

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 48, номер 4, 2022

Синтез, кристаллическая и молекулярная структура комплексов 1,3-ди- <i>n</i> -толил-5-(5'-аллил-2'-этоксibenзил)-1,3,5-диазафосфациклогексана с солями Ni(II) и Pt(II) <i>А. С. Балужева, Э. И. Мусина, Ф. З. Баймухаметов, Г. Н. Никонов, А. Т. Губайдуллин, И. А. Литвинов, А. А. Карасик</i>	195
Антибактериальные пленки из композитных материалов на основе биосовместимого металл-органического координационного полимера MOF-5 и гидроколлоидов <i>А. М. Пак, Е. Н. Захарченко, А. А. Корлюков, В. В. Новиков</i>	200
Исследование экстракционных и координационных свойств 2,3-бис(дифенилфосфинил)бута-1,3-диена и 3,4-бис(дифенилфосфинил)- 2,5-диметилгекса-2,4-диена <i>В. К. Брель, О. И. Артюшин, В. П. Моргалюк, А. В. Вологжанина, А. Н. Туранов, В. К. Карандашев</i>	206
Синтез, строение и свойства кетоиминатных металлохелатов меди(II), никеля(II) и кобальта(II). Молекулярная и кристаллическая структура <i>бис[2-нитро-3-(8-хинолилимину)проп-1-енокси]кобальта(II)</i> <i>Т. В. Ковалева, А. И. Ураев, К. А. Лысенко, В. Г. Власенко, А. С. Бурлов, Г. С. Бородкин, Д. А. Гарновский</i>	215
Синтез и строение дикарбоксилатов (3-фторфенил)сурьмы [(3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Sb][OC(O)R] <sub>2</sub> (R = CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-3, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> F <sub>2</sub> -2,3, C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <i>В. В. Шарутин, О. К. Шарутина, Д. А. Жеребцов, О. С. Ельцов</i>	223
Синтез и кристаллическое строение {Eu <sub>2</sub> <sup>III</sup> Cd <sub>2</sub> }, {Tb <sub>2</sub> <sup>III</sup> Cd <sub>2</sub> } и {Eu <sub>2</sub> <sup>III</sup> Zn <sub>2</sub> } комплексов с анионами пентафторбензойной кислоты и ацетонитрилом <i>М. А. Шмелев, Ю. К. Воронина, Н. В. Гоголева, М. А. Кискин, А. А. Сидоров, И. Л. Еременко</i>	229
<i>o</i> -Бензохиноновые комплексы кобальта, содержащие кремнийорганические радикалы: квантово-химическое исследование <i>А. А. Старикова, М. Г. Чегерев, А. Г. Стариков, В. И. Минкин</i>	238
Синтез, строение и магнитные свойства новых ионных нитратных комплексов Ni-Yb с 2,2'-бипиридилем и 1,10-фенантролином <i>П. Н. Васильев, А. В. Гавриков, А. Б. Илюхин, Н. Н. Ефимов</i>	248



УДК 548.737

## СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ 1,3-ДИ-*n*-ТОЛИЛ-5-(5'-АЛЛИЛ-2'-ЭТОКСИБЕНЗИЛ)-1,3,5-ДИАЗАФОСФАЦИКЛОГЕКСАНА С СОЛЯМИ Ni(II) И Pt(II)

© 2022 г. А. С. Балужева<sup>1</sup> \*, Э. И. Мусина<sup>1</sup>, Ф. З. Баймухаметов<sup>1</sup>, Г. Н. Никонов<sup>1</sup>, А. Т. Губайдуллин<sup>1</sup>, И. А. Литвинов<sup>1</sup>, А. А. Карасик<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ, Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

\*e-mail: anna@iopc.ru

Поступила в редакцию 06.09.2021 г.

После доработки 17.09.2021 г.

Принята к публикации 20.09.2021 г.

При взаимодействии гетероциклического фосфинового лиганда 1,3-ди-*n*-толил-5-(5'-аллил-2'-этоксипензил)-1,3-диаза-5-диазафосфациклогексана (L), содержащего функциональный заместитель при атоме фосфора, с (1,5-циклооктадиен)дихлороплатиной(II) и хлоридом никеля(II) получены комплексы состава PtCl<sub>2</sub>L<sub>2</sub> (I) и NiCl<sub>2</sub>L<sub>2</sub> (II), соответственно, с *цис*- и *транс*-конфигурацией центрального иона. Строение комплексов определено методом рентгеноструктурного анализа (CIF files CCDC № 2097704 (I), 2097705 (II)).

**Ключевые слова:** циклические фосфины, комплекс платины, комплекс никеля, конфигурация, молекулярная структура

**DOI:** 10.31857/S0132344X2203001X

Циклические аминотилфосфины представляют собой необычный тип гибридных лигандов в координационной химии переходных металлов из-за особенностей конформационного поведения гетероцикла на матрице металла, ограничивающих возможности взаимного расположения неподеленной электронной пары (НЭП) гетероатомов, а также из-за расположения жесткого донорного атома (азота, включенного в гетероцикл) в непосредственной близости от центрального иона [1–4]. В настоящее время к наиболее изученным типам циклических аминотилфосфинов относятся циклические дифосфины, а именно 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаны [5–8] и 1-аза-3,6-дифосфациклогептаны [9, 10]. Продемонстрировано, что пространственное сближение атомов азота (не участвующих в координации) и металла (Ni, Co) обуславливает активность P,P-хелатных комплексов в базовых реакциях водородной энергетики [7, 8, 11–17]. Кроме того, для циклических аминотилфосфинов были обнаружены необычные стереоизомерные переходы и уникальные реакции слияния в большие [18–20] или расщепления на меньшие циклы в ходе комплексообразования [21, 22].

Соответствующие циклические монофосфины, а именно 1,3-диаза-5-фосфациклогексаны, в отличие от циклических дифосфинов, изучены заметно меньше [23–29]. Согласно литературным данным, эти лиганды (с фенильным или аминотильным заместителем у атома фосфора) при комплексообразовании меняют преимущественную конформацию кресло с экваториальным расположе-

нием заместителя у атома фосфора на конформацию кресло с аксиальным расположением этого заместителя и относятся к лигандам с малым коническим углом Толмана [24, 28]. Представляло интерес выявить их способность к стабилизации различных изомеров плоско-квадратных комплексов двухвалентных никеля и платины, оценить склонность лигандов к процессам, связанным с изменением размера цикла, и описать влияние координации с переходным металлом на конформационное поведение гетероцикла.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерчески доступные соединения: безводный дихлорид никеля (Sigma-Aldrich), (1,5-циклооктадиен)дихлороплатина(II) (Sigma-Aldrich) без дополнительной очистки. Ацетонитрил и диметилформамид (ДМФА) очищали и высушивали перед использованием по стандартным методикам. 1,3-Ди-*n*-толил-5-(5'-аллил-2'-этоксипензил)-1,3-диаза-5-фосфациклогексан (L) получали по методике [30].

ИК-спектры записывали на спектрометрах Specord M-80 в области 600–4000 см<sup>-1</sup> (суспензии в вазелиновом масле). Спектры ЯМР <sup>31</sup>P регистрировали на спектрометре Bruker MSL-400 (161 МГц), спектры ЯМР <sup>1</sup>H получали на спектрометре Bruker WM-250 (250 МГц).

**Синтез бис(1,3-ди-*n*-толил-5-(5'-аллил-2'-этоксипензил)-1,3-диаза-5-фосфациклогексан)дихлороплатины(II) (I).** К горячему раствору 0.041 г (1.08 ммоль)

(1,5-циклооктадиен)дихлороплатины(II) в 1 мл ацетонитрила приливали раствор 0.100 г (2.17 ммоль) лиганда L в 1 мл ацетонитрила, смесь приобретала зеленую окраску. Реакционную смесь медленно охлаждали до комнатной температуры в течение суток. Выделившиеся прозрачные светло-желтые кристаллы отфильтровывали, перекристаллизовывали из ацетонитрила. Выход I 0.09 г (69%),  $T_{пл} = 128^\circ\text{C}$ .

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 808 (C–H<sub>ар</sub>), 994 (P–Ar), 1612 (C=C<sub>ар</sub>), 1636 (CH<sub>2</sub>=CH–), 3028 (H–C<sub>ар</sub>). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (ДМФА;  $\delta$ , м.д., J, Гц): –3.63 (<sup>1</sup>J<sub>PP</sub> 3400). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМФА-d<sub>7</sub>;  $\delta$ , м.д., J, Гц): 1.28 т. (3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.0, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>), 2.35 с. (6H, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 3.07 д. (2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.5, CH<sub>2</sub>–CH=CH<sub>2</sub>), 3.42 д. (2H, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> 12.5, P–CH<sub>2</sub>–Ar), 3.93 д.д. (<sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 13.25, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> 4.5, N–CH<sub>2</sub>–N), 4.02 кв. (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>) (общ. инт 3H), 4.87–4.93 м. (2H, CH<sub>2</sub>–CH=CH<sub>2</sub>), 5.19 д. (1H, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> 13.25, N–CH<sub>2</sub>–N), 5.65–5.81 м (1H, CH<sub>2</sub>–CH=CH<sub>2</sub>), 7.06–7.17 м (7H, o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–N + C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.26 д. (4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8, m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–N) (сигналы протонов фрагментов P–CH<sub>2</sub>–N маскируются сигналом воды в ДМФА-d<sub>7</sub>).

Найдено, %: C 56.47; H 6.20; N 5.45; P 5.10; Cl 5.11.  
Для C<sub>60</sub>H<sub>79</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Pt  
вычислено, %: C 57.09; H 6.26; N 5.55; P 4.92; Cl 5.63.

**Синтез бис(1,3-ди-*n*-толил-5-(5'-аллил-2'-этоксibenзил)-1,3-диаза-5-фосфациклогексан)дихлороникеля(II) (II).** К горячему раствору 0.100 г (0.21 ммоль) лиганда L в 1 мл ацетонитрила приливали раствор 0.015 г (0.11 ммоль) хлорида никеля(II) в 1 мл ДМФА, полученную смесь медленно охлаждали до комнатной температуры в течение суток. Выделившиеся красные кристаллы отфильтровывали, промывали ацетонитрилом. Выход II 0.04 г (35%),  $T_{пл} = 162^\circ\text{C}$ .

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 808 (C–H<sub>ар</sub>), 1404 (C–N), 1510 (C=C<sub>ар</sub>), 1610 (C=C<sub>ар</sub>), 1640 (CH<sub>2</sub>=CH–). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (ДМФА;  $\delta$ , м.д.): –45.58 (широкий сигнал).

Найдено, %: C 64.47; H 2.20; N 5.45; P 5.70; Cl 6.21.  
Для C<sub>58</sub>H<sub>76</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ni  
вычислено, %: C 64.27; H 2.49; N 5.17; P 5.72; Cl 6.55.

РСА кристаллов I и II проведен в Отделении рентгеноструктурных исследований спектроскопического центра коллективного пользования на автоматическом четырехкружном дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 при температуре 21°C (MoK<sub>α</sub>-излучение). Кристаллы I, C<sub>58</sub>H<sub>70</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Pt·C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N, триклинные, при 21°C  $a = 11.534(2)$ ,  $b = 12.378(2)$ ,  $c = 21.086(2)$  Å,  $\alpha = 93.54(6)^\circ$ ,  $\beta = 92.44(6)^\circ$ ,  $\gamma = 108.00(6)^\circ$ ,  $V = 2851.7(12)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho(\text{выч.}) = 1.426$  г/см<sup>3</sup>, пространственная

группа  $P\bar{1}$ . Кристаллы II, C<sub>58</sub>H<sub>70</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ni, триклинные, при 21°C  $a = 10.119(3)$ ,  $b = 10.580(4)$ ,  $c = 13.693(3)$  Å,  $\alpha = 72.55(2)^\circ$ ,  $\beta = 89.66(2)^\circ$ ,  $\gamma = 85.54(3)^\circ$ ,  $V = 1393.9(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $\rho(\text{выч.}) = 1.247$  г/см<sup>3</sup>, пространственная группа  $P\bar{1}$  (молекула в частом положении в центре симметрии).

Параметры ячеек и интенсивности 11881 (I) и 4419 (II) отражений, из которых 7270 и 3246 с  $I \geq 2\sigma(I)$  соответственно, измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 при температуре 21°C (MoK<sub>α</sub>-излучение). В структуре II учет поглощения не проводился ( $\mu_{\text{Mo}} 5.44$  см<sup>-1</sup>), в структуре I проведен эмпирический учет поглощения ( $\mu_{\text{Mo}} 26.56$  см<sup>-1</sup>). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены вначале в изотропном, затем в анизотропном приближении (для всех неводородных атомов). Атомы водорода выявлены из разностных рядов электронной плотности и уточнены по соответствующим моделям “наездника”. Окончательные значения факторов расходимости в структуре I  $R = 0.0827$ ,  $R_w = 0.2133$  по 7270 отражениям с  $F^2 \geq 2\sigma$ , в структуре II  $R = 0.0408$ ,  $R_w = 0.1057$  по 3246 отражениям с  $F^2 \geq 2\sigma$ . Предварительная обработка данных выполнена на ЭВМ DEC AlfaStation 200 по программам комплекса MolEN [31], расшифровка и окончательное уточнение структур выполнены с использованием комплекса программ WinGX [32]. Рисунки структур и анализ геометрии выполнен по программам PLATON [33] и MERCURY [34].

Кристаллографические параметры для соединений I и II депонированы в объединенную базу структурных данных Cambridge CCDC/FIZ Karlsruhe (CCDC № 2097704, 2097705 соответственно) и могут быть свободно получены по запросу на сайте: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку известные данные ограничивались сведениями о координирующей способности 3-фенил-1,5-диаза-3-фосфациклогексанов [29, 35], в качестве объектов исследования были выбраны соединения с более донорным и стерически более требовательным функционально замещенным 5'-аллил-2'-этоксibenзильным радикалом при атоме фосфора. Исходный лиганд L был получен по описанной ранее методике [30].

Согласно литературным данным [27–29], для циклических аминотилфосфиновых лигандов с 1,5-диаза-3-фосфациклогексановым остовом можно ожидать образования *цис*-изомера комплекса платины(II). Действительно, при взаимодействии одного эквивалента (1,5-циклооктадиен)дихлороплатины(II) с двумя эквивалентами лиганда L образуется комплекс с *цис*-конфигурацией центрального иона, который был выделен в виде устойчивых к окислению и гидролизу крупных прозрачных желтоватых кристаллов, имеющих состав L<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>CN (схема 1).



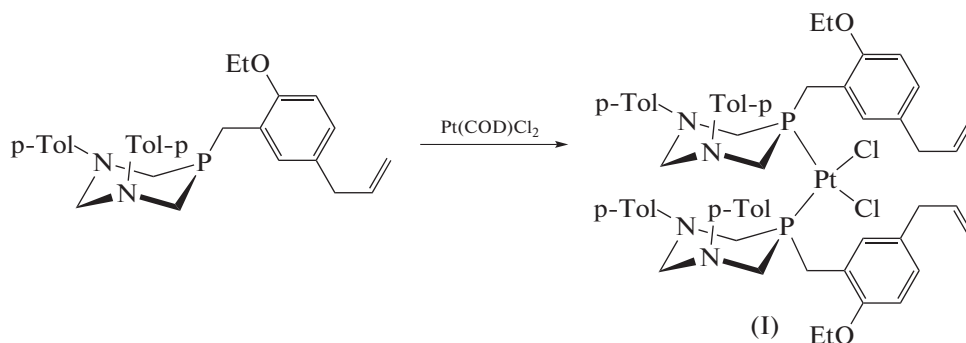


Схема 1.

Вид ИК-спектра комплекса I в области 600–4000 см<sup>-1</sup> очень сходен со спектром исходного гетероциклического лиганда. Положение и соотношение интегральных интенсивностей различных групп протонов в ПМР-спектре указывает на сохранение структуры лиганда при комплексообразовании. Смещение сигнала соединения I в спектре ЯМР <sup>31</sup>P в сторону слабых полей ( $\delta_p = -3.63$  м.д.) по сравнению с сигналом исходного 1,3-диаза-5-фосфациклогексана ( $\delta_p = -39.94$  м.д.), а также величина стереоспецифичной КССВ <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> (3400 Гц) указывают на образование плоско-квадратного *cis*-комплекса, в котором атом металла координирован с атомами фосфора, поскольку данные ЯМР близки к наблюдавшимся ранее для платиновых *cis*-комплексов 5-фенил-1,3-диаза-5-фосфациклогексанов ( $\Delta\delta_p$  35–39 м.д., <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> 2900–3400 Гц) [27, 29]. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H свидетельствуют о том, что в растворе оба лиганда в комплексе эквивалентны и имеют конформацию кресла, поскольку метиленовые протоны фрагмента N–CH<sub>2</sub>–N регистрируются в виде дублета при 5.19 м.д. (<sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 13.2 Гц) и дублета дублетов при 3.93 м.д. (<sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 13.2, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> 4.5 Гц), что характерно для этой конформации. Данные РСА позволили установить точную структуру *cis*-комплекса I (рис. 1). Кристалл комплекса I является сольватом с ацетонитрилом, но каких-либо специфических взаимодействий комплекса с сольватной молекулой не наблюдается (рис. 1).

Атом платины в нем имеет плоско-квадратную координацию (сумма валентных углов при нем составляет 360°), но углы между лигандами заметно различаются: если угол Cl(2)Pt(1)P(5b) уменьшен до 83.5(1)°, то угол P(5a)Pt(1)P(5b) увеличен до 102.1(1)°. Эти искажения валентных углов при атоме платины значительно больше, чем в случае *cis*-бис(1,3,5-трифенил-1,3-диаза-5-фосфациклогексан)дихлороплатины(II) [36] и обусловлены стерическими причинами – отталкиванием объемистых заместителей при атомах фосфора фосфиновых лигандов, находящихся в *cis*-положении. Конформация циклических фосфиновых лигандов в комплексе I – “кресло”, *para*-толильные замести-

тели при атомах N(3) в обоих лигандах в экваториальном положении, заместители при атомах P(5) и N(1) занимают аксиальное и псевдоаксиальное положения соответственно. Эндоциклические атомы азота в лигандах комплекса I имеют различную гибридизацию: атомы N(1) имеют уплощенную тригональную координацию (сумма валентных углов при них 351.8(8)° и 353.2(8)°), а атомы N(3) – тригонально-пирамидальную (сумма валентных углов при них 336.6(8)° и 349.6(8)°). Кристаллизации несимметричного конформера комплекса, в котором один из лигандов имеет аксиальное расположение связи P–M, не наблюдается. Среди выделившихся кристаллов не найдено кристаллов другого типа, что говорит об образовании только одного комплекса. Следует отметить различие с описанным

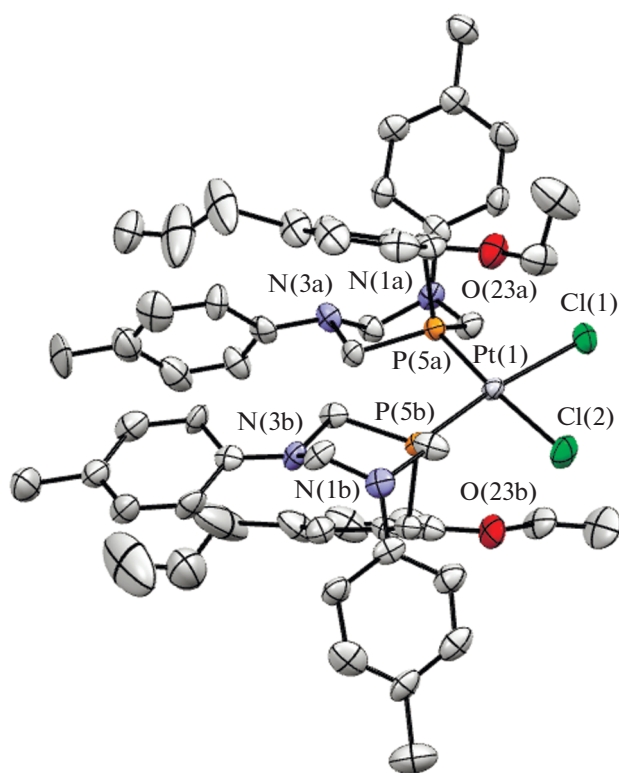


Рис. 1. Геометрия комплекса I в кристалле. Атомы водорода не показаны.

ранее образованием комплекса дихлорида платины с 1,3,5-трифенил-1,3-диаза-5-фосфациклогексаном, когда проведение реакции в ацетонитриле способствовало образованию комплекса с разной конформацией лигандов [36].

Фосфиновые комплексы Ni(II) более лабильны, чем платиновые аналоги, а их спиновое состояние зависит от конфигурации центрального иона и числа присоединившихся молекул лиганда. Для фосфиновых комплексов Ni(II) характерны

плоско-квадратные или тетраэдрические четырехкоординированные конфигурации центрального иона. С фосфинами в ацетонитриле хлорид никеля, как правило, образует плоско-квадратные кристаллические комплексы ярко-красного цвета [35]. При взаимодействии безводного хлорида Ni(II) с лигандом L был получен комплекс II состава  $L_2NiCl_2$  в виде интенсивно окрашенных красных кристаллов, что указывает на плоско-квадратную конфигурацию атома никеля (схема 2).

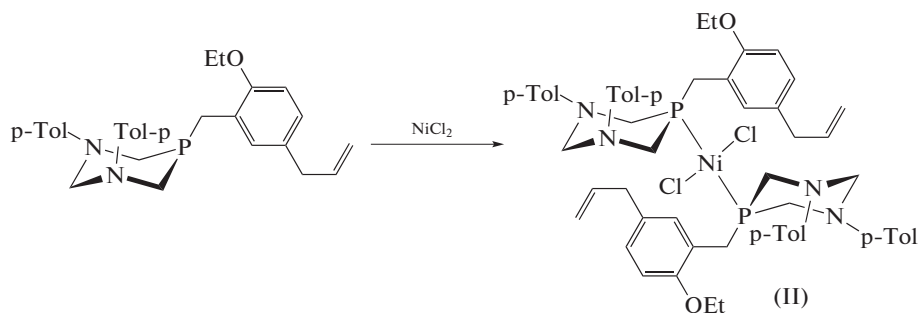


Схема 2.

ИК-спектр полученного комплекса II в области  $700\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  весьма сходен со спектрами, наблюдаемыми для исходного лиганда и комплекса I, что говорит о сохранении структуры гетероциклического фосфинового лиганда. Комплекс плохо растворим в большинстве органических растворителей. При нагревании в ДМФА комплекс II распадается, а в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  наблюдается лишь сигнал свободного лиганда при  $-45.58$  м.д.

