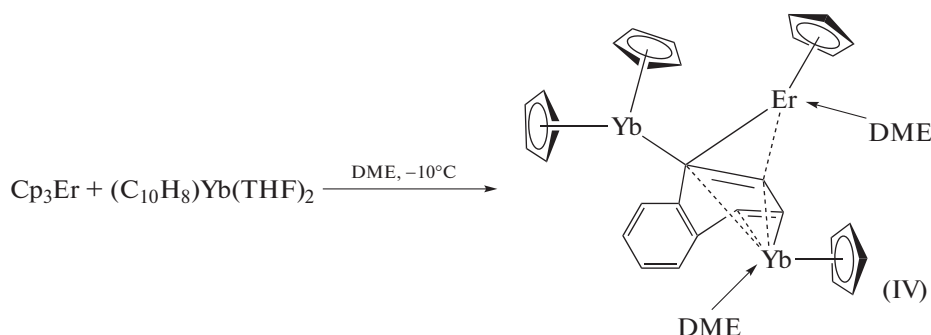


Схема 2.

Все полученные до сих пор нафтильные комплексы редкоземельных металлов [7, 24] являются одноядерными соединениями. Комплекс IV, по данным РСА, представляет собой трехядерный гетеробиметаллический комплекс.

В независимой области ячейки кристалла IV находится только половинка молекулы. Атомы Yb(1) и Er(1) вместе с координированными на них циклопентадиенильными лигандами и молекулами ДМЭ, а также молекула нафталина при этом разупорядочены по двум положениям с заселенностью 50 : 50. В результате комплекс имеет асимметричное строение (рис. 4).

Расстояния С—С в некоординированном кольце нафталина варьируются от 1.35(2) до 1.434(19) Å. Усредненное значение С—С в этом шестичленном кольце составляет 1.396 Å и отлично согласуется с ароматической структурой [45]. Расстояния С(16)—С(17) (1.509(18) Å) и С(22)—С(23) (1.471(17) Å), как и в комплексе I, соответствуют

одинарной связи С—С. В отличие от комплекса I, в молекуле нафталина в комплексе IV отсутствуют два атома водорода на атомах С(15) и С(16). Подобная ситуация наблюдалась ранее в тетраядерном комплексе рения [46]. Таким образом, молекула нафталина несет общий, что соответствует наличию в молекуле трех различных ионов Yb³⁺, Yb²⁺ и Er³⁺. Фрагмент С(16)—С(15)=С(24)—С(23) в IV более искажен по сравнению с комплексом I и литературным комплексом рения [46], что, вероятно, связано со стерическими факторами. Расстояние С(15)—С(16) (1.508(15) Å) хорошо соответствует одинарной связи С—С. В свою очередь, расстояние С(15)—С(24) (1.416(15) Å) несколько превышает двойную связь С=C, а расстояние С(23)—С(24) (1.426(16) Å), напротив, несколько короче, чем одинарная связь С—С [29, 30]. Однако предположение о том, что атомы Er(1), Yb(1) и Yb(2) в IV представляют собой соответственно трехвалентный эрбий и атомы двух- и трехвалентного иттербия хорошо согласуется с расстояниями Ln—О и Ln—С_{Ср} в комплексах I—III.

Расстояние Yb(2)—С(15) (2.481(10) Å) можно трактовать как σ-связь Yb—С. Это значение хорошо согласуется с длинами связей Yb(III)—арен [47, 48]. Атом эрбия связан с молекулой нафталина посредством взаимодействий Er(1)—С(15) и Er(1)—С(16) (2.409(15) и 2.577(13) Å). Как и в комплексе I атом Yb(1) в IV связан сразу с четырьмя атомами углерода молекулы нафталина. Однако в случае комплекса IV расстояния Yb—С варьируются в более широком диапазоне (2.522(15)—2.719(12) Å). Как и в случае перераспределения длин связей в нафталиновом кольце, такая асимметричная координация, по всей видимости, определяется стерическими факторами. Кроме того, отметим, что расстояния Yb—С(C₁₀H₈) в IV систематически больше по сравнению с комплексом I, что хорошо согласуется с разницей в ионных радиусах атомов Yb(II) и Yb(III) [31].

Данные РСА подтверждаются данными магнитных измерений. Магнитный момент комплекса IV составляет 5.7 М.Б., что соответствует наличию в составе молекулы Yb²⁺, Yb³⁺ и Er³⁺.

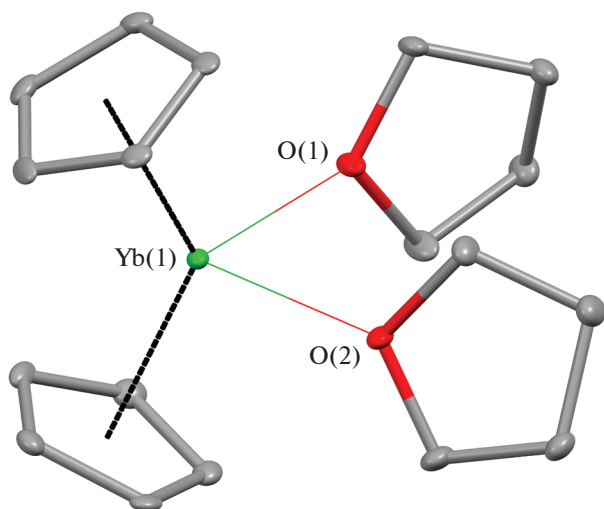


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса III. Избранные длины связей и углы: Yb(1)—O(1) 2.422(2), Yb(1)—O(2) 2.427(2), Yb(1)—C_{Ср} 2.691(3)—2.741(3) Å и O(1)Yb(1)O(2) 81.90(8)°. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

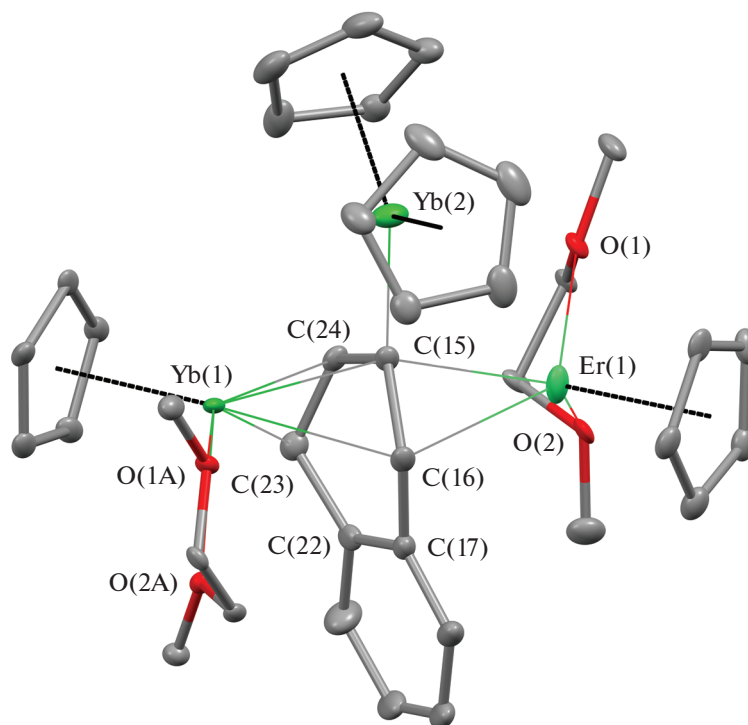


Рис. 4. Молекулярная структура комплекса IV. Избранные длины связей и углы: Yb(2)–C(15) 2.481(10), Yb(2)–C_{Ср} 2.631(6)–2.657(6), Er(1)–O(1) 2.48(3), Er(1)–O(2) 2.354(16), Er(1)–C(15) 2.409(15), Er(1)–C(16) 2.577(13), Er(1)–C_{Ср} 2.635(13)–2.658(13), Yb(1)–O(1A) 2.43(3), Yb(1)–O(2A) 2.428(16), Yb(1)–C(15) 2.522(15), Yb(1)–C(16) 2.683(14), Yb(1)–C(23) 2.719(12), Yb(1)–C(24) 2.605(13), Yb(1)–C_{Ср} 2.679(13)–2.701(13), C(15)–C(24) 1.416(15), C(15)–C(16) 1.508(15), C(16)–C(17) 1.509(18), C(22)–C(23) 1.471(17), C(23)–C(24) 1.426(16), Yb(1)–Yb(2) 3.633, Yb(1)–Er(1) 4.830, Yb(2)–Er(1) 3.832 Å и O(2)Er(1)O(1) 65.3(8)°, O(2A)Yb(1)O(1A) 65.4(8)°, C(24)C(15)C(16) 115.2(11)°, C(17)C(16)C(15) 118.6(11)°, C(24)C(23)C(22) 118.1(11)°, C(15)C(24)C(23) 119.6(11)°. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

Значения эффективных магнитных моментов для органических соединений соответствующих ионов лантаноидов составляют 0 М.Б., 3.8–4.3 и 9.0–9.6 М.Б. [49]. Расчетное значение магнитного момента соединения, где все три иона присутствуют в соотношении 1 : 1 : 1, находится в интервале 5.6–6.0 М.Б.

Вопреки ожидаемым результатам, комплекс IV оказался люминесцентно неактивным, что не позволило наблюдать в этой системе явление апконверсии.

Таким образом, реакция ErCr₃ с нафталинидом иттербия – сложный, многостадийный и многовекторный процесс, в результате которого были выделены и структурно охарактеризованы комплексы CrYb(C₁₀H₈)(THF)₂ (I), [Er(Cr)H(THF)]₂ (II), Cr₂Yb(THF)₂ (III), [YbCr(DME)ErCr(DME)]-(C₁₀H₆)YbCr₂ (IV). Гетеролигандный гетерометаллический Yb–Er нафтильный комплекс получен впервые. Предложен путь его синтеза, включающий стадию образования неустойчивого комплекса, содержащего фрагмент [(Cr₂Er⁺)₂(C₁₀H₈²⁻)], и его распад с образованием гидридного и σ-нафтильного продуктов. Нафтильный комплекс, ко-

торый можно считать интермедиатом, содержит Er³⁺, Yb²⁺ и Yb³⁺, о чем свидетельствуют данные РСА и магнитных измерений. Соединение оказалось люминесцентно неактивным. Однако все полученные комплексы являются чрезвычайно реакционноспособными, тем самым открывая богатые возможности получения различных соединений Er и Yb, недоступных другими синтетическими методами.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (уникальный идентификатор RF–2296.61321X0017, соглашение 075-15-2021-670).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-00547).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bochkarev M.N.* // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 2089.
2. *Huang W., Diaconescu P.D.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 15360.
3. *Morss L.R.* // Chem. Rev. 1976. V. 76. P. 827.
4. *Fedushkin I.L., Bochkarev M.N., Schumann H. et al.* // J. Organomet. Chem. 1995. V. 489. P. 145.
5. *Bochkarev M.N., Fedushkin I.L., Larichev R.B.* // Russ. Chem. Bull. 1996. V. 45. № 10. P. 2443.
6. *Bochkarev M.N., Fedushkin I.L., Fagin A.A. et al.* // Chem. Commun. 1997. № 18. P. 1783.
7. *Protchenko A.V., Fedorova E.A., Bochkarev M.N. et al.* // Russ. Chem. Bull. 1994. V. 43. P. 1916.
8. *Protchenko A.V., Zakharov L.N., Fukin G.K. et al.* // Russ. Chem. Bull. 1996. V. 45. P. 950.
9. *Protchenko A.V., Almazova O.G., Zakharov L.N. et al.* // J. Organomet. Chem. 1997. V. 536–537. P. 457.
10. *Selikhov A.N., Mahrova T.V., Cherkasov A.V. et al.* // Organomet. 2016. V. 35. P. 2401.
11. *Bochkarev M.N., Trifonov A.A., Fedorova E.A. et al.* // J. Organomet. Chem. 1989. V. 372. P. 217.
12. *Balashova T.V., Pushkarev A.P., Yablonskiy A.N. et al.* // J. Lumin. 2017. V. 192. P. 208.
13. *Oliveira A.S., de Araujo M.T., Gouveia-Neto A.S. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72. P. 753.
14. *Xu S., Yang Z., Zhang J. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 385. P. 263.
15. *Martin I.R., Rodriguez V.D., Lavin V., Rodriguez-Mendoza U.R.* // Spectrochim. Acta. A. 1999. V. 55. P. 941.
16. *Kanoun A., Jaba N., Mejri H. et al.* // Phys. Status Solidi. A. 2001. V. 188. P. 1145.
17. *Vetrone F., Boyer J.C., Capobianco J.A. et al.* // Chem. Mater. 2003. V. 15. P. 2737.
18. *Patra A., Friend C.S., Kapoor R., Prasad P.N.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. P. 284.
19. *Sorgho L.A., Besnard C., Pattison P. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 4108.
20. *Birmingham J.M., Wilkinson G.* // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 42.
21. *Protchenko A.V., Zakharov L.N., Bochkarev M.N., Struchkov Yu.T.* // J. Organomet. Chem. 1993. V. 447. P. 209.
22. *Schumann H., Genthe W., Hahn E., Hossain M.B., Van Der Helm D.* J. Organomet. Chem. 1986. V. 299(1). P. 67.
23. *Calderazzo F., Pappalardo R., Losi S.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. № 4. P. 987.
24. SAINT. Data Reduction and Correction Program. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2014.
25. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D.* // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 1. P. 3.
26. *Sheldrick G.M.* TWINABS. Version 2012/1. Göttingen (Germany): Georg-August-Univ. Göttingen, 2012.
27. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
28. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
29. *Bruno I.J., Cole J.C., Kessler M. et al.* // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2004. V. 44. P. 2133.
30. *Cottrell S.J., Olsson T.S.G., Taylor R.* // J. Chem. Inf. Model. 2012. V. 52. P. 956.
31. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. A. 1976. V. 32. P. 751.
32. *Batsanov S.S.* // Inorg. Mater. 2001. V. 37. № 9. P. 871.
33. *Zhang Z., Zhang L., Li Y., Hong L., Chen Z., Zhou X.* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 5715.
34. *Liu R., Zheng P., Weng L., Zhou X., Liu C.* // J. Organomet. Chem. 2008. V. 693. P. 1614.
35. *Trifonov A.A., Kurskii Yu.A., Bochkarev M.N., Muehle S., Dechert S., Schumann H.* // Russ. Chem. Bull. 2003. V. 52. P. 601.
36. *Huang W., Dulong F., Khan S.I., Cantat T., Diaconescu P.L.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 17410.
37. *Schumann H., Genthe W., Hahn E.* // J. Organomet. Chem. 1986. V. 299. P. 61.
38. *Evans W.J., Bloom I., Hunter W.E., Atwood J.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 1401.
39. *Sun Y., Zhang Z., Wang X. et al.* // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 221.
40. *Evans W.J., Meadows J.H., Wayda A.L. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 2015.
41. *Deacon G.B., Mackinnon P.I., Hambley T.W., Taylor J.C.* // J. Organomet. Chem. 1983. V. 259. P. 91.
42. *Jin J., Jin S., Chen W.* // J. Organomet. Chem. 1991. V. 412. P. 71.
43. *Deacon G.B., Gatehouse B.M., White P.A.* // Polyhedron. 1989. V. 8. P. 1983.
44. *Zhou X.-G., Wu Z.-Z., Jin Z.-S.* // J. Organomet. Chem. 1992. V. 431. P. 289.
45. *Lonsdale K.* // Nature. 1928. V. 122. P. 810.
46. *Adams R.D., Dhull P., Smith M.D., Tedder J.D.* // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 2109.
47. *Petrov A.R., Rufanov K.A., Harms K., Sundermeyer J.* // J. Organomet. Chem. 2009. V. 694. P. 1212.
48. *Bochkarev M.N., Khramenkov V.V., Rad'kov Yu.F. et al.* // J. Organomet. Chem. 1992. V. 429. P. 27.
49. *Evans W.J., Hozbor M.A.* // J. Organomet. Chem. 1987. V. 326. P. 299.

УДК 541.6;541.49;54.057;544.176

СПИНОВЫЙ ПЕРЕХОД КЛАТРОХЕЛАТА ЖЕЛЕЗА(II) В ФОТОПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ ПО ДАННЫМ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2022 г. А. И. Черевко¹, Р. Р. Айсин¹, А. С. Белов¹, С. А. Белова¹, Ю. В. Нелюбина¹, *¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 25.04.2022 г.

После доработки 27.05.2022 г.

Принята к публикации 30.05.2022 г.

При помощи спектроскопии УФ-вид. впервые изучено спиновое состояние ранее описанного клатрохелата железа(II) в составе двух фотополимерных композиций для 3D-печати. Показано, что фотополимерные композиции способствуют протеканию температурно-индуцированного спинового перехода, который становится более резким по сравнению с таковым в растворах или в кристаллических пленках данного комплекса. Возможность изготовления объектов сложной формы и внутренней геометрии при помощи фотополимерной 3D-печати композициями, содержащими соединения со спиновыми переходами, открывает широкие перспективы для их использования в устройствах “мягкой” робототехники, например в качестве актуаторов.

Ключевые слова: клатрохелаты, композитные материалы, температурно-индуцированный спиновый переход, спектроскопия УФ-вид., фотополимерная 3D-печать

DOI: 10.31857/S0132344X22110032

Некоторые комплексные соединения переходных металлов с электронной конфигурацией d^4-d^7 могут существовать в двух спиновых состояниях и переключаться между ними при приложении подходящего внешнего воздействия (например, температуры или давления) [1]. Подобный спиновый переход сопровождается значительными изменениями магнитных, оптических, механических и других свойств таких соединений, что позволяет создавать на их основе разного рода устройства и материалы [2, 3], включая сенсоры [4], а с недавнего времени – элементы в устройствах молекулярной спинтроники [5] и “мягкой” робототехники [6]. В последнем случае соответствующие соединения (как правило, металл-органические координационные полимеры [7, 8]), претерпевающие спиновый переход в объемных кристаллических образцах, вводят в состав полимерного композита, который обеспечивает возможность формирования материалов и даже изделий нужной формы и размеров [6]. Такие композиты широко используются, например, для создания функциональных слоев запоминающих устройств [7] или генераторов и актуаторов для устройств “мягкой” робототехники [9], в том числе при помощи фотополимерной 3D-печати [10]. Как и другие методы 3D-печати [11], последняя подразумевает воспроизведение цифровой модели путем

последующей экструзии полимерного материала [12], в качестве которого выступает светочувствительная смола [13]. Благодаря использованию для ее послойной полимеризации проекторов с высокой разрешающей способностью фотополимерная 3D-печать позволяет создавать объекты с высоким пространственным разрешением. Светотверждаемая смола, в частности, активно применяется для производства функциональных объектов для катализа [14], медицины [15], адсорбции и хранения газов [16] и других практически важных применений [17].

Одним из классов соединений, претерпевающих спиновый переход под действием температуры [18, 19] являются макробикиклические *трис*-диоксиматные клеточные комплексы (клатрохелаты [20]) кобальта(II). Помимо высокой термической и химической стабильности они отличаются простотой получения и широкими возможностями химической модификации (по двум апикальным и четырем реберным положениям клеточного лиганда), позволяющими управлять их магнитными свойствами [21] при помощи молекулярного дизайна. Это, в частности, позволило нам получить первый клатрохелат железа(II) (I) (схема 1), способный изменять свое спиновое состояние при внешнем воздействии [22]. Однако соответствующий спиновый переход протекал в растворах

комплекса I, но не в объемных кристаллических образцах или кристаллических пленках [22], что существенно сокращает возможный диапазон практических применений данного уникального класса координационных соединений.

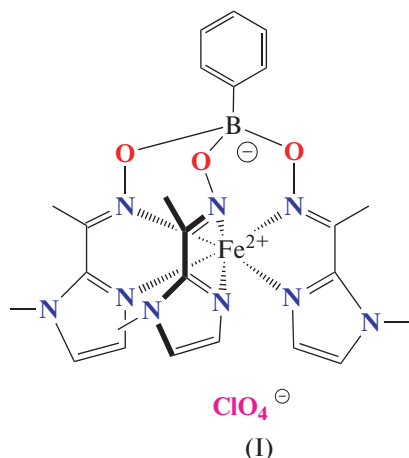


Схема 1.

Решением этой проблемы может быть использование композитных материалов, в которых частицы клатрохелата распределены в полимерной матрице, выполняющей роль растворителя [6]. Такой подход может не только обеспечить протекание температурно-индуцированного спинового перехода в твердом состоянии, но и получить “переключаемые” функциональные материалы [23–25] или изделия [9, 10, 26] при помощи фотополимерной 3D-печати [10].