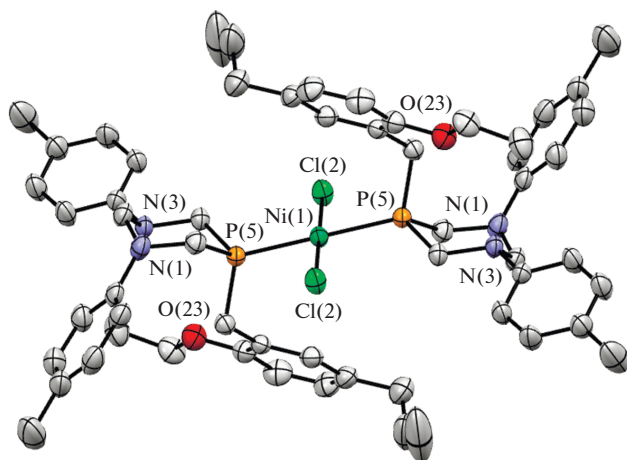
Строение комплекса II было установлено методом РСА. Данный комплекс имеет структуру *транс-бис*[1,3-ди-*n*-толил-5-(5'-аллил-2'-этоксибензил)-1,3-диаза-5-фосфациклогексан]дихлороникеля(II) с плоско-квадратной конфигурацией (рис. 2). Следует отметить, что для ранее синтезированного *бис*(1,3,5-трифенил-1,3-диаза-5-фосфациклогексан)дихлороникеля(II) наблюдалась *цис*-конфигурация центрального иона никеля [35, 37], что, по-видимому, можно объяснить меньшим объемом фенильного заместителя при атоме фосфора (схема 2).

В кристалле II комплекс находится в частном положении в центре симметрии, поэтому на рис. 2 симметрически зависимые атомы имеют одинаковую нумерацию. Валентные углы при атоме никеля несколько искажены:  $\text{Cl}(2)\text{NiP}(5)$   $87.10(4)^\circ$ ,  $\text{Cl}(2)\text{NiP}(5)$   $92.90(4)^\circ$ . Расстояния  $\text{Ni}(1)\text{--Cl}(2)$   $2.165(1)$  Å несколько меньше, чем  $\text{Ni}(1)\text{--P}(5)$   $2.2120(9)$  Å. Гетероциклические лиганды комплекса II имеют конформацию кресла, *пара*-толильный заместитель при атоме N(3) находится в экваториальном положении, заместители при атомах N(1) и P(5) — в псевдоаксиальном. Следует отметить, что, как и в случае ком-

плекса I, атомы азота гетероцикла имеют различную координацию: атом N(1) — сильно уплощенную пирамидальную (сумма валентных углов при нем  $354.4^\circ$ ), атом N(3) — тригонально-пирамидальную (сумма валентных углов  $335.4^\circ$ ). При этом длины связей при атоме N(1) заметно меньше, чем у атома N(3), что обусловлено сопряжением его НЭП с  $\pi$ -системой *пара*-толуидинового фрагмента.

Следует отметить, что в менее стерически напряженных 8-членных гетероциклических фосфинах — 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанах и комплексах металлов с этими лигандами — атомы азота имеют плоско-тригональную координацию и аксиальную ориентацию заместителя, если при нем ароматический заместитель, и тригонально-пирамидальную и экваториальную ориентацию заместителя, если атом азота связан с  $sp^3$ -гибридизованным атомом углерода. В комплексе с 1,3-диаза-5-фосфациклогексановыми лигандами в случае плоско-тригональной координации атомов азота ароматические заместители при них должны были занимать аксиальное положение, что привело бы к сильным стерическим затруднениям с аксиальным заместителем при атоме фосфора (1–3 *син*-аксиальные взаимодействия), и эти затруднения разрешаются за счет пирамидализации атомов азота и “выдавливания” одного из заместителей в экваториальное положение. При этом конформация гетероцикла остается “кресло”.

Таким образом, было показано, что представленные 1,3-диаза-5-фосфациклогексаны в ходе комплексобразования с хлоридами платины и никеля не претерпевают реакций, связанных с изменением размера цикла; образование координационной связи происходит по атому фосфора и сопровождается



**Рис. 2.** Геометрия комплекса II в кристалле. Аллильный фрагмент молекулы разупорядочен в кристалле по двум положениям с относительными заселенностями 0.83 : 0.17 и показан в положении с большей заселенностью.

изменением преобладающей конформации лиганда на стерически наименее требовательную. Несмотря на конформационные изменения гетероциклического лиганда, замена фенильного заместителя при атоме фосфора 1,3-диаза-5-фосфациклогексана на 5-аллил-2-этоксипензильный приводит к образованию никелевого комплекса с *транс*-конфигурацией центрального иона, в отличие от платинового комплекса, имеющего *цис*-конфигурацию за счет большего размера центрального иона.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за предоставленное для проведения исследований оборудование.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-03-40133).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karasik A.A., Nikonov G.N. // Журн. общей химии. 1993. Т. 63. № 12. С. 2775.
2. Karasik A.A., Musina E.I., Balueva A.S. et al. // Pure Appl. Chem. 2017. V. 89. № 3. P. 293.
3. Latypov S.K., Strelnik A.G., Ignatieva S.N. et al. // J. Phys. Chem. A. 2012. V. 116. № 12. P. 3182.
4. Latypov S.K., Strelnik A., Balueva A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. V. 2016. № 7. P. 1068.
5. Karasik A.A., Bobrov S.V., Nikonov G.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 1995. V. 21. № 7. P. 574.
6. Ignatieva S.N., Balueva A.S., Karasik A.A. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 12. P. 5407.
7. Karasik A.A., Balueva A.S., Musina E.I. et al. // Mendeleev Commun. 2013. V. 23. P. 237.
8. Musina E.I., Khrizanforova V.V., Strelnik I.D. et al. // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. № 11. P. 3169.
9. Musina E.I., Karasik A.A., Balueva A.S. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. P. 1857.
10. Karasik A.A., Balueva A.S., Moussina E.I. et al. // Heteroat. Chem. 2008. V. 19. № 2. P. 125.
11. Galimullina R.M., Valitov M.I., Spiridonova Yu.S. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2011. V. 85. № 12. P. 2214.
12. Khrizanforova V.V., Morozov V.I., Strelnik A.G. et al. // Electrochim. Acta. 2017. V. 225. P. 467.
13. Khrizanforova V.V., Musina E.I., Khrizanforov M.N. et al. // J. Organomet. Chem. 2015. V. 789–790. P. 14.
14. Kadirov M.K., Karasik A.A., Nizameev I.R. et al. // Energy Technol. 2018. V. 6. P. 1088.
15. Burrows A.D., Dodds D., Kirk A.S. et al. // Dalton Trans. 2007. V. 36. P. 570–580.
16. Reback M.L., Ginovska-Pangovska B., Ho M.-H. et al. // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. P. 1928.
17. Smith S.E., Yang J.Y., DuBois D.L. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. P. 3152.
18. Mock M.T., Chen S., O'Hagan M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 11493.
19. Kendall A.J., Johnson S.I., Bullock R.M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 2528.
20. Strelnik I.D., Dayanova I.R., Poryvaev T.M. et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 40.
21. Musina E.I., Fesenko T.I., Strelnik I.D. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 13565.
22. Musina E.I., Wittmann T., Latypov S. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. P. 3053.
23. Musina E.I., Karasik A.A., Sinyashin O.G. et al. // Adv. Heterocycl. Chem. 2015. V. 117. P. 83.
24. Liu C., Huang J., Zhu J. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2018. V. 135. № 9. P. 45721.
25. Karasik A.A., Naumov R.N., Sommer R. et al. // Polyhedron. 2002. V. 21. P. 2251.
26. Karasik A.A., Georgiev I.O., Musina E.I. et al. // Polyhedron. 2001. V. 20. P. 3321.
27. Jain A., Helm M.L., Linehan J.C. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2012. V. 22. P. 65.
28. Nikonov G.N., Karasik A.A., Malova E.V. et al. // Heteroatom. Chem. 1992. V. 3. № 4. P. 439.
29. Arbuzov B.A., Karasik A.A., Nikonov G.N. et al. // Russ. Chem. Bull. 1992. V. 41. P. 253.
30. Baymuhametov F.Z., Zheltukhin V.F., Nikonov G.N. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2002. V. 72. № 11. P. 1754.
31. Straver L.H., Schierbeek A.J. MolEN. Structure Determination System. Program Description. Nonius B.V. 1994. V. 1. P. 180.
32. Farrugia L.J. // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. № 4. P. 837.
33. Spek A.L. // J. Appl. Cryst. 2003. V. 36. № 1. P. 7.
34. Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P. et al. // J. Appl. Cryst. 2006. V. 39. № 3. P. 453.
35. Arbuzov B.A., Nikonov G.N., Karasik A.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 1991. V. 40. P. 191.
36. Karasik A.A., Bobrov S.V., Nikonov G.N. et al. // Russ. Chem. Bull. 1993. V. 42. P. 1587.
37. Khadiullin R.Sh., Karasik A.A., Plyamovaty A.Kh. et al. // J. Mol. Struct. 1993. V. 293. P. 85.

УДК 546.47;541.18;544.777

## АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ ПЛЕНКИ ИЗ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БИОСОВМЕСТИМОГО МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА MOF-5 И ГИДРОКОЛЛОИДОВ

© 2022 г. А. М. Пак<sup>1, 2</sup>, Е. Н. Захарченко<sup>1, 2</sup>, А. А. Корлюков<sup>1</sup>, В. В. Новиков<sup>1, 2, \*</sup><sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия<sup>2</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия

\*e-mail: novikov84@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 14.05.2021 г.

После доработки 30.07.2021 г.

Принята к публикации 04.08.2021 г.

Важность контроля качества и сохранности продуктов питания лежит в основе создания нового типа упаковки пищевой продукции, использующего биосовместимые функциональные материалы. В настоящей работе получены композитные пленки из гидроколлоидной матрицы, включающей каппа-каррагинан и гидроксипропилметилцеллюлозу, с частицами биосовместимого металл-органического координационного полимера MOF-5 с антибактериальным агентом (бензоатом натрия), иммобилизованным в его порах. Проявленная устойчивость полученных пленок по отношению к воздействию потенциально патогенных микроорганизмов открывает широкие перспективы для создания антимикробных композитных материалов пищевой упаковки.

*Ключевые слова:* биосовместимый металл-органический координационный полимер, функциональная упаковка, гидроколлоиды, композитные материалы, рентгеновская дифракция

DOI: 10.31857/S0132344X22030021

Упаковка пищевой продукции играет фундаментальную роль в защите пищевых продуктов от физических повреждений и негативного влияния на них внешних факторов. В последнее время особую популярность приобрели материалы для так называемой функциональной [1, 2] (или “активной” [3] и “умной” [4, 5]) упаковки, задача которой состоит в увеличении срока хранения и повышении безопасности продуктов к употреблению по сравнению с традиционно используемой инертной упаковкой [6]. Одним из вариантов выполнения функциональной упаковкой данных функций является контролируемое высвобождение антиоксидантов [7], антимикробных [8] или индикаторных [9] агентов при вероятном бактериальном загрязнении [10], протекании процессов гниения [11, 12] или длительном пребывании продуктов питания в неблагоприятных условиях [13].

Важной характеристикой такой упаковки, связанной с длительным контактом с продуктами питания, является полная биосовместимость всех ее компонентов [14]. Природные гидроколлоиды имеют давнюю историю использования в пищевой промышленности [15–17] в качестве безопасных для человека компонентов как непосредственно продуктов питания (в виде эмульсифика-

торов, загустителей, стабилизаторов и т.д.), так и материалов для их упаковки [18], в том числе функциональной [19]. Однако прямая функционализация гидроколлоидной матрицы не лишена ряда недостатков, а именно отделение гидрофобных активных агентов (как правило, безопасных для человека и окружающей среды натуральных экстрактов) от гидрофильной композитной составляющей, а также отсутствие контроля за их высвобождением [20]. Дополнительно, любая модификация гидроколлоидной композиции за счет водорастворимых веществ может привести к ухудшению реологических свойств полученных пленок за счет изменения гелеобразующих свойств исходных полимеров, что может затруднить получение пленок с желаемыми механическими характеристиками и долговременной устойчивостью.

Металл-органические координационные полимеры (МОКП, Metal-Organic Frameworks) [21] являются уникальным классом кристаллических материалов, обладающих периодической трехмерной структурой [22]. Содержащиеся в них поры различного размера, контроль над которым возможен выбором подходящих металл-содержащих узлов и органических линкеров [23], придают им непревзойденные сорбционные свойства [24], которые лежат в основе их практического приме-



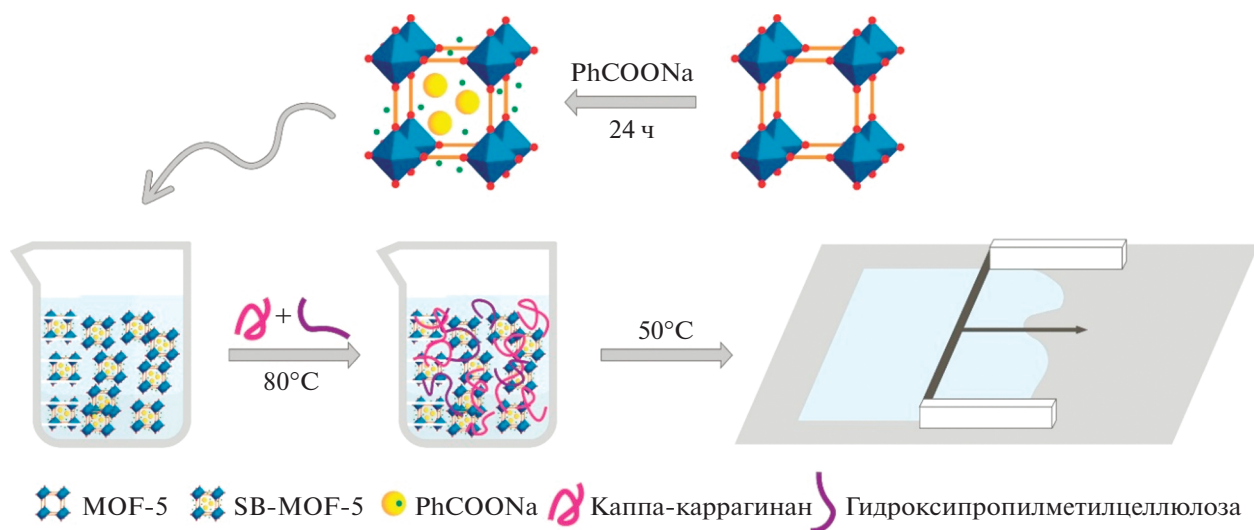


Рис. 1. Схема получения композитных пленок с частицами металл-органического координационного полимера.

нения [25], например в медицине [26]. Биосовместимые МОКП применяются в адресной доставке терапевтических агентов [27], в том числе выполняющих роль органических линкеров [28], а также в тканевой инженерии [29], разделении белков [30] и биокатализе [31]. Кроме того, недавно было предложено использовать данный класс кристаллических материалов для создания функциональной пищевой упаковки [32, 33] за счет равномерного распределения частиц МОКП, способного контролируемо высвобождать активные агенты, в полимерной матрице.

В настоящей работе соответствующие материалы для функциональной упаковки получены на основе продукта **SB-MOF-5**, полученного путем абсорбции антибактериального агента (бензоата натрия) в поры ранее описанного [34] биосовместимого МОКП **MOF-5** ( $\{Zn_4O(BDC)_3\}_n$ , где BDC = терефталат-анион), распределенного в гидроколлоидной матрице из каппа-каррагинана и гидроксипропилметилцеллюлозы (рис. 1). Роль МОКП в данном случае заключалась в инкапсуляции молекул антибактериального агента с целью замедления их высвобождения во внешнюю среду. Полученные материалы продемонстрировали хорошую устойчивость к воздействию потенциально патогенных микроорганизмов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом МОКП и получением композитных пленок, выполняли на воздухе при использовании коммерчески доступных органических растворителей и реагентов. Анализ на содержание углерода и водорода проводили на микроанализаторе CarloErba, модель 1106.

**Синтез MOF-5.** К раствору терефталевой кислоты (60 ммоль, 10 г) и гидроксида натрия (120 ммоль, 5.8 г) в дистиллированной воде (200 мл) при перемешивании по каплям добавляли раствор дигидрата ацетата цинка (80 ммоль, 17.6 г) в воде (100 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Полученный осадок отфильтровывали, промывали водой и этанолом, после чего сушили при пониженном давлении. Выход продукта 9.685 г (46%).

Найдено, %:	C 23.53;	H 2.11.
Для $C_{24}H_{12}O_{13}Zn_4$		
вычислено, %:	C 23.69;	H 1.99.

**Синтез SB-MOF-5.** Продукт MOF-5 (5 г) активировали высушиванием при 140°C под вакуумом в течение 5 ч, после чего помещали в насыщенный раствор бензоата натрия в метаноле. Реакционную смесь выдерживали при перемешивании в течение 24 ч. Осадок отфильтровывали, промывали метанолом и сушили при пониженном давлении. Выход продукта 5.076 г. Содержание бензоата натрия 0.3 ммоль/г SB-MOF-5.

**Получение композитных пленок.** Продукты MOF-5 или SB-MOF-5 добавляли в различных количествах (5, 15 и 30 мас. % от общей массы гидроколлоидов) к раствору глицерина (0.16 г) и КОН (0.004 г) в дистиллированной воде (20 мл). Смесь перемешивали при помощи ультразвуковой бани в течение 3 мин, после чего нагревали до 80°C. Смесь каппа-каррагинана (0.32 г) и гидроксипропилметилцеллюлозы (0.08 г) вносили при перемешивании, а после получения однородной суспензии охлаждали при перемешивании до 50°C. Раствор выливали на стекло, подогреваемое до температуры 50°C, разравнивали при помощи

ножевого устройства с высотой ножа 3 мм и оставляли на подогреваемой подложке до полного высыхания. Полученную пленку отделяли от стекла и хранили в сухом месте при комнатной температуре.

**Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).** Изображения СЭМ для полученных пленок, помещенных на 25-миллиметровый алюминиевый столик и закрепленных проводящей углеродной лентой, получали в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ и режиме низкого вакуума на настольном электронном микроскопе Hitachi TM4000Plus. Толщину пленок измеряли микрометром в 10 случайных местах.

**Паропроницаемость** (water vapor permeability, WVP) измеряли гравиметрическим методом по стандарту ASTM E96-80 [35]. Для этого образец пленки плотно закрепляли на стеклянной виае, заполненной сухим силикагелем для поддержания 0%-ной относительной влажности, ячейку помещали в эксикатор с насыщенным раствором NaCl для поддержания 75%-ной относительной влажности и оставляли при комнатной температуре (25°C) на 2 ч. Массу паров воды, прошедших через пленку, определяли по изменению массы вials с силикагелем. Взвешивание проводили каждые 2 ч в течение 10 ч. WVP измеряли по формуле:

$$\text{WVP} = \frac{A \Delta x}{(p_1 - p_2) S},$$

где  $A$  (г/ч) – наклон линейной регрессии массы от времени;  $\Delta x$  (мм) – толщина пленки;  $(p_1 - p_2)$  (кПа) – разница парциальных давлений внутри и снаружи ячейки;  $S$  (м<sup>2</sup>) – площадь поверхности пленки.

**Порошковая рентгеновская дифракция.** Все исследования методом рентгеновской дифракции выполнены на дифрактометре Bruker D8 Advance, системой автоматизированных щелей для монокристаллизации и фокусировки ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$ ), а также позиционно-чувствительным детектором LynxEye в угловом диапазоне 4°–50° с шагом 0.02° по углу  $2\theta$  с использованием геометрии на пропускание. Расчеты проведены с помощью программы EVA [36] и TOPAS 4.2 [37].

**Спектроскопия ЯМР.** Навеску SB-MOF-5 помещали в D<sub>2</sub>O на 7 сут, перемешивали при помощи ультразвуковой бани в течение 15 мин, после чего центрифугировали на скорости 6000 об./мин в течение 5 мин. Раствор декантировали и добавляли к раствору навеску внутреннего стандарта (цитрата натрия) в D<sub>2</sub>O. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H регистрировали на приборе Bruker Avance 300 с Ларморовой частотой по протонам 300.15 МГц.

Исследование устойчивости композитных пленок к заражению микроорганизмами прово-

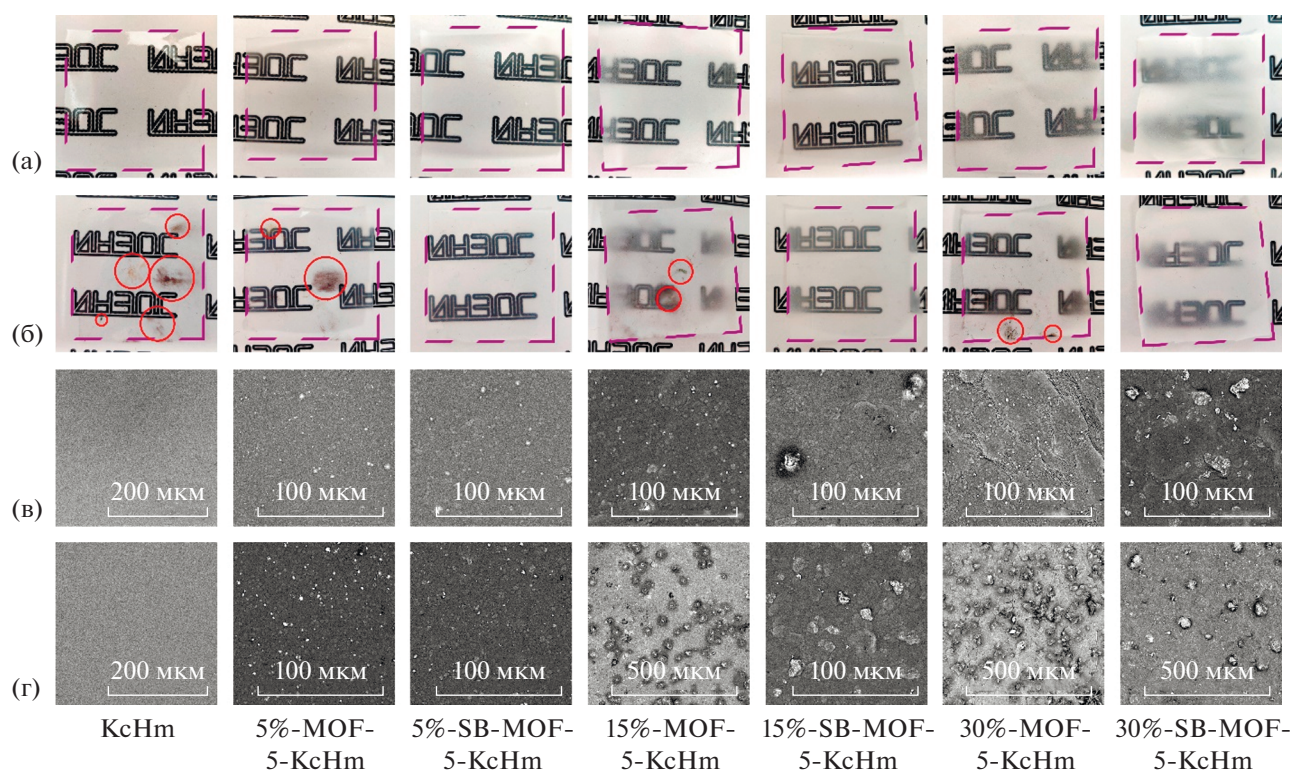
дили выдерживанием образцов пленок размером 4 × 4 см при комнатной температуре и относительной влажности 75% в течение 10 сут.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбранный МОКП MOF-5 отличается низкой стабильностью в присутствии воды [38], из-за чего его традиционно получают в высокополярных органических растворителях (ДМФА, ДЭФА) [39, 40]. Однако возможность проведения синтеза в водных растворах известна для MIL-53(Al) при использовании терефталата натрия в качестве источника органического линкера [41]. С помощью данного подхода микрокристаллический порошок MOF-5 получен нами с высоким выходом прямым осаждением из водного раствора ацетата цинка и терефталата натрия в соотношении 1.5 : 1. Синтез проводили при комнатной температуре в течение 30 мин. Образовавшийся при этом кристаллический продукт промывали дистиллированной водой и этанолом, отфильтровывали и сушился при пониженном давлении. Внедрение в поры MOF-5 антимикробного агента, в качестве которого выбирали бензоат натрия, проводили после тщательного высушивания. Содержание бензоата натрия в SB-MOF-5 определяли при помощи спектроскопии ЯМР методом внутреннего стандарта.

В качестве гидроколлоидной матрицы для получения композитных пленок с частицами MOF-5 или SB-MOF-5, содержащими бензоат натрия, выбирали смесь каппа-каррагинана и гидроксипропилметилцеллюлозы в соотношении 4 : 1 [42], которую формовали методом “doctor blade” с использованием мембрано-наливочной машины ножевого типа [43]. Для улучшения механических свойств пленок в пленкообразующий раствор добавляли в качестве пластификатора глицерин (40 мас. % от общей массы гидроколлоидов), в качестве источника ионов калия, снижающих отталкивание между сульфатными группами молекул каппа-каррагинана для создания эластичного геля [44], КОН (1 мас. % от общей массы гидроколлоидов). Равномерность распределения частиц МОКП обеспечивали перемешиванием суспензии MOF-5 или SB-MOF-5 в водном растворе в течение 3 мин перед добавлением к указанной выше смеси гидроколлоидов. В качестве контрольного образца выступала гидроколлоидная пленка (КсНм), которая не содержала частиц МОКП.

Полученные в результате композитные пленки (рис. 2а) отличались высокой прозрачностью и эластичностью, которые снижались при увеличении концентрации МОКП. Анализ соответствующих дифрактограмм (рис. 3) подтвердил наличие в них кристаллической фазы, отвечающей MOF-5 (кроме контрольного образца). Обнару-



**Рис. 2.** Фотографии композитных пленок до (а) и на 7 сут (б) выдерживания во влажной среде. Красными окружностями обведены очаги микробного поражения. Изображения фрагментов поверхности с двух сторон (в, г) по данным СЭМ композитных пленок различного состава получены сразу после изготовления пленок.

женные при этом небольшие количества иной кристаллической фазы неизвестной природы могут быть связаны с частичным гидролитическим разложением МОКП. Данные СЭМ (рис. 2в, 2г) указывают на изменение характера поверхности пленок, связанное с агрегацией частиц последнего, которые по данным порошковой рентгеновской дифракции имеют размеры 30–44 нм. Наблюдаемая разница в морфологии частиц MOF-5 и SB-MOF-5 может быть связана с образованием центров кристаллизации бензоата натрия на поверхности частиц SB-MOF-5 после их частичного гидролиза.

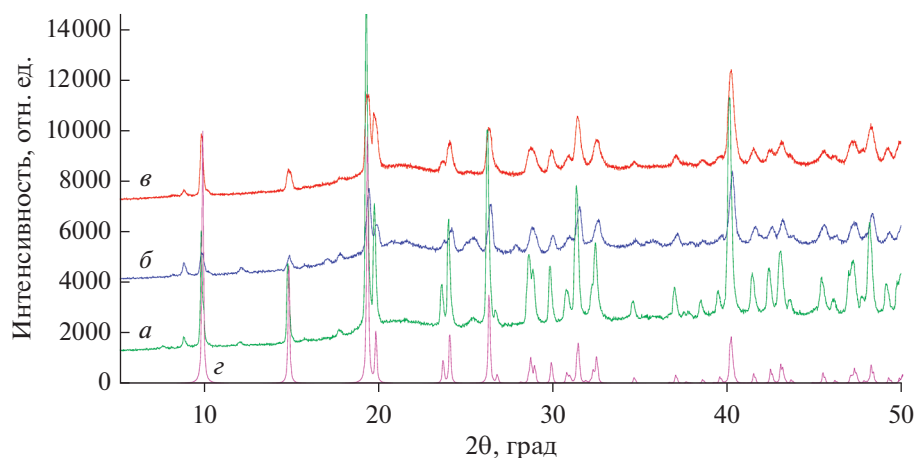
Легкость проникновения влаги через полученные композитные пленки оценивали при измерении WVP. Помимо увеличения толщины этих пленок с ростом концентрации частиц МОКП также наблюдается увеличение значения WVP (табл. 1), что, вероятно, стоит связывать с гидрофильностью MOF-5, который выполняет функцию канала для перемещения водяного пара. Внедрение в его структуру бензоата натрия ведет к еще большему увеличению паропроницаемости композитного материала.

Полученные пленки проявили заметную антимикробную активность в ходе модельных экспериментов. Каппа-каррагинан и гидроксиметил-

**Таблица 1.** Барьерные свойства композитных пленок

Пленка	Толщина пленки, мкм	WVP, г мм/кПа ч м <sup>2</sup>
KcHm	32	0.499
5%-MOF-5-KcHm	35	0.545
15%-MOF-5-KcHm	42	0.654
30%-MOF-5-KcHm	65	1.013
5%-SB-MOF-5-KcHm	31	0.598
15%-SB-MOF-5-KcHm	41	0.730
30%-SB-MOF-5-KcHm	79	1.348





**Рис. 3.** Данные порошковой рентгеновской дифракции для композитных пленок на основе MOF-5 с содержанием металл-органического координационного полимера в 5% (а), 15% (б) и 30% (в) и теоретически рассчитанная дифрактограмма MOF-5 (г).

пропилцеллюлоза как высшие полисахариды представляют собой прекрасную питательную среду для развития потенциально патогенных микроорганизмов. При нахождении в теплой и влажной среде образца гидроколлоидной пленки КсНм признаки заражения микроорганизмами (рис. 2) в виде плесневых колоний появились уже через 24 ч. Наличие частиц MOF-5 в составе пленки приводит к увеличению ее срока хранения до 3–4 сут, после чего на ней также происходит рост патогенов. Антимикробная активность МОКП в отсутствие бензоата натрия может быть связана с его медленным разложением, сопровождающимся высвобождением терефталевой кислоты, которая обладает слабыми антибактериальными свойствами. Напротив, композитные пленки с частицами SB-MOF-5, содержащего бензоат натрия, до окончания экспериментов (после 10 сут) оставались неизменными, что подтверждает включение данного антибактериального агента в структуру MOF-5 и его постепенное высвобождение в гидроколлоидную матрицу, что и приводит к эффективному ингибированию бактериального или микотического заражения соответствующих композитных пленок.

Таким образом, с помощью предложенного нами подхода получены композитные пленки, в которых в качестве гидроколлоидной матрицы выступала смесь каппа-каррагинана и гидроксипропилметилцеллюлозы, а в роли антибактериального агента — бензоат натрия в порах биосовместимого металл-органического координационного полимера MOF-5. Полученные материалы охарактеризованы при помощи порошковой рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Обнаруженная устойчивость композитных пленок к воздействию потенциально патогенных микроорганизмов открывает широкие перспек-

тивы использования подобных материалов при создании функциональной пищевой упаковки.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ полученного продукта проводили с использованием 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 № 20-73-10200).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pop O.L., Pop C.R., Dufrechou M. et al. // *Polymers*. 2020. V. 12. № 1. P. 12.
2. Idumah C.I., Hassan A., Ihuoma D.E. // *Polymer-Plastics Technol. Mater.* 2019. V. 58. № 10. P. 1054.
3. Ozdemir M., Floros J.D. // *Critic. Rev. Food Sci. Nutrition*. 2004. V. 44. № 3. P. 185.
4. Ahvenainen R., Hurme E. // *Food Additives Contaminants*. 1997. V. 14. № 6–7. P. 753.
5. Yousefi H., Su H.-M., Imani S.M. et al. // *ACS Sens.* 2019. V. 4. № 4. P. 808.
6. Jiang X., Valdeperez D., Nazarenus M. et al. // *Part. Part. Syst. Charact.* 2015. V. 32. № 4. P. 408.
7. Gómez-Estaca J., López-de-Dicastillo C., Hernández-Muñoz P. et al. // *Trends Food Sci. Technol.* 2014. V. 35. № 1. P. 42.
8. Cagri A., Ustunol Z., Ryser E.T. // *J. Food Protection*. 2004. V. 67. № 4. P. 833.
9. Brizio A.P.D.R., Prentice C. // *Meat Sci.* 2014. V. 96. № 3. P. 1219.



10. *Smolander M.* Novel Food Packaging Techniques. Woodhead Publishing, 2003. P. 127.
11. *Heising J.K.* Intelligent Packaging for Monitoring Food Quality: A Case Study on Fresh Fish. Wageningen: Wageningen Univ., 2014.
12. *Priyadarshi R., Ezati P., Rhim J.-W.* // ACS Food Sci. Technol. 2021. V. 1. № 2. P. 124.
13. *Sohail M., Sun D.-W., Zhu Z.* // Critic. Rev. Food Sci. Nutrition. 2018. V. 58. № 15. P. 2650.
14. *Kuswandi B.* // Environ. Chem. Lett. 2017. V. 15. № 2. P. 205.
15. *Dickinson E.* // Food Hydrocolloids. 2009. V. 23. № 6. P. 1473.
16. *Saha D., Bhattacharya S.* // J. Food Sci. Technol. 2010. V. 47. № 6. P. 587.
17. *Kralova I., Sjöblom J.* // J. Dispersion Sci. Technol. 2009. V. 30. № 9. P. 1363.
18. *Olivas G.I., Barbosa-Cánovas G.V.* // Critic. Rev. Food Sci. Nutrition. 2005. V. 45. № 7–8. P. 657.
19. *Jiménez A., Requena R., Vargas M. et al.* Role of Materials Science in Food Bioengineering. Acad. Press, 2018. P. 263.
20. *Zhang S., Wei F., Han X.* // New J. Chem. 2018. V. 42. № 21. P. 17756.
21. *Yaghi O.M., Li H.* // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 41. P. 10401.
22. *Furukawa H., Cordova K.E., O'Keeffe M. et al.* // Science. 2013. V. 341. № 6149. P. 1230444.
23. *Yaghi O.M., O'Keeffe M., Ockwig N.W. et al.* // Nature. 2003. V. 423. № 6941. P. 705.
24. *Li J.-R., Sculley J., Zhou H.-C.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 2. P. 869.
25. *Peplow M.* // Nature. 2015. V. 520. № 7546. P. 148.
26. *Horcajada P., Gref R., Baati T. et al.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 2. P. 1232.
27. *Horcajada P., Chalati T., Serre C. et al.* // Nature Mater. 2010. V. 9. № 2. P. 172.
28. *Miller S.R., Heurtaux D., Baati T. et al.* // Chem. Commun. 2010. V. 46. № 25. P. 4526.
29. *Shadjou N., Hasanzadeh M.* // Mater. Sci. Eng. C. 2015. V. 55. P. 401.
30. *Jiang J., Babarao R., Hu Z.* // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 7. P. 3599.
31. *McKinlay A.C., Morris R.E., Horcajada P. et al.* // Ang. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. № 36. P. 6260.
32. *Zhao J., Wei F., Xu W. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 510. P. 145418.
33. *Chopra S., Dhumal S., Abeli P. et al.* // Postharvest Biol. Technol. 2017. V. 130. P. 48.
34. *Eddaoudi M., Li H., Yaghi O.M.* // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 7. P. 1391.
35. *McHugh T.H., Avena-Bustillos R., Krochta J.M.* // J. Food Sci. 1993. V. 58. № 4. P. 899.
36. DIFFRAC.EVA. Karlsruhe (Germany): Bruker AXS GmbH, 2011.
37. *Coelho A.A.* TOPAS 4.2. Karlsruhe (Germany): Bruker AXS GmbH, 2009.
38. *Huang L., Wang H., Chen J. et al.* // Microporous Mesoporous Mater. 2003. V. 58. № 2. P. 105.
39. *Chen B., Wang X., Zhang Q. et al.* // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. № 18. P. 3758.
40. *Tranchemontagne D.J., Hunt J.R., Yaghi O.M.* // Tetrahedron. 2008. V. 64. № 36. P. 8553.
41. *Sánchez-Sánchez M., Getachew N., Díaz K. et al.* // Green Chem. 2015. V. 17. № 3. P. 1500.
42. *Sun G., Liang T., Tan W. et al.* // Food Hydrocolloids. 2018. V. 85. P. 61.
43. *Cherrington R., Liang J.* Design and Manufacture of Plastic Components for Multifunctionality. Oxford: William Andrew Publ., 2016. P. 19.
44. *Rhein-Knudsen N., Ale M.T., Meyer A.S.* // Marine Drugs. 2015. V. 13. № 6. P. 3340.

УДК 547.796.1:541

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННЫХ И КООРДИНАЦИОННЫХ СВОЙСТВ 2,3-бис(ДИФЕНИЛФОСФИНИЛ)БУТА-1,3-ДИЕНА И 3,4-бис(ДИФЕНИЛФОСФИНИЛ)-2,5-ДИМЕТИЛГЕКСА-2,4-ДИЕНА

© 2022 г. В. К. Брель<sup>1</sup>\*, О. И. Артюшин<sup>1</sup>, В. П. Моргалюк<sup>1</sup>, А. В. Вологжанина<sup>1</sup>, А. Н. Туранов<sup>2</sup>, В. К. Карандашев<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Россия

<sup>3</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка, Россия

\*e-mail: v\_brel@mail.ru

Поступила в редакцию 08.09.2021 г.

После доработки 07.10.2021 г.

Принята к публикации 08.10.2021 г.

Изучены экстракционные свойства 2,3-бис(дифенилфосфинил)бута-1,3-диена ( $L^1$ ) и 3,4-бис(дифенилфосфинил)-2,5-диметилгекса-2,4-диена ( $L^2$ ) по отношению к  $f$ -элементам на примере извлечения микроколичеств U(VI) и Th(IV) из растворов  $HNO_3$  растворами экстрагентов в 1,2-дихлорэтаноле. Установлено, что введение метильных групп в 1,3-бутадиеновый углеродный скелет бисфосфиноксида приводит к увеличению эффективности экстракции U(VI). Координационные свойства бисфосфиноксидов  $L^1$  и  $L^2$  изучены на примере комплексов с нитратом уранила. Кристаллическое строение бисфосфиноксида  $L^1 \cdot THF$  (CIF file CCDC № 2107403), его комплекса с нитратом уранила I (CIF file CCDC № 2107404) и комплекса II (CIF file CCDC № 2107405) подтверждено рентгенодифракционными данными.

**Ключевые слова:** фосфиноксиды, 1,3-бутадиены, комплексы,  $f$ -элементы, кристаллическая структура, экстракция

**DOI:** 10.31857/S0132344X22040016

Несмотря на достаточно длительную историю исследования оксидов фосфора, в последние десятилетия наблюдается возросший интерес к созданию эффективных и селективных фосфорорганических лигандов к ионам различных металлов. Бионеорганическая химия [1], катализ [2], создание новых материалов [3], процессы разделения и извлечения редких и рассеянных элементов [4], гидрометаллургия и очистка отходов ядерных электростанций от радиоактивных элементов [5] – вот краткое перечисление областей, где активно используют моно-, ди- и полидентатные фосфиноксиды. Наибольший интерес вызывают комплексы металлов с бисфосфиноксидами, демонстрирующие более богатую структурную топологию, чем монофосфиноксиды. Так, в литературе описаны координационные полимеры [6–9], макроциклические соединения [10] и комплексы клеточного строения [11] на основе бисфосфиноксидов.

Структура получаемых комплексов во многом зависит от строения используемого бисфосфиноксида. Например, метилен бисфосфиноксид, как правило, хелатирует ионы металлов с об-

разованием шестичленных комплексов [12, 13]. В случае удлинения мостика связывающего две фосфиноксидные группы  $Ph_2P(O)(CH_2)_nP(O)Ph_2$  ( $n = 2, 4$  или  $6$ ), как правило, происходит образование комплексов димерного или полимерного строения [14–16].

Продолжая изучение координационных свойств алкиленбисфосфиноксида [17] и его аналогов [18], нами выполнены исследования, связанные с попыткой выяснения влияния структурных изменений углеродного скелета бисфосфиноксидов на их координационные и экстракционные свойства. В качестве объектов исследования, выбраны бисфосфиноксидные лиганды на 1,3-алкадиеновой платформе: 2,3-бис(дифенилфосфинил)бута-1,3-диен ( $L^1$ ) [19] и 3,4-бис(дифенилфосфинил)-2,5-диметилгекса-2,4-диен ( $L^2$ ) [20].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали  $SnCl_4$ ,  $CH_2Cl_2$  и ацетонитрил марки “х. ч.”, которые перегоняли над  $P_2O_5$  для обезвоживания и хранили над  $CaH_2$ ;

ТГФ перегоняли и хранили над  $\text{CaH}_2$ , отгоняя перед применением. Коммерческие 1,2-дихлорэтан и этанол, использовали без предварительной очистки.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  регистрировали в  $\text{CDCl}_3$  на спектрометре Bruker Avance 400 (400.13, 100.61 и 161.98 МГц соответственно). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  комплекса зарегистрированы в ДМФА- $d_7$ . ИК-спектры регистрировали на VERTEX 70v Fourier-transform ИК спектрометре (Германия). Масс-спектры высокого разрешения регистрировали на приборе Bruker micrOTOF II методом электрораспыления (ESI). Элементный анализ (C, H, N) выполнен на автоматическом анализаторе CarloErba 1106.

**Синтез 3,4-бис(дифенилфосфинил)-2,5-диметилгекса-2,4-диена ( $L^2$ )** выполняли в инертной атмосфере. К суспензии 0.31 г (12.8 ммоль)  $\text{NaNH}$  в 6 мл ТГФ при интенсивном перемешивании добавляли 0.9 г (6.4 ммоль) 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола и через 5 мин по каплям добавляли 3.12 г (14.1 ммоль) дифенилхлорфосфина, поддерживая температуру реакционной среды  $20^\circ\text{C}$ . После прекращения газовой выделении перемешивали 4 ч при  $20^\circ\text{C}$ . Осадок отфильтровывали и промывали  $2 \times 3$  мл ТГФ. К фильтрату добавляли 0.2 г  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  (0.7 ммоль, 10 мол. %) и после образования желто-оранжевого раствора оставляли на 48 ч. Добавляли 20 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , промывали  $2 \times 3$  мл 25%-ного раствора  $\text{NH}_3$ ,  $2 \times 5$  мл водой и сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Сушитель отфильтровывали, промывали  $2 \times 5$  мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , фильтрат упаривали в вакууме. После хроматографирования на силикагеле в системе  $\text{CHCl}_3$ –бензол–метанол 30 : 30 : 1 получили: 2.39 г (72%) 3,4-бис(дифенилфосфинил)-2,5-диметилгекса-2,4-диена ( $L^2$ ), 0.21 г (9%) (5-хлор-2,5-диметилгекс-3-ин-2-ил)дифенилфосфиноксида ( $L^3$ ) и 0.14 г (7%) (2,5-диметилгекс-5-ен-3-ин-2-ил)дифенилфосфиноксида ( $L^4$ ).

3,4-Бис(дифенилфосфинил)-2,5-диметилгекса-2,4-диен ( $L^2$ ). Бесцветные кристаллы.  $T_{\text{пл}} = 186\text{--}188^\circ\text{C}$  [20]. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 8.00–7.96 м. (4H, *o*-H, Ph), 7.48–7.44 м. (6H, *o,n*-H, Ph), 7.38–7.35 м. (2H, *n*-H, Ph), 7.20–7.16 м. (4H, *m*-H, Ph), 7.14–7.08 м. (4H, *m*-H, Ph), 1.76 с. (6H,  $2\text{CH}_3$ ), 1.69 с. (6H,  $2\text{CH}_3$ ). ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta_{\text{C}}$ , м.д.): 153.88 д.д. ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$ ),  $^2J_{\text{P,C}} = 8.02$  Гц, 134.75 д. (*ipso*-C,  $^1J_{\text{P,C}} = 102.13$  Гц), 134.20 д. (*ipso*-C,  $^1J_{\text{P,C}} = 99.21$  Гц), 132.15 д.д. (*n*-C, Ph,  $^4J_{\text{P,C}} = 11.68$  Гц,  $^4J_{\text{P,C}} = 10.21$  Гц), 131.20 уш.д. (*o*-C, Ph,  $^2J_{\text{P,C}} = 31.36$  Гц), 129.02 д. ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$ ,  $^1J_{\text{P,C}} = 8.02$  Гц), 128.38 д. (*m*-C, Ph,  $^3J_{\text{P,C}} = 10.95$  Гц), 128.38 д. (*m*-C, Ph,  $^3J_{\text{P,C}} = 11.68$  Гц), 25.30–25.23 м. ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$ ), 25.12–25.09 м. ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$ ). ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\delta_{\text{P}}$ , м.д.): 27.60 с. ИК ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3051  $\nu(\text{CH}, \text{Ph})$ ; 2910, 1436

$\nu(\text{CH}_3)$ ; 1608, 1589  $\nu(\text{Ph})$ ; 1628  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ; 1162  $\nu(\text{P}=\text{O})$ . Масс-спектр,  $m/z$ : 511.1950 [ $M + \text{H}$ ] $^+$  (вычислено для  $\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{P}_2$ : 511.1961).

(5-Хлор-2,5-диметилгекс-3-ин-2-ил)дифенилфосфиноксида ( $L^3$ ). Бесцветное масло. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 7.72–7.68 м. (4H, *o*-H, Ph), 7.52–7.50 м. (2H, *n*-H, Ph), 7.48–7.43 м. (4H, *m*-H, Ph), 1.46 д. (6H,  $2\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{P,H}} = 6.0$  Гц), 1.44 с. (6H,  $2\text{CH}_3$ ). ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta_{\text{C}}$ , м.д.): 133.29 д. (*ipso*-C, Ph,  $^1J_{\text{P,C}} = 104.32$  Гц), 131.74 д. (*n*-C, Ph,  $^4J_{\text{P,C}} = 2.91$  Гц), 131.36 д. (*o*-C, Ph,  $^2J_{\text{P,C}} = 9.48$  Гц), 128.25 д. (*m*-C, Ph,  $^3J_{\text{P,C}} = 11.67$  Гц), 102.95 уш.с. ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 101.93 уш.с. ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 99.74 д. (C–P,  $^1J_{\text{P,C}} = 13.86$  Гц), 73.57 д. (C–Cl,  $^4J_{\text{P,C}} = 5.11$  Гц), 30.74 д. ( $2\text{CH}_3$ ,  $^5J_{\text{P,C}} = 2.91$  Гц), 19.00 д. ( $2\text{CH}_3$ ,  $^2J_{\text{P,C}} = 5.84$  Гц). ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\delta_{\text{P}}$ , м.д.): 34.37 с. Масс-спектр,  $m/z$ : 345.1170 [ $M + \text{H}$ ] $^+$  (вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{ClOP}$ : 345.1181).