В настоящей работе мы получили фотополимерные композиции, содержащие комплекс I, на основе коммерческой смолы для 3D-печати HARZ LABS Model Resin (Россия) и ранее разработанной нами оригинальной смолы [27] и изучили их спиновое состояние в виде пленок при помощи многотемпературной спектроскопии УФ-вид.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции выполняли на воздухе с использованием коммерчески доступных реагентов, органических растворителей и сорбентов. 2-Ацетил-1-метилимидазолксим получали по ранее описанной методике [28] из 2-ацетил-1-метилимидазола [29]. Анализ на содержание углерода, азота и водорода проводили на микроанализаторе Carlo Erba, модель 1106. Содержание железа определяли при помощи рентгенофлуоресцентного анализа. Спектры ЯМР ^1H регистрировали в CD_2Cl_2 на спектрометре Bruker Avance 300 FT (частота ^1H 300.13 МГц). Измерения химических сдвигов проводили относительно остаточного сигнала этого растворителя (^1H 5.32 м.д.).

Синтез комплекса I. 2-Ацетил-1-метилимидазолксим (1.85 г, 13.3 ммоль) и фенолборную кис-

лоту (0.56 г, 4.6 ммоль) растворяли в этаноле (40 мл) при перемешивании в атмосфере аргона. Затем последовательно добавляли $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2.67 г, 19 ммоль), NaHCO_3 (0.96 г, 11.4 ммоль) и $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.76 г, 3.8 ммоль). Реакционную смесь кипятили при перемешивании с обратным холодильником в течение 1 ч и остужали до комнатной температуры. Выпавший красно-оранжевый осадок отфильтровывали, промывали этанолом (20 мл, 4 порции) и диэтиловым эфиром (10 мл) и экстрагировали ацетонитрилом (20 мл, 4 порции). Экстракт упаривали досуха и сушили в вакууме. Выход 2.35 г (94%).

Найдено, %: С, 43.30; Н, 4.44; N, 19.04; Fe, 8.73.

Для $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_9\text{O}_7\text{BClFe}$

вычислено, %: С, 43.80; Н, 4.41; N, 19.17; Fe, 8.52.

Спектр ЯМР ^1H (300.13 МГц; CD_2Cl_2 ; 190 К; δ , м.д.): 7.67 (уш.с., 2H, *ortho*-Ph), 7.31 (уш.с., 3H, *para*-Ph, *meta*-Ph), 7.15 (уш.с., 3H, 5-Imd), 6.37 (уш.с., 3H, 4-Imd), 3.96 (уш.с., 9H, CH_3), 2.66 (уш.с., 9H, CH_3 -Imd).

Для получения кристаллических пленок сухой кристаллический порошок комплекса I (20 мг) растворяли в 300 мкл ацетонитрила или хлористого метилена, который затем фильтровали через слой целита. Пленки наносили на кварцевые подложки путем отливки полученного раствора (10 мкл) при комнатной температуре со скоростью 1 см/мин, а затем высушивали в вакууме (10^{-2} Торр) в течение 30 мин при комнатной температуре.

Для приготовления фотополимерной композиции на основе коммерческой смолы для 3D-печати комплекс I (40 мг) растворяли в ацетонитриле (1 мл). К полученному раствору добавляли коммерческую смолу для 3D-печати HARZ LABS Model Resin (4 г) и перемешивали с помощью ультразвукового гомогенизатора в течение 5 мин.

Оригинальную смолу для 3D-печати получали по ранее описанной методике [27] путем смешения 2-феноксипропилакрилата (2.38 г), триметилпропан триакрилата (2.38 г), гидроксидциклогексилфенилкетона (0.25 г) и фенол-бис(2,4,6-триметилбензоил)-фосфиноксида (0.13 г). Полученную смесь перемешивали с помощью ультразвукового гомогенизатора в течение 5 мин.

Для приготовления фотополимерной композиции на основе оригинальной смолы для 3D-печати комплекс I (40 мг) растворяли в ацетонитриле (1 мл). К полученному раствору добавляли оригинальную смолу для 3D-печати (4 г) и перемешивали с помощью ультразвукового гомогенизатора в течение 5 мин.

Для получения полимерных пленок фотополимерную композицию, содержащую коммерческую смолу HARZ LABS Model Resin или ориги-

нальную смолу с 1 мас. % комплекса I, равномерно наносили на кварцевую подложку с помощью кисточки в 3–4 слоя. Каждый слой отверждали с помощью УФ-лампы с длиной волны 370 нм в течение 1–2 мин. Полученную пленку промывали с помощью изопропилового спирта.

Спектры УФ-вид. для полученных пленок комплекса I регистрировали в области 350–600 нм с помощью спектрофотометра Carl Zeiss Jena Specord M400 в вакуумном криостате (10^{-2} Топр), который заполняли аргоном, в диапазоне температур 298–423 К.

Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для образца, помещенного на 25-миллиметровый алюминиевый столик и закрепленного проводящей углеродной лентой, получали в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5–15 кВ на приборе TM4000 Plus.

3D-печать из фотополимерной композиции, содержащей оригинальную смолу с 1 мас. % комплекса I, проводили на фотополимерном 3D-принтере WANHAO DUPLICATOR 7 по технологии DLP (Digital Light Processing) с использованием следующих параметров: время засветки слоя – 150 с, толщина слоя – 0.01 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез комплекса I проводили по описанной ранее методике [22] прямой темплатной реакцией 2-ацетил-1-метилимидазолксима, фенолборной кислоты и хлорида железа(II) в кипящем этаноле (схема 2). Комплекс выделен в индивидуальном виде с высоким выходом и охарактеризован при помощи элементного анализа и спектроскопии ЯМР.

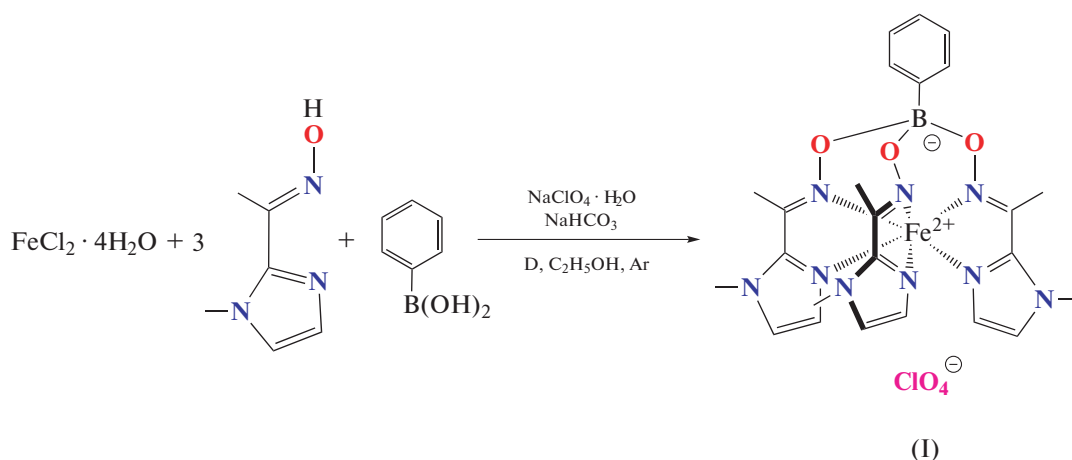


Схема 2.

Согласно полученным ранее данным спектроскопии ЯМР и спектроскопии УФ-вид. [22], комплекс I сохранял свою целостность при нагревании до 343 К в растворах ацетонитрила и хлористого метилена и претерпевал очень плавный спиновый переход, начинающийся чуть выше комнатной температуры. При нагревании объемных кристаллических образцов или пленок, сформированных из указанных растворов, он не наблюдался вплоть до 353 К. Стоит отметить, что выбор верхнего значения температуры определялся потенциальной взрывоопасностью кристаллических перхлоратов.

Решением этой проблемы может быть создание композитных материалов, в которых небольшое количество комплекса I (например, 1 мас. %) распределено по полимерной матрице. В качестве полимерных матриц для получения таких композитов мы использовали коммерческую смолу для фотополимерной 3D-печати (HARZ LABS Model

Resin, Россия) и оригинальную смолу собственного изготовления [27]. Хотя комплекс I хорошо растворялся как в коммерческой, так и в оригинальной смоле, наличие даже 1 мас. % сильно повлияло на окраску фотополимерных композиций, что негативным образом сказывается на качестве и других важных параметрах фотополимерной 3D-печати [30]. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, при полимеризации обеих фотополимерных композиций, содержащих 1 мас. % комплекса I, образуются однородные полимерные пленки (с небольшими дефектами в виде пузырьков и следов от кисточки для нанесения), в которых частицы комплекса равномерно распределены по полимерной матрице (рис. 1).

Полимерные пленки, сформированные методом послойного нанесения этих композиций на кварцевые подложки, исследовали при помощи спектроскопии УФ-вид. в диапазоне температур

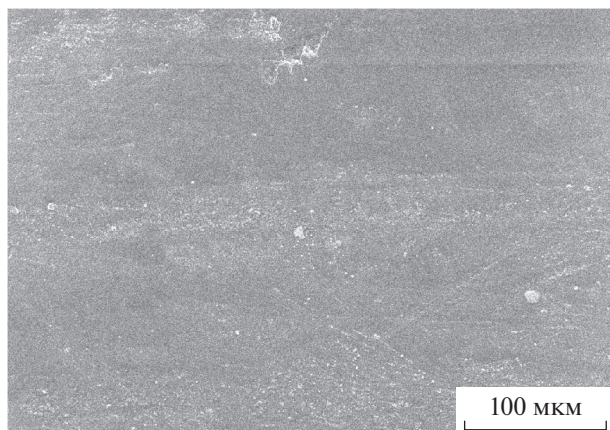


Рис. 1. Изображение СЭМ для пленки из фотополимерного композита, содержащего оригинальную смолу с 1 мас. % комплекса I.

298–423 К (рис. 2). При комнатной температуре клатрохелат I в этих пленках находится преимущественно в низкоспиновом (НС) состоянии, чему соответствует наличие в видимой области спектра полосы переноса заряда металл–лиганд с максимумом около 476 нм. Данная полоса немного (на 6 нм) смещена в красную область по отношению с растворами [22], в которых ее полуширина варьируется в пределах $3600\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, тогда как в полимерных пленках она составляет 3050 и 3300 см^{-1} в случае коммерческой смолы HAZZ LABS Model Resin и оригинальной смолы соответственно.

При нагревании пленок происходило достаточно резкое уменьшение интенсивности полосы переноса заряда металл–лиганд, что указывало на заселение высокоспинового (ВС) состояния иона железа(II) уже при температурах, близких к комнатной. При этом наблюдаемый температурно-индуцированный спиновый переход оставался не завершенным даже при 423 К.

По температуре и полноте спинового перехода полученные пленки заметно отличаются друг от друга и от раствора комплекса. Хотя отсутствие спектров УФ-вид. для индивидуальных спиновых состояний не позволяет напрямую определить температуру перехода, начало перехода можно приблизительно определить по перегибу кривой изменения интенсивности полосы переноса заряда лиганд–металл (рис. 3). Для раствора комплекса в ацетонитриле и полимерных пленок из коммерческой смолы HAZZ LABS Model Resin и оригинальной смолы соответствующий перегиб наблюдается при температурах около 315, 360 и 380 К соответственно. Наименьшее значение ожидаемо отвечает раствору, в котором перестройка молекулярной структуры комплекса при переходе из состояния НС в ВС наименее затруднена (изме-

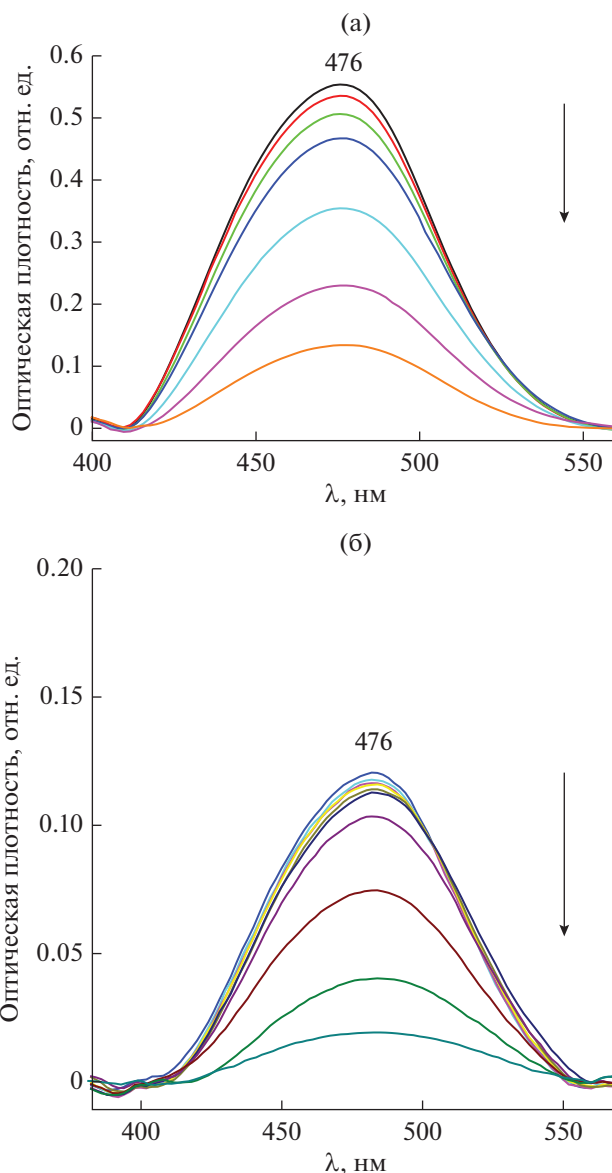


Рис. 2. Температурная зависимость спектра УФ-вид. для пленок из фотополимерных композиций, содержащих коммерческую смолу HAZZ LABS Model Resin (а) или оригинальную смолу (б) с 1 мас. % комплекса I, при нагревании от комнатной температуры до 423 К с шагом 25 К.

нения в спектрах УФ-вид. при нагревании до 315 К вызваны естественным уменьшением интенсивности и уширением полосы поглощения). Оно полностью согласуется с данными спектроскопии ЯМР [22] для аналогичного раствора, указывающими на очень плавный спиновый переход выше этой температуры. Напротив, переход в пленках наблюдается при более высоких температурах и характеризуется выраженной кооперативностью (особенно в случае коммерческой смолы HAZZ LABS Model Resin), что видно по уменьшению интенсивности полосы переноса за-

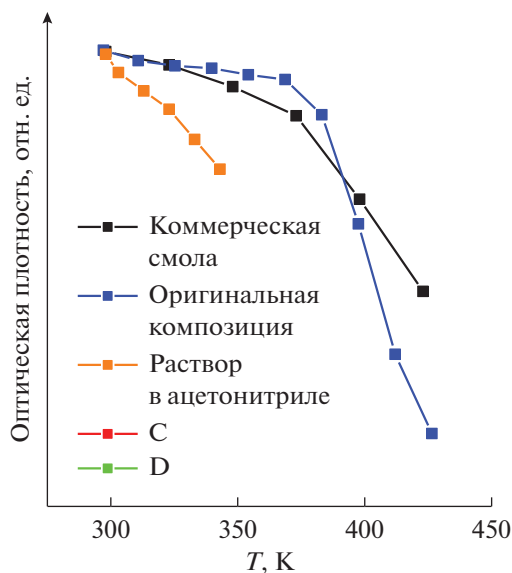


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности полосы переноса заряда металл–лиганд в спектрах УФ-вид. полимерных пленок комплекса I и его раствора в ацетонитриле при нагревании. Спектры УФ-вид. для раствора зарегистрированы в диапазоне 303–343 К с шагом 10 К [22].

ряда лиганд–металл при нагревании (рис. 3). Подобная кооперативность, характерная для кристаллических материалов, очевидным образом обусловлена влиянием твердых фотополимерных композиций, в которых равномерно распределены частицы комплекса I.

При понижении температуры полимерных пленок до комнатной происходило их растрескивание, вызванное разностью коэффициентов термического расширения полимера и кварцевой подложки. Особенно сильно растрескивался полимер на основе коммерческой смолы HAZZ LABS Model Resin, в результате чего спектры УФ-вид. при охлаждении удалось зарегистрировать только для пленки, полученной с использованием оригинальной фотополимерной смолы (рис. 4а). На них заметно лишь незначительное увеличение интенсивности полосы переноса заряда металл–лиганд, связанное с естественным ростом интенсивности и уменьшением ширины полосы поглощения. Более того, серия последующих нагреваний и охлаждений (рис. 4б) приводила к тому, что интенсивность данной полосы в спектрах УФ-вид. уменьшалась на всем диапазоне температур. Это означает, что комплекс I не возвращается в исходное состояние НС после нагревания полимерной композиции до 423 К, а остается высокоспиновым даже при комнатной температуре, что ранее наблюдалось только в одном из его кристаллосольватов с ацетонитрилом по данным рентгеновской дифракции [22].

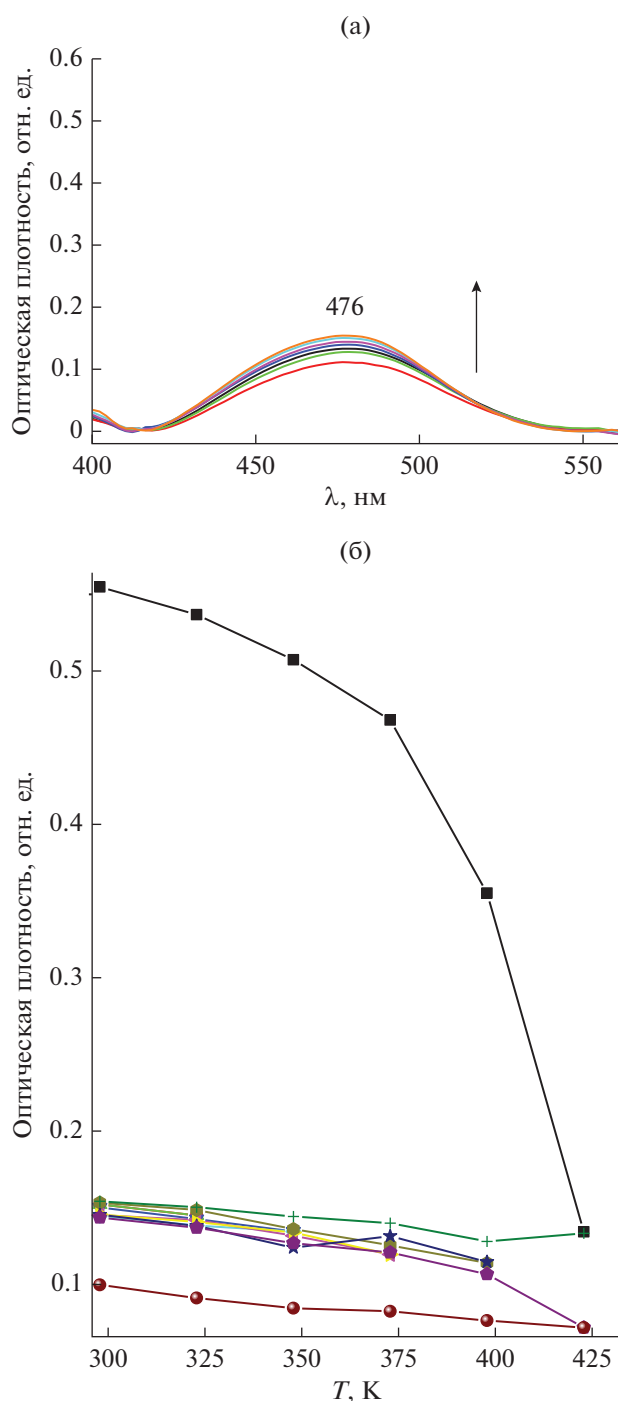


Рис. 4. Температурные зависимости спектра УФ-вид. (а) и интенсивности полосы переноса заряда металл–лиганд (б) для пленки из фотополимерной композиции, содержащей коммерческую смолу HAZZ LABS Model Resin с 1 мас. % комплекса I, при последовательной серии нагревание–охлаждение до 423, 323, 348, 373, 398 и 423 К.

Поскольку при первичном нагревании спиновый переход в указанных полимерных пленках происходит при температурах выше максималь-

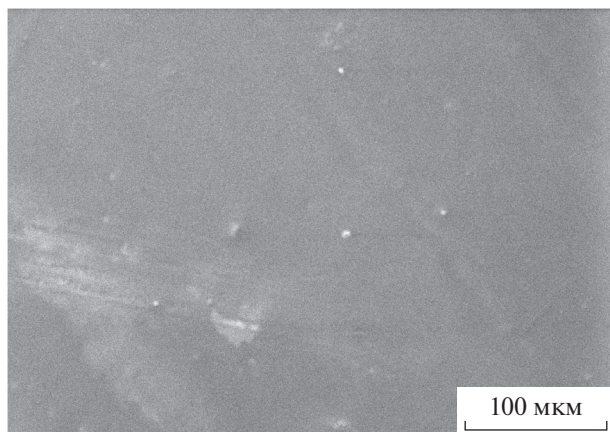


Рис. 5. Изображение СЭМ для кристаллической пленки, полученной путем отливки раствора комплекса в ацетонитриле.