(2,5-Диметилгекс-5-ен-3-ин-2-ил)-дифенилфосфиноксид ( $L^4$ ). Бесцветные кристаллы.  $T_{\text{пл}} = 152\text{--}154^\circ\text{C}$ . ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 7.70–7.65 м. (4H, *o*-H, Ph), 7.47–7.39 м. (8H, Ph), 5.46 с. (1H,  $=\text{C}(\text{H})\text{H}$ ), 5.02 с. (1H,  $=\text{C}(\text{H})\text{H}$ ), 1.84 с. (3H,  $\text{CH}_3(=\text{CH}_2)$ ), 1.36 д. (6H,  $2\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{P,H}} = 6.1$  Гц). ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta_{\text{C}}$ , м.д.): 136.17 д. ( $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$ ,  $^5J_{\text{P,C}} = 7.29$  Гц), 133.21 д. (*ipso*-C, Ph,  $^1J_{\text{P,C}} = 105.04$  Гц), 131.18 с. (*o*-C, Ph,  $^2J_{\text{P,C}} = 9.48$  Гц), 131.41 с $^1$ , Ph, 128.14 д. (Ph,  $^3J_{\text{P,C}} = 12.41$  Гц), 117.12 д. ( $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$ ,  $^4J_{\text{P,C}} = 3.65$  Гц), 101.09 уш.с. ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 100.08 уш.с. ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 99.45 д. (C–P,  $^1J_{\text{P,C}} = 13.14$  Гц), 23.00 д. ( $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$ ,  $^5J_{\text{P,C}} = 5.84$  Гц), 19.10 д. ( $2\text{CH}_3$ ,  $^2J_{\text{P,C}} = 5.83$  Гц). ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\delta_{\text{P}}$ , м.д.): 31.57 с. Масс-спектр,  $m/z$ : 309.1403 [ $M + \text{H}$ ] $^+$  (вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{OP}$ : 309.1414).

**Синтез 2,3-бис(дифенилфосфинил)-бут-1,3-диендинитратуранила (I)**. Раствор  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (104 мг, 0.2 ммоль) в 5 мл ацетонитрила медленно добавили к раствору фосфиноксида  $L^1$  (90.8 мг, 0.2 ммоль) в 5 мл хлороформа и перемешивали 1 ч. Выпавшие желтые кристаллы отфильтровывали, промывали  $2 \times 5$  мл ацетонитрила, перекристаллизовывали из смеси ДМФА–диэтиловый эфир (1 : 1) и высушивали в вакууме 0.1 мм рт. ст. до постоянного веса. Выход комплекса I 160 мг (80%),  $T_{\text{разл}} = 255\text{--}257^\circ\text{C}$ . ИК (КВг;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 539, 582, 692, 730, 929 ( $\text{UO}_2$ ), 1122, 1145, 1161, 1273 ( $\text{UO}_2$ ), 1292, 1385, 1487 ( $\text{NO}_3$ ), 1516. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц; ДМФА- $d_7$ ;  $\delta$ , м.д.): 8.4–7.6 м. (20H,  $4\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.87 д. (2H,  $^2J_{\text{HH}} = 42$  Гц,  $\text{CH}_2=$ ), 6.18 уш.с. (2H,  $\text{CH}_2=$ ). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц; ДМФА- $d_7$ ;  $\delta$ , м.д.): 138.94 д.д. ( $^1J_{\text{P,C}} = 95.0$  Гц,  $^2J_{\text{P,C}} = 8.0$ , P–C=), 136.38 уш.с. ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ ),

<sup>1</sup> Сигнал левой половины дублета *n*-C коалесцирует с левой половиной дублета *o*-C.

134.04 уш.с. ( $C_6H_5$ ), 132.57 д. ( $^3J_{PC} = 9.7$  Гц,  $C_6H_5$ ), 129.68 д. ( $^2J_{PC} = 12.0$  Гц,  $C_6H_5$ ). ЯМР  $^{31}P$  (162 МГц; ДМФА- $d_7$ ;  $\delta$ , м.д.): 46.44 уш.с.

Найдено, %: С 39.40; Н 2.89; N 3.44.

Для  $C_{28}H_{24}N_2O_{10}P_2U$

вычислено, %: С 39.64; Н 2.85; N 3.30.

**Синтез 2,3-бис(дифенилфосфинил)-1,1,4,4-тетраметилбут-1,3-диендинитратуранила (II).** Раствор  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (104 мг, 0.2 ммоль) в 5 мл этанола осторожно добавляли на поверхность раствора фосфиноксида  $L^2$  (102 мг, 0.2 ммоль) в 5 мл ДМФА. На следующий день выпавшие светло-зеленые кристаллы отфильтровывали, промывали эфиром и сушили в вакууме 0.1 мм рт. ст. до постоянного веса. Выход комплекса II 150 мг (73%),  $T_{разл} = 320-322^\circ C$ . ИК (КВг;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 545, 575, 699, 748, 932 ( $UO_2$ ), 1097, 1121, 1144, 1278 ( $UO_2$ ), 1296, 1385, 1439, 1484 ( $NO_3$ ), 1512, 1529.

Найдено, %: С 42.00; Н 3.54; N 3.10.

Для  $C_{32}H_{32}N_2O_{10}P_2U$

вычислено, %: С 42.21; Н 3.54; N 3.08.

**Изучение экстракционных свойств для соединений  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^5$ .** В качестве органического растворителя использовали 1,2-дихлорэтан марки “х. ч.” Растворы экстрагентов готовили по точной навеске. Исходные водные растворы U(VI) и Th(IV) готовили растворением соответствующих нитратов в воде с последующим добавлением  $HNO_3$  до требуемой концентрации. Исходная концентрация ионов металлов составляла  $2 \times 10^{-6}$  моль/л. Равные объемы органической и водной фаз перемешивали при комнатной температуре на роторном аппарате для перемешивания со скоростью 60 об./мин в течение 1 ч, что достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения.

Концентрацию U(VI) и Th(IV) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме (ICP-MS) с использованием масс-спектрометра XSeriesII (Thermo Scientific, США) при следующих параметрах работы: выходная мощность генератора 1300 Вт; комплект стандартных никелевых конусов; концентрический распылитель PolyCon; кварцевая коническая распылительная камера, охлаждаемая до  $3^\circ C$ ; расход плазмообразующего потока аргона 13 л/мин; расход вспомогательного потока аргона 0.9 л/мин; расход потока аргона в распыли-

теле 0.95 л/мин; расход анализируемого образца 0.8 мл/мин. Градуировку спектрометра проводили с использованием одно- и многоэлементных стандартов производства High-Purity Standards (США). Концентрацию U(VI) и Th(IV) в равновесной органической фазе определяли как разницу между концентрациями в исходных и равновесных водных растворах. Коэффициенты распределения элементов ( $D$ ) рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных органической и водной фазах. Погрешность определения коэффициентов распределения не превышала 5%. Концентрацию  $HNO_3$  в равновесной водной фазе определяли потенциометрическим титрованием стандартным раствором NaOH.

**РСА.** Монокристаллы соединения  $L^1 \cdot THF$  получали перекристаллизацией из ТГФ, а комплексы I и II брали из реакционной смеси. Интенсивности отражений измерены с помощью дифрактометров Bruker Apex II ( $L^1 \cdot THF$  и I при 120 К) и Bruker Quest (II, 100 К) с использованием  $MoK_\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Структуры решены с помощью алгоритма SHELXT [21] и уточнены в полноматричном приближении по  $F^2(hkl)$ . Невоодорожденные атомы уточнены анизотропно. Положения атомов водорода найдены из геометрических соображений и уточнены в изотропном приближении в модели “наездника” с  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(X)$ . Монокристаллы  $L^1 \cdot THF$  являются двойниками, которые удалось разделить с помощью программы PLATON [22] и уточнить с применением инструкций BASF/НKLК 5. Все расчеты проведены с использованием программ SHELXL2014 [23] и OLEX2 [24]. Параметры кристаллов и результаты уточнения приведены в табл. 1.

Дополнительная кристаллографическая информация для  $L^1 \cdot THF$ , I, II представлена в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2107403 ( $L^1 \cdot THF$ ), 2107404 (I), 2107405 (II)); <http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>).

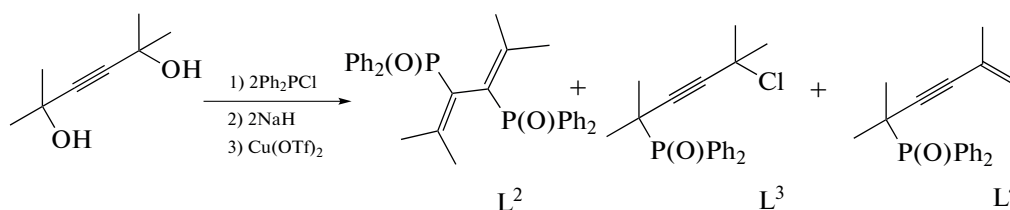
Поверхности полиэдров Вороного построены и проанализированы в комплексе структурно-топологических программ ToposPro [25].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение I получено по ранее описанной методике [19]. Для синтеза 1,3-алкадиена II за основу была взята методика [20], которая после модификации была применена в данном исследовании. 2,5-Диметил-3-гексин-2,5-диол был введен в реакцию с дифенилхлорфосфином в присутствии NaN и 10 мол. %  $Cu(OTf)_2$  в ТГФ при  $20^\circ C$  (схема 1).

**Таблица 1.** Кристаллографические данные и параметры эксперимента для соединений  $L^1 \cdot \text{THF}$ , I и II

Параметр	Значение		
	$L^1 \cdot \text{THF}$	I	II
Формула	$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{P}_2$	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{U}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{U}$
Mw	526.51	848.46	904.56
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Орторомбическая
Пр. гр.	$P2_1$	$P2_1/n$	$P2_12_12_1$
Z	2	4	4
a, Å	8.3734(8)	12.1672(13)	9.5958(2)
b, Å	16.2032(15)	19.666(2)	16.4917(3)
c, Å	11.1046(10)	12.8628(14)	20.7474(4)
$\beta$ , град	112.1243(18)	105.899(4)	90
V, Å <sup>3</sup>	1395.7(2)	2960.1(6)	3283.30(11)
$\rho$ (выч.), г см <sup>-3</sup>	1.253	1.904	1.830
$\mu$ , см <sup>-1</sup>	0.187	5.651	5.101
F(000)	556	1632	1760
Измеренных отражений	12645	39731	106772
Независимых отражений ( $R_{\text{int}}$ )	12645 (0.080)	9080 (0.048)	10047 (0.045)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	11567	7023	9671
Число параметров	333	388	429
$R_1$	0.0442	0.0273	0.0173
$wR_2$	0.0907	0.0544	0.0385
GOOF	0.996	1.020	1.005
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ , e Å <sup>-3</sup>	0.54/−0.33	0.55/−1.39	1.29/−0.42
Параметр Флека	−0.01(3)		0.040(3)

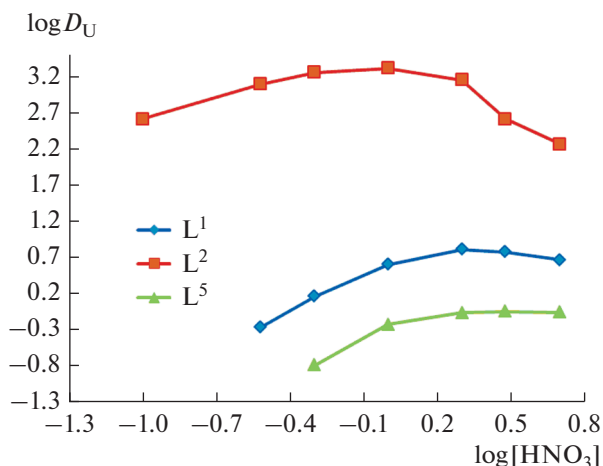
**Схема 1.**

Целевой продукт, алкадиен  $L^2$ , получен и выделен с помощью колоночной хроматографии с выходом 72%. В качестве побочных продуктов образуются (5-хлор-2,5-диметилгекс-3-ин-2-ил)дифенилфосфиноксид ( $L^3$ ) и (2,5-диметилгекс-5-ен-3-ин-2-ил)-дифенилфосфиноксид ( $L^4$ ) с выходами 9 и 7% соответственно. Строение соединений  $L^2$ – $L^4$  установлено методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ , ИК-спектроскопии, а состав – с помощью элементного анализа и масс-спектрометрии.

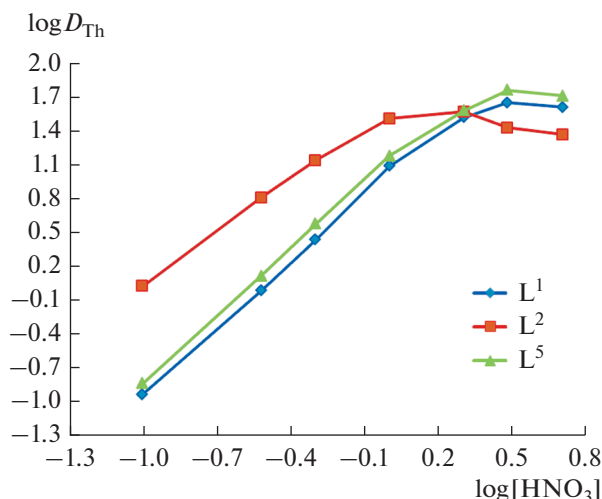
Экстракционные свойства соединений  $L^1$ ,  $L^2$  по отношению к  $f$ -элементам изучены на примере извлечения микроколичеств U(VI) и Th(IV) из растворов  $\text{HNO}_3$  растворами экстрагентов в 1,2-дихлорэтано. В качестве соединения сравнения был

использован 1,2-бис(дифенилфосфинил)этан  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$  ( $L^5$ ).

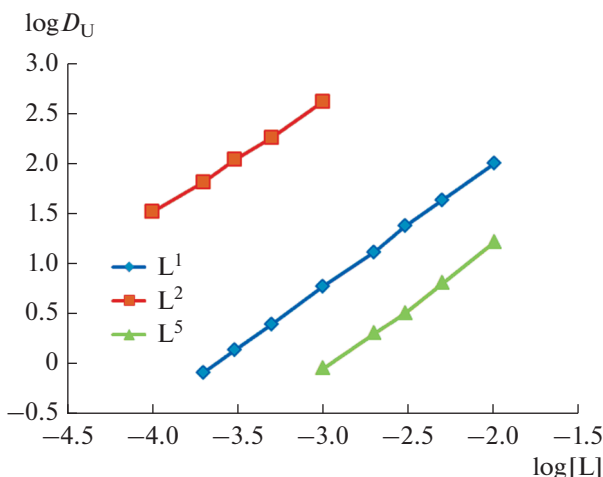
Было рассмотрено влияние концентрации  $\text{HNO}_3$  в равновесной водной фазе на изменение коэффициентов распределения U(VI) (рис. 1) и Th(IV) (рис. 2) при экстракции растворами 0.001 моль/л соединений  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^5$  в дихлорэтано. Увеличение до 1–2 М  $\text{HNO}_3$  сопровождается ростом  $D_{\text{U}}$  и  $D_{\text{Th}}$ , что связано с высаливающим действием ионов  $\text{NO}_3^-$  и соответствует экстракции этих ионов в виде координационно-сольватированных нитратов [26]. Дальнейший рост концентрации  $\text{HNO}_3$  приводит к некоторому снижению  $D_{\text{U}}$  и  $D_{\text{Th}}$ , что вызвано соэкстракцией азотной кислоты, приводящей к



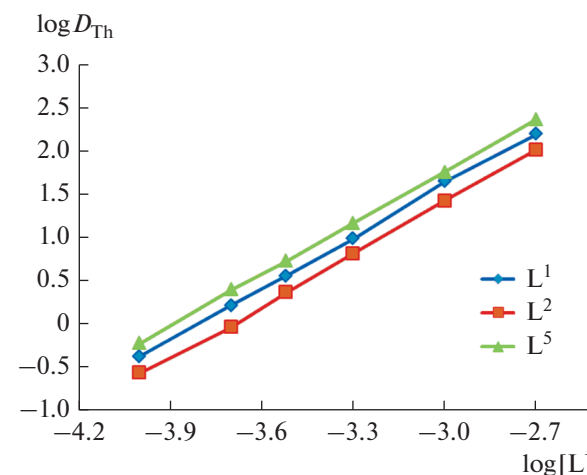
**Рис. 1.** Зависимость коэффициентов распределения U(VI) от равновесной концентрации HNO<sub>3</sub> в равновесной водной фазе при экстракции растворами 0.001 моль/л соединений L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>5</sup> в дихлорэтане.



**Рис. 2.** Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) от равновесной концентрации HNO<sub>3</sub> в равновесной водной фазе при экстракции растворами 0.001 моль/л соединений L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>5</sup> в дихлорэтане.



**Рис. 3.** Зависимость коэффициентов распределения U(VI) от концентрации соединений L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>5</sup> в дихлорэтане при экстракции из раствора 3 моль/л HNO<sub>3</sub>.



**Рис. 4.** Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) от концентрации соединений L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>5</sup> в дихлорэтане при экстракции из раствора 3 М HNO<sub>3</sub>.

снижению концентрации свободного экстрагента в органической фазе.

Стехиометрическое соотношение металл : экстрагент в экстрагируемых комплексах определено методом сдвига равновесия. Полученные данные (рис. 3, 4) показали, что соединения L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>5</sup> в дихлорэтане экстрагируют Th(IV) из азотнокислых растворов в форме дисольватов, а U(VI) преимущественно в форме моносольтватов.

Для сравнения экстракционной способности соединений L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>5</sup> по отношению к U(VI) и Th(IV), а также фактора разделения тория и урана ( $\beta_{Th/U} = D_{Th}/D_U$ ) в табл. 2 представлены данные по экстракции U(VI) и Th(IV) из азотнокислых рас-

творов в сопоставимых условиях. Можно видеть, что введение аллильных и особенно метильных заместителей в алкиленовый мостик молекулы Ph<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(O)Ph<sub>2</sub> (L<sup>5</sup>) приводит к увеличению эффективности экстракции U(VI) и некоторому снижению экстракционной способности соединений L<sup>1</sup> и L<sup>2</sup> по отношению к Th(IV).

Селективность экстракции Th(IV) снижается в ряду соединений L<sup>5</sup> > L<sup>1</sup> > L<sup>2</sup> и соединение L<sup>2</sup> экстрагирует U(VI) значительно более эффективно, чем Th(IV). Для этого соединения величина фактора разделения урана и тория ( $\beta_{U/Th}$ ) уменьшается от 200 до 16 с ростом концентрации HNO<sub>3</sub> в равновесной водной фазе от 0.3 до 3 моль/л. Раз-

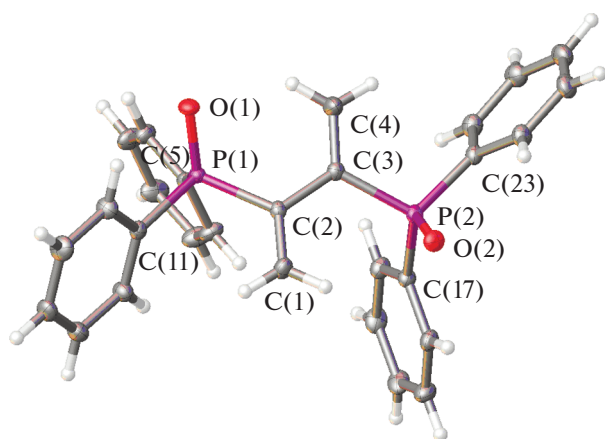
**Таблица 2.** Коэффициенты распределения U(VI) и Th(IV) при их экстракции из раствора 3 М HNO<sub>3</sub> 0.001 М растворами L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>5</sup> в дихлорэтано

Экстрагент	lg D <sub>Th</sub>	lg D <sub>U</sub>	β <sub>Th/U</sub>
L <sup>1</sup>	1.64	0.78	7.2
L <sup>2</sup>	1.42	2.62	0.06
L <sup>5</sup>	1.75	-0.04	61.6

личие в стехиометрии экстрагируемых комплексов U(VI) и Th(IV) приводит к снижению β<sub>U/Th</sub> с ростом концентрации соединения L<sup>2</sup> в органической фазе.

С целью установления причин, влияющих на экстракционные свойства бисфосфиноксидов L<sup>1</sup> и L<sup>2</sup>, были проведены их структурные исследования. Структура и состав лигандов L<sup>1</sup> и L<sup>2</sup> были установлены с помощью рентгеновской дифракции. Бисфосфиноксид L<sup>2</sup> кристаллизуется в виде моногидрата аналогично ранее представленным данным [20], в то время как соединение L<sup>1</sup> кристаллизуется с молекулой ТГФ. Данные рентгеновской дифракции показали, что молекула L<sup>1</sup> в кристалле L<sup>1</sup> · THF реализует плоскую *s-транс*-конформацию (с углом C=C–C=C, равным 162.6(3)°) (рис. 5), в то время как L<sup>2</sup> в L<sup>2</sup> · H<sub>2</sub>O [20] имеет скошенную *s-цис*-конформацию с углом поворота между непердельными фрагментами –C=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 86.5(2)°.

Нарушение компланарности алкадиенового фрагмента для соединения L<sup>2</sup>, вероятно, вызвано стерическими взаимодействиями между терминальными метильными группами с бисфосфиноксидными фрагментами. Компланарность фрагмента 1,3-алкадиена в L<sup>1</sup> способствует делокализации

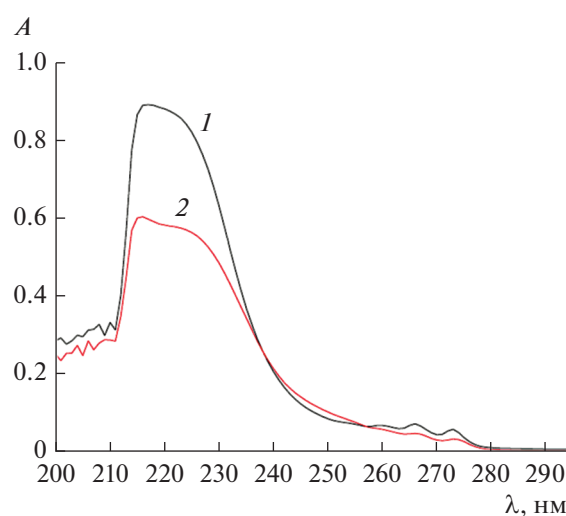


**Рис. 5.** Молекулярное строение лиганда L<sup>1</sup> в представлении атомов тепловыми эллипсоидами (p = 50%).

плотности заряда вдоль этой цепи, что приводит к некоторому удлинению связей C=C (табл. 2). Кроме того, в L<sup>1</sup> по сравнению с L<sup>2</sup> удлинены связи фосфорильной группы P=O и связи фосфора с 1,3-алкадиеновым скелетом P–C.

Для установления конформационного состава соединений L<sup>1</sup> и L<sup>2</sup> в жидкой фазе, была привлечена УФ-спектроскопия. Известно, что для определения конформационного состава гибких молекул типа 1,3-алкадиенов широко используется электронная спектроскопия [27]. В частности, было установлено, что при нарушении сопряжения между винильными фрагментами углеродного скелета и реализации скошенной *s-цис*-конформации, происходит заметное снижение интенсивности полосы поглощения в УФ-спектрах. Данный эффект был ранее продемонстрирован при исследовании фосфорорганических 1,3-алкадиенов [28]. Используя данный прием, нам удалось показать, что УФ-спектры соединений L<sup>1</sup> и L<sup>2</sup>, зарегистрированные в растворе, сильно отличаются. Интенсивность полосы в области 220 нм для соединения L<sup>1</sup> почти в полтора больше, чем для соединения L<sup>2</sup> (рис. 6). Таким образом, с большой долей вероятности можно утверждать, что конформационный состав бисфосфиноксидов L<sup>1</sup> и L<sup>2</sup> в твердой фазе и в растворе идентичен.

Координационные свойства бисфосфиноксидов L<sup>1</sup> и L<sup>2</sup> исследованы на примере их реакций с UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (схема 2). Уранильные комплексы I и II получены с использованием в качестве растворителя CH<sub>3</sub>CN для лиганда L<sup>1</sup> и ДМФА для лиганда L<sup>2</sup>.



**Рис. 6.** УФ-спектры L<sup>1</sup> (1) и L<sup>2</sup> (2).



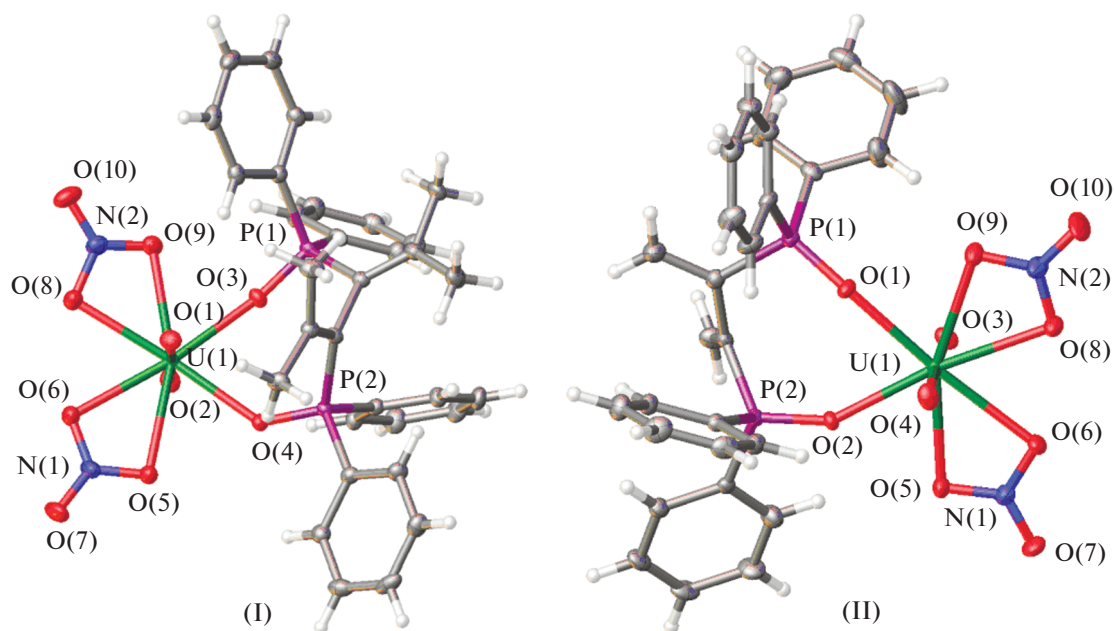


Рис. 7. Молекулярное строение I и II в представлении атомов тепловыми эллипсоидами ( $p = 50\%$ ).

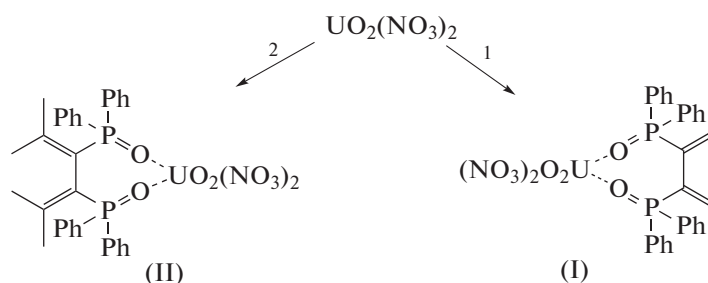


Схема 2.

С помощью рентгеновской дифракции монокристаллов комплексов I и II установлено, что лиганды  $L^1$  и  $L^2$  образуют уранильные комплексы в соотношении  $UO_2 : L = 1 : 1$ . Молекулярный вид комплексов представлен на рис. 7. Координационные полиэдры  $U(VI)O_8$  имеют формы гексагональных бипирамид с атомами кислорода уранила в осевых положениях и шестью атомами кислорода в экваториальных. Уранильные группы в I и II практически линейны ( $177.2(1)^\circ$  и  $178.2(1)^\circ$ ; табл. 3).

Связи  $U(VI)-OP=O$  короче, чем связи  $U(VI)-ON$ . Длины связей в бисфосфиноксидах  $L^3$  и  $L^4$  близки к связям в исходном лиганде  $L^2 \cdot H_2O$  [20]. Сходство конформаций лигандов для  $L^2$ , I и II по сравнению с  $L^1$  представлено на рис. 8.

Как следует из рис. 8, конфигурации лиганда в комплексах I и II очень близки друг к другу из-за жесткости семичленного металлоцикла, который

допускает вращение только вдоль связей  $P-CPh$ . Конформации фосфиноксида  $L^2 \cdot H_2O$  [20] и его в комплексе II в целом также близки друг к другу за исключением поворота одного фрагмента  $Ph_2P=O$  вдоль связи  $P-C_{днен}$  на угол около  $120^\circ$ . В то же время конфигурация молекулы  $L^1$  в  $L^1 \cdot THF$  значительно отличается от конфигурации в  $L^3$  из-за необычных торсионных углов  $C=C-P=O$ . Таким образом, *s-транс*-конформация лиганда  $L^1$ , может быть причиной сниженной его экстракционной способности к *f*-элементам по сравнению с его алкилзамещенными аналогами, в частности лиганда  $L^2$ .

Другая возможность различного поведения лигандов  $L^1$  и  $L^2$  при экстракции может быть связана с различным составом атомов, формирующей молекулярную поверхность и, как следствие, влияющих на растворимость вещества в гидрофобных растворителях. Удобным приближением, позволяющим оценить вклад различных атомов в



**Таблица 3.** Некоторые межатомные расстояния (Å) в структурах  $L^1$ ,  $L^2$ , I и II

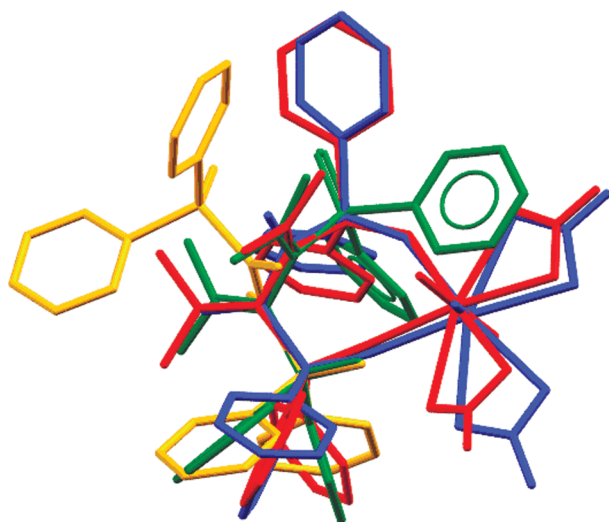
Параметр	$L^1$	$L^2$ [20]	I	II	$[Mn(L^1)_3][MBr_4]$ [29]	$[Mn(L^1)_3][M(SCN)_4]$ [30]
	U(VI)				Mn(II)	
U(VI)=O			1.750(2)–1.768(2)	1.768(2)–1.769(2)		
M–O <sub>P=O</sub>			2.356(2)–2.371(2)	2.334(2)–2.367(2)	2.140(3)–2.154(3)	2.131(2)–2.168(2)
M–O <sub>NO<sub>3</sub></sub>			2.515(2)–2.540(2)	2.513(2)–2.546(2)		
P=O	1.489(2)–1.494(2)	1.475(1)–1.479(1)	1.503(2)–1.505(2)	1.509(2)–1.517(2)	1.486(3)–1.493(3)	1.483(2)–1.488(2)
P–C <sub>диен</sub>	1.828(2)–1.834(2)	1.803(2)–1.806(2)	1.810(3)–1.812(3)	1.812(3)–1.814(3)	1.804(3)–1.811(4)	1.801(3)–1.818(4)
P–C <sub>Ph</sub>	1.801(3)–1.812(2)	1.788(2)–1.796(2)	1.787(3)–1.796(3)	1.792(3)–1.808(3)	1.794(4)–1.811(5)	1.785(3)–1.803(3)
C=C	1.341(3)–1.350(3)	1.333(2)–1.338(2)	1.333(4)–1.336(4)	1.344(4)–1.347(4)	1.307(5)–1.326(6)	1.309(5)–1.323(5)
C <sub>диен</sub> –C <sub>диен</sub>	1.489(3)	1.494(3)	1.490(4)	1.515(4)	1.499(6)–1.511(6)	1.496(5)–1.500(6)

площадь молекулярной поверхности и их участие в различных межмолекулярных контактах, являются поверхности молекулярных полиэдров Вороного, образованных всеми областями кристалла, которые ближе к данной молекуле, чем молекулам (или ионам) окружения [31]. Данное представление молекул в кристалле позволяет успешно анализировать особенности упаковки и межмолекулярных взаимодействий в полиморфах [31–33], конформационно-гибких молекулах [33, 34] и гомологических рядах соединений [35]. В частности, ранее было установлено, что рост вклада гидрофобных контактов Н...Н и контактов С...Н в общую площадь молекулярной поверхности монокарбоновых кислот сопровождается увеличением их склонности образовывать с двойными солями урана(VI) полиядерные комплексы [35]. В случае

$L^1 \cdot THF$  и  $L^2 \cdot H_2O$  площадь поверхности молекулы Вороного, которая переходит в гидрофобные взаимодействия С...С, С–Н...С и С–Н...Н–С, равна 460 и 506 Å<sup>2</sup> (или 87.5 и 91.7% от общей площади молекулы). В комплексах I и II частичный вклад гидрофобных взаимодействий в площадь молекулы равен 52.9 и 59.6% (327 и 387 Å<sup>2</sup>). Таким образом, как и следовало ожидать, алкилзамещенные диены и их комплексы должны иметь большую молекулярную поверхность, способную образовывать гидрофобные взаимодействия.

В результате выполненного исследования были изучены экстракционные и координационные свойства 2,3-бис(дифенилфосфинил)бута-1,3-диена ( $L^1$ ) и 3,4-бис(дифенилфосфинил)-2,5-диметилгекса-2,4-диена ( $L^2$ ). С использованием рентгеноструктурного анализа и электронной спектроскопии установлено, что соединение  $L^1$  имеет преимущественно плоскую *s-цис*-конформацию. Введение в 1,3-бутадиеновый фрагмент дополнительных заместителей в виде метильных групп (соединение  $L^2$ ) приводит к реализации скошенной *s-цис*-конформации с углом поворота между неопредельными фрагментами –C=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 86.5(2)°. Схожая конформация лигандов была определена и для их уранильных комплексов I и II. При исследовании экстракционных свойств бисфосфиноксидов  $L^1$  и  $L^2$  была выявлена значительная эффективность экстрагента  $L^2$  по сравнению с соединением  $L^1$  при извлечении микроколичеств U(VI) из растворов HNO<sub>3</sub>. Вероятно, это можно объяснить повышенной гидрофобностью бисфосфиноксида  $L^2$  и уранильного комплекса II, а также более выгодной конформацией лиганда  $L^2$  для формирования комплекса с U(VI).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.



**Рис. 8.** Сравнение конформаций лигандов в кристаллах  $L^1 \cdot THF$  (оранжевый),  $L^2 \cdot H_2O$  [20] (зеленый), I (синий) и II (красный). Наложены атомы групп P=O. Атомы водорода не изображены.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ и регистрация спектров ЯМР, ИК и КР 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. Demkowicz S., Rachon J., Das'ko M., Kozak W. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 7101.
2. Ni H., Chan W.-L., Lu Y. // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 9344.
3. Baumgartner T., Réau R. // Chem. Rev. 2006. V. 106. P. 4681.
4. Rozen A.M., Krupnov B.V. // Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. P. 973.
5. Myasoedov B.F., Kalmykov S.N. // Mendeleev Commun. 2015. V. 25. № 5. P. 319.
6. Mathew M., Palenik G.J. // Inorg. Chim. Acta. 1971. V. 5. P. 573.
7. Harrison P.G., Sharpe N.W., Pelizzi C. et al. // Dalton Trans. 1983. P. 921.
8. Pettinari C., Marchetti F., Cingolani A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1991. V. 312. P. 125.
9. Spichal Z., Necas M., Pinkas J. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 2074.
10. Al-Resayes S.I., Hitchcock P.B., Nixon J.F. // Chem. Commun. 1991. P. 78.
11. Beagley B., Dyer G., McAuliffe C.A. et al. // Chem. Commun. 1991. P. 965.
12. Jin Q.-H., Wu J.-Q., Zhang Y.-Y. et al. // NCS. 2009. V. 224. P. 428.
13. Lees A.M.J., Platt A.W.G. // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 4673.
14. Spichal Z., Necas M., Pinkas J. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 2070.
15. Spichal Z., Petricek V., Pinkas J., Necas M. // Polyhedron. 2008. V. 27. P. 283.
16. Spichal Z., Necas M., Pinkas J., Zdrahal Z. // Polyhedron. 2006. V. 25. P. 2006.
17. Berezin A.S., Davydova M.P., Bagryanskaya I.Yu. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2019. V. 107. 107473.
18. Artem'ev A.V., Davydova M.P. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 43. P. 16448.
19. Pollok T., Schmidbaur H. // Tetrahedron Lett. 1987. V. 28. P. 1085.
20. Chen F., Xia Y., Lin R. et al. // Org. Lett. 2019. V. 21. P. 579.
21. Sheldrick G.M. // Acta Crystallog. A. 2015. V. 71. P. 3.
22. Spek A.L. // Acta Crystallog. C. 2015. V. 71. P. 9.
23. Sheldrick G.M. // Acta Crystallog. C. 2015. V. 71. P. 3.
24. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
25. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 3576.
26. Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharitonov A.V. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 2000. V. 18. P. 1109.
27. Штерн Э., Тиммонс Е. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974.
28. Ратовский Г.В., Сергиенко Л.М., Брель В.К. et al. // Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. С. 1186.
29. Berezin A.S., Samsonenko D.G., Brel V., Artem'ev A.V. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 7306.
30. Davydova, M.P., Bauer I.A., Brel V.K. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. P. 695.
31. Serezhkin V.N., Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V. // Acta Crystallogr. B. 2012. V. 68. P. 305.
32. Zerezhkin A.N., Savchenkov A.V. // Cryst. Growth Des. 2015. V. 15. P. 2878.
33. Zerezhkin V.N., Savchenkov A.V. // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. P. 1997.
34. Vologzhanin A.V., Ushakov I.E., Korlyukov A.A. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 21. P. 8970.
35. Savchenkov A.V., Klepov V.V., Vologzhanina A.B. et al. // CrystEngComm. 2015. V. 17. P. 740.

УДК 541.49

# СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КЕТОИМИНАТНЫХ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ МЕДИ(II), НИКЕЛЯ(II) И КОБАЛЬТА(II). МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА *bis*[2-НИТРО-3-(8-ХИНОЛИЛИМИНО)ПРОП-1-ЕНОКСИ]КОБАЛЬТА(II)

© 2022 г. Т. В. Ковалева<sup>1</sup>, А. И. Ураев<sup>1</sup> \*, К. А. Лысенко<sup>2</sup>, В. Г. Власенко<sup>3</sup>,  
А. С. Бурлов<sup>1</sup>, Г. С. Бородкин<sup>1</sup>, Д. А. Гарновский<sup>4</sup>

<sup>1</sup>НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup>НИИ физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>4</sup>Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

\*e-mail: uraevai@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.09.2021 г.

После доработки 29.09.2021 г.

Принята к публикации 14.10.2021 г.

Реакцией конденсации нитромалондальдегида с 8-аминохинолином синтезирован  $\beta$ -аминовинилкетон (2-нитро-3-(8-хинолиламино)проп-2-еналь). В результате взаимодействия  $\beta$ -аминовинилкетона с ацетатами меди, никеля, кобальта в метаноле получены комплексы этих металлов. Изучены спектральные и магнитные характеристики препаративно выделенных веществ. Строение металлохелата кобальта(II) установлено на основании данных рентгеноструктурных исследований (CIF file CCDC № 2109263).

**Ключевые слова:**  $\beta$ -аминовинилкетоны, тридентатные основания Шиффа,  $\beta$ -кетоиминатные металлохелаты, PCA

**DOI:** 10.31857/S0132344X22040028

В последние годы интенсивно развивается химия аминопроизводных  $\beta$ -дикарбонильных соединений и их комплексов, в состав которых входят практически все металлы периодической системы [1–7]. Возможность целенаправленного регулирования электронных и геометрических параметров этих соединений – один из основных факторов, который определяет широкое и разностороннее практическое применение комплексов. Они могут обладать каталитической, биологической активностью [4, 8–10], использоваться для активации малых молекул и как модели активных центров белков [11, 12], в качестве прекурсоров при получении наноструктурированных соединений для электроники, энергетики, хемосенсорики [3, 6, 7], находить применения при создании оптически-активных материалов [5, 13]. Контролировать стереохимию и физико-химические свойства  $\beta$ -кетоиминатных и  $\beta$ -дикетиминатных металлохелатов можно путем модификации природы заместителей в кетонном фрагменте, а также аминной компоненты лиганда. Так, ранее мы исследовали влияние такой модификации на строение и свойства продуктов комплексообразования  $\beta$ -амино-

винилкетонов и  $\beta$ -аминовинилиминов [14–17]. В настоящем сообщении представлены результаты по синтезу и исследованиям физико-химических свойств  $\beta$ -аминовинилкетона нитромалондальдегида (2-нитро-3-(8-хинолиламино)проп-2-еналь) (НЛ) и металлохелатов Cu(II), Ni(II) и Co(II) на его основе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений осуществляли с использованием коммерчески доступных растворителей, 8-аминохинолина CAS 578-66-5 (Sigma-Aldrich), моногидрата ацетата меди CAS 6046-93-1, тетрагидрата ацетата никеля CAS 6018-89-9 и кобальта CAS 6147-53-1 (Alfa Aesar). Натриевую соль нитромалондальдегида (см. схему 1) синтезировали по ранее описанной методике [18].

**Синтез 2-нитро-3-(8-хинолиламино)проп-2-еналь (НЛ).** Метод 1. К раствору 1.39 г (10 ммоль) натриевой соли нитромалондальдегида в 30 мл воды при постоянном перемешивании прибавляли 1.81 г (10 ммоль) 8-аминохинолин гидрохлорида, растворенного в 20 мл этанола (70%). Получен-

ную реакционную массу оставляли на ночь. На следующий день образовавшийся желтый осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из толуола. Выход 1.38 г (57%).

**Метод 2.** Раствор 0.695 г (5 ммоль) натриевой соли нитромалондиальдегида в 25 мл этанола обрабатывали 10%-ной HCl до pH 6–7 и прибавляли 15 мл этанольного раствора 8-аминохинолина (0.721 г, 5 ммоль). Полученную реакционную смесь выдерживали при температуре 50–55°C в течение 3 ч, постоянно перемешивая. После охлаждения до комнатной температуры выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и этанолом. Полученное соединение перекристаллизовывали из толуола. Выход 0.632 г (52%).

Найдено, %: C 59.19; H 3.80; N 17.19.  
Для C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>  
вычислено, %: C 59.26; H 3.73; N 17.28.

ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3122 сл, 3073 сл, 1681 ср, 1659 с, 1632 с, 1604 с, 1513 ср, 1497 с, 1464 с, 1431 ср, 1394 сл, 1374 ср, 1338 с, 1309 с, 1232 сл, 1208 сл, 1173 сл, 1119 ср, 1019 ср, 956 ср, 864 ср, 826 ср, 805 сл, 791 ср, 749 ср, 732 сл, 622 ср, 571 ср. ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>;  $\delta$ , м.д.): 7.64–7.72 (м., 2H, C<sub>quin</sub>-H, E,Z-изомеры), 7.87–7.93 (м., 1H, C<sub>quin</sub>-H, E,Z-изомеры), 8.2 (д., J = 7.7 Гц, 1H, C<sub>quin</sub>-H, Z-изомер), 8.24 (д., J = 7.5 Гц, 1H, C<sub>quin</sub>-H, E-изомер), 8.47 (м. 1H, C<sub>quin</sub>-H, E,Z-изомеры), 8.79 (д., J = 15.4 Гц, 1H, СН-NH, Z-изомер), 9.00 (д.д., J = 4.1, J = 1.5 Гц, 1H, C<sub>quin</sub>-H, E,Z-изомеры), 9.37 (д.д., J = 14.6, J = 3.5 Гц, 1H, СН-NH, E-изомер), 9.95 (с., 1H, СН=O, Z-изомер), 10.17 (д., J = 3.5 Гц, 1H, СН=O, E-изомер), 12.81 (д., J = 15.4 Гц, 1H, NH-CH, Z-изомер) 13.37 (д., J = 14.6 Гц, 1H, NH-CH, E-изомер).

**Синтез комплексов Cu(II) (I), Ni(II) (II) и Co(II) (III).** К горячему раствору лиганда HL (0.243 г, 1 ммоль) в 15 мл метанола прибавляли 0.5 ммоль соответствующего ацетата металла (Cu(OAc)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (0.1 г), Ni(OAc)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (0.125 г), Co(OAc)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (0.125 г)) в 15 мл метанола. Реакционную смесь кипятили в течение 3 ч. После охлаждения выпавшие осадки отфильтровывали, промывали 3 раза 10 мл горячего метанола и перекристаллизовывали из толуола или смеси хлороформ-метанол (1 : 1). Полученные кристаллические соединения высушивали в вакуумном сушильном шкафу при температуре 100°C.