ного значения (353 К), использовавшегося при регистрации спектров УФ-вид. для кристаллических пленок комплекса I, последние были нами повторно проанализированы в диапазоне температур 298–423 К. Кристаллические пленки получали путем отливки растворов комплекса в ацетонитриле и хлористом метиле на поверхность кварцевых подложек, что приводило к формированию однородных пленок согласно данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 5). Они сохраняли свою структуру на поверхности в условиях вакуумного криостата (10^{-2} Торр), о чем свидетельствовало сходство их спектров УФ-вид. при комнатной температуре (рис. 6) с соответствующими спектрами для растворов [22] и пленок из фотополимерных композиций (рис. 2).

Однако заметное уменьшение интенсивности полосы с максимумом около 474 см^{-1} наблюдается только при нагревании кристаллических пленок выше 353 К (рис. 5), что объясняет ранее сделанный вывод об отсутствии в них температурно-индуцированного спинового перехода ниже 353 К. Судя по перегибу кривой изменения интенсивности, обе эти пленки демонстрируют температуру начала перехода (360 К), примерно равную таковой для полимерной пленки из коммерческой фотополимерной смолы HARZ LABS Model Resin, однако они не проявляют аналогичной кооперативности в диапазоне температур 298–423 К (рис. 7). Заселение состояния ВС при нагревании в них происходит даже медленнее, чем в растворах комплекса I.

Более того, поведение комплекса I в кристаллических пленках существенно отличается от такового в его полимерных пленках при последующем охлаждении до комнатной температуры (рис. 8). Если во вторых он остается высокоспиновым, то в первых он почти полностью возвращается в ис-

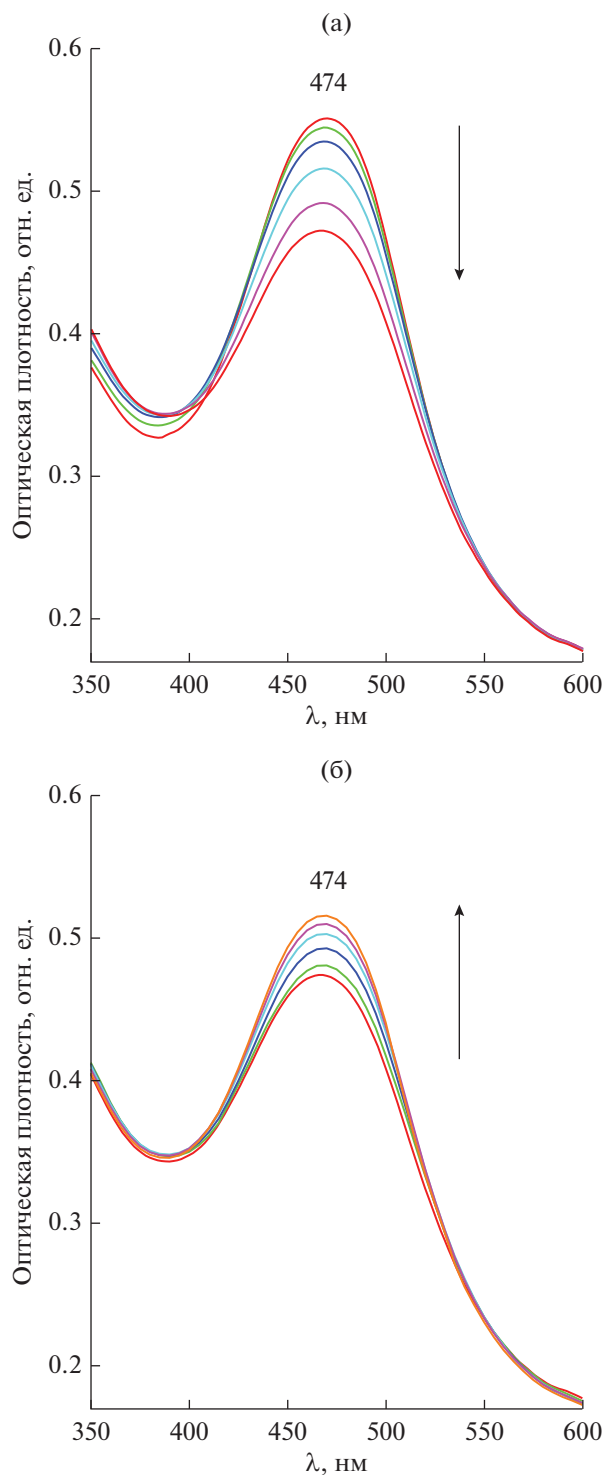


Рис. 6. Температурная зависимость спектра УФ-вид. для пленки, полученной путем отливки раствора комплекса в хлористом метиле, при нагревании (а) и последующем охлаждении (б) в диапазоне температур 298–423 К с шагом 25 К.

ходное состояние. Гистерезис такого температурно-индуцированного спинового перехода составляет около 75 К, что, по-видимому, вызвано

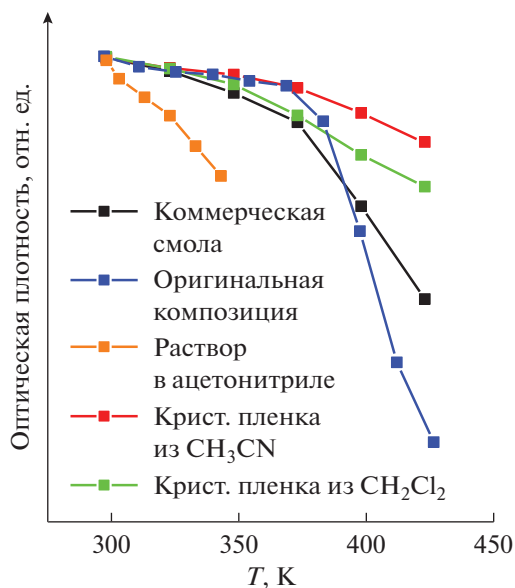


Рис. 7. Температурная зависимость интенсивности полосы переноса заряда металл–лиганд в спектрах УФ-вид. кристаллических и полимерных пленок комплекса I и его раствора в ацетонитриле при нагревании.

сопровождающей его сильной структурной перестройкой, которая может как приводить к резкому спиновому переходу с гистерезисом [31], так и стабилизировать только одно из спиновых состояний [32, 33]. Действительно, при спиновом переходе комплекс I должен заметно изменить свою координационную геометрию, которая, по данным рентгеновской дифракции для разных сольватоморфов комплекса I [22], близка к тригональной антипризме в состоянии HS, но является практически идеальной тригональной призмой в состоянии VS.

Наблюдаемые различия в параметрах спинового перехода в кристаллических и полимерных пленках комплекса I свидетельствует о разном влиянии его кристаллической упаковки и использованных фотополимерных матриц, выбор которых позволяет управлять параметрами спинового перехода, например температурой и величиной гистерезиса [6]. Они также могут делать его более резким, как коммерческая смола для 3D-печати HARZ LABS Model Resin или оригинальная смола [27] собственного изготовления, что является желательным для большинства практических применений [2, 31, 34–36] соединений со спиновыми переходами в качестве сенсоров, компонентов устройств молекулярной спинтроники и “мягкой” робототехники.

Соответствующие фотополимерные композиции, содержащие 1 мас. % комплекса I, протестированы нами в условиях 3D-печати методом DLP (*англ.* Digital Light Processing) различного рода

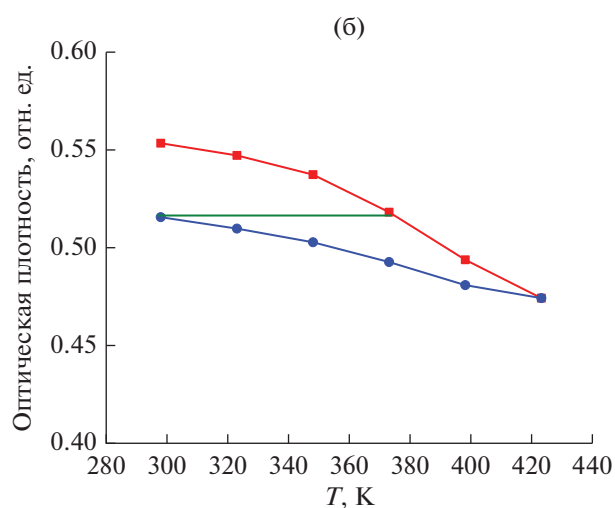
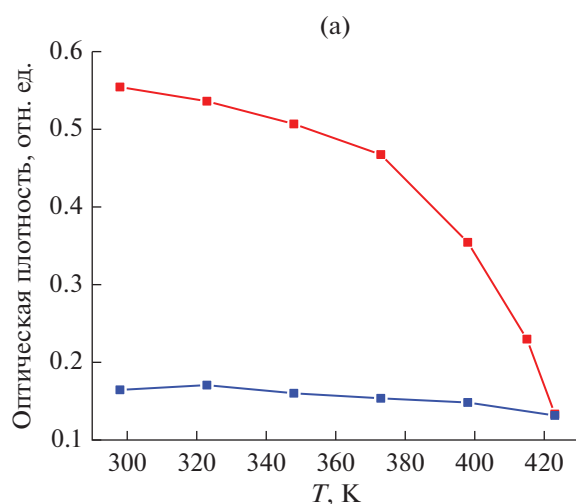


Рис. 8. Температурные зависимости интенсивности полосы переноса заряда металл–лиганд в спектрах УФ-вид. пленки, полученной путем отливки раствора комплекса в хлористом метиле (а) и изготовленной из фотополимерной композиции, содержащей коммерческую смолу HARZ LABS Model Resin с 1 мас. % комплекса I (б), при нагревании (красная кривая) и последующем охлаждении (синяя кривая) в диапазоне температур 298–423 К с шагом 25 К. Зеленая линия соответствует гистерезису перехода.

объектов (рис. 9). Как отмечалось выше, данный комплекс выступает не только как функциональная добавка, но и как сильный краситель, что значительно ограничивает его предельную концентрацию в составе композиции для фотополимерной 3D-печати в силу самой сути процесса фотополимеризации. Для полимеризации фотополимерная смола должна получить определенную дозу энергии (УФ-излучение), а краситель в данном случае выступает как поглотитель этой энергии [30]. Сильное поглощение УФ-излучения напрямую влияет как на качество фотополимерной 3D-печати, так и на саму возможность изготовления

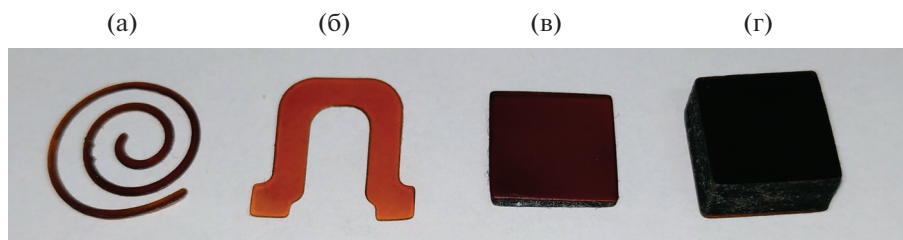


Рис. 9. Объекты, изготовленные при помощи 3D-печати фотополимерной композицией, содержащей оригинальную смолу с 1 мас. % комплекса I: спираль толщиной 0.5 мм (а), кантелевер толщиной 0.3 мм (б) и параллелепипеды толщиной 1.4 мм (в) и 5 мм (г). Время экспозиции: 120 с на слой (а, б) и 150 с на слой (в, г).

объектов таким способом. Действительно, присутствие даже 1 мас. % комплекса I в составе фотополимерных композиций на основе коммерческой или оригинальной смолы настолько сильно их окрашивает, что изготовление объектов толщиной более 1 мм становится возможным только со значительной потерей качества 3D-печати, например изменением геометрии или уменьшением заданных линейных размеров изделий. Для объектов толщиной до 1 мм хорошего результата фотополимерной 3D-печати удалось добиться при увеличении времени экспозиции до 120 с на один слой при нормальном времени экспозиции чистого фотополимера в 10 с.

Таким образом, при помощи спектроскопии УФ-вид. изучено спиновое состояние ранее описанного клатрохелата железа(II) в широком диапазоне температур. Оказалось, что температурно-индуцированный спиновый переход у выбранного клатрохелата I, который сохраняет свою целостность при нанесении на поверхность и при нагревании до 423 К, наблюдается не только в его растворах, но и в кристаллических пленках. В этих пленках он, однако, начинается при заметно более высоких температурах и характеризуется отрицательной кооперативностью [19], т.е. протекает даже более плавно, чем в растворах. Напротив, в полимерных пленках из фотополимерных композиций, содержащих всего лишь 1 мас. % данного комплекса, спиновый переход становится заметно более резким, как того требует большинство практических применений [2, 31, 34–36] комплексных соединений со спиновыми переходами. Возможность управления параметрами спинового перехода введением таких соединений в состав фотополимерных композиций и подбором состава этих композиций для фотополимерной 3D-печати, позволяющей с высокой точностью изготавливать трехмерные объекты сложной формы и внутренней геометрии, открывает широкие перспективы для их использования в качестве компонентов устройств “мягкой” робототехники, например актуаторов [9, 26].

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ проведен 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 № 19-73-10194).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spin-Crossover Materials: Properties and Applications / Ed. Halcrow M.A. Chichester (United Kingdom): John Wiley & Sons, Ltd., 2013.
2. Molnár G., Rat S., Salmon L. et al. // *Adv. Mater.* 2017. V. 30. № 5. P. 1703862.
3. Senthil Kumar K., Ruben M. // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 346. P. 176.
4. Linares J., Codjovi E., Garcia Y. // *Sensors.* 2012. V. 12. P. 4479.
5. Coronado E. // *Nature Rev. Mat.* 2020. V. 5. № 2. P. 8704.
6. Enriquez-Cabrera A., Rapakousiou A., Piedrahita Bello M. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 419. P. 213396.
7. Koo Y.-S., Galán-Mascarós J.R. // *Adv. Mat.* 2014. V. 26. № 39. P. 6785.
8. Nguyen M.T., Jones R.A., Holliday B.J. // *Polymer.* 2021. V. 222. P. 123658.
9. Piedrahita-Bello M., Zan Y., Enriquez-Cabrera A. et al. // *Chem. Phys. Letts.* 2022. V. 793. P. 139438.
10. Piedrahita-Bello M., Angulo-Cervera J.E., Courson R. et al. // *J. Mat. Chem. C.* 2020. V. 8. № 18. P. 6001.
11. Kantaros A., Diegel O., Piromalis D. et al. // *Mat. Today: Proceed.* 2022. V. 49. P. 2712.
12. Femmer T., Flack I., Wessling M. et al. // *Chem. Ing. Tech.* 2016. V. 88. P. 535.
13. Scott P. J., Meenakshisundaram V., Hegde M. et al. // *ACS Appl. Mat. Inter.* 2020. V. 12. P. 10918.
14. Zhou X., Liu C. // *Adv. Funct. Mat.* 2017. V. 27. P. 1701134.
15. Awad A., Trenfield S.J., Gaisford S. et al. // *Int. J. Pharm.* 2018. V. 548. P. 586.

16. *Liu X.M., Lim G.J.H., Wang Y. et al.* // Chem. Eng. J. 2021. V. 403. P. 126333.
17. *Belka M., Bączek T.* // TrAC Trends Anal. Chem. 2021. V. 142. P. 116322.
18. *Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Novikov V.V. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. V. 2010. P. 5401.
19. *Novikov V.V., Ananyev I.V., Pavlov A.A. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. P. 496.
20. *Voloshin Y., Belaya I., Krämer R.* Cage Metal Complexes: Clathrochelates Revisited. Springer Cham, 2017. 467 p.
21. *Pavlov A.A., Nelyubina Y.V., Kats S.V. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2016. V. 7. P. 4111.
22. *Denisov G.L., Novikov V.V., Belova S.A. et al.* // Cryst. Growth Des. 2021. V. 21. P. 4594.
23. *Lee S.W., Lee J.W., Jeong S.H. et al.* // Synth. Metal. 2004. V. 142. P. 243.
24. *Novio F., Evangelio E., Vazquez-Mera N. et al.* // Sci. Rep. 2013. V. 3. P. 1708.
25. *Chen Y.-C., Meng Y., Ni Z.-P. et al.* // J. Mat. Chem. C. 2015. V. 3. P. 945.
26. *Piedrahita-Bello M., Angulo-Cervera J.E., Enriquez-Cabrera A. et al.* // Mat. Horizons. 2021. V. 8. P. 3055.
27. *Cherevko A.I., Nikovskiy I.A., Nelyubina Y.V. et al.* // Polymers. 2021. V. 13. P. 3881.
28. *Pufky-Heinrich D., Ciesielski M., Gharnati L. et al.* // Heterocycles. 2010. V. 81. P. 1811.
29. *Davies D.H., Hall J., Smith E.H.* // Perkin Trans. 1. 1991. P. 2691.
30. *Zhakeyev A., Zhang L., Xuan J.* 3D and 4D Printing of Polymer Nanocomposite Materials. Elsevier, 2020. P. 387.
31. *Halcrow M.A.* // Chem. Lett. 2014. V. 43. P. 1178.
32. *Bartual-Murgui C., Vela S., Roubeau O. et al.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 14058.
33. *Nelyubina Y.V., Polezhaev A.V., Pavlov A.A. et al.* // Magnetochemistry. 2018. V. 4. P. 46.
34. Modern Magnetic and Spintronic Materials / Eds. Kaidatzis A., Sidorenko S., Vladymyrskyi I., Niarchos D. Dordrecht: Springer Netherlands, 2020. P. 119.
35. *Bartual-Murgui C., Akou A., Thibault C. et al.* // J. Mat. Chem. C. 2015. V. 3. P. 1277.
36. *Bousseksou A., Molnár G.* // Compt. Rend. Chim. 2003. V. 6. P. 1175.

УДК 546.650

ПОИСК ПУТЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ ОДНОВАЛЕНТНОГО ТУЛИЯ

© 2022 г. А. А. Фагин¹, С. Ю. Бухвалова¹, М. Н. Бочкарев¹ *¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

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

Поступила в редакцию 14.04.2022 г.

После доработки 04.05.2022 г.

Принята к публикации 12.05.2022 г.

Для определения присутствия одновалентного тулия в продуктах реакций использовали измерения эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}}$) полученных твердых смесей. Установлено, что калий не реагирует с диодидом тулия TmI_2 при нагревании до 680°C . В тех же условиях легко протекает обратная реакция тулия с KI , приводящая к выделению металлического калия и образованию смеси иодидов тулия TmI_x ($x = 1, 2$). Для продукта, полученного после нагревания Tm и KI в течение 1 ч, $\mu_{\text{эфф}}$ соответствует смеси Tm (металл) 70%, TmI_2 20% и TmI 10%. Восстановление TmI_2 до TmI реализовано в реакциях с NdI_2 . Для смеси иодидов, полученной при 700°C , значение $\mu_{\text{эфф}}$ ($3.2 \mu_B$) соответствует содержанию Tm (металл) 10%, TmI_2 1%, TmI 44%, NdI_3 44% NdI_2 1%. Выделить из полученных смесей иодид TmI не удалось. Однако присутствие в продуктах высоко активных частиц подтверждается реакцией тетрагидрофурана с продуктом реакции тулия с иодидом калия. Реакция, протекающая при комнатной температуре, сопровождается выделением водорода и образованием не идентифицированных производных расщепленного ТГФ. Исходные вещества (Tm , KI) и возможные продукты (TmI_2 , TmI_3 и металлический K), кроме TmI , в принятых условиях с ТГФ не взаимодействуют.