**Бис[2-нитро-3-(8-хинолилимину)проп-1-енокси]-медь(II) (I).** Светло-зеленый порошок. Выход 0.183 г (67%).

Найдено, %: C 52.49; H 2.87; N 15.29.  
Для C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>Cu  
вычислено, %: C 52.61; H 2.94; N 15.34.

ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3064 сл, 1621 с, 1596 ср, 1558 ср, 1525 с, 1494 с, 1470 с, 1376 с, 1343 с, 1295 с, 1259 с, 1214 ср, 1180 сл, 1120 сл, 1082 сл, 1060 сл, 1039 сл, 974 ср, 830 ср, 811 ср, 788 ср, 753 ср, 723 сл, 650 ср, 620 ср, 581 ср.

$\mu_{эфф} = 1.89 \mu_B$  (294 K).

**Бис[2-нитро-3-(8-хинолилимину)проп-1-енокси]-никель(II) (II).** Коричневый порошок. Выход 0.155 г (57%).

Найдено, %: C 52.99; H 2.93; N 15.44.  
Для C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>Ni  
вычислено, %: C 53.07; H 2.97; N 15.47.

ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3063 сл, 1615 с, 1594 ср, 1551 сл, 1524 с, 1494 с, 1469 с, 1376 с, 1340 с, 1316 ср, 1294 с, 1259 с, 1239 ср, 1211 ср, 1180 сл, 1122 сл, 1080 сл, 1064 сл, 1044 сл, 971 ср, 831 ср, 811 ср, 788 ср, 753 ср, 722 сл, 650 ср, 620 ср, 579 ср.

$\mu_{эфф} = 3.07 \mu_B$  (294 K).

**Бис[2-нитро-3-(8-хинолилимину)проп-1-енокси]-кобальт(II) (III).** Оранжевый порошок. Выход 0.147 г (54%).

Найдено, %: C 52.87; H 2.94; N 15.31.  
Для C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>Co  
вычислено, %: C 53.05; H 2.97; N 15.47.

ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3065 сл, 1611 с, 1594 ср, 1553 сл, 1524 с, 1494 с, 1469 с, 1396 ср, 1377 с, 1341 с, 1293 с, 1259 с, 1211 ср, 1180 сл, 1121 сл, 1081 сл, 1063 сл, 1042 сл, 973 ср., 830 ср, 811 ср, 788 ср, 753 ср, 723 сл, 646 ср, 620 ср, 577 ср.

$\mu_{эфф} = 4.47 \mu_B$  (294 K).

Элементный анализ на C, H, N выполнен на приборе Carlo Erba Instruments TCM 480.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H регистрировали на спектрометре AVANCE-600 (Bruker, Германия) при 20°C. Химические сдвиги <sup>1</sup>H приведены относительно остаточных сигналов растворителя (DMCO-d<sub>6</sub>). ИК-спектры образцов соединений (суспензии в вазелиновом масле) регистрировали на приборе Varian 3100-FTIR Excalibur в области 4000–400 см<sup>-1</sup>.

Удельную магнитную восприимчивость определяли относительным методом Фарадея при комнатной температуре; в качестве эталона для калировки использовали Hg[Co(CNS)<sub>4</sub>].

Квантово-химический расчет проводили в рамках теории функционала плотности (ТФП) с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP [19] в валентно-расщепленном базисе гауссовых функций, расширенного поляризационными и диффузными функциями на всех атомах 6-311++G\*\*. Использовалась программа Gaussian'09 [20]. Оптимиза-

**Таблица 1.** Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры комплекса III

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{24}H_{16}N_6O_6Co$
$M$	543.36
Температура, К	120(2)
Излучение (длина волны, Å)	$MoK_{\alpha}$ (0.71073)
Пр. гр.	$P2_1/c$
$Z$	4
$a$ , Å	14.102(5)
$b$ , Å	9.319(3)
$c$ , Å	17.111(5)
$\beta$ , град	101.976(11)
$V$ , Å <sup>3</sup>	2199.7(12)
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.641
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.838
$F(000)$	1108
Число измеренных/независимых отражений	7416/4093
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	2436
Диапазон $h, k, l$	$-17 \leq h \leq 15; -11 \leq k \leq 8; -15 \leq l \leq 21$
Область $\theta$ , град	2.43–25.99
Количество уточняемых параметров	398
GOOF	0.938
$R_1$	0.0620
$wR(F^2)^*$	0.1552
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ , $e \text{ Å}^{-3}$	1.085/–0.436

\*  $w = 1/[s^2(F_o^2) + (0.0404P)^2 + 3.4000P]$ , где  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ .

цию геометрии проводили без ограничения по симметрии, минимумы поверхности потенциальной энергии (ППЭ) характеризовали отсутствием мнимых частот рассчитанных нормальных колебаний. Для подготовки данных, презентационной графики, визуализации результатов расчетов использовали программу Chemcraft [21].

РСА комплекса кобальта III выполнен на дифрактометре Bruker APEX2, оборудованном CCD-детектором и источником монохроматического излучения ( $MoK_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$ , графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование). Структура расшифрована прямым методом и уточнена в полноматричном анизотропном для всех неводородных атомов. Атомы водорода в комплексе III локализованы из разностных синтезов электронной плотности и уточнены в изотопном приближении. Все расчеты проведены с использованием пакета программ SHELXS-97 [22]. Основные

кристаллографические данные для комплекса кобальта III и параметры уточнения представлены в табл. 1, избранные межатомные расстояния и валентные углы – в табл. 2.

Полный набор рентгеноструктурных параметров депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2109263; deposit@ccdc.cam.ac.uk).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В продолжение исследований влияния природы атома металла-комплексообразователя и заместителей в молекулах  $\beta$ -аминовинилкетон,  $\beta$ -аминовинилиминов на строение и свойства комплексов этих лигандов [14–17] мы получили 2-нитро-3-(8-хинолиламино)проп-2-еналь (НЛ) и металлохелаты меди(II) (I), никеля(II) (II), кобальта(II) (III) на его основе (схема 1).

Таблица 2. Длины связей и валентные углы в комплексе III

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Co(1)–O(1')	2.077(3)	N(1)–C(3)	1.296(5)
Co(1)–O(1)	2.079(3)	C(1)–C(2)	1.395(6)
Co(1)–N(1)	2.091(3)	C(2)–C(3)	1.430(6)
Co(1)–N(1')	2.099(3)	O(1')–C(1')	1.261(5)
Co(1)–N(3)	2.102(4)	N(1')–C(3')	1.303(5)
Co(1)–N(3')	2.103(3)	C(1')–C(2')	1.402(6)
O(1)–C(1)	1.248(5)	C(2')–C(3')	1.420(6)
Angle	$\omega, \text{deg}$	Angle	$\omega, \text{deg}$
O(1')Co(1)O(1)	90.31(12)	N(1)Co(1)N(3)	79.55(13)
O(1')Co(1)N(1)	99.47(12)	N(1')Co(1)N(3)	99.75(12)
O(1)Co(1)N(1)	88.34(12)	O(1')Co(1)N(3')	167.33(12)
O(1')Co(1)N(1')	87.71(12)	O(1)Co(1)N(3')	90.64(12)
O(1)Co(1)N(1')	92.59(11)	N(1)Co(1)N(3')	93.19(12)
N(1)Co(1)N(1')	172.77(13)	N(1')Co(1)N(3')	79.63(13)
O(1')Co(1)N(3)	89.16(12)	N(3)Co(1)N(3')	92.58(13)
O(1)Co(1)N(3)	167.62(12)		

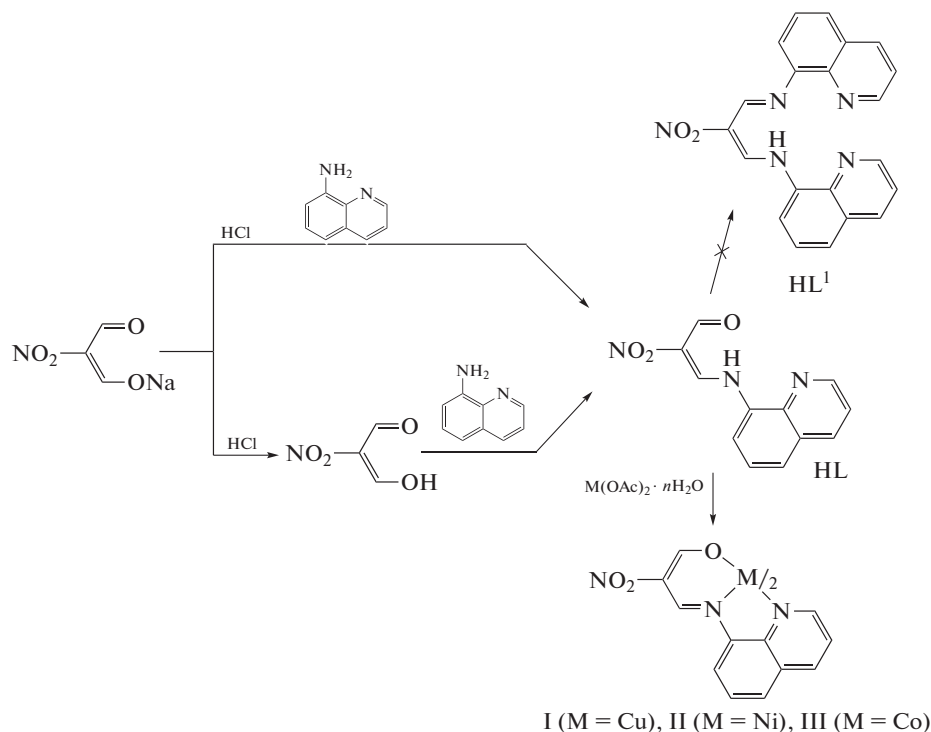


Схема 1.

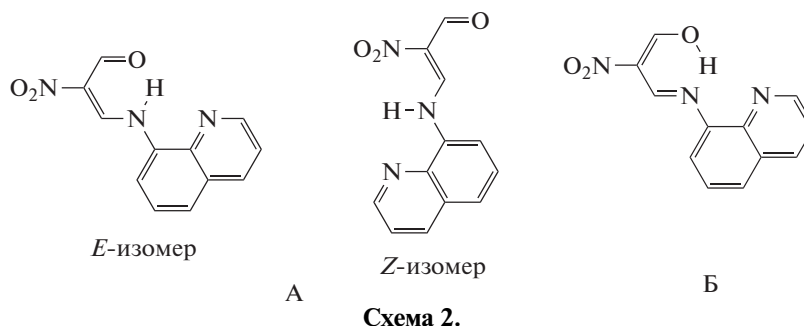
Лиганд HL получен двумя способами. Первый способ основан на взаимодействии натриевой соли нитромалондальдегида и 8-аминохинолина гидрохлорида в водно-спиртовом растворе в течение 15–18 ч. Второй способ заключается в конденсации *in situ* предварительно полученного 3-гидрокси-2-нитро-

проп-2-еняля (см. схему 1) и 8-аминохинолина в этаноле при температуре 50–55°C в течение 3 ч. Ранее было показано, что ароматические амины могут реагировать с  $\beta$ -дикарбонильными соединениями, приводя к образованию  $\beta$ -аминовинилиминов [17, 23–25]. Однако, несмотря на многочисленные попытки,

нам не удалось получить β-аминовинилимин нитро-малондиальдегида (**HL**<sup>1</sup>) (см. схему 1). Хотя в литературе описаны два примера подобных соединений на основе малондиальдегида и 2-(4-толил)-малондиальдегида [26, 27]. Вероятно, наличие в молекуле нитро-группы в альдегидном фрагменте сказывается на присоединении второго хинолинового заместителя.

Идентификацию β-аминовинилкетона **HL** осуществляли методами элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Соединение **HL** может существовать, по крайней мере, в виде двух таутомерных форм (**A** и **B**) и *E,Z*-изомеров (схема 2).



В ИК-спектре β-аминовинилкетона **HL** отсутствуют поглощения при 1700 см<sup>-1</sup>, характерные для сопряженной связи С=О. При этом наблюдаются малоинтенсивная полоса при 1681 см<sup>-1</sup>, отнесенная к ν(CO) *Z*-изомера, и три интенсивные полосы при 1658–1604 см<sup>-1</sup>. Последние соответствуют колебаниям фрагмента О=СН–СR=C–NH и групп хинолинового заместителя –НС=СН–, –СН=N–. Они также были обнаружены в спектрах ближайших аналогов лиганда **HL** – хинолинсодержащих енаминов бензоилацетона (**HL**<sup>2</sup>) и 3-гидрокси-1-фенил-проп-2-ен-1-оне (**HL**<sup>3</sup>) в области 1650–1560 см<sup>-1</sup> [14]. Это свидетельствует об участии связей С=О, С=N альдегидного фрагмента в системе сопряжения, как это видно из структур **A** и **B**. Наиболее высокочастотная полоса при 1659 см<sup>-1</sup> из вышеприведенной группы отвечает валентным колебаниям ν(CO) *E*-изомера и смещена в среднем на ~30 см<sup>-1</sup> в коротковолновую область относительно полос енаминов **HL**<sup>2</sup>, **HL**<sup>3</sup>. Нитрогруппа в ИК-спектре соединения **HL** проявляется в виде двух полос, соответствующих симметричным и антисимметричным валентным колебаниям, которые находятся в районе 1340 и 1500 см<sup>-1</sup>. Вместе с тем, по данным ИК-спектроскопии, трудно однозначно сделать выбор между кето-аминной и имино-енольной таутомерными формами.

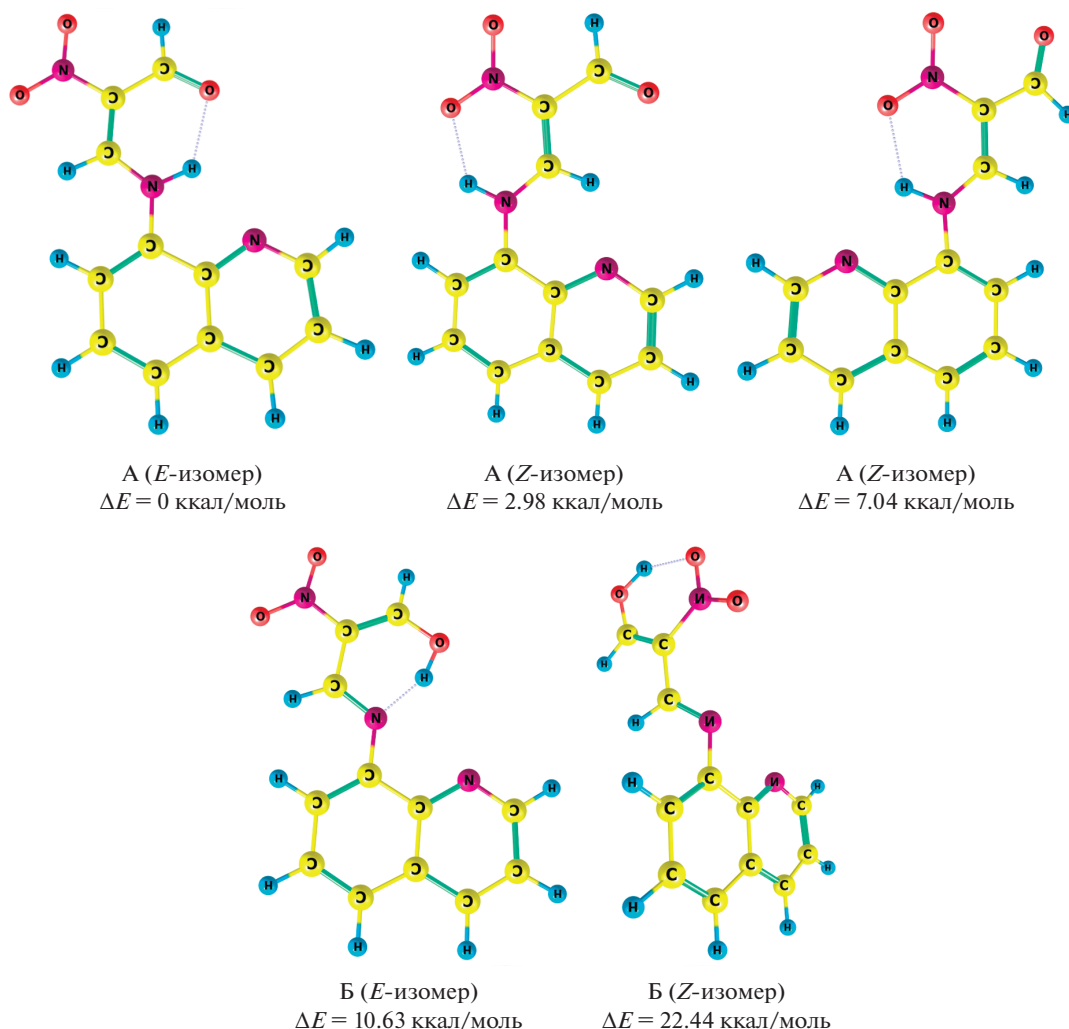
С целью установления наиболее устойчивых конфигураций для соединения **HL** были проведены расчеты ТФП ВЗЛУР/6-311++G\*\*. Оптимальные конформеры таутомерных и *E,Z*-изомерных форм и значения их относительных энергий представлены на рис. 1.

По результатам квантово-химического моделирования, наиболее устойчивой формой (в газовой фазе) является таутомер **A** (в *E*-конформации), в котором атомы водорода локализованы на атомах азота альдегидного фрагмента, что хорошо совпадает с данными ЯМР-спектроскопии.

Таутомер **A** (в *Z*-конформации), незначительно дестабилизирован относительно *E*-изомерной формы **A** на 2.98 ккал/моль. Таким образом, исходя из такой малой разницы в энергиях, можно ожидать одновременного присутствия таутомера **A** в обеих *E,Z*-изомерных формах. Относительная энергия таутомера **B** в обеих *E,Z*-изомерных формах значительно выше (10.63 и 22.44 ккал/моль) по сравнению со значениями энергий таутомера **A** в различных *E,Z*-конформациях, что указывает на малую вероятность их образования.

Наиболее детальная информация о строении соединения **HL** была получена в результате ЯМР исследований. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H β-аминовинилкетона **HL** в растворе ДМСО-d<sub>6</sub> наблюдается два набора резонансных сигналов с соотношением интенсивностей 4 : 1, что отличает его от спектров енаминов **HL**<sup>2</sup>, **HL**<sup>3</sup> [14]. Это указывает на то, что соединение **HL** находится в растворе в виде смеси либо двух изомеров, либо двух таутомеров. Однако наличие в спектрах дублетного при 8.79 м.д. (*J* = 15.4 Гц) и дублет-дублетного при 9.37 м.д. (*J* = 14.6 Гц, *J* = 3.5 Гц) сигналов метинового протона группы СННН, а также двух дублетных сигналов резонирующих протонов группы NH в слабых полях при 12.81 м.д. (*J* = 15.4 Гц) и 13.37 м.д. (*J* = 14.6 Гц) однозначно свидетельствует о реализации кето-аминной таутомерной формы **A** и об отсутствии формы **B**. Следовательно наблюдаемый спектр ЯМР <sup>1</sup>H соединения **HL** определяется присутствием в растворе *E/Z*-изомеров. Преобладающим является *E*-изомер. Он характеризуется дублет-дублетным сигналом метинового протона фрагмента СННН при 9.37 м.д., а также двумя дублетами при 10.17 и 13.37 м.д., относящихся к резонирующим протонам групп СН=О, NH соответственно. Сигналы протонов вышеперечисленных фрагментов минорного *Z*-изомера проявляются в виде дублета в области 8.79 м.д., синглета при 9.95 м.д. и дублета при 12.81 м.д. соответственно.





**Рис. 1.** Пространственное строение и относительные энергии  $\Delta E$  (ккал/моль) изомерных и таутомерных форм соединения HL по данным V3LYP/6-311++G\*\* в газовой фазе.

Таким образом, соединение HL находится в кето-аминной таутомерной форме. При этом в твердой фазе и в растворе наблюдается присутствие как *E*-изомера, так и *Z*-изомера, в хорошем соответствии с квантово-химическими расчетами, что отличает  $\beta$ -аминовинилкетон HL от хинолинсодержащих аналогов HL<sup>2</sup>, HL<sup>3</sup>, для которых характерно наличие только одного изомера.

В результате взаимодействия  $\beta$ -аминовинилкетона HL с ацетатами Cu(II), Ni(II), Co(II) в метаноле были синтезированы металлохелаты I–III. Согласно данным элементного анализа, комплексы имеют состав ML<sub>2</sub>.

В ИК-спектрах металлохелатов I–III в сравнении со спектрами не координированного  $\beta$ -аминовинилкетона HL наблюдается исчезновение группы полос поглощения в области 1680–1600 см<sup>-1</sup> и появление новых полос в областях 1621–1611 и 1595 см<sup>-1</sup>. Основываясь на данных работы [28], эти полосы были отнесены к колебаниям делока-

лизованных связей C=O, C=C, C=N. Результаты ИК-исследований позволяют предположить, что в реакциях комплексобразования HL выступает в депротонированной (L) имино-енольной форме. Координационные связи при этом локализованы на атомах азота иминного, хинолинового фрагментов и атоме кислорода с образованием хелатного узла MN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Спектры всех металлохелатов мало отличаются друг от друга, что может свидетельствовать об их подобном строении.

Магнетохимические исследования металлохелатов I–III выполнены в температурном интервале 294–77 К. Все соединения парамагнитные. Значения  $\mu_{эфф}$  (μВ): 1.89 (Cu), 3.07 (Ni), 4.47 (Co) не меняются с понижением температуры до 77.7 К. Комплекс никеля II парамагнитный не только в твердом состоянии, но и в растворе, о чем свидетельствует расширение шкалы химических сдвигов в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и наблюдаемое парамагнитное уширение сигналов протонов лигандной системы, типичное для высокоспиновых метал-



лохелатов Ni(II) [29]. Высокоспиновый характер комплекса II однозначно свидетельствует о его непланарном строении и связан с образованием тетраэдрического или октаэдрического координационного узла. Значения магнитного момента металлохелата II, как и для ранее исследованных комплексов никеля  $\beta$ -аминовинилкетонот HL<sup>2</sup>, HL<sup>3</sup> [14], согласуется с их октаэдрическим строением с реализацией дополнительной координации с атомами азота хинолильных заместителей. В то же время, когда при азометиновом атоме азота вместо хинолильного находится нафтильный заместитель,  $\beta$ -аминовинилкетонатные соединения Ni(II) являются плоско-квадратными и диамагнитными [14]. Таким образом, наличие дополнительного донорного центра – атома азота хинолинового цикла дает возможность для реализации октаэдрического строения хелатного узла в исследуемых комплексах. Данные магнетохимических исследований для металлохелатов меди I и кобальта III менее информативны. Они свидетельствуют об их мооядерном строении, присутствии иона меди в состоянии  $d^9$ ,  $S = 1/2$  и высокоспинового иона кобальта в состоянии  $d^7$ ,  $S = 3/2$ , а также в отсутствии заметных межмолекулярных обменных взаимодействий в кристаллическом состоянии при температурах выше 77.7 К.

Окончательный вывод о строении металлохелата  $\beta$ -кетоимината Co(II) III был получен в результате рентгеноструктурных исследований. Молекулярная структура комплекса III представлена на рис. 2, основные геометрические параметры для него приведены в табл. 2.

Соединение III кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе, и молекула занимает общее положение. Два депротонированных тридентатных  $\beta$ -аминовинилкетона HL и ион кобальта(II) образуют псевдооктаэдрический хелатный узел  $\text{CoN}_4\text{O}_2$  с *cis*-расположением атомов O (угол  $\text{O}(1')\text{Co}(1)\text{O}(1)$   $90.31(12)^\circ$ ). Координированные лиганды расположены в рассматриваемом соединении ортогонально друг к другу с двугранным углом между ними, равным  $89.65^\circ$ . Два шестичленных металлоцикла практически планарны. Смещение атома кобальта из плоскостей  $\text{O}(1)–\text{C}(1)–\text{C}(2)–\text{C}(3)–\text{N}(1)$ ,  $\text{O}(1')–\text{C}(1')–\text{C}(2')–\text{C}(3')–\text{N}(1')$  составляет 0.054, 0.062 Å, что эквивалентно углам перегиба по линиям  $\text{N}(1)–\text{O}(1)$ ,  $\text{O}(1')–\text{N}(1')$ , равным  $2.006^\circ$ ,  $2.324^\circ$  соответственно. Два пятичленных металлоцикла уплощены в меньшей степени с выходом атома кобальта из плоскостей  $\text{N}(1)–\text{C}(12)–\text{C}(4)–\text{N}(3)$ ,  $\text{N}(1')–\text{C}(12')–\text{C}(4')–\text{N}(3')$  на 0.135, 0.07 Å и углами перегиба по линии  $\text{N}(1)–\text{N}(3)$ ,  $\text{N}(1')–\text{N}(3')$ , равными  $4.82^\circ$ ,  $2.54^\circ$  соответственно. Нитрогруппы  $\text{N}(4)\text{O}(2)\text{O}(3)$ ,  $\text{N}(4')\text{O}(2')\text{O}(3')$  развернуты относительно плоскости металлоциклов на  $8.08^\circ$  и  $3.7^\circ$  соответственно. Плоское строение лигандов приводит к реализации аномальных укороченных внутримолекулярных контактов  $\text{C}(3)\text{H}\dots\text{NC}(11)$  с расстоянием

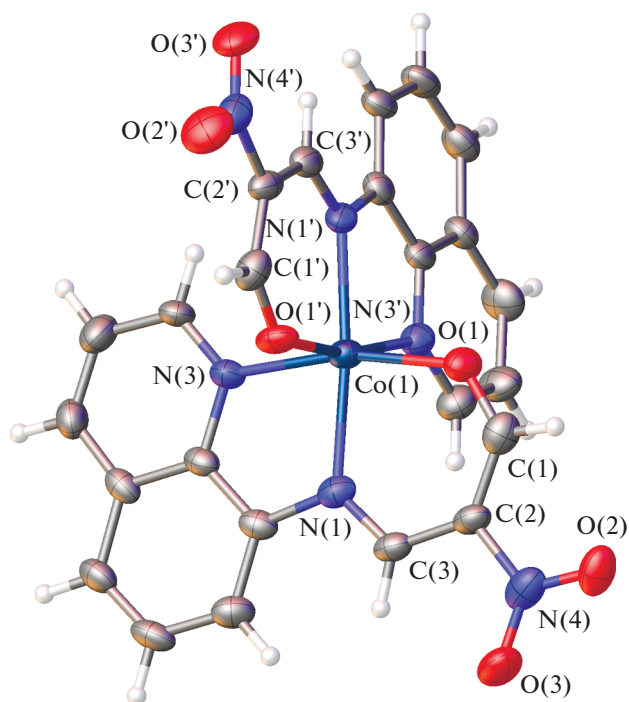


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса кобальта(II) III в представлении атомов эллипсоидами атомных смещений ( $p = 50\%$ ).

$\text{H}\dots\text{N}$  1.87 Å. Как показали наши исследования, подобные укороченные взаимодействия в координационных соединениях могут отвечать аттрактивным взаимодействиям [30].

В молекуле комплекса III расстояния  $\text{Co}(1)–\text{O}(1)$ ,  $\text{Co}(1)–\text{O}(1')$  короче, чем  $\text{Co}(1)–\text{N}(1)$ ,  $\text{Co}(1)–\text{N}(1')$  (табл. 2), а их значения превышают значения аналогичных длин связей в плоско-квадратных и тетраэдрических  $\beta$ -кетоиминатных соединениях кобальта(II) [3, 31]. Атомы азота хинолиновых циклов координируют с атомом кобальта на расстояниях 2.104 и 2.105 Å соответственно. Установленные значения длин связей больше в среднем на  $\sim 0.18$  Å, чем соответствующие расстояния  $\text{Co}–\text{N}$ , наблюдаемые в *buc*[2,4-ди-*трет*-бутил-6-[8-хинолилиминометил]фенокси]Co(II) [32]. Распределение длин связей и их значения в шестичленных металлоциклах ( $\text{O}(1)–\text{C}(1)–\text{C}(2)–\text{C}(3)–\text{N}(1)$ ,  $\text{O}(1')–\text{C}(1')–\text{C}(2')–\text{C}(3')–\text{N}(1')$ ) комплекса III (табл. 2) указывают на то, что депротонированный лиганд HL находится в де локализованной енол-иминной форме.

Анализ межмолекулярных контактов показал, что в кристалле молекулы образуют укороченные межмолекулярные контакты между акцепторной и донорной частью  $\pi$ -системы лиганда с кратчайшим расстоянием  $\text{C}\dots\text{C}$  3.39 Å. Данный контакт, а также параллельное расположение взаимодействующих лигандов однозначно свидетельствует о наличии стекинг-взаимодействия.

Таким образом в результате взаимодействия  $\beta$ -аминовинилкетона нитромалондиальдегида,

включающего координационно-активный хинолиновый заместитель в аминной части, с ацетатами Cu(II), Ni(II), Co(II) синтезированы моноядерные комплексы этих металлов. Строение лиганда и металлохелатов подтверждено данными ИК-, ЯМР-спектроскопии, магнетохимии, рентгеноструктурного анализа. Полученные координационные соединения вне зависимости от природы металла имеют октаэдрическое строение хелатного узла. Исходя из результатов данной работы и ранее исследованных хинолин содержащих кетоиминатных комплексов следует, что заместители в кетонном фрагменте незначительно влияют на образование координационного полиэдра для данного типа соединений. Это отличает их от металлохелатов  $\beta$ -аминовинилкетон, содержащих арильный заместитель с расположенным в *o*-положении тиоэфирным фрагментом в аминной компоненте молекулы [15].

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в области научной деятельности Южного федерального университета, проект 0852-2020-0031).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bourget-Merle L., Lappert M.F., Severn J.R. // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 9. P. 3031. <https://doi.org/10.1021/cr010424r>
2. Camp C., Arnold J. // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 37. P. 14462. <https://doi.org/10.1039/C6DT02013E>
3. Puring K., Zywitzki D., Taffa D.H. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 9. P. 5133. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00204>
4. Lyubov D.M., Tolpygin A.O., Trifonov A.A. // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 392. P. 83. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.04.013>
5. Witkowska E., Orwat B., Oh M.J. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 22. P. 1567. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02785>
6. Huster N., Zanders D., Karle S. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 31. P. 10755. <https://doi.org/10.1039/d0dt01463j>
7. Zywitzki D., Taffa D.H., Lamkowski L. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 14. P. 10059. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01204>
8. Allison M., Wilson D., Pask C.M. et al. // Chembiochem. 2020. V. 21. № 14. P. 1988. <https://doi.org/10.1002/cbic.202000028>
9. Lord R.M., Hebden A.J., Pask C.M. et al. // J. Med. Chem. 2015. V. 58. № 12. P. 4940. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.5b00455>
10. Bermeshev M.V., Chapala P.P. // Prog. Polymer Sci. 2018. V. 84. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.06.003>
11. Yao S., Driess M. // Acc. Chem. Res. 2012. V. 45. № 2. P. 276. <https://doi.org/10.1021/ar200156r>
12. Di Francesco G.N., Gaillard A., Ghiviriga I. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 9. P. 4647. <https://doi.org/10.1021/ic500333p>
13. Lai P.-N., Brysacz C.H., Alam M.K. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 32. P. 10198. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b04841>
14. Коршунов О.Ю., Ураев А.И., Щербаков И.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 9. С. 1491 (Korshunov O.Y., Uraev A.I., Shcherbakov I.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. № 9. P. 1363).
15. Ураев А.И., Курбатов В.П., Ниворожкин А.Л. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 2002. Т. № 10. С. 1771 (Uraev A.I., Kurbatov V.P., Nivorozhkin A.L. et al. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2002. V. 51. № 10. P. 1924). <https://doi.org/10.1023/A:1021321022710>
16. Ураев А.И., Курбатов В.П., Тылченко Л.С. и др. // Докл. РАН. 2002. Т. 383. № 1. С. 71 (Uraev A.I., Kurbatov V.P., Tylichenko L.S. et al. // Doklady Chem. 2002. V. 383. № 1. P. 57).
17. Ураев А.И., Икорский В.Н., Бубнов М.П. и др. // Коорд. химия. 2006. Т. 32. № 4. С. 299 (Uraev A.I., Ikor-skii V.N., Bubnov M.P. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2006. V. 32. № 4. P. 287). <https://doi.org/10.1134/S1070328406040105>
18. Fanta P.E. // Organ. Synth. 1952. V. 32. P. 95. <https://doi.org/10.15227/orgsyn.032.0095>
19. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 7. P. 5648. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
20. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // Gaussian 09, Revision A.02. 2009.
21. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Chemcraft ver. 1.6 (build 338). <http://www.chemcraftprog.com>.
22. Sheldrick G. // Acta Crystall. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
23. Ураев А.И., Ниворожкин А.Л., Курбатов В.П. и др. // Коорд. химия. 2000. Т. 26. № 11. С. 947 (Uraev A.I., Nivorozhkin A.L., Kurbatov V.P. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2000. V. 26. № 12. P. 891). <https://doi.org/10.1023/A:1026639327693>
24. Yokota S., Tachi Y., Nishiwaki N. et al. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. № 21. P. 5316. <https://doi.org/10.1021/ic0155535>
25. Spencer D.J.E., Reynolds A.M., Holland P.L. et al. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. № 24. P. 6307. <https://doi.org/10.1021/ic020369k>
26. Zaika V., Holzbecher J., Ryan D.E. // Anal. Chim. Acta. 1971. V. 55. № 1. P. 2738. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)82767-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)82767-7)
27. Fritsch J.M., Thoreson K.A., McNeill K. // Dalton Trans. 2006. № 40. P. 4814. <https://doi.org/10.1039/B609616F>
28. Dorovskikh S.I., Alexeyev A.V., Kuratieva N.V. et al. // J. Organomet. Chem. 2013. V. 741. P. 122. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.05.001>
29. Garnovskii A.D., Nivorozhkin A.L., Minkin V.I. // Coord. Chem. Rev. 1993. V. 126. № 1–2. P. 1. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(93\)85032-y](https://doi.org/10.1016/0010-8545(93)85032-y)
30. Kotova O., Lyssenko K., Rogachev A. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 2011. V. 218. P. 117. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.12.011>
31. Robson K.C.D., Phillips C.D., Patrick B.O. et al. // Dalton Trans. 2010. V. 39. № 10. P. 2573. <https://doi.org/10.1039/b921153e>
32. Gong D., Wang B., Jia X. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. № 10. P. 4169. <https://doi.org/10.1039/C3DT52708E>

УДК 546.593+547.491+546.162.14+546.185+547.53.024+548.312.2

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИКАРБОКСИЛАТОВ (3-ФТОРФЕНИЛ)СУРЬМЫ [(3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb][OC(O)R]<sub>2</sub> (R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-3, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-2,3, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)

© 2022 г. В. В. Шарутин<sup>1</sup>, \*, О. К. Шарутина<sup>1</sup>, Д. А. Жеребцов<sup>1</sup>, О. С. Ельцов<sup>2</sup><sup>1</sup>Национальный исследовательский Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: sharutin50@mail.ru

Поступила в редакцию 24.05.2021 г.

После доработки 30.06.2021 г.

Принята к публикации 05.07.2021 г.

Дикарбоксилаты (3-фторфенил)сурьмы [(3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb][OC(O)R]<sub>2</sub> (R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-3 (I), C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-2,3 (II), C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (III)) синтезированы из *трис*(3-фторфенил)сурьмы, карбоновой кислоты и *трет*-бутилгидропероксида в растворе диэтилового эфира по реакции окислительного присоединения. Структура соединений охарактеризована методами ИК, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} и <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} ЯМР-спектроскопии, элементного анализа и монокристаллической рентгеновской дифракции (CIF files CCDC № 2055807 (I), 2055816 (II), 2055817 (III)). Кристаллы комплексов I–III содержат тригонально-бипирамидные молекулы с аксиально расположенными карбоксилатными лигандами.

**Ключевые слова:** дикарбоксилаты (3-фторфенил)сурьмы, синтез, строение

**DOI:** 10.31857/S0132344X2204003X

В настоящее время получен и исследован достаточно широкий ряд дикарбоксилатов триарилсурьмы [1]. Интерес к такому типу соединений связан с большими возможностями их применения. Некоторые из указанных производных проявляют противоопухолевую активность [2–4] и используются для лечения лейшманиоза [5–8]. Активно развивается химия полимеров, содержащих сурьму. В литературе имеются данные о введении в полиметилметакрилат, полиакриловую кислоту, поливинилацетат металлической сурьмы в коллоидном состоянии [9, 10]. Сурьмаорганические производные могут встраиваться как в основную цепь макромолекул [11, 12], так и в качестве заместителей в боковой цепи. Акрилаты, метакрилаты, винилбензоаты и другие производные сурьмы, способные к полимеризации, уже использованы для синтеза металлосодержащих полимеров на основе метилметакрилата, стирола, винилацетата, акриловой кислоты, проявляющих фунгицидную и биоцидную активность [13, 14]. Добавки таких соединений в полимерные материалы улучшают их термическую стойкость [15], а также поглощение рентгеновского излучения [16]. Отметим, что свойства дикарбоксилатов триарилсурьмы зависят от природы и типа лигандов при атоме металла [1], поэтому синтез дикарбоксилатов с гетероатомами в арильных заместителях является актуальной задачей. В литературе известны дикарбоксилаты триарилсурьмы с атомами галоген-

на в арильных лигандах [1, 17–20], среди которых выделим немногочисленные дикарбоксилаты *трис*(3-фторфенил)сурьмы [19, 20].

В продолжение исследований соединений пятивалентной сурьмы синтезированы дикарбоксилаты *трис*(3-фторфенил)сурьмы [(3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb][OC(O)R]<sub>2</sub> (R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-3 (I), C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-2,3 (II), C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (III)) и изучено их строение.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали коммерческие реактивы (Alfa Aesar).

**Синтез *бис*(3-фторфенилацетато)*трис*(3-фторфенил)сурьмы (I).** Смесь *трис*(3-фторфенил)сурьмы (203 мг, 0.5 ммоль), 3-фторфенилуксусной кислоты (154 мг, 1.0 ммоль) и 64 мг 70%-ного раствора *трет*-бутилгидропероксида в 20 мл эфира перемешивали 1 ч. Через 18 ч образовавшиеся кристаллы отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход 290 мг (81%).  $T_{пл} = 99^{\circ}\text{C}$ .

Найдено, %: C 57.18; H 3.51.

Для C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>F<sub>5</sub>O<sub>4</sub>Sb

вычислено, %: C 57.22; H 3.37.

ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3088, 3065, 1659, 1616, 1585, 1522, 1489, 1472, 1450, 1425, 1310, 1287, 1265, 1217, 1163, 1140, 1088, 1053, 997, 962, 924, 893, 870,

853, 783, 766, 721, 679, 658, 633, 584, 555, 538, 523, 486, 440. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.) 7.58–7.49 (м., 6H), 7.39 (т.д.,  $J = 8.0$ , 5.4 Гц, 3H), 7.25–7.14 (м., 5H), 6.90 (т.д.,  $J = 8.5$ , 2.6 Гц, 2H), 6.80 (д.,  $J = 7.6$  Гц, 2H), 6.69 (д.д.,  $J = 9.8$ , 2.0 Гц, 2H), 3.43 (с., 2H). ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 175.33, 162.77 (д.,  $J = 245.8$  Гц), 162.71 (д.,  $J = 251.4$  Гц), 139.15 (д.,  $J = 5.5$  Гц), 137.10 (д.,  $J = 8.3$  Гц), 130.80 (д.,  $J = 7.4$  Гц), 129.92 (д.,  $J = 7.9$  Гц), 129.31 (д.,  $J = 3.3$  Гц), 124.88 (д.,  $J = 2.2$  Гц), 120.95 (д.,  $J = 22.8$  Гц), 118.79 (д.,  $J = 20.8$  Гц), 116.06 (д.,  $J = 21.7$  Гц), 113.77 (д.,  $J = 20.8$  Гц), 42.39. ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): –109.36 м., –113.40 м.

Соединения II и III получали аналогично.

*Бис*(2,3-дифторбензоато)*трис*(3-фторфенил)сурьма (II). Выход 83%,  $T_{\text{пл}} = 183^\circ\text{C}$ .

Найдено, %:	C 53.20;	H 2.58.
Для $\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{F}_7\text{O}_4\text{Sb}$		
вычислено, %:	C 53.24;	H 2.50.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3102, 3073, 1634, 1587, 1487, 1474, 1425, 1348, 1273, 1215, 1184, 1163, 1151, 1088, 1067, 999, 959, 899, 878, 853, 835, 789, 773, 762, 675, 660, 635, 544, 511, 492, 459, 440. ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц; хлороформ-*d*;  $\delta$ , м.д.) 7.85–7.81 (м., 3H), 7.80 (д.,  $J = 7.8$  Гц, 3H), 7.48–7.37 (м., 5H), 7.21–7.10 (м., 5H), 6.95 (т.д.д.,  $J = 8.0$ , 4.6, 1.4 Гц, 2H). ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (151 МГц, хлороформ-*d*;  $\delta$ , м.д.) 167.43 (т.,  $J = 3.6$  Гц), 162.94 (д.,  $J = 251.8$  Гц), 151.16 (д.д.,  $J = 248.1$ , 13.5 Гц), 150.49 (д.д.,  $J = 260.2$ , 14.0 Гц), 138.84 (д.,  $J = 5.4$  Гц), 131.20 (д.,  $J = 7.5$  Гц), 129.58 (д.,  $J = 3.3$  Гц), 127.27 (д.,  $J = 3.3$  Гц), 124.49–123.36 (м.), 122.61 (д.,  $J = 6.6$  Гц), 121.28 (д.,  $J = 23.0$  Гц), 120.99 (д.,  $J = 17.5$  Гц), 119.16 (д.,  $J = 20.7$  Гц). ЯМР  $^{19}\text{F}$  (565 МГц, хлороформ-*d*;  $\delta$ , м.д.) –108.93...–109.03 м., –135.74 (д.т.,  $J = 20.6$ , 6.3 Гц), –137.21 (д.д.д.,  $J = 21.2$ , 9.7, 4.1 Гц).

*Бис*(пентафторбензоато)*трис*(3-фторфенил)сурьма (III). Выход 79%,  $T_{\text{пл}} = 131^\circ\text{C}$ .

Найдено, %:	C 46.24;	H 1.48.
Для $\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{F}_{13}\text{Sb}$		
вычислено, %:	C 46.32;	H 1.45.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3102, 3074, 1699, 1682, 1653, 1591, 1522, 1499, 1476, 1427, 1333, 1252, 1217, 1167, 1105, 1090, 1059, 995, 926, 870, 856, 822, 787, 748, 698, 677, 660, 623, 582, 523, 492, 440. ЯМР  $^1\text{H}$  (хлороформ-*d*;  $\delta$ , м.д.): 7.79–7.70 (м., 6H), 7.49 (т.д.,  $J = 8.0$ , 5.4 Гц, 3H), 7.21 (д.д.д.,  $J = 8.3$ , 2.5, 1.0 Гц, 3H). ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (151 МГц, хлороформ-*d*;  $\delta$ , м.д.): 163.07 (д.,  $J = 252.9$  Гц), 162.18, 145.16 (д.т.д.,  $J = 255.2$ , 7.6, 3.9 Гц), 142.57 (д.м.,  $J = 259.7$  Гц), 137.72 (д.д.д.д.,  $J = 253.0$ , 17.4, 12.8, 5.5 Гц), 136.56 (д.,  $J = 5.9$  Гц), 131.63 (д.,  $J = 7.2$  Гц), 129.52 (д.,  $J =$

$= 3.9$  Гц), 128.47, 121.13 (д.,  $J = 23.7$  Гц), 119.86 (д.,  $J = 20.8$  Гц), 110.18 т.д.,  $J = 17.0$ , 3.9 Гц). ЯМР  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): –104.82...–114.20 м., –139.75...139.81 м., –150.43 (т.,  $J = 20.6$  Гц), –160.72 (т.д.,  $J = 20.2$ , 6.1 Гц).

ИК-спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетках KBr в диапазоне 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ . Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц),  $^{13}\text{C}$  (151 МГц),  $^{19}\text{F}$  (565 МГц) регистрировали для растворов соединений в  $\text{CDCl}_3$  на ЯМР-спектрометре Bruker AVANCE NEO 600 МГц, оборудованном Prodigy Cryoprobe. Сигналы растворителя использовали в качестве внутреннего стандарта для спектров ЯМР  $^1\text{H}$  (7.26 м.д.) и  $^{13}\text{C}$  (77.16 м.д.), а  $\text{CFCl}_3$  в качестве внешнего стандарта для спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$ .

Элементный анализ на C и H выполняли на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108. Температуры плавления измеряли на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter.

**РСА.** Исследование структуры монокристаллов соединений I–III проведено на дифрактометре Bruker D8 QUEST ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.71073$  Å, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведено с помощью программ SMART и SAINT-Plus [21]. Все расчеты проведены с использованием программ SHELXTL/PC [22], OLEX2 [23]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Параметры кристаллов, сбор данных и детали уточнения соединений I–III представлены в табл. 1.