Ключевые слова: одновалентный тулий, диодид тулия, диодид неодима, реакции восстановления, магнитный момент, устойчивость, реакционная способность

DOI: 10.31857/S0132344X22110044

Как известно, подавляющее большинство неорганических, органических и координационных соединений лантаноидов содержат трехвалентный катион Ln^{3+} . Неустойчивые четырехвалентные производные получены для Ce , Pr , Tb [1–5]. Комплексы с катионом Ln^{2+} , имеющим конфигурацию $4f^n s^0 d^0$, синтезированы для Eu , Sm , Yb , Tm , Dy и Nd [6–11]. Их устойчивость понижается при переходе от Eu к Nd . Относительно стабильные соединения с двухвалентными катионами конфигурации $4f^n - 1 s^0 d^1$, содержащие в молекуле атом щелочного металла, получены для Ce , Pr , Gd , Tb , Ho , Er и Lu [12, 13], а также Nd и Dy [14], которые могут существовать и в $4f^n d^0$, и в $4f^n - 1 d^1$ конфигурациях в зависимости от способа синтеза комплекса. Загадочными остаются одновалентные лантаноиды. Подтвержденные данные о синтезе и свойствах соединений с катионом Ln^{1+} в литературе практически отсутствуют. Образование катионов одновалентного самария предполагается при γ -облучении при 77 К дихлорида SmCl_2 , допированного в матрицу NaCl [15]. Основанием для предположения является появление в спектре поглощения вещества после облучения полосы при 545 нм, отнесенной авторами к переходу

$4f^6 6s^1 \rightarrow 4f^5 6s^2$ на катионе Sm^+ , и одновременное уменьшение интенсивности полос двухвалентного самария. Спектры лазерного возбуждения флуоресценции, регистрируемой в реакциях металлического иттербия с алкилгалогенидами RX ($\text{X} = \text{F}$, Cl , Br , I) соответствуют, как полагают авторы работы [16], молекулам одновалентных галогенидов YbX . Сообщается, что при сжигании триодидов LnI_3 ($\text{Ln} = \text{Dy}$, Ho , Tm) в плазме электрической дуги образуются моноиодиды лантаноидов, генерирующие излучение различной интенсивности в области 400–700 нм [17, 18]. Спектр излучения отнесен к молекулам LnI . Несмотря на отсутствие прогресса в области одновалентных лантаноидов, это направление в химии субвалентных производных редкоземельных металлов остается привлекательным для исследователей как заманчивая и труднодостижимая цель фундаментальных исследований. В пользу реальности решения проблемы, кроме приведенных выше данных, говорит подобие электронной конфигурации ионов Ln^+ некоторых лантаноидов конфигурациям устойчивых двух и трехвалентных катионов других лантаноидов. В частности, конфигурации

Sm^+ ($4f^7$) и Tm^+ ($4f^{14}$) соответствуют конфигурациям стабильных ионов Gd^{3+} и Yb^{2+} .

Одной из наибольших трудностей при получении производных одновалентных лантаноидов является подтверждение валентного состояния металла. Применяющиеся с этой целью спектральные методы, рентгенофазовый анализ или сокристаллизация продуктов с неорганическими веществами с известными параметрами решетки [19, 20] технически сложны и не дают однозначного ответа. Достоверное заключение о валентном состоянии лантаноида в продукте позволяет дать рентгеноструктурный анализ, однако непременным условием в этом случае является получение вещества в виде монокристалла, что для крайне неустойчивых производных одновалентных лантаноидов представляется технически очень трудным. В настоящей работе для идентификации одновалентных ионов самария и тулия мы использовали измерение эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}}$) полученных веществ. По сравнению с другими методами использованный способ технически проще в исполнении и, что более существенно, в случае самария и особенно тулия позволяет надежно и быстро определить присутствие в образце ионов Sm^+ и Tm^+ , поскольку их ожидаемые магнитные моменты при конфигурации $\text{Sm } 4f^7$ ($8.0 \mu_B$) и $\text{Tm } 4f^{14}$ ($0.0 \mu_B$) резко отличаются от моментов всех других ионов соответствующего металла. Следует отметить, что ионы Sm^+ и Tm^+ , кроме приведенных конфигураций, могут иметь форму $4f^6s^1$ и $4f^{13}s^1$. В этом случае магнитные измерения менее показательны. Но образование таких ионов менее вероятно, что показало данное исследование. Третий вариант существования катионов Sm^+ и Tm^+ — металлоподобные неорганические фазы, где электроны восстановленного металла обобщаются, образуя зону проводимости. Подобные системы известны для галогенидов трехвалентных лантаноидов состава LnX_2 [21, 22]. Трехвалентное состояние металла в таких веществах отражается формулой $(\text{Ln}^{3+})(e^-)(\text{X}^-)_2$. Магнитные измерения в этом случае будут так же показательны, как для других смесей с трехвалентным компонентом. Преимуществом использования магнитометрии для идентификации одновалентных продуктов является также аддитивность магнитной восприимчивости, что позволяет проводить вычисление, с незначительной ошибкой, содержания одновалентного металла даже в смеси с другими парамагнитными катионами. Поскольку различия магнитных свойств Sm^+ и других ионов самария существенно меньше, чем различия в ряду ионов тулия, исследование ограничено поиском способов получения моноиодида TmI .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакции проводили в вакуумированных запаянных ампулах из пирексового стекла. В реакци-

ях использовали опилки Tm (22–40 меш) и KI (98%) (Aldrich). Диiodиды TmI_2 и NdI_2 получали из опилок соответствующего металла и иода по ранее разработанному методу [9]. Поскольку по условиям синтеза диiodидов в реакциях применяется избыток металла, образцы TmI_2 содержали 30 вес. % металлического Tm , который, в отличие от Nd , не удается отделить от целевого TmI_2 . Измерение магнитных моментов выполняли при комнатной температуре на ранее сконструированном приборе с использованием метода сравнения с известными образцами, как описано ранее [23]. В основу методики положен метод Фарадея. Чувствительным элементом является поплавок с держателем для образца, изготовленный из диамагнитного стекла, погруженный в сосуд с этиловым спиртом. Относительная ошибка измерений не превышает 5%. Анализ ГЖХ проводили на газовом хроматографе “Цвет 800” с детектором по теплопроводности. Масс-спектрометрический анализ выполняли на хроматомакс-спектрометре Trace GC Ultra/Polaris Q. Для получения препаративного количества продуктов синтеза проводили в ампулах объемом 2–3 мл. Для нагревания образцов использовали трубчатую печь Nabertherm.

Реакция TmI_2 с калием. Диiodид TmI_2 (7.5 мг, 0.017 ммоль) и металлический калий (3 мг, 0.075 ммоль) помещали в ампулу объемом 0.5 мл, вакуумировали, запаивали и образец использовали для измерения магнитного момента. Для тулия в образце $\mu_{\text{эфф}}$ найден равным $5.6 \mu_B$. Образец нагревали 2 ч при 680°C и после охлаждения до комнатной температуры вновь измеряли $\mu_{\text{эфф}}$. Установлено, что момент не изменился.

Реакция Tm с иодидом калия. Опилки тулия (5.5 мг, 0.0296 ммоль) и порошок KI (2.4 мг, 0.014 ммоль) помещали в ампулу, как описано в предыдущем опыте, ампулу запаивали, смесь перемешивали встряхиванием и определили $\mu_{\text{эфф}}$ в расчете на взятый тулий ($7.5 \mu_B$). Образец нагревали 2 ч при 680°C , при этом цвет смеси изменялся на темно-коричневый и на свободных стенках ампулы наблюдалось образование капель возогнавшегося калия. Образец помещали в прибор для измерения магнитного момента. Найден $\mu_{\text{эфф}}$ равным $6.6 \mu_B$.

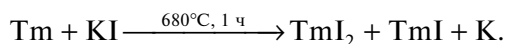
Реакция TmI_2 с NdI_2 . В ампулу для измерения магнитного момента помещали 5.0 мг (0.012 ммоль) TmI_2 и 4.7 мг (0.012 ммоль) NdI_2 , ампулу запаивали, смесь тщательно перемешивали встряхиванием и измерили магнитный момент ($4.6 \mu_B$) в расчете на усредненную атомную массу Tm и Nd . После нагревания образца при 400°C в течение 30 мин магнитный момент не изменился. При повышении температуры до 650°C отмечено понижение магнитного момента. Образец нагревали 30 мин при 680°C , для образовавшегося темно-серого мелкокристаллического порошка $\mu_{\text{эфф}} = 3.1 \mu_B$, дальнейшее нагревание приводит к его повышению.

Реакция Tm и Nd с иодом. В ампулу помещали опилки тулия (225 мг, 1.33 ммоль), неодима (192 мг, 1.33 ммоль) и I₂ (676 мг, 2.66 ммоль). Ампулу запаивали, смесь тщательно перемешивали встряхиванием. Образец нагревали до ~700°C (наблюдалось кратковременное воспламенение смеси). По окончании реакции образец нагревали в печи при 680°C в течение 2 ч, охлаждали до комнатной температуры и измерили $\mu_{эфф}$ (4.4 μ_B) в расчете на усредненную атомную массу Tm и Nd, взятых в реакцию.

Реакция Tm и La с иодом. Образец, содержащий 9.1 мг опилок тулия, 14.4 мг опилок лантана и 7.0 мг I₂, приготавливали так же, как при реакции TmI₂ с NdI₂. Определили $\mu_{эфф}$ (7.6 μ_B) смеси при комнатной температуре в расчете на взятый в реакцию Tm. Образец нагревали до воспламенения смеси (~700°C) и после окончания экзотермической фазы смесь нагревали при 680°C в течение 2 ч. Образец охлаждали и вновь определили $\mu_{эфф}$ (5.5 μ_B) в расчете на взятый в реакцию Tm.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

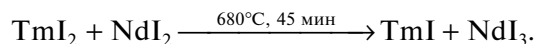
Поскольку восстановительный потенциал калия (–2.9 В) выше, чем тулия (–2.3 В), ожидалось, что прямая реакция TmI₂ с калием приведет к образованию целевого TmI. Однако эксперимент показал, что нагревание смеси этих веществ до 700°C не приводит к восстановлению тулия. Результат согласуется с данными работы [24], где было показано, что при длительном нагревании при 800°C пары калия восстанавливают TmI₃ только до TmI₂. Установленная инертность калия по отношению к TmI₂ дала основание ожидать, что, не смотря на соотношение электродных потенциалов, возможна обратная реакция – восстановление калия в KI металлическим тулием с образованием TmI. Предположение получило экспериментальное подтверждение: нагревание KI с двукратным избытком тулия при 680°C в течение 2 ч привело к выделению металлического калия и образованию смеси иодидов тулия TmI_x, имеющей $\mu_{эфф} = 6.6 \mu_B$, что существенно ниже такового для исходного тулия (7.6 μ_B). Увеличение продолжительности нагревания не приводило к дальнейшему понижению $\mu_{эфф}$ продуктов и выделению дополнительного количества калия, что, очевидно, объясняется полным исчерпанием взятого в реакцию KI. Полученная величина магнитного момента с учетом стехиометрии исходных реагентов соответствует смеси Tm (металл) 70%, TmI₂ 20% и TmI 10%.



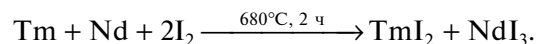
Попытка выделить из образующейся смеси продуктов индивидуальный TmI экстракцией оказалась безуспешной. При добавлении к смеси DME образуется зеленый раствор, из которого

после удаления растворителя выделен диiodид TmI₂(DME)₃. При экстракции смеси тетрагидрофураном тоже образуется зеленый раствор диiodида тулия, но в этом случае растворение сопровождается выделением пузырьков водорода, идентифицированного методом ГЖХ; масс-спектрометрический анализ раствора показал присутствие продуктов деструкции ТГФ. Аналогичные превращения ранее наблюдались при растворении в ТГФ диiodидов NdI₂ и DyI₂ и объяснялись реакцией растворителя с крайне активными одновалентными иодидами NdI и DyI, образующимися в результате диспропорционирования диiodидов [25]. Поскольку с диiodидами других лантаноидов, включая TmI₂, диспропорционирование и последующая деструкция ТГФ не происходят, реакция с растворителем продуктов реакции тулия с KI подтверждает присутствие в смеси высоко реакционноспособного одновалентного иодида TmI.

Восстановление диiodида тулия до одновалентного реализовано в реакции с диiodидом неодима, протекающей в сопоставимых условиях. Установлено, что изменение магнитного момента смеси эквимольных количеств TmI₂ и NdI₂ (4.6 μ_B) начинается при нагревании до 300°C, но реакция протекает очень медленно. С повышением температуры процесс существенно ускоряется. За 45 мин при 680°C значение $\mu_{эфф}$ смеси понижается до 3.1 μ_B . Принимая во внимание значения $\mu_{эфф}$, участвующих в реакциях веществ (TmI₂ 4.5, NdI₂ 2.8), содержащих примеси металла (Tm 7.5, Nd 3.3) и триiodидов (TmI₃ 7.5, NdI₃ 3.3), а также возможных продуктов (TmI 0 с конфигурацией 4f¹⁴ или 4.8 с конфигурацией 4f¹³s¹, NdI₃ 3.3), единственным возможным объяснением полученного низкого значения $\mu_{эфф}$ является образование в реакции одновалентного тулия с четной электронной конфигурацией 4f¹⁴. Присутствие в трудно разделяемой смеси продуктов семи парамагнитных компонентов не позволяет вычислить точное содержание TmI. Грубая оценка показывает, что более 80% от взятого в реакцию диiodида TmI₂ восстанавливается до одновалентного иодида TmI.



Аналогичный результат дает прямая реакция тулия, неодима и иода в отношении 1 : 1 : 2. В этом случае начальная стадия протекает так же, как при синтезе диiodидов с воспламенением смеси. Для завершения процесса образец нагревали дополнительно 2 ч при 680°C.



Для исходной смеси $\mu_{эфф}$ (5.7 μ_B) соответствовал сумме магнитных моментов взятых в реакцию тулия и неодима. Магнитный момент полученной после нагревания смеси иодидов (4.4 μ_B) значительно превышает $\mu_{эфф}$ смеси продуктов из приведенной выше реакции диiodидов TmI₂ и NdI₂.

Грубая оценка показывает, что только 10–15% взятого в реакцию Tm окисляется до моноиодида TmI.

Аналогичный результат получен при замене в выше приведенной реакции неодима на диамагнитный лантан. В этом случае уменьшение числа парамагнитных компонентов в образующейся смеси продуктов позволяет вычислить относительное содержание TmI с большей точностью. Для уменьшения образования TmI₂ и TmI₃ в реакции использовали избыток металлов. После сжигания и нагревания смеси Tm, La и I₂ в отношении 2 : 4 : 1 в течение 2 ч $\mu_{\text{эфф}}$ смеси понизился с 7.6 до 5.5 μ_{B} , что может соответствовать содержанию Tm⁺ 20%, Tm²⁺ 35% и Tm³⁺ 45%. Следует отметить, что увеличение продолжительности нагревания реакционных смесей во всех случаях приводило к повышению магнитного момента, что, по-видимому, объясняется реакцией образующегося активного TmI со стеклом реактора, приводящей к окислению металла.

Таким образом, сопоставление магнитных моментов смесей металлического тулия с иодидом калия, диiodида тулия с диiodидом неодима и смеси металлических тулия и неодима с иодом, металлических тулия и лантана с иодом, и моментов тех же смесей после их нагревания при температуре 680–700°C показало, что во всех случаях наблюдается понижение $\mu_{\text{эфф}}$. Объяснением обнаруженного эффекта являются реакции, приводящие к образованию, наряду с другими продуктами, диамагнитного моноиодида тулия TmI с электронной конфигурацией металла 4f¹⁴, являющегося первым соединением, содержащим одновалентный лантаноид. Выделить образующийся TmI в индивидуальном состоянии не удалось, однако расчеты магнитных моментов продуктов реакций, с учетом аддитивности магнитной восприимчивости парамагнитных веществ и стехиометрии взятых в реакции реагентов, позволяют сделать уверенное заключение о присутствии в продуктах целевого моноиодида TmI. Кроме того, косвенным подтверждением результата является структура тетрагидрофурана при контакте со смесью продуктов, образующейся при нагревании Tm с KI.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (уникальный идентификатор RF–2296.61321X0017, соглашение № 075-15-2021-670).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 22-23-20149).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Evans W.J., Deming T.J., Olofson J.M., Ziller J.W.* // Inorg. Chem. 1989. V. 28. P. 4027.
2. *Gun'ko Yu.K., Reilly R., Edelmann F.T., Schmidt H.-G.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. V. 40. P. 1279.
3. *Hobart D.E., Samhoun K., Young J.P. et al.* // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1980. V. 16. P. 321.
4. *Palumbo C.T., Zivkovic I., Scopelliti R., Mazzanti M.* // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 9827.
5. *Rice N.T., Popov I.A., Russo D.R. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 13222.
6. *Pearce D.W., Selwood P.W.* // J. Chem. Educ. 1936. V. 13. P. 224.
7. *Hughes G., Pearce D.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1933. V. 55. P. 3277.
8. *Bochkarev M.N., Fedushkin I.L., Fagin A.A. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1997. V. 35. P. 133.
9. *Bochkarev M.N., Fagin A.A.* // Chem. Eur. J. 1999. V. 5. P. 2990.
10. *Evans W.J., Allen N.T., Ziller J.W.* // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 11749.
11. *Bochkarev M.N., Fedushkin I.L., Dechert S. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. V. 40. P. 3176.
12. *MacDonald M.R., Bates J.E., Ziller J.W. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 9857.
13. *MacDonald M.R., Bates J.E., Fieser M.E. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 8420.
14. *Fieser M.E., MacDonald M.R., Krull B.T. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. P. 369.
15. *Fong F.K., Cape J.A., Wong E.Y.* // Phys. Rev. 1966. V. 151. P. 299.
16. *Dirscherl R., Lee H.U.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 3831.
17. *Känning M., Schalk B., Schneidenbach H.* // J. Phys. D. 2007. V. 40. P. 3815.
18. *Känning M., Hitzschke L., Schalk B. et al.* // J. Phys. D. 2011. V. 44. Art. 224005.
19. *Мухеев Н.Б., Кулюхин С.А., Каменская А.Т. и др.* // Радиохимия. 2004. Т. 46. № 4. С. 297.
20. *Мухеев Н.Б., Кулюхин С.А., Каменская А.Т. и др.* // Радиохимия. 2004. Т. 46. № 6. С. 481.
21. *Hughbanks T., Rosenth G., Corbett J.D.* // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 8289.
22. *Meyer G.* // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 93.
23. *Протченко А.В., Бочкарев М.Н.* // Приборы и техника эксперимента. 1990. № 1. С. 194.
24. *Schilling G., Kunert C., Schleid T., Meyer G.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1992. V. 7. P. 618.
25. *Бочкарев М.Н., Фагин А.А., Хорошеньков Г.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2002. № 10. С. 1757.

УДК 546.732:546.265:539.26:537.621.4/.5

ТРИФЛАТЫ КОБАЛЬТА $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ И $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ, ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2022 г. Е. В. Карпова^{1, *}, М. А. Рябов¹, М. А. Захаров¹, А. М. Алексева¹, А. В. Миронов¹, Е. С. Козлякова^{1, 2}, В. В. Королев², И. В. Морозов^{1, 2}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

*e-mail: karpova@inorg.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 02.02.2022 г.

После доработки 15.03.2022 г.

Принята к публикации 15.03.2022 г.

Гексагидрат трифлата кобальта $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (I) получен кристаллизацией из водного раствора. Дегидратация I в токе аргона при 200°C приводит к образованию безводной соли $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (II). Кристаллические структуры I и II установлены по монокристалльным и порошковым рентгеновским дифракционным данным соответственно. Соединение I изоструктурно $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ и кристаллизуется в пр. гр. $P\bar{3}m1$, $a = 7.3914(16)$, $c = 8.704(2)$ Å, $V = 411.8(2)$ Å³, $Z = 1$. Структура соединения II (пр. гр. $R\bar{3}$, $a = 4.9996(1)$, $c = 31.3137(8)$ Å, $V = 677.86(3)$ Å³, $Z = 3$) принадлежит к структурному типу $M(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, где $M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}$. В структурах обоих соединений атомы кобальта находятся в октаэдрическом окружении атомов кислорода, принадлежащих молекулам воды (I) или трифлатным группам (II). В I катионы $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, расположенные в узлах правильной треугольной сетки за счет соединения водородными связями с анионами $(\text{CF}_3\text{SO}_3)^-$, образуют слои, параллельные плоскости (001). При дегидратации I с образованием II связывание октаэдров $[\text{CoO}_6]$ осуществляется через группу $\mu_3\text{-CF}_3\text{SO}_3$ с сохранением слоистой структуры. Полученные соединения охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа с дифференциальным термическим анализом и масс-спектральным анализом газообразных продуктов разложения. Результаты исследования магнитных свойств I и II свидетельствуют об отсутствии магнитного упорядочения при низких температурах и соответствуют парамагнитному поведению I и II при высоких температурах со значительным вкладом спин-орбитального взаимодействия в эффективный магнитный момент атома кобальта.

Ключевые слова: трифлаты кобальта(II), рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия, масс-спектральный анализ, термический анализ, молекулярный магнетик

DOI: 10.31857/S0132344X22110056

Безводные трифлаты проявляют свойства кислот Льюиса и применяются в качестве катализаторов в различных органических реакциях. Трифторметансульфоновая кислота $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ и ее соли – трифторметансульфонаты (трифлаты) – находят широкое применение в реакциях нуклеофильного замещения. Например, метил- и этилтрифлаты примерно в 25000 раз более реакционноспособны, чем соответствующие тозилаты, причем гидролиз этилтрифлата является процессом S_N2 [1]. Интерес к трифлатам связан не только с их применением в качестве катализаторов. Многие трифлаты вплоть до настоящего времени остаются малоизученными, в том числе отсутствуют сведения

об их кристаллическом строении и термической стабильности. Кроме того, определенный интерес представляет изучение магнитных свойств трифлатов, что обусловлено возможностью реализации низкоразмерного магнитного упорядочения или геометрически обусловленной фрустрации [2]. В настоящее время представленные в литературе сведения о кристаллическом строении трифлатов d -элементов весьма ограничены. Так, имеются данные о структурах некоторых гексагидратов трифлатов $3d$ -металлов $M(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где $M = \text{Fe}$ [3], Ni [4]; для трифлатов кобальта в литературе имеется информация только о синтезе и некоторых свойствах гептагидрата трифлата

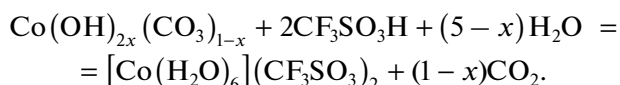
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [5]. Также есть данные о структурах нескольких трифлатов двухвалентных металлов $\text{M}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, где $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Cu}$ [6] и свойствах безводного трифлата $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ [5, 7]. В настоящей работе мы представляем синтез и кристаллическое строение гексагидрата трифлата кобальта $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (I) и безводного трифлата $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (II). Полученные соединения охарактеризованы методом ИК-спектроскопии, проведено исследование их термической стабильности и магнитных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали трифторметансульфоновую кислоту ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, 99%, марки extra pure, фирмы ACROS), основной карбонат кобальта $\text{Co}(\text{OH})_{2x}(\text{CO}_3)_{1-x}$ (марки “ч.д.а.”), дистиллированная вода.

Образцы соединения I хранили под маточным раствором в герметично закрытых бюксах или в виде кристаллического образца в герметично закрытых бюксах, образцы соединения II – в перчаточном боксе марки “Спектроскопические системы” с контролируемой атмосферой аргона ($p(\text{O}_2), p(\text{H}_2\text{O}) < 0.1$ м.д.).

Синтез $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (I). Соединение I получали при постепенном концентрировании водного раствора, приготовленного растворением основного карбоната кобальта(II) в 30%-ной трифторметансульфоновой кислоте:



В результате взаимодействия исходных веществ (независимо от их соотношения) образуется раствор красно-оранжевого цвета. Выдерживание раствора в течение 7 сут на воздухе при комнатной температуре приводит к кристаллизации оранжево-красных кристаллов I ромбоэдрической формы.

ИК-спектр образца I (ν , cm^{-1}): 3600–3200 $\nu(\text{OH})$, 1648, 1615 $\delta(\text{OH})$, 1229, 1187 $\nu(\text{CF}_3)$, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$, 1028 $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$, 767, 719 $\nu(\text{C}-\text{S})$, $\delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)$, 633 $\delta_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ [7, 8].

Синтез $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (II). Условия синтеза соединения II выбирали на основании результатов термического анализа. Поликристаллический однофазный образец II получали в результате выдерживания образца соединения I в платиновом тигле в токе аргона в течение 3 ч при 200°C. Для предотвращения взаимодействия II с парами воды все синтетические операции и хранение образцов осуществляли в инертной атмосфере аргона, а при проведении исследований методом порошковой рентгеновской дифракции использовали рентгеноаморфный скотч.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Perkin Elmer Spectrum One, оборудованном приставкой для регистрации спектров методом НПВО в интервале волновых чисел от 580 до 4000 cm^{-1} .

Термогравиметрический анализ (ТГ), дифференциальный термический анализ (ДТА) и масс-спектрометрию (МС) газообразных продуктов разложения образцов проводили с использованием анализатора NETZSCH STA409 PC/PG, оборудованного квадрупольным масс-анализатором NETZSCH QMS403C в токе аргона (скорость подачи газа 20 мл/мин, скорость нагрева 5°C/мин) в температурном диапазоне 20–800°C.

Поликристаллический образец соединения I был исследован методом синхротронной порошковой рентгеновской дифракции ($\lambda = 0.35451$ Å, $T = 200$ K) (European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), ID22, Гренобль, Франция).

Порошковые рентгеновские дифракционные данные для образцов II получали при комнатной температуре с использованием камеры Гинье высокого разрешения (Image Plate Huber G670, CoK_α -излучение, $\lambda = 1.79028$ Å, Ge(111) монохроматор, угловой диапазон 3.000–100.300 $2\theta^\circ$, шаг 0.005). Предварительно перетертые в агатовой ступке образцы в инертной атмосфере аргона наносили на лавсановую рентгеноаморфную пленку и закрепляли на кассете дифрактометра рентгеноаморфным скотчем марки Картон®. Часть образцов была исследована с использованием дифрактометра Rigaku D/MAX 2500 (геометрия “на отражение”, CuK_α -излучение, $\lambda = 1.540598$ Å, графитовый монохроматор).

Для обработки данных порошковой рентгеновской дифракции использовали базы данных PDF-2+ [9], а также комплекс программ STOE WinXPow [10] и JANA2006 [11].

Дополнительные сведения о кристаллической структуре II можно получить из базы данных Fachinformationszentrum Karlsruhe (ICSD № 2141865; crysdata@fiz-karlsruhe.de).

РСА I проведен на дифрактометре STOE Stadi-Vari Pilatus 100 K (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54186$ Å). Обработку и анализ структурных данных в процессе решения и уточнения проведены в программной оболочке WinGX [12]. Принимая во внимание неопределенную форму кристалла, использованного для проведения структурных экспериментов, учет поглощения произведен аналитически. Измеренные интенсивности отражений скорректированы на факторы Лоренца и поляризации. Структура I решена с помощью программы SHELXT [13]. Первоначально были найдены атомы кобальта, серы и кислорода. Атомы углерода, фтора и водорода найдены из разностных синтезов Фурье. Позиции неводородных атомов уточнены анизотропно, позиции атома водорода – в

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры эксперимента и уточнения для I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_2H_{12}O_{12}F_6S_2Co$
Пр. группа	$P\bar{3}m1$ (№ 164)
a , Å	7.3914(16)
c , Å	8.704(2)
V , Å ³	411.8(2)
Z	1
ρ (выч.), г см ⁻³	1.876
Излучение (λ , Å)	$CuK\alpha$ (1.54186)
Интервал h, k, l	$-8 \leq h \leq 7; -1 \leq k \leq 8; -10 \leq l \leq 10$
Интервал 2θ , град	5.08–66.13
T , К	293(2)
μ , см ⁻¹	11.695
Число отражений собрано/независимых/ $I > 2\sigma(I)$	2358/307/197
R_{int}	0.056
Число уточняемых параметров	31
Полнота данных, %	98.1
GOOF	0.996
R_1	0.049
wR_2 ($I \geq 2\sigma(I)$)	0.110
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	0.301/–0.419

Таблица 2. Межатомные расстояния (Å) в структурах I и II в сравнении с изоструктурными аналогами $[Ni(H_2O)_6](CF_3SO_3)_2$ [4] и $Zn(CF_3SO_3)_2$ [6]

Связь	$[Co(H_2O)_6](CF_3SO_3)_2^*$	$[Ni(H_2O)_6](CF_3SO_3)_2$	$Co(CF_3SO_3)_2^*$	$Zn(CF_3SO_3)_2$
M–O	2.074(5)	2.035(2)	2.032(1)	2.069(2)
S–O	1.447(4)	1.443(2)	1.508(2)	1.445(3)
C–S	1.809(15)	1.830(6)	1.758(5)	1.820(2)
C–F	1.321(6)	1.322(3)	1.376(2)	1.302(3)

* Данная работа.

изотропном приближении в полноматричном приближении в программе SHELXL [14]. Кристаллографические данные и параметры монокристалльного дифракционного эксперимента для I представлены в табл. 1, основные межатомные расстояния для структуры I приведены в табл. 2 [4, 5].

Дополнительные сведения о кристаллической структуре I можно получить из базы данных Fachinformationszentrum Karlsruhe (ICSD № 1941425; crysdata@fiz-karlsruhe.de).

Измерения температурных ($\chi(T)$) и полевых ($M(B)$) зависимостей намагниченности при 2–300 К и 0–9 Тл соответственно выполняли с использованием СКВИД-магнитометра MPMS-XL7

(Magnetic Property Measurement System, Quantum Design), а также вибромагнитометра в составе системы измерения физических свойств (PPMS, Quantum Design). Для недопущения изменения гидратного состава образцов их хранили и измеряли в запаянных стеклянных ампулах в атмосфере аргона. Масса измеряемых образцов составляла от 15 до 25 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поликристаллический образец I, полученный путем перетирания кристаллов, был исследован методом синхротронной порошковой рентгеновской дифракции при температуре 200 К. Положение и относительные интенсивности рефлексов

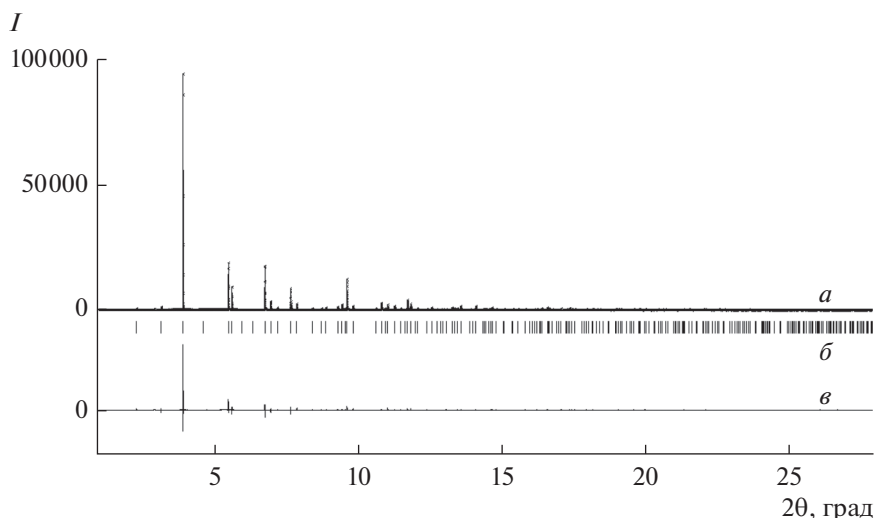


Рис. 1. Экспериментальная (а), расчетная (б) и разностная (в) рентгенограммы $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, полученные на синхротронном излучении ($\lambda = 0.35451 \text{ \AA}$, 200 К).

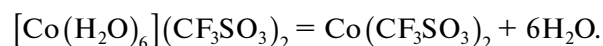
на рентгенограмме образца I сходны с таковыми для гексагидрата трифлата никеля $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ [4] (рис. 1). Это позволяет предположить получение изоструктурного соединения $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (I). Все рефлексы на рентгенограмме были проиндексированы в тригональной сингонии, пространственной группе $P\bar{3}m1$, с параметрами ячейки $a = 7.3592(2)$, $c = 8.72103(4) \text{ \AA}$, $R_p = 0.106$.

Закономерное увеличение параметров элементарной ячейки по сравнению с $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ($a = 7.368(3)$, $c = 8.672(4) \text{ \AA}$ [4]) связано с увеличением ионного радиуса катиона Co^{2+}

(высокоспиновое состояние, КЧ 6: $r(\text{Co}^{2+}) = 0.745 \text{ \AA}$, $r(\text{Ni}^{2+}) = 0.69 \text{ \AA}$).

ИК-спектр образца I коррелирует с ИК-спектром безводного трифлата кобальта [15], отнесение сделано в соответствии с данными, представленными в [8]. По сравнению с данными для безводной соли [15] появление на ИК-спектре широкого пика в диапазоне $3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наличии кристаллизационной воды. Полоса симметричного валентного колебания $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ смещена в коротковолновую область, что может быть связано с различием в координации трифлат-аниона, как и в [5, 7].

С использованием ТГ- и ДТА-анализов, совмещенных с МС-анализом газообразных продуктов разложения, установлено, что разложение соединения I протекает в две стадии (рис. 2). Первая стадия – дегидратация – начинается сразу после начала нагревания и оканчивается при 135°C . Выход на плато после потери 22.77% начальной массы образца соответствует удалению всей кристаллизационной воды и образованию безводной соли II по реакции (теоретическая потеря массы 23.2%):



Согласно данным термического анализа, соединение II устойчиво в широком диапазоне температур – до 460°C . В температурном диапазоне $460\text{--}520^\circ\text{C}$ происходит резкая потеря массы, составляющая 55.93 мас. % от исходной массы, что хорошо соответствует образованию CoF_2 (теоретическая потеря массы 55.91%), причем появление молекул воды не наблюдается. Данные порошковой рентгеновской дифракции образца после термического анализа подтверждает образование фторида кобальта CoF_2 . Таким образом, при тем-

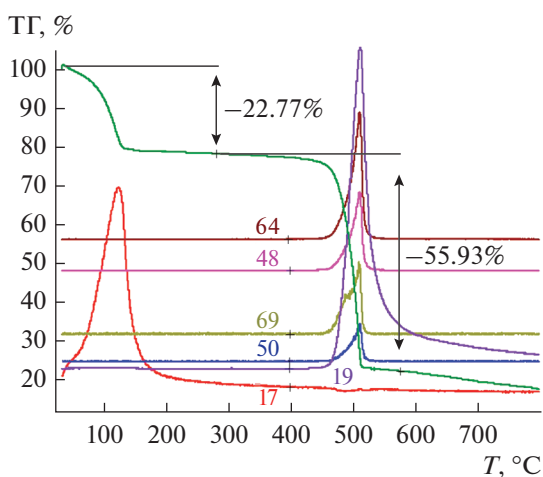


Рис. 2. Термогравиметрическая зависимость изменения относительной массы (ТГ) и основные ионные токи в масс-спектре (МС) газообразных продуктов разложения для образца I (приведены массовые числа соответствующих ионных токов).

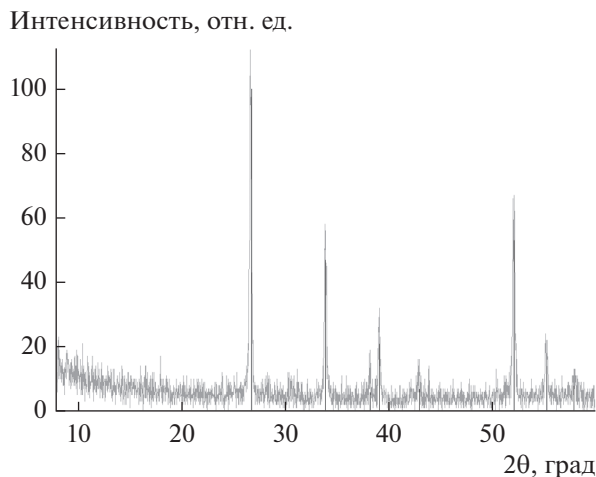


Рис. 3. Сравнение рентгенограммы кристаллического продукта разложения образца II с теоретической рентгенограммой CoF_2 (штрих-диаграмма [16]).

пературе выше 460°C соединение II разлагается с образованием CoF_2 (рис. 3) [16].

Рентгенограмма полученного образца II показана на рис. 4. Все рефлексы на рентгенограмме проиндексированы в гексагональной сингонии с параметрами $a = 4.9996(1)$, $c = 31.3137(8)$ Å. Систематические погасания рефлексов (hkl : $-h + k + l = 3n$) соответствуют пр. гр. $R\bar{3}$, характерной для безводных трифлатов двухзарядных катионов $\text{M}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, где $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}$ [6]. Следует отметить, что соединение II крайне гигроскопично: даже незначительный по продолжительности контакт образца II с воздухом приводил к появлению примеси кристаллогидрата I.

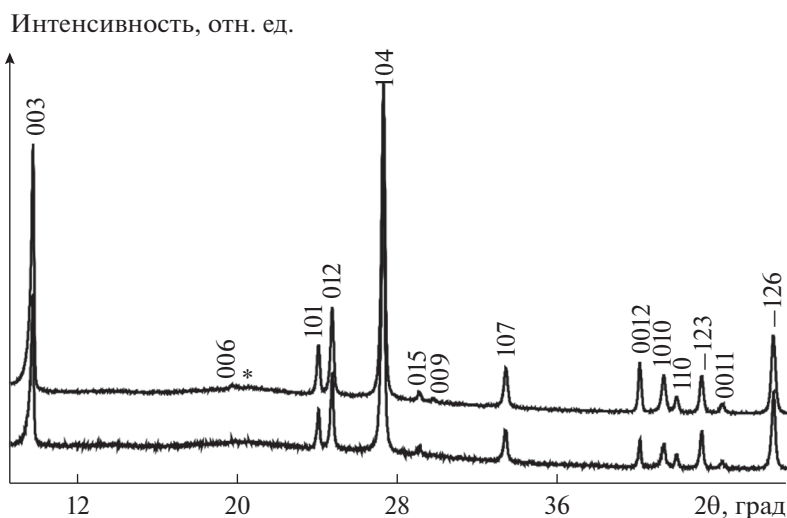


Рис. 4. Участок рентгенограмм образца II (излучение $\text{CoK}\alpha$). Верхняя рентгенограмма получена при более длительном дифракционном эксперименте. Знаком * отмечен рефлекс примеси I. Индексы рефлексов соответствуют гексагональной ячейке с параметрами: $a = 4.9996(1)$, $c = 31.3137(8)$ Å.

Структура I (рис. 5) состоит из слоев, образованных октаэдрами $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]$ и трифлатными группами (CF_3SO_3) , расположенными вдоль направления $[001]$. В октаэдрах присутствует шесть равных контактов $\text{Co}-\text{O}$, связывающих атом кобальта с атомами кислорода молекул воды. Формирование слоев происходит за счет водородных связей, образованных атомами водорода молекул воды и атомами кислорода трифлатной группы (O_w-H 0.87(5), $\text{H}\dots\text{O}$ 1.98(5), $\text{O}_w\dots\text{O}$ 2.817(4) Å, $\angle\text{O}_w-\text{H}\dots\text{O}$ 161°).

В слоях, параллельных плоскости (001), октаэдры $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]$ расположены по мотиву правильной треугольной сетки (рис. 6a). Группы CF_3 направлены в межслоевое пространство, так, что минимальное расстояние в плоскости (001) между атомами фтора из соседних слоев составляет 3.045 Å.

Структура II определена методом Ритвельда по данным порошковой рентгеновской дифракции с использованием структуры $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ [6] в качестве исходной модели. Кристаллографические данные и параметры порошкового дифракционного эксперимента II представлены в табл. 3, значения основных межатомных расстояний — в табл. 2. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы показаны на рис. 6.

Следует отметить, что в [6] решение структур соединений $\text{M}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, где $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}$, проводили с использованием данных синхротронной порошковой рентгеновской дифракции. При этом в структурную модель вводили разупорядочение атомов O и F по трем позициям с постоянной заселенностью 0.333, расположенным на расстояниях менее 0.05 Å друг от друга. В дан-

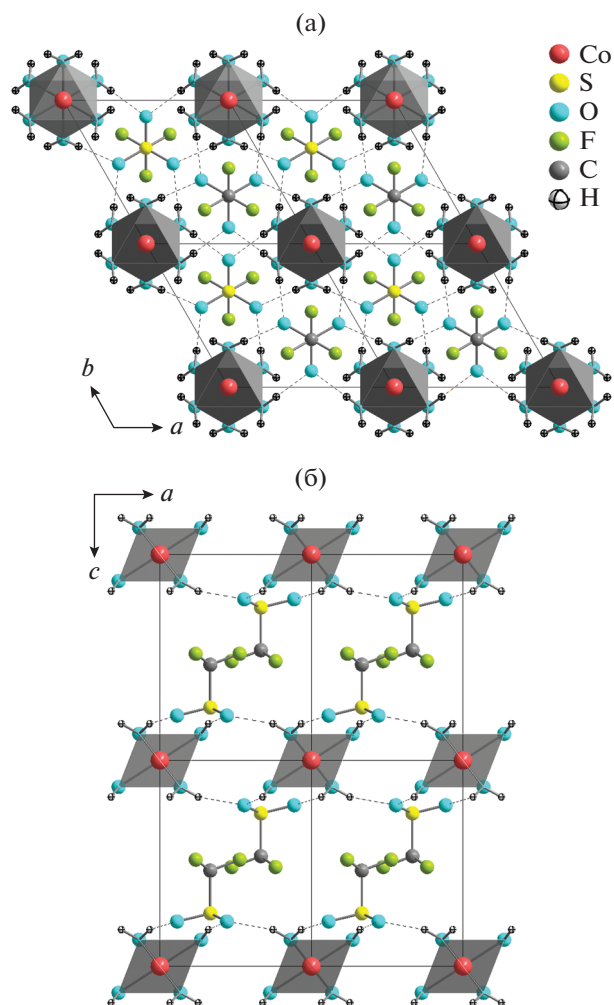


Рис. 5. Структура $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, вид вдоль оси c (а) и вдоль оси b (б).

ной работе использована структурная модель с одной кристаллографически независимой позицией О и одной позицией F. Атом О входит в первую координационную сферу кобальта, что делает маловероятным его разупорядочение. Ситуация с возможным разупорядочением CF_3 -групп гораздо сложнее. Если в структуре I данные группы соседних слоев располагаются в одной плоскости, что создает стерические затруднения для их свободного вращения, то в структуре II CF_3 -группы разделены полостью (ширину которой можно оценить, как 2.71 \AA), что допускает возможность свободного вращения. Подобное вращение известно даже для более крупных фрагментов молекул, таких как метилированный циклопентадиенил [17]. Наиболее вероятно, что существует несколько предпочтительных положений CF_3 -групп в структуре $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, но определить их с использованием лабораторных порошковых дифракционных данных не представляется возможным, поэтому в данной работе мы ограничились структурной моделью с одной независимой позицией атома F.

Дегидратация I с образованием II сопровождается сохранением слоистой структуры за счет связывания октаэдров $[\text{CoO}_6]$ μ_3 - (CF_3SO_3) -группами (рис. 7). При этом сохраняется треугольный мотив расположения катионов Co^{2+} .

В структуре II по сравнению с I наблюдается закономерное незначительное сокращение расстояния $\text{Co}-\text{O}$ (табл. 2) при существенном (от ~ 7.4 до $\sim 5 \text{ \AA}$) сокращении расстояния между соседними $[\text{CoO}_6]/(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ -группами в слое. Это приводит к смещению слоев друг относительно друга вдоль направления $[001]$ на $(1/3, 1/3, 0)$ и утроению c -параметра. В структуре II CF_3 -группы разделены полостью, в то время как в I атомы F

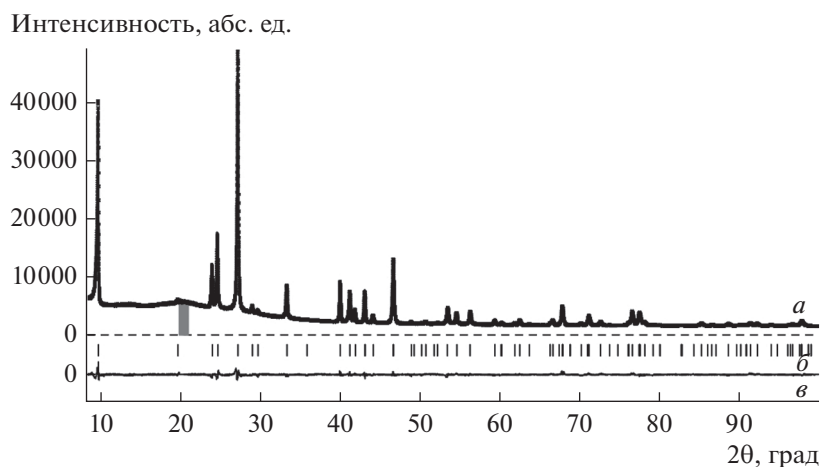


Рис. 6. Экспериментальная (а), расчетная (б) и разностная (в) рентгенограммы, полученные в результате уточнения структуры II методом Ритвелда. Область (выделено серым), соответствующая примеси I, образующейся при увеличении времени дифракционного эксперимента, была исключена из уточнения.

Таблица 3. Кристаллографические данные и основные параметры порошкового рентгеновского эксперимента для II

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_2O_6F_6S_2Co$
M	357.1
Пр. группа	$R\bar{3}$ (№ 148)
a , Å	4.9996(1)
c , Å	31.3137(8)
V , Å ³	677.86(3)
Z	3
ρ (выч.), г см ⁻³	2.62
Излучение (λ , Å)	$CoK_{\alpha}/1.79028$
Интервал 2θ , град	8.440–100.005
T , К	295
μ , см ⁻¹	12.89
Число точек	18313
Число наблюдаемых рефлексов	105
Число уточняемых параметров	31
R_I , R_{exp}	0.0603, 0.0179
R_p , R_{wp}	0.022, 0.030
GOF	1.66

соседних слоев находятся практически в одной плоскости.

Поведение температурных зависимостей магнитной восприимчивости ($\chi(T)$) I и II (рис. 8) может быть описано законом Кюри–Вейса

$\chi = \chi_0 + \frac{C_{CW}}{T - \Theta}$ в широком интервале температур 15–300 К для I и 90–300 К для II. Температурные зависимости $\chi(T)$ (рис. 8а) для I и II измерены в поле $B = 0.1$ Тл. Показаны зависимости обратной восприимчивости $1/(\chi - \chi_0)$ (рис. 8а, вставка), демонстрирующие линейное поведение при высоких температурах согласно закону Кюри–Вейса и отклонение от линейности при низких, что может говорить о вкладе эффектов спин-орбитального взаимодействия ионов кобальта и эффектов кристаллического поля. Зависимости $M(B)$ для I и II, измеренные при температурах 2 и 300 К, представлены на рис. 8б.

Признаков магнитного упорядочения для трифлатов кобальта при низких температурах не наблюдается. Качественно полученные данные $\chi(T)$ и $M(B)$ для обоих образцов соответствуют парамагнитному поведению на всем исследуемом диапазоне температур 2–300 К со значительным вкладом спин-орбитального взаимодействия в магнитные свойства. Низкотемпературные зависимости $M(B)$ были описаны суммой функции Бриллюэна и линейного вклада, предположи-

тельно соответствующего парамагнетизму ван Флека [18]:

$$M(B) = Ng_J\mu_B J \left[\frac{2J+1}{2J} \operatorname{ch} \left(\frac{2J+1}{2J} \frac{g_J\mu_B JB}{k_B T} \right) - \frac{1}{2J} \operatorname{ch} \left(\frac{1}{2J} \frac{g_J\mu_B JB}{k_B T} \right) \right] + \chi_0 B.$$

Для соединения I оптимальное значение g -фактора составило 3.32, значение полного углового момента (J) – 0.72 при 2 К. Для безводной соли II g -фактор равен 3.84, а J близок к теоретическому, равному 1/2. Такие высокие значения g -фактора соответствуют литературным данным для Co^{2+} в октаэдрическом окружении [19]. Близость полного углового момента к $J = 1/2$, отличающегося от чисто спинового значения $S = 3/2$, также хорошо известна для соединений кобальта.

Отклонение от закона Кюри–Вейса может быть связано с вкладом обменных взаимодействий ближнего порядка, спин-орбитальным взаимодействием или вкладом дефектов/примесей. Отрицательное значение константы Вейса $\theta \approx -5.6$ К для I и $\theta \approx -54$ К для II говорит о преобладании антиферромагнитного обменного взаимодействия в магнитной подсистеме. Константа Кюри $C_{CW} \approx 2.53$ эме/(моль К) для I и $C_{CW} \approx 3.96$ эме/(моль К) для II дает оценку эффективного магнитного момента ($\mu_{эфф}$), равного 4.5 и 5.6 μ_B соответственно.

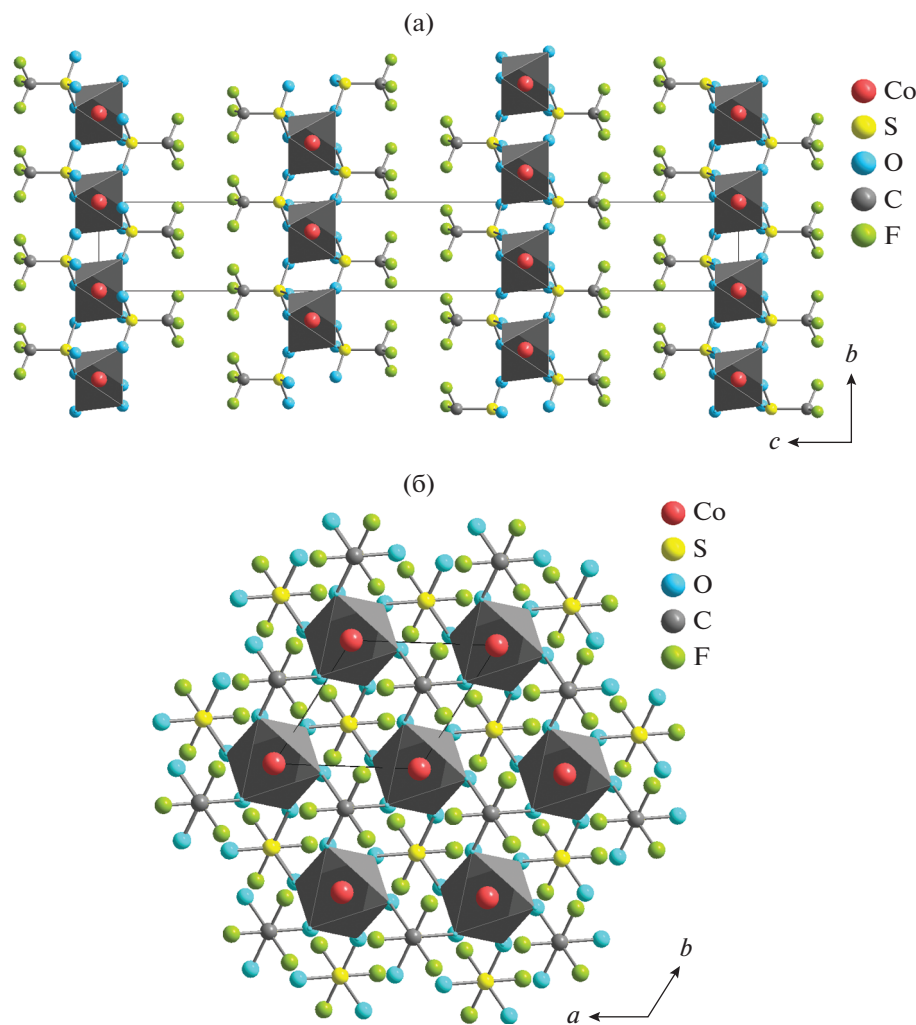


Рис. 7. Структура $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$: вид вдоль оси a (а) и вдоль оси c (атомы одного слоя) (б).

Эти величины существенно превышают теоретическое чисто спиновое значение для высокоспинового Co^{2+} с $S = 3/2$ ($\mu_{\text{эфф}} = 2\sqrt{S(S+1)} = 3.87 \mu_{\text{B}}$). Это свидетельствует о значительном вкладе спин-орбитального взаимодействия в магнитный момент, что соответствует данным полевых зависимостей $M(B)$. Сравнение с данными, представленными в [5], демонстрирует сходство полученных значений. Для гидрата значение $\mu_{\text{эфф}}$ несколько выше и составляет $4.87 \mu_{\text{B}}$, что может быть связано с наличием примесей или с тем, что данная характеристика представлена для соединения другого состава $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Для безводной соли значение магнитного момента несколько ниже, чем определено нами, и составляет $5.31 \mu_{\text{B}}$, что может быть связано с наличием примеси кристаллогидрата.

Полученные нами данные для I, в том числе и количественно, показывают сходство с известными молекулярными магнетиками на основе

ионов $\text{Co}(\text{II})$ в октаэдрическом окружении лигандов. Сходное поведение $\chi(T)$ и $M(B)$ наблюдалось для квадратной магнитной 2D-решетки $\text{Co}(\text{II})$ [20], для молекулярных кластеров на основе $\text{Co}(\text{II})$ различной величины [21], для треугольной магнитной 2D-подрешетки $\text{Co}(\text{OH})_2$ [22], а также соответствует теоретическим представлениям о поведении молекулярных магнетиков на основе $\text{Co}(\text{II})$ [23]. В то же время сравнительно большое значение температуры Вейса $\theta = -54 \text{ K}$ для II говорит о наличии достаточно сильного магнитного обменного взаимодействия между ионами кобальта, которое можно грубо оценить по формуле $\sum J \approx 3\theta/(S(S+1)) \approx -43 \text{ K}$. Отсутствие признаков магнитного упорядочения вплоть до низких температур (2K), а также треугольный мотив ионов кобальта в структуре, указывают на то, что в данном соединении сильный вклад в магнитные свойства может вносить фрустрация обменных взаимодействий. Однако следует помнить, что подобную картину может давать сильный вклад

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Данное исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-01059).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Su T.M., Sliwinski W.F., Schleyer P.V.R.* // J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. № 19. P. 5386.
2. *Васильев А.Н., Волкова О.С., Зверева Е.А. и др.* Низкоразмерный магнетизм. М.: Физматлит. 2018. 297 с.
3. *Kaduk J.A.* // Powder Diffr. 1999. V. 14. № 3. P. 166.
4. *Сидоров А.А., Решетников А.В., Деомидов С.М. и др.* // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. С. 793.
5. *Jansky M.T., Yoke J.T.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1979. V. 41. № 12. P. 1707.
6. *Dinnebier R., Sofina N., Hildebrandt L. et al.* // Acta Crystallogr. B. 2006. V. 62. № 3. P. 467.
7. *Boumizane K., Herzog-Cance M.H., Jones D.J. et al.* // Polyhedron. 1991. V. 10. № 23–24. P. 2757.
8. *Socrates G.* Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts. Chichester (England): John Wiley & Sons. 2004. 347 p.
9. ICDD PDF-2+ (Database). International Centre for Diffraction Data: Newtown Square (PA, USA), 1998.
10. WinXPOW D.S. Version 2.21. Stoe & Cie GmbH. Darmstadt (Germany), 2007.
11. *Petříček V., Dušek M., Palatinus L.* // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 2014. B. 229. № 5. S. 345.
12. *Farrugia L.J.* // J. Appl. Crystallogr. 1999. V. 32. P. 837.
13. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
14. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
15. *Arduini A.L., Garnett M., Thompson R.C. et al.* // Canad. J. Chem. 1975. V. 53. № 24. P. 3812.
16. ICDD PDF-2 (Database). International Centre for Diffraction Data: Newtown Square (PA, USA). № 00-024-0329, 071-0653, 081-2033.
17. *Kudinov A.R., Muratov D.V., Rybinskaya M.I. et al.* // J. Organometallic Chem. 1991. V. 414. P. 97.
18. *Blundell S.* Magnetism in Condensed Matter: Oxford Master Series in Physics. Oxford University Press, 2001. P. 29.
19. *Piowarska D., Gnutek P., Rudowicz C.* // Appl. Magn. Reson. 2019. V. 50. P. 797.
20. *Tiwari A., Bhosle V.M., Ramachandran S. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. № 14. P. 142511.
21. *Murrie M.* // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. № 6. P. 1986.
22. *Li J.R., Yu Q., Tao Y. et al.* // Chem. Commun. 2007. № 22. P. 2290.
23. *Lloret F., Julve M., Cano J. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2008. V. 361. № 12–13. P. 3432.

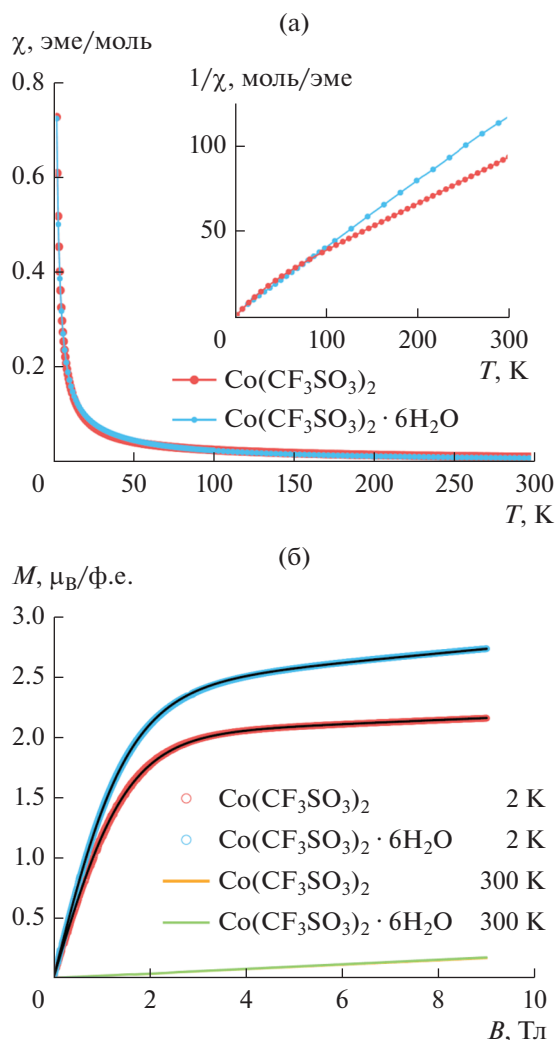


Рис. 8. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ для I (голубой) и II (красный), измеренные в режиме охлаждения в поле (FC) $B = 0.1$ Тл (на вставке приведены зависимости обратной восприимчивости $(\chi - \chi_0)^{-1}(T)$) (a); полевые зависимости намагниченности для I и II, измеренные при температурах 2 и 300 К (черными линиями показана аппроксимация экспериментальных кривых функцией Бриллюэна) (б).

спин-орбитального взаимодействия, искажая полученные значения температуры Вейса. Для более точного описания магнитной подсистемы трифлатов кобальта потребуется провести первопринципные расчеты его магнитной подсистемы с учетом спин-орбитального взаимодействия.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

УДК 547.796.1:541

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ 3,4-бис(ДИФЕНИЛФОСФИНИЛ)-2,5-ДИМЕТИЛГЕКСА-2,4-ДИЕНА С СОЛЯМИ Mn(II)

© 2022 г. В. П. Моргалюк¹, О. И. Артюшин¹, А. В. Вологжанина¹, П. В. Дороватовский²,
Б. В. Локшин¹, А. Г. Буяновская¹, Р. У. Таказова¹, В. К. Брель¹, *

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

²НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*e-mail: v_brel@mail.ru

Поступила в редакцию 08.04.2022 г.

После доработки 06.05.2022 г.

Принята к публикации 11.05.2022 г.

Изучены координационные свойства 3,4-бис(дифенилфосфинил)-2,5-диметилгекса-2,4-диена (L^2) на примере комплексов с хлоридом и перхлоратом марганца(II). Установлено, что хлорид марганца(II) с бис-фосфиноксидом L^2 образует комплекс состава 1 : 1, а с перхлоратом марганца(II) — комплекс состава 2 : 1. Кристаллическое строение комплексов бис-фосфиноксида L^2 с дихлоридом марганца (CCDC № 2165179) и перхлоратом марганца (CCDC № 2165180) подтверждено рентгенодифракционными данными.

Ключевые слова: фосфиноксиды, 1,3-бутадиены, комплексы, соли марганца, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0132344X22110068

В последнее время комплексы Mn(II) с фосфорорганическими лигандами различного строения привлекают внимание благодаря их уникальным фотофизическим свойствам, высокой стабильности и низкой стоимости [1]. Например, комплексы дигалогенидов марганца с трифенилфосфиноксидом демонстрируют яркую фото- и трибололюминесценцию [2, 3]. При взаимодействии хелатирующих бис(фосфиноксидов), как $Ph_2P(O)CH_2P(O)Ph_2$ и $Ph_2P(O)CH_2CH_2P(O)Ph_2$, с галогенидами Mn(II) синтезированы комплексы $[Mn(L)_3]Hal_2$ и $[Mn(L)_3]MnHal_4$ ($Hal = Cl, Br$), с высокими эмиссионными свойствами [4–6]. Совсем недавно с использованием комплексов дихлорида и дибромида марганца с 4,6-бис(дифенилфосфинил)добензофураном были получены перспективные PhOLED на основе Mn(II) [7]. На основе 1,2,4,5-тетраakisфосфинил бензола и перхлората марганца(II) осуществлен синтез координационного полимера [8]. При использовании в качестве лиганда 2,3-бис(дифенилфосфинил)-1,3-бутадиена (L^1) был описан синтез органо-неорганических гибридных комплексов $[Mn(L^1)_3]-[MnHal_4]$. Следует отметить, что данные комплексы, содержащие четырех- и гексакоординированные ионы Mn^{2+} , проявляют высокие фото-

физические свойства. Было показано, что в катионе $[Mn(L^1)_3]^{2+}$ ион Mn^{2+} имеет октаэдрическую геометрию $[MnO_6]$ (O_h), в то время как анион $[MnHal_4]^{2-}$ — тетраэдрическую (T_d) [4].

Представлялось интересным продолжить изучение координационных свойств солей Mn(II) с другими бидентатными фосфинилсодержащими лигандами на алкадиеновой платформе, в частности с 3,4-бис(дифенилфосфинил)-2,5-диметилгекса-2,4-диеном (L^2), ранее хорошо зарекомендовавшим себя при изучении экстракции U(VI) и Th(IV) из азотнокислых сред [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ацетонитрил марки “х.ч.”, который перегоняли над P_2O_5 для обезвоживания и хранили над CaH_2 . Коммерческий этанол использовали без предварительной очистки. Лиганд L^2 получали по ранее описанной методике [9].

ИК-спектры регистрировали на VERTEX 70v Fourier-transform ИК спектрометре (Германия). Элементный анализ (C, H) выполняли на автоматическом анализаторе CarloErba 1106, на Р — спектрофотометрически на приборе Cary 100 Scan, анализ на Cl — титриметрически (0.001 M $AgNO_3$), на Mn — по несгораемому остатку.

Синтез (3,4-бис(дифенилфосфинил)-2,5-диметилгекса-2,4-диен)-дихлорида-марганца(II) (I). К суспензии 24 мг (0.12 ммоль) тонко измельченного $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 5 мл ацетонитрила при перемешивании добавляли 130 мг (0.25 ммоль) L^2 . Перемешивали до растворения $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, затем упаривали раствор при 20°C и пониженном давлении 14 мм рт. ст. до объема 2 мл. Осадок, выпавший в течение 7 сут, отфильтровывали, промывали 2×4 мл бензолом, сушили на воздухе, затем промывали водой (2×5 мл) и сушили при пониженном давлении 14 мм рт. ст. над P_2O_5 до постоянного веса. Выход комплекса I 58 мг (76%) в виде мелкокристаллического вещества белого цвета. $T_{\text{разл}} = 180\text{--}185^\circ\text{C}$.

ИК (KBr; ν , cm^{-1}): 3059, 2944, 1607, 1607, 1576; 1300–1274, 1128.

Найдено, %: C 60.07; H 5.06; P 9.30; Cl 10.82.

Для $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{P}_2\text{Cl}_2\text{Mn}$

вычислено, %: C 60.39; H 5.07; P 9.73; Cl 11.14.

После перекристаллизации из горячего ацетонитрила выход комплекса I 0.046 г (60%), $T_{\text{разл}} = 190\text{--}195^\circ\text{C}$.

Найдено, %: C 60.02; H 5.04; P 9.62, Cl 11.03.

Для $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Cl}_2\text{Mn}$

вычислено, %: C 60.39; H 5.07; P 9.73; Cl 11.14.

Синтез диперхлората бис[3,4-бис(дифенилфосфинил)-2,5-диметилгекса-2,4-диен]-марганца(II) (II). Раствор $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (53.5 мг, 0.196 ммоль) в 2 мл ацетонитрила добавляли к раствору L^2 (200 мг, 0.392 ммоль) в 3 мл ацетонитрила и перемешивали 2 ч, после чего растворитель отгоняли при пониженном давлении 14 мм рт. ст. Остаток, вязкое масло, растирали с эфиром (5 мл). Белые кристаллы отфильтровывали и промывали эфиром (5 мл), сушили на воздухе и перекристаллизовывали из кипящего этанола (5 мл). Отбирали кристаллы, пригодные для РСА, остальные высушивали в вакууме над P_2O_5 до постоянного веса. Выход комплекса II 187 мг (75%), $T_{\text{разл}} = 240\text{--}245^\circ\text{C}$.

ИК (KBr; ν , cm^{-1}): 3435, 3059, 3011, 2911, 1611, 1588, 1438, 1381, 1368, 1147, 1114, 1097, 1074.

Найдено, %: C 60.13; H 5.30; Cl 5.46; Mn 4.5; P 9.07.

Для $\text{C}_{64}\text{H}_{64}\text{O}_{12}\text{P}_4\text{Cl}_2\text{Mn}$

вычислено, %: C 60.29; H 5.06; Cl 5.56; Mn 4.31; P 8.93.

РСА комплекса $[\text{MnCl}_2\text{L}^2]$ (I) проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Quest при 100.0(2) К. Интенсивности отражений для ком-

плекса $[\text{Mn}(\text{EtOH})_2(\text{L}^2)_2](\text{ClO}_4)_2$ (II) измерены на станции K4.4 “Белок” Курчатовского источника синхротронного излучения (НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия) при длине волны 0.745 Å при 100.0(2) К. В экспериментально определенные значения интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программ SADABS (Bruker AXS Inc. Madison (WI, USA)), iMosflm [10] и Scala [11]. Структуры расшифрованы методом сопряженного пространства, реализованном в программе SHELXT [12] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов SHELXL-2014 [13] по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов за исключением разупорядоченных с помощью программы Olex2 [14]. Разупорядоченный по двум положениям перхлорат-анион (заселенности 0.512 : 0.488) и сольватные молекулы в структуре II уточнены в изотропном приближении. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели “наездника” с изотропными тепловыми параметрами, равными $U_{\text{изо}} = 1.5U_{\text{эkv}}(\text{C})$ для метильных групп и $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{эkv}}(\text{C})$ для фенильных циклов, где $U_{\text{эkv}}(\text{C})$ – эквивалентные изотропные тепловые параметры атомов, с которыми связан атом водорода. Структура II содержит разупорядоченные сольватные молекулы, вклад которых в интенсивность отражений учтен с использованием алгоритма SolventMask программы Olex2. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I и II представлены в табл. 1.

Координаты атомов и величины температурных параметров депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2165179 (I) и 2165180 (II); <http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>).

Дифрактограмму образца $[\text{MnCl}_2\text{L}^2]$ после перекристаллизации измерили в режиме отражения при комнатной температуре с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance, оснащенного детектором LynxEye и монохроматором Ge(111). Ритвельдовский анализ был проведен с помощью программы TOPAS 4.2 (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe (Germany)) с учетом предпочтительной ориентации в приближении сферических гармоник [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез комплексов I и II осуществлен реакцией 2,4-бис(дифенилфосфинил)-2,5-диметилгекса-2,4-диена (L^2) с MnCl_2 и $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ (схема 1).

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

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	C ₃₂ H ₃₂ Cl ₂ MnO ₂ P ₂	C ₆₈ H ₇₆ Cl ₂ MnO ₁₄ P ₄
<i>M</i>	636.35	1367.00
Сингония	Ромбическая	Тетрагональная
Пр. группа	<i>Pbca</i>	<i>P4₁2₁2</i>
<i>a</i> , Å	15.7136(10)	17.941(3)
<i>b</i> , Å	19.2881(12)	17.941(3)
<i>c</i> , Å	20.4240(12)	23.271(5)
<i>V</i> , Å ³	6190.2(7)	7490(3)
<i>Z</i>	8	4
ρ(выч.), г/см ³	1.366	1.212
μ, мм ⁻¹	0.730	0.430
<i>F</i> (000)	2632	2860
Число отражений: измеренных/независимых (<i>N</i> ₁)/наблюдаемых (<i>c I</i> > 2σ(<i>I</i>), <i>N</i> ₂)	65291/9451/7136	29755/6818/4580
<i>R</i> _{int}	0.045	0.074
Число уточняемых параметров	356	395
<i>R</i> ₁ (по <i>N</i> ₂)	0.030	0.118
<i>wR</i> ₂ (по <i>N</i> ₁)	0.081	0.271
GOOF	1.091	1.076
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0.391/−0.304	1.753/−1.370

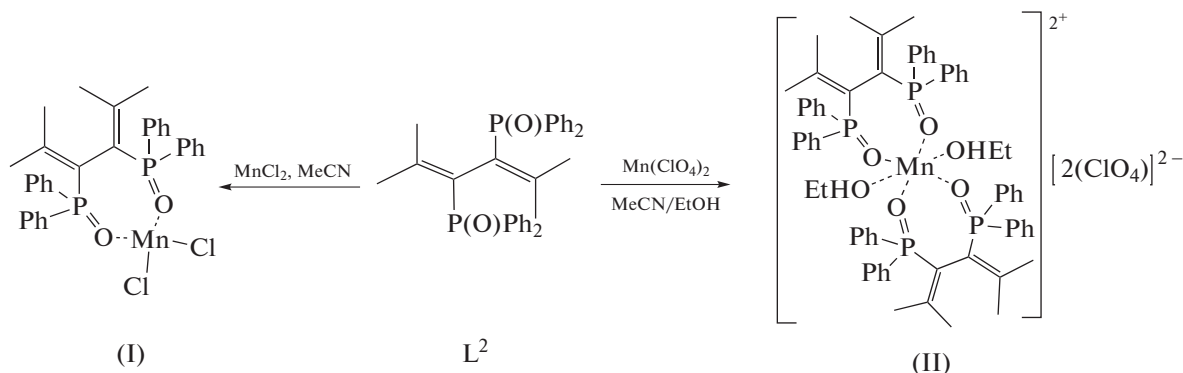


Схема 1.

Комплекс MnCl₂ с фосфиноксидом L² синтезирован реакцией MnCl₂ · 4H₂O с L² в ацетонитриле при 20°C. По результатам РСА, ИК-спектроскопии и элементного анализа получен тетраэдрический нейтральный комплекс состава 1 : 1 [MnL²Cl₂] (I). Однако, по аналогии с литературными данными [4], не была исключена возможность синтеза катион-анионного комплекса состава 2 : 1 ([Mn(L²)₂][MnCl₄]) (Ia) и имеющего такой же элементный анализ, как и комплекс I. Для проверки этого предположения комплекс I был подвергнут дополнительной перекристаллизации из горячего ацетонитрила, однако после перекри-

сталлизации состав и строение комплекса не изменились, что было подтверждено рентгенофазовым (РФА) и элементным анализами.

Комплекс Mn(ClO₄)₂ с бис-фосфиноксидом L² синтезирован в растворе ацетонитрила и перекристаллизован из этанола. По результатам РСА получен октаэдрический катионный комплекс состава 1 : 2 [Mn(L²)₂(EtOH)₂](ClO₄)₂ (II), который при хранении быстро терял сольватированный этанол. После высушивания при пониженном давлении 1–2 мм рт. ст. был получен комплекс состава [Mn(L²)₂(EtOH)₂](ClO₄)₂ (II), состав которого был подтвержден методом ИК-спектроскопии и элементным анализом.

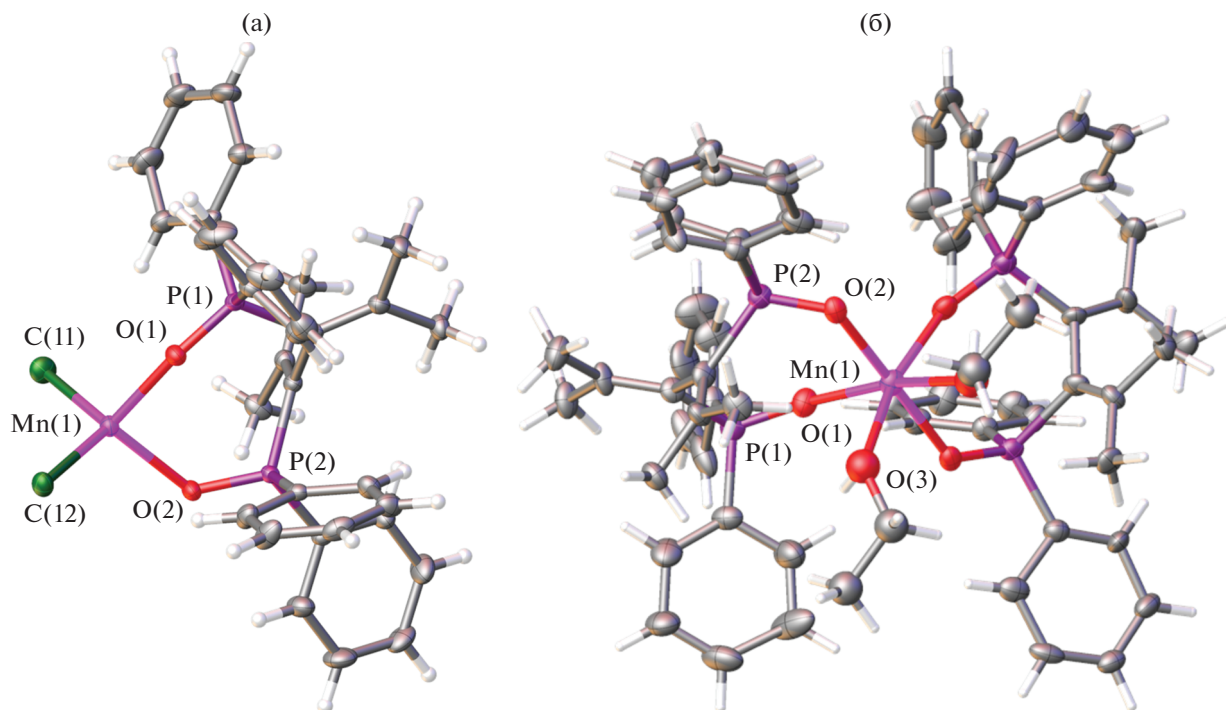


Рис. 1. Вид $[\text{MnCl}_2\text{L}^2]$ (а) и $[\text{Mn}(\text{EtOH})_2(\text{L}^2)_2]^{2+}$ (б) в тепловых эллипсоидах.

Состав комплексов I и II был подтвержден данными рентгеноструктурного анализа (рис. 1). Комплекс I имеет островное строение, где атом металла координирует один *бис*-фосфиноксид и два аниона хлора. Анионы являются концевыми лигандами, а *бис*-фосфиноксид – бидентатно-хелатным. Таким образом, координационным полиэдром атома металла является искаженный тетраэдр состава MnO_2Cl_2 . Независимая часть ячейки комплекса II содержит атом металла, расположенный на поворотной оси второго порядка, бидентатно-хелатный *бис*-фосфиноксид, монодентатную концевую молекулу этанола и разупорядоченный по двум положениям внешнесферный перхлорат-анион. Таким образом, комплекс II также является островным, а координационный полиэдр атома металла в виде искаженного октаэдра имеет состав MnO_6 .

Длины связей $\text{Mn}-\text{O}$ в тетраэдрическом комплексе I (2.0440(9)–2.06789(9) Å) короче, чем в октаэдрическом II (2.085(9)–2.112(9) и 2.307(12) Å, соответственно, для фосфиноксида и спирта). Длины связей $\text{Mn}-\text{Cl}$ составляют 2.3255(4)–2.3295(4) Å. Координация *бис*-фосфиноксидных групп обуславливает удлинение связей $\text{P}=\text{O}$ до 1.494(10)–1.519(10) Å по сравнению с длиной 1.475(1)–1.479(1) Å некоординированном лиганде, строение которого было опубликовано ранее [16]. Как и в случае комплексов данного лиганда с катионом уранила, строение которых было подтверждено данными РСА [9], в целом различия конформаций некоординированного лиганда в $\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [16] и координиро-

ванного в комплексах марганца(II) можно считать обусловленными вращением двух фрагментов $\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$ относительно одинарной связи $\text{P}-\text{C}_{\text{днен}}$. Помимо этого, вращение относительно связей $\text{P}-\text{C}_{\text{Ph}}$ приводит к различиям во взаимном расположении фенильных колец. На рис. 2 сравниваются конформации лиганда в кристаллах комплекса и чистого вещества.

Потенциально, состав соединения I допускает образование в кристалле галогенных связей и стеккинг-взаимодействий. Однако в реальности атомы хлора участвуют в образовании слабых водородных связей $\text{C}-\text{H}\dots\text{Cl}$ с атомами метильных и фенильных групп, а связи $\text{C}=\text{C}$ экранированы другими группами и не участвуют в образовании межмолекулярных $\pi\dots\pi$ -взаимодействий. В результате большинство межмолекулярных контактов относится к гидрофобным взаимодействиям $\text{H}\dots\text{H}$ и $\text{H}\dots\text{C}$. В структуре II также существуют стерические препятствия к образованию стеккинг-взаимодействий или межмолекулярных водородных связей, и упаковка молекул реализуется за счет электростатических и гидрофобных взаимодействий.

После перекристаллизации I из ацетонитрила был проведен рентгенофазовый анализ образца. Полнопрофильный Ритвельдовский анализ дифрактограммы подтвердил фазовую чистоту соединения; образец соответствует кристаллической фазе $[\text{MnCl}_2\text{L}^2]$.

Состав и строение полученных комплексов I и II солей марганца с 3,4-*бис*(дифенилфосфинил)-

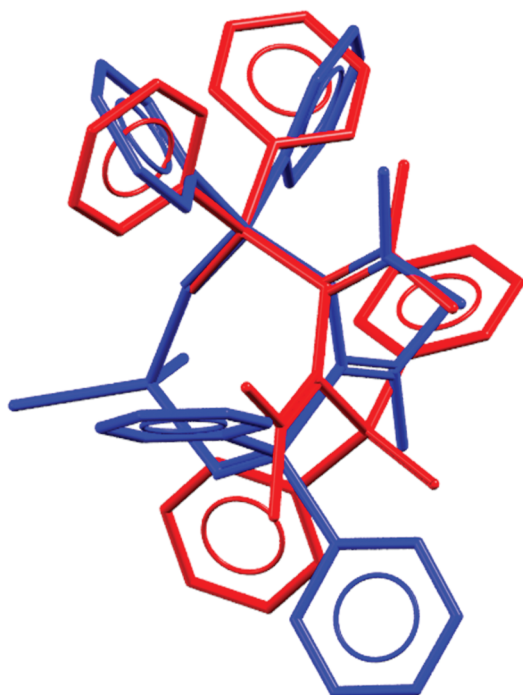


Рис. 2. Сравнение конформаций лиганда в кристаллах $[\text{MnCl}_2\text{L}^2]$ (синий) и $\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (красный) [16]. Совмещены атомы координационного полиэдра POC_3 . Атомы водорода не изображены.

2,5-диметилгекса-2,4-диена (L^2) и ранее описанных комплексов для 2,3-бис(дифенилфосфинил)-1,3-бутадиена (L^1) [4] существенно различаются. Если при использовании лиганда L^1 образуются октаэдрические комплексы состава 1 : 3 $[\text{Mn}(\text{L}^1)_3]$ - $[\text{MnBr}_4]$, то при использовании лиганда L^2 , в зависимости от типа противоиона, образуется тетраэдрический комплекс состава 1 : 1 $[\text{MnL}^2\text{Cl}_2]$ и октаэдрический состава 1 : 2 $[\text{Mn}(\text{L}^2)_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$, в котором два координационных положения заняты атомами О этанола. Это различие в составе можно объяснить большим объемом лиганда L^2 из-за четырех метильных групп. Однако возможна и другая причина. При сравнении октаэдрических комплексов $[\text{Mn}(\text{L}^2)_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ и $[\text{Mn}(\text{L}^1)_3][\text{MnBr}_4]$ [4] видно, что длины связей Mn^{2+} с кислородом фосфинильных групп $\text{Mn}-\text{O}$ в $[\text{Mn}(\text{L}^2)_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ заметно меньше, чем таковые связи в $[\text{Mn}(\text{L}^1)_3][\text{MnBr}_4]$, соответственно, 2.085(9)–2.112(9) и 2.140(3)–2.154(3) Å. Поэтому лиганд L^2 расположен ближе к иону Mn^{2+} , что также уменьшает оставшийся объем около Mn^{2+} , достаточный для расположения двух молекул этанола, но не более крупного L^2 . Очевидно, что эта причина проявляется также и в случае однолигандного комплекса $[\text{MnL}^2\text{Cl}_2]$.

В результате выполненного исследования были изучены координационные свойства 3,4-бис-

(дифенилфосфинил)-2,5-диметилгекса-2,4-диена (L^2) с хлоридом марганца(II) и перхлоратом марганца(II) методом рентгеноструктурного анализа. Показано, что введение метильных групп в 1,3-бутадиеновый скелет лиганда 2,3-бис(дифенилфосфинил)-бута-1,3-диена (L^1) существенным образом влияет на его координационные свойства с солями марганца. Установлено, что при взаимодействии лиганда L^2 и MnCl_2 образуется комплекс состава 1 : 1 $[\text{MnCl}_2\text{L}^2]$, а с $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ – комплекс $[\text{Mn}(\text{L}^2)_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ состава 1 : 2. Оба комплекса имеют островное строение.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ и регистрация спектров ИК проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-13-00329).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Harriman A.* // *Coord. Chem. Rev.* 1979. V. 28. P. 147.
2. *Tang Y.-Y., Wang Z.-H., Li P.-F. et al.* // *Inorg. Chem. Front.* 2017. V. 4. P. 154.
3. *Chen J., Zhang Q., Zheng F.-K. et al.* // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. P. 3289.
4. *Berezin A.S., Samsonenko D.G., Brel V.K., Artem'ev A.V.* // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. P. 7306.
5. *Bortoluzzi M., Castro J., Trave E. et al.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2018. V. 90. P. 105.
6. *Davydova M.P., Bauer I.A., Brel V.K. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 2020. P. 695.
7. *Qin Y.Y., Tao P., Gao L.* // *Adv. Opt. Mater.* 2019. V. 7. Art 1801160.
8. *Berezin A.S., Davydova M.P., Bagryanskaya I.Yu. et al.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2019. V. 107. Art 107473.
9. *Брель В.К., Артюшин О.И., Моргалюк В.П. и др.* // *Коорд. химия.* 2022. Т. 48. № 4. С. 206 (*Brel V.K., Artyushin O.I., Morgalyuk V.P. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* V. 48. № 4. P. 201). <https://doi.org/10.1134/S1070328422040017>
10. *Battye T.G.G., Kontogiannis L., Johnson O. et al.* // *Acta Crystallogr. D.* 2011. V. 67. P. 271.
11. *Evans P.* // *Acta Crystallogr. D.* 2006. V. 62. P. 72.
12. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
13. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
14. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H.* // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339.
15. *Jarvinen M.* // *J. Appl. Cryst.* 1993. V. 26. P. 525.
16. *Chen F., Xia Y., Lin R. et al.* // *Org. Lett.* 2019. V. 21. P. 579.

УДК 546.71+546.712+546.9+544.473-039.63-386+547.585+544.169+543.429.3

НЕТРИВИАЛЬНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ СБОРКА МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСА С КАТИОНАМИ Fe³⁺ И Li⁺

© 2022 г. И. А. Луценко¹*, М. А. Кискин¹, Я. А. Тигай², Е. В. Волчкова², В. К. Имшенник³, С. В. Новичихин³, И. Л. Еременко^{1,4}

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

²МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

³Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

⁴Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

*e-mail: irinalu05@rambler.ru

Поступила в редакцию 22.05.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 17.06.2022 г.

Взаимодействие пивалатов Fe(III), Li(I) и пиридина (Py) в ацетонитриле приводит к формированию молекулярного гетероядерного комплекса [Fe₄Li₂(O)₂(Piv)₁₀(Py)₂] · CH₃CN (I, где Piv – анион пивалиновой кислоты) с нетривиальной для Fe(III) и щелочных металлов структурной организацией. По данным РСА найдено, что I содержит гексаядерный мотив {Fe₄Li₂O₂}, в котором в соответствии с данными спектроскопии Мёссбауэра присутствуют парамагнитные ионы Fe(III) в высокоспиновом состоянии (*S* = 5/2) и находящиеся в симметричном октаэдрическом окружении атомов O и N.

Ключевые слова: гетерометаллические пивалатные комплексы, железо(III), литий, кристаллическая структура, спектроскопия Мёссбауэра

DOI: 10.31857/S0132344X2211007X

Гетерометаллические пивалатные (триметил-ацетатные) комплексы на основе железа представляют интерес с различных точек зрения: они могут выступать в качестве компонент гомо- или гетерогенных каталитических систем, обладают уникальными магнитными (связанными с переходом в магнитно-упорядоченное состояние при низких температурах), электропроводящими, сорбционными и другими свойствами [1–7]. Кроме того, варьирование в подобных молекулах природой гетероатомов металлов и соотношением Fe : M (M = Ni, Zn, Co, Mn и др.) можно рассчитывать на их использование в качестве прекурсоров в технологических процессах получения различных функциональных материалов (например, сложных оксидов) [8–10]. Но для реализации заданных свойств крайне важно понять их происхождение и иметь возможность “настроить” требуемую структуру соединения. Наиболее продуктивный путь к многоядерным комплексам железа(III) включает систематическое исследование условий реакции, дающей новые молекулярные структуры с новыми физическими свойствами. Ранее на основе разработанного методического подхода, включающего “растворные методики” с последующим твердофазным термолизом, были получены комплексы Fe(III) с 3*d*-металлами (Fe(III)–M,

где M = Ni, Zn, Mn, Cd, Ag) [11–15]. Эти комплексы характеризуются различной ядерностью металлфрагментов (3–9), а также разнообразными физико-химическими свойствами, но их практически невозможно получить “прямым” синтезом.

Дальнейшие исследования показали, что данный синтетический прием работает и в случае с *s*-металлом – Li [16, 17]. Однако гексаядерный металлооксидный фрагмент, получаемый в отсутствие N-донорных лигандов комплекса [Fe₄Li₂(O)₂(Piv)₁₀(HPiv)₂(H₂O)₂] [16], перестраивается в базовый трехядерный {Fe₂LiO} в случае с 1,10-фенантролином (**Phen**) [17].

В настоящей работе описан синтез, структура и свойства нового полиядерного оксопивалатного аддукта с пиридином, включающего ионы Fe(III) и Li(I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексов проводили с использованием коммерческих реагентов и растворителей без дополнительной очистки: пивалиновая кислота (99%, Merck), LiOH (ч. д. а.), толуол (ос. ч., Химмед), пиридин (ч. д. а., Химмед). Комплекс [Fe₃O(Piv)₆(H₂O)₃] · Piv получали по методике [18].

Пивалат лития, LiPiv, синтезировали взаимодействием эквимольных водных растворов LiOH и HPiv с последующим испарением; образовавшуюся твердую фазу промывали гексаном [19].

Элементный анализ выполняли на автоматическом C,H,N-анализаторе Carlo Erba EA 1108. ИК-спектры соединения регистрировали на ИК-спектрофотометре с Фурье преобразованием Perkin-Elmer Spectrum 65 методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 400–4000 см⁻¹.

Спектроскопию Мёссбауэра I на ядрах ⁵⁷Fe выполняли на спектрометре электродинамического типа Wissel (Германия) при 300 К. Точность поддержания температуры не менее ±0.1 К. Исследуемый образец содержал “природное” железо, содержание изотопа ⁵⁷Fe в котором не превышает 3 вес. % (вследствие этого величина эффекта Мёссбауэра не превышает 2%). В качестве источника мёссбауэровского излучения использовали ⁵⁷Co(Rh) активностью 1.1 ГБк. Изомерные сдвиги отсчитывали от центра магнитной сверхтонкой структуры (СТС) металлического железа. Спектр обрабатывали по стандартным программам об-счета и симуляции для мёссбауэровского перехода 3/2 → 1/2. Комплексную обработку спектра Мёссбауэра осуществляли методом наименьших квадратов по программам LRT (Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН) и WIN-NORMOS (Германия).

Синтез [Fe₄Li₂(O)₂(Piv)₁₀(Py)₂] · CH₃CN (I). Навески [Fe₃O(Piv)₆(H₂O)₃] · HPiv (100 мг, 0.1 ммоль), LiPiv (10 мг, 0.9 ммоль) растворяли в 25 мл ацетонитрила при нагревании (70°C) и добавляли Py (0.14 мл, 1.8 ммоль). Реакционную смесь выдерживали в течение 3 ч. Полученный раствор охлаждали и оставляли для кристаллизации медленным испарением растворителя при комнатной температуре. Выпавшие через сутки кристаллы коричневого цвета отделяли от маточного раствора декантацией и сушили на воздухе. Выход I 119 мг (78% в расчете на исходный комплекс железа).

Найдено, %:	C 50.47;	H 7.05;	N 2.79.
Для C ₆₂ H ₁₀₃ O ₂₂ N ₃ Li ₂ Fe ₄			
вычислено, %:	C 50.42;	H 7.02;	N 2.84.

ИК (ν, см⁻¹): 2962 ср, 2928 сл, 2904 о.сл, 2869 сл, 1612 о.с, 1577 ср, 1548 ср, 1480 о.с, 1447 сл, 1420 о.с, 1400 о.с, 1377 ср, 1354 о.с, 1338 о.с, 1218 о.с, 1156 о.сл, 1149 о.сл, 1073 о.сл, 1040 с, 1031 о.сл, 1014 о.с, 937 о.сл, 895 с, 786 ср, 754 о.сл, 695 ср, 626 ср, 598 с, 552 ср, 504 с, 430 о.с, 423 о.с, 415 о.с, 403 о.с.

РСА монокристалла I выполнен на дифрактометре Bruker D8 Venture (CCD-детектор, MoK_α,

λ 0.71073 Å, графитовый монохроматор). Введена полуэмпирическая поправка на поглощение [20]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена в полноматричном МНК анизотропном приближении (SHELXL-2018/3) [21]. Атомы Н в карбоксилатных лигандах рассчитаны геометрически и уточнены в модели “наездника”. Кристаллографические параметры и детали уточнения структуры комплекса I при T = 100(2) К следующие: C₆₂H₁₀₃Fe₄Li₂N₃O₂₂, M = 1479.75 г/моль, кристаллы коричневые призмы, пространственная группа Pca2₁, a = 24.140(8), b = 16.165(4), c = 19.756(4) Å, V = 7709(4) Å³, Z = 4, ρ(выч.) = 1.275 г см⁻³, μ = 0.805 мм⁻¹, 1.98° ≤ θ ≤ 28.28°, 17762 измеренных рефлексов, 14967 рефлексов с I > 2σ(I), R_{int} = 0.0646, GOOF = 1.070, R₁ = 0.0425, wR₂ = 0.0571 (I > 2σ(I)); R₁ = 0.0931, wR₂ = 0.1002 (все данные). T_{min/max} = 0.677/0.746.

Координаты атомов и другие параметры структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2189983; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано, что кипячение смеси [Fe₃O(Piv)₆(H₂O)₃] · Piv⁻ и Li(Piv) (1 : 1) в толуоле (110°C) приводило к получению комплекса [Fe₄Li₂(O)₂(Piv)₁₀(H₂O)₂] [16], характеризующегося гексаядерным металлоостовом. Ведение в исходную реакционную смесь хелатирующего Phen [17] способствовало перестройке металлофрагмента с формированием трехъядерного {Fe₂Li}, который более характерен для комбинации ионов Fe(III) с другими 3d-металлами, например Fe(III)–M (M = Mn, Co [8], Ni [11]). В настоящей работе показано, что замена Phen на Py сохраняет гексаядерный металлоостов {Fe₄Li₂O₂}, заменяя лишь терминальные молекулы воды на Py.

Комплекс I · CH₃CN кристаллизуется в орторомбической сингонии, пространственная группа Pca2₁. Металлоксидный остов комплекса (Li₂Fe₄O₂) (рис. 1a) состоит из двух тетраэдров Fe₃LiO с общей стороной Fe(1)Fe(2) (Fe(1)...Fe(2) 2.9393(10) Å, Fe(1,2)...Fe(3,4) 3.345(1)–3.439(1) Å, Fe...Li 2.988(8)–3.172(8) Å). В каждом тетраэдре Fe₃LiO ионы металлов центрированы μ₄-мостиковой оксогруппой (основные длины связи и углы приведены в табл. 1). Остов Fe₄Li₂O₂ в I аналогичен ранее описанному в составе комплекса [Fe₄Li₂(O)₂(Piv)₁₀(HPiv)₂(H₂O)₂] [16]. Дополнительно металлокаркас {Fe₄Li₂} укреплен восьмью O,O'-μ₂- и двумя O,O,O'-μ₃-мостиковым карбоксилатными группами. Периферийные атомы железа дополнительно координируют по одному атому азота молекул пиридина (рис. 1б). Координационное окруже-

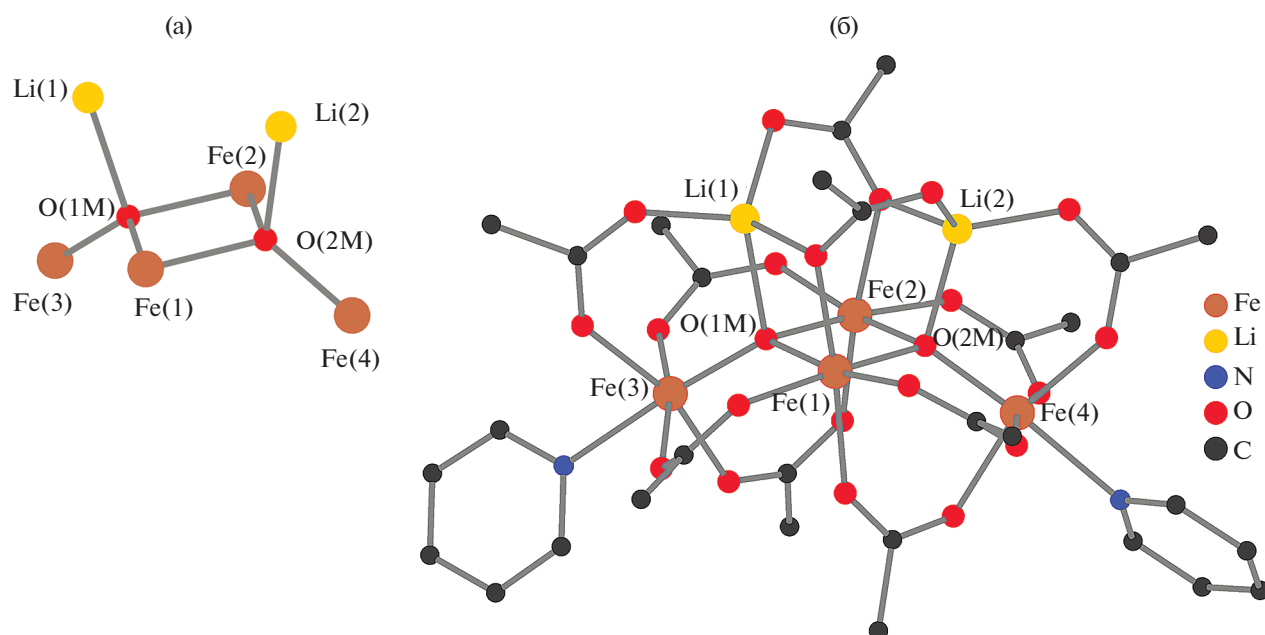


Рис. 1. Строение металлоксидного остова $\{Fe_4Li_2O_2\}$ (а) и молекулярная структура (б) комплекса I.

Таблица 1. Основные длины связей (d , Å) и валентные углы (ω , град) в I

Связь	d , Å	Связь	d , Å
M–O(μ_4 -O)			
Fe(1)–O(1M)	1.968(3)	Fe(3)–O(1M)	1.879(3)
Fe(1)–O(2M)	1.970(3)	Fe(4)–O(2M)	1.881(3)
Fe(2)–O(1M)	1.967(3)	Li(1)–O(1M)	2.125(9)
Fe(2)–O(2M)	1.988(3)	Li(2)–O(2M)	2.043(8)
M–O(Piv)/M–N(Py)			
Fe(1)–O	2.015(3)–2.036(3)	Fe(4)–O	1.984(3)–2.056(3)
Fe(2)–O	2.006(3)–2.038(3)	Fe(4)–N	2.222(4)
Fe(3)–O	1.992(3)–2.038(3)	Li(1)–O	1.839(9)–1.970(9)
Fe(3)–N(1)	2.233(4)	Li(2)–O	1.887(8)–1.964(9)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
Fe(1)O(1M)Fe(2)	96.65(12)	Fe(1)O(1M)Li(1)	95.3(3)
Fe(1)O(1M)Fe(3)	123.74(14)	Fe(2)O(1M)Li(1)	98.8(3)
Fe(2)O(1M)Fe(3)	123.38(15)	Fe(3)O(1M)Li(1)	113.1(3)
Fe(1)O(2M)Fe(2)	95.92(11)	Fe(1)O(2M)Li(2)	104.4(3)
Fe(1)O(2M)Fe(4)	120.59(14)	Fe(2)O(2M)Li(2)	95.7(3)
Fe(2)O(2M)Fe(4)	125.44(14)	Fe(4)O(2M)Li(2)	110.6(3)
OFe(1)O	83.92(11)–100.43(12), 170.29(12)–174.02(12)	OFe(2)O	83.22(12)–103.02(13), 166.84(13)–174.85(13)
OFe(3)O	88.56(14)–103.53(12), 161.60(13), 168.49(12)	OFe(4)O	85.11(15)–102.68(13), 161.72(13), 168.70(13)
NFe(3)O	81.72(14)–85.62(13), 174.62(13)	NFe(4)O	81.17(13)–87.07(13), 175.54(14)
OLi(1)O	81.9(3)–123.0(5)	OLi(2)O	83.9(3)–119.1(5)

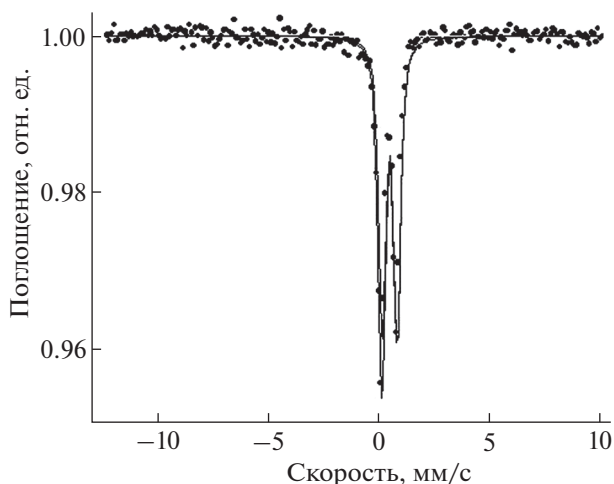


Рис. 2. Спектр Мёссбауэра твердого образца I.

Таблица 2. Параметры форм Fe(III) ($T = 300\text{ K}$)*

Комплекс	Форма Fe	δ	Δ	Γ	A	Литература
		$\pm 0.03\text{ мм/с}$			$\pm 0.05\text{ мм/с}$	
I	Fe ³⁺ парамагнитный	0.43	0.66	0.35	1.00	Настоящая работа
[Fe ₄ Li ₂ (O) ₂ (Piv) ₁₀ (HPiv) ₂ (H ₂ O) ₂]	Fe ³⁺ парамагнитный	0.40	0.75	0.48	1.00	[16]
[Fe ₂ Li(O)(Piv) ₅ (Phen) ₂]	Fe ³⁺ парамагнитный	0.43	1.20	0.37	0.62	[17]

* δ – изомерный сдвиг относительно α -Fe; Δ – квадрупольное расщепление (квадрупольный сдвиг); Γ – ширина линии; A – относительное содержание.

ние атомов лития LiO₄ соответствует искаженному тетраэдру, атомов железа FeO₆ и FeO₅N – искаженному октаэдру.

Методом спектроскопии Мёссбауэра были исследованы степени окисления и спиновое состояние ионов железа в I. Спектр Мёссбауэра при комнатной температуре в нулевом магнитном поле представляют собой одиночный дублет (рис. 2). Значения изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений в спектре Мёссбауэра (табл. 2) позволяет сделать вывод о наличии исключительно высокоспиновых ионов железа(III) в октаэдрическом окружении атомов кислорода и азота, что согласуется с рентгеноструктурными данными. В отличие от соединений, представленных в [16, 17], синтезированный комплекс I характеризуется менее искаженным полиэдром металла, о чем свидетельствует более низкое значение параметра квадрупольного расщепления.

На основании полученных и известных данных можно предположить, что образующийся гексаядерный гетерометаллический остов Fe₄Li₂O₂ в составе карбоксилатного комплекса обладает относительной устойчивостью в присутствии моно-

дентатных N/O-донорных лигандов, но может диссоциировать до трехъядерного Fe₂LiO в результате действия хелатных N-доноров.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА, элементный анализ и ИК-спектроскопия выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rashad M.M., Fouad O.A.* // Mater. Chem. Phys. 2005. V. 94. P. 365.
2. *Karunananda M.K., Vázquez F.X., Alp E.E.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 13661.

3. *Veith M., Haas M., Huch V.* // Chem. Mater. 2005. V. 17. P. 95.
4. *Godbole R.V., Rao P., Alegaonkar P.S. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 161. P. 135.
5. *Yeary L.W., Moon Ji-Won, Rawn C.J. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2011. V. 323. P. 3043.
6. *Naseri M.G., Saion E.B., Hashim M. et al.* // Solid State Commun. 2011. V. 151. P. 1031.
7. *Doungmene F., Aparicio P.A., Ntienoue J. et al.* // Electrochim. Acta. 2014. V. 125. P. 674.
8. *Abdulwahab K.O., Malik M.A., O'Brien P. et al.* // Chem. Mater. 2014. V. 26. P. 999.
9. *Long J.R.* Molecular Cluster Magnets / Ed. Yang P. Hong Kong: World Scientific, 2003.
10. *Han H., Wei Zh., Barry M.C. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. 5644.
11. *Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Nelyubina Y.V. et al.* // Polyhedron. 2019. V. 159. P. 426.
12. *Луценко И.А., Кискин М.А., Имшенник В.К. и др.* // Коорд. химия. 2017. Т. 43. С. 323 (*Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Imshennik V.K. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. P. 345). <https://doi.org/10.1134/S1070328417060033>
13. *Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Efimov N.N. et al.* // Polyhedron. 2017. V. 137. P. 165.
14. *Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Efimov N.N. et al.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 15175.
15. *Lutsenko I.A., Baravikov D.E., Kiskin M.A. et al.* // Mend. Commun. 2021. V. 31. P. 628.
16. *Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Alexandrov G.G. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. P. 449.
17. *Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Nikolaevskii S.A. et al.* // Mend. Commun. 2020. V. 30. P. 273.
18. *Кискин М.А., Фомина И.Г., Сидоров А.А. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2004. Т. 53. С. 2403.
19. *Зорина-Тихонова Е.Н., Ямбулатов Д.С., Кискин М.А. и др.* // Коорд. химия. 2020. Т. 46. С. 67 (*Zorina-Tikhonova E.N., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 75). <https://doi.org/10.1134/S1070328420020104>
20. *Sheldrick G.M.* SADABS. Program for Scanning and Correction of Area Detector Data. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 2004.
21. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.