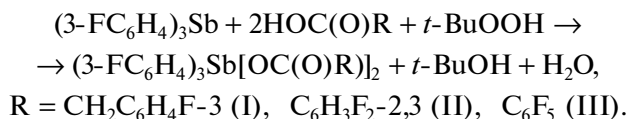
Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2055807 (I), 2055816 (II), 2055817 (III); deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что окисление триарилсурьмы *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии карбоновых кислот приводит к синтезу дикарбоксилатов триарилсурьмы общей формулы  $\text{Ar}_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$  [24–27]. Мы установили, что реакции *трис*(3-фторфенил)сурьмы с такими карбоновыми кислотами, как 3-фторфенилуксусная, 2,3-дифторбензойная и пентафторбензойная кислоты в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (молярное соотношение 1 : 2 : 1) протекают в эфире с образованием дикарбоксилатов *трис*(3-фторфенил)сурьмы, выделяемых с выходом до 83%:

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

Параметр	Значение		
	I	II	III
<i>M</i>	713.28	721.21	829.17
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр. гр.	<i>C2/c</i>	<i>P1</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> , Å	18.813(12)	8.751(7)	26.308(15)
<i>b</i> , Å	9.851(6)	11.126(8)	13.078(10)
<i>c</i> , Å	16.259(11)	15.367(16)	19.015(11)
$\alpha$ , град	90	99.40(3)	90
$\beta$ , град	97.05(3)	95.22(3)	111.121(14)
$\gamma$ , град	90	93.21(2)	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2990(3)	1466(2)	6103(7)
<i>Z</i>	4	2	8
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.584	1.634	1.805
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.992	1.022	1.022
<i>F</i> (000)	1424.0	712.0	3232.0
Размер кристалла, мм	0.48 × 0.24 × 0.2	0.65 × 0.46 × 0.45	0.48 × 0.36 × 0.17
2 $\theta$ , град	6.256–56.994	5.77–57	5.88–59.26
Интервалы индексов отражений	–25 ≤ <i>h</i> ≤ 25, –13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, –21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, –14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, –20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	–36 ≤ <i>h</i> ≤ 33, –18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, –26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Всего отражений	37362	60514	138680
Независимых отражений ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	3783 (0.0275)	7436 (0.0327)	8583 (0.0381)
Число уточняемых параметров	210	401	451
GOOF	1.099	1.157	1.050
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0293, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0882	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0367, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0872	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0307, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0737
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0306, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0903	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0416, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0902	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0458, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0838
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å <sup>-3</sup>	1.71/–0.63	1.77/–0.99	0.74/–0.69



По данным РСА, в соединениях I–III атомы Sb имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода карбоксилатных лигандов в аксиальных положениях и арильными заместителями – в экваториальной плоскости (рис. 1–3).

Аксиальные углы OSbO в I, II, III составляют 175.96(9)°, 174.63(8)°, 171.32(7)° соответственно. Длины связей Sb–C в I–III изменяются в интервале 2.094(2)–2.123(3) Å, расстояния Sb–O (2.099(2)–2.128(2) Å) несколько меньше суммы

ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода (2.14 Å [28]). Суммы углов CSbC в экваториальной плоскости молекул I–III составляют 360°. Плоские арильные кольца в структурах развернуты вокруг связей Sb–C таким образом, чтобы свети к минимуму внутри- и межмолекулярные контакты. В молекулах I–III наблюдаются внутримолекулярные контакты Sb⋯O(=C), которые изменяются в интервале 2.862(9)–3.381(3) Å. Двугранные углы между плоскостями карбоксильных групп в I и II составляют 13.93° и 2.62°, а карбоксилатные лиганды имеют относительно фрагмента SbC<sub>3</sub> *цис*-ориентацию, что характерно для большинства дикарбоксилатов триорганилсурьмы [29]. Двугранные углы расположены таким образом, что внутримолекулярные контакты

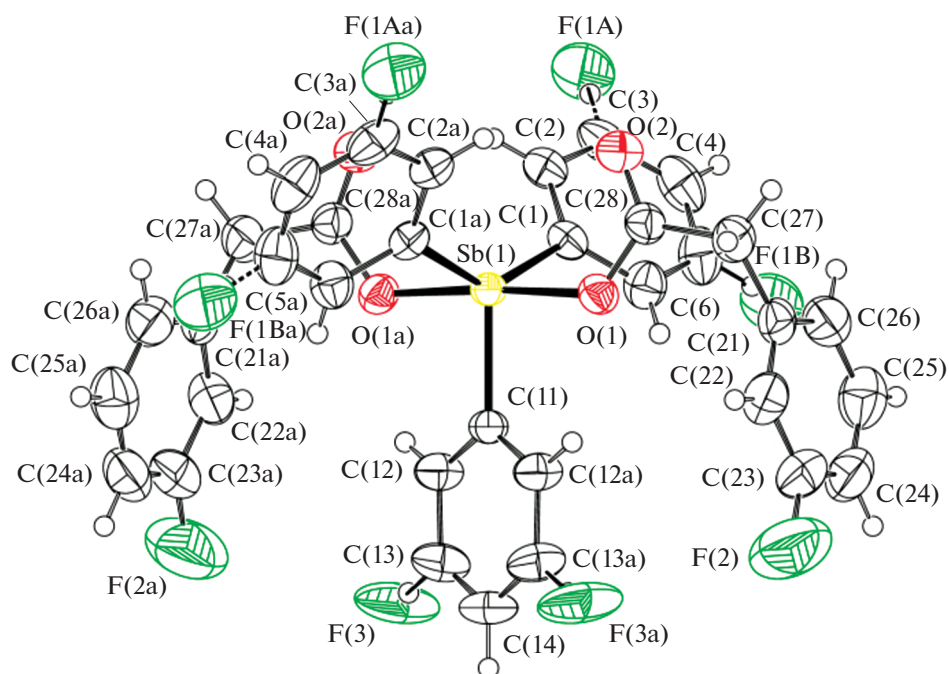


Рис. 1. Строение соединения I.

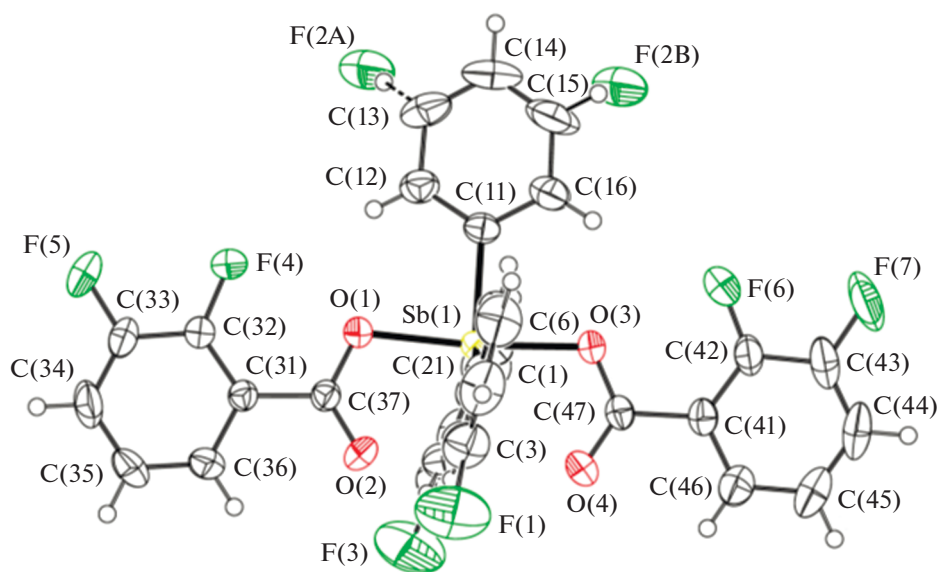


Рис. 2. Строение соединения II.

$\text{Sb}\cdots\text{O}(\text{=C})$  формируются внутри одного экваториального угла, значение которого возрастает до  $138.30(14)^\circ$ ,  $144.20(12)^\circ$  соответственно при понижении значений двух других экваториальных углов. В молекулах III двугранный угол между плоскостями карбоксильных групп имеет необычно большое значение ( $76.27^\circ$ ), в результате чего карбонильные атомы кислорода находятся напротив разных экваториальных углов и углы  $\text{CSbC}$  ( $111.99(9)^\circ$ ,

$117.56(10)^\circ$ ,  $130.37(9)^\circ$ ) изменяются в обычном для соединений общей формулы  $\text{Ar}_3\text{SbX}_2$  интервале ( $120^\circ \pm 10^\circ$  [30]).

Из сравнительного анализа данных рентгеноструктурных исследований дикарбоксилатов *трис*(3-фторфенил)сурьмы (табл. 2) можно заключить, что упрочение внутримолекулярных контактов в молекулах  $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$  приводит к увеличению одного из экваториаль-



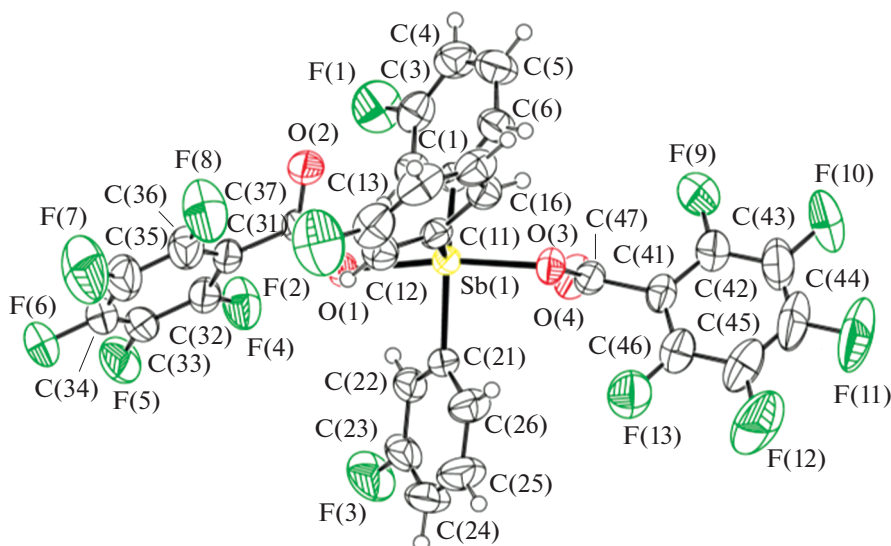


Рис. 3. Строение соединения III.

ных углов (со стороны внутримолекулярных контактов) и, наоборот, при наименьших внутримолекулярных взаимодействиях различия в экваториальных углах менее заметны.

В ИК-спектрах соединений I–III наблюдается интенсивная полоса поглощения валентных колебаний фрагмента  $\text{SbC}_3$  при  $\sim 440 \text{ см}^{-1}$ . Наличие интенсивных полос при  $1659$  (I),  $1634$  (II) и  $1682 \text{ см}^{-1}$  (III) определяет валентные колебания карбонильных групп  $\text{C}=\text{O}$ . Полосы поглощения при  $1585$ ,  $1471$ ,  $1425 \text{ см}^{-1}$  (I);  $1587$ ,  $1473$ ,  $1425 \text{ см}^{-1}$  (II);  $1591$ ,  $1476$ ,  $1427 \text{ см}^{-1}$  (III) характеризуют валентные колебания углеродного скелета арильных колец. Валентным колебаниям связей  $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$  отвечают полосы поглощения средней интенсивности при  $3088$  (I),  $3102$  (II),  $3102$  (III)  $\text{см}^{-1}$ , а внеплоскостным деформационным колебаниям этих же связей – интенсивные полосы при  $766$ ,  $762$ ,  $748 \text{ см}^{-1}$ . В ИК-спектрах I, II, III присутствуют полосы поглощения валентных колебаний  $\text{C}-\text{F}$  при  $1217$ ,

$1215$ ,  $1252 \text{ см}^{-1}$ . По причине симметричности молекул комплексов во всех спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$  наблюдается изохронность сигналов. Наличие атомов фтора обуславливает дополнительное расщепление сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и характерное расщепление ряда сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  с появлением типичных  $\text{C}-\text{F}$  констант спин-спинового взаимодействия.

Таким образом, наличие различного количества электроотрицательных атомов фтора в органическом радикале карбоновой кислоты не оказывает влияния на схему протекания реакции окислительного присоединения с участием *трис*(3-фторфенил)сурьмы. Геометрические характеристики полученных дикарбоксилатов *трис*(3-фторфенил)сурьмы (длины связей  $\text{Sb}-\text{C}$ ,  $\text{Sb}-\text{O}$ , внутримолекулярные контакты  $\text{Sb}\cdots\text{O}$  и величины валентных углов) близки между собой при одинаковом координационном полиэдре атома сурьмы и его координационном числе.

 Таблица 2. Основные геометрические параметры молекул  $(3-\text{FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ 

R	Связь, Å			Угол, град	
	$\text{Sb}\cdots\text{O}=\text{C}$ (средн.)	$\text{Sb}-\text{O}$ (средн.)	$\text{Sb}-\text{C}$ (средн.)	$\text{OSbO}$	$\text{CSbC}$ (макс.)
$\text{CH}=\text{CHPh}$	2.601	2.142	2.116	175.81	152.12 [19]
$\text{CH}_2\text{Br}$	2.872	2.119	2.105	175.92	143.09 [19]
$\text{C}_6\text{F}_4\text{H}-2$	2.878	2.131	2.114	175.72	142.47 [20]
$\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,3$ (II)	2.906	2.120	2.122	174.63	144.20
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-3,5$	2.931	2.127	2.111	174.70	141.08 [19]
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-3$ (I)	3.122	2.099	2.117	175.96	138.30
$\text{C}_6\text{F}_5$ (III)	3.246	2.115	2.098	171.32	130.37

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 10. С. 579 (Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 10. P. 663).  
<https://doi.org/10.1134/S1070328420100012>
2. Silvestru C., Haiduc I., Tiekink R.T. et al. // Appl. Organomet. Chem. 1995. V. 9. P. 597.  
<https://doi.org/10.1002/aoc.590090715>
3. Liu R.C., Ma Y.Q., Yu L. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2003. V. 17. P. 662.  
<https://doi.org/10.1002/aoc.491>
4. Wang G.C., Xiao J., Yu L. et al. // J. Organomet. Chem. 2004. V. 689. P. 1631.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2004.02.015>
5. Mishra J., Saxena A., Singh S. // Curr. Med. Chem. 2007. V. 14. P. 1153.  
<https://doi.org/10.2174/092986707780362862>
6. Islam A., Da Silva J.G., Berbet F.M. // Molecules. 2014. V. 19. P. 6009.  
<https://doi.org/10.3390/molecules19056009>
7. Ali M.I., Rauf M.K., Badshah A. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 16733.  
<https://doi.org/10.1039/c3dt51382c>
8. Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L., Andrews P.C. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 971.  
<https://doi.org/10.1039/c7dt04171c>
9. Cardenas-Trivino G., Retamal C., Klabunde K.J. // Polym. Bull. 1991. V. 25. P. 315.  
<https://doi.org/10.1007/BF00316900>
10. Cardenas-Trivino G., Retamal C., Tagle L.H. // Thermochim. Acta. 1991. V. 176. P. 233.  
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(91\)80278-Q](https://doi.org/10.1016/0040-6031(91)80278-Q)
11. Naka K., Nakahashi A., Chujo Y. // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 8257.  
<https://doi.org/10.1021/ma0612201>
12. Naka K., Nakahashi A., Chujo Y. // Macromolecules. 2007. V. 40. P. 1372.  
<https://doi.org/10.1021/ma0622332>
13. Котон М.М. Металлоорганические соединения и радикалы. М.: Наука, 1985. С. 13.
14. Карраер Ч., Шитс Дж., Питтмен Ч. Металлоорганические полимеры. М.: Мир, 1981. 352 с.
15. Додонов В.А., Гуцин А.В., Кузнецова Ю.Л., Моругова В.А. // Вестник ННГУ. Сер. Химия. 2004. Т. 14. P. 86.
16. Kensuke N., Akiko N., Yoshiki C. // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 8257.  
<https://doi.org/10.1021/ma0612201>
17. Лобанова Е.В. // Вестник ЮУрГУ. Сер. Химия. 2020. Т. 12. № 2. С. 23.  
<https://doi.org/10.14529/chem200203>
18. Хайбуллина О.А. // Вестник ЮУрГУ. Сер. Химия. 2021. Т. 13. № 1. С. 39.  
<https://doi.org/10.14529/chem210104>
19. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Андреев П.В. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. С. 333 (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Andreev P.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 10. P. 635).  
<https://doi.org/10.1134/S107032841810010X>
20. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н., Слепухин П.А. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 907 (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N., Slepukhin P.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 992).  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620070190>
21. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
22. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
23. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
24. Додонов В.А., Гуцин А.В., Брилкина Т.Г. // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. С. 73.
25. Сенчурин В.С., Орленко Е.Д. // Вестник ЮУрГУ. Сер. Химия. 2019. Т. 11. № 2. С. 66.  
<https://doi.org/10.14529/chem190207>
26. Малеева А.И., Гуцин А.В., Калистратова О.С. и др. // Вестник ЮУрГУ. Сер. Химия. 2019. Т. 11. № 3. С. 66.  
<https://doi.org/10.14529/chem190308>
27. Гуцин А.В., Малеева А.И., Калистратова О.С., Хамалетдинова Н.М. // Вестник ЮУрГУ. Сер. Химия. 2021. Т. 13. № 1. С. 5.  
<https://doi.org/10.14529/chem210101>
28. Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 12. С. 3015.
29. Cambridge Crystallographic Data Center. 2020. <http://www.ccdc.cam.ac.uk>
30. Шарутина О.К., Шарутин В.В. Молекулярные структуры органических соединений сурьмы(V). Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. 395 с.



УДК 661.848;546.541/49;546.650

## СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ $\{\text{Eu}_2^{\text{III}}\text{Cd}_2\}$ , $\{\text{Tb}_2^{\text{III}}\text{Cd}_2\}$ И $\{\text{Eu}_2^{\text{III}}\text{Zn}_2\}$ КОМПЛЕКСОВ С АНИОНАМИ ПЕНТАФТОРБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И АЦЕТОНИТРИЛОМ

© 2022 г. М. А. Шмелев<sup>1</sup>, \*, Ю. К. Воронина<sup>1</sup>, Н. В. Гоголева<sup>1</sup>, М. А. Кискин<sup>1</sup>,  
А. А. Сидоров<sup>1</sup>, И. Л. Еременко<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

\*e-mail: shmelevma@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.06.2021 г.

После доработки 30.10.2021 г.

Принята к публикации 01.11.2021 г.

Разработаны методы синтеза и охарактеризованы новые гомо- и гетерометаллические комплексы кадмия  $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(\text{MeCN})_4(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_{10}]$  (I),  $[\text{Tb}_2\text{Cd}_2(\text{MeCN})_6(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_{10}] \cdot 4\text{MeCN}$  (II) и цинка  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_2]$  (III),  $[\text{Eu}_2\text{Zn}_2(\text{MeCN})_4(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_{10}]$  (IV), которые могут служить предшественниками для синтеза соединений с N-донорными лигандами. Комплексы I и II отличаются координацией молекулы MeCN, в II – каждым из ионов  $\text{Tb}^{3+}$ . Кроме того, дополнительная координация MeCN приводит к большому искажению металлоостова  $\{\text{Tb}_2\text{Cd}_2\}$  комплекса II. Кристаллические упаковки I–IV стабилизированы присутствием многочисленных межмолекулярных O...H, F...F, C–H...F и C–H...O взаимодействий. Новые соединения охарактеризованы по данным РСА (CCDC № 2076524 (I), 2082731 (II), 2082803 (III), 2076525 (IV)), ИК-спектроскопии, C, H, N-анализа и РФА.

**Ключевые слова:** кадмий, цинк, европий, тербий, пентафторбензойная кислота, рентгеноструктурный анализ

**DOI:** 10.31857/S0132344X22040041

Интерес к гетерометаллическим комплексам переходных металлов с ионами лантанидов вызван возможностью получать ярко люминесцирующие соединения, которые могут применяться, например, при создании оптических усилителей и сенсорных материалов на основе люминесцентных пленок [1–5]. Полиядерные металлоостовы в составе молекулярных гетерометаллических соединений можно использовать в качестве готовых блоков для каркасных металлоорганических полимеров [6–8], в которых могут сохраняться или изменяться свойства аналогичных по составу молекулярных комплексов.

При синтезе соединений с фотолюминесцентными свойствами широко используются галогензамещенные органические лиганды, поскольку отсутствие связей C–H может способствовать повышению эффективности люминесценции комплексов за счет отсутствия эффекта тушения [9, 10], а присутствие нековалентных взаимодействий ( $\pi\cdots\pi$ , C–H...Hal, Hal...Hal, C–Hal... $\pi$ ) приводит к формированию соединений необычного строения [11–16]. Роль нековалентных взаимодействий между ареновыми и перфторареновыми ароматическими системами неоднократно отме-

чалась нами при описании структур и кристаллических упаковок комплексов переходных металлов с анионами фторзамещенных бензойных кислот [11, 17, 18]. При этом следует прежде всего отметить формирование гомо- и гетерометаллических координационных полимеров и молекулярных комплексов, имеющих необычный состав и строение (2,3,4,5-тетрафторбензоатные димеры, гетероанионные полимеры) [17, 19].

Большинство гетерометаллических комплексов  $\text{M}^{2+}-\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ) были получены посредством замещения неорганических анионов в солях M и Ln в результате реакции с карбоксилатом калия [18–29]. Однако в ряде случаев при получении комплексов по данной методике происходит координация неорганических анионов ионами металлов, что может негативно сказываться на люминесцентных свойствах и влиять на строение образующихся соединений [30]. Использование в качестве исходных соединений предварительных полученных гетерометаллических карбоксилатных комплексов, содержащих координированные лабильные молекулы растворителя, позволяет избежать присутствия дополнительных конкурирующих анионов в реакционной среде. Входящие в

координационную сферу ионов металлов молекулы растворителя впоследствии способны легко замещаться на N- и O-донорные лиганды в процессе синтеза целевых соединений.

Ранее были синтезированы полимерные кадмий-лантанидные и цинк-лантанидные комплексы с анионами пентафторбензойной кислоты и 1,10-фенантролином (**Phen**)  $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_{10}(\text{Phen})_2]_n$  и  $[\text{Ln}_2\text{Zn}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_{10}(\text{Phen})_2]$  [17], на первой стадии синтеза которых реализовывалось взаимодействие пентафторбензоатов *d*- и *f*-металла.

В настоящей работе представлен синтез и исследование строения  $\{\text{Ln}_2\text{Cd}_2\}$  и  $\{\text{Ln}_2\text{Zn}_2\}$  соединений с анионами пентафторбензойной кислоты и координированными молекулами ацетонитрила, которые были получены в условиях, аналогичных первой стадии синтеза комплексов  $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_{10}(\text{Phen})_2]_n$  и  $[\text{Ln}_2\text{Zn}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_{10}(\text{Phen})_2]$ , и могут рассматриваться как их предшественники.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом комплексов, выполняли на воздухе с использованием MeCN ( $\geq 99.5\%$ ), EtOH (96%),  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (99+%, Acros Organics), KOH (“х. ч.”), Phen (99%, Alfa Aesar). Соединения  $[\{\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_4\}_n \cdot n(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})^-]$ ,  $[\text{Eu}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [11] и  $[\text{Tb}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_8]$  [31] синтезировали по известным методикам. Соединение  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  получали реакцией стехиометрических количеств KOH и  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в воде.

**Синтез  $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(\text{MeCN})_4(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_{10}]$  (I).** К раствору 0.100 г (0.166 ммоль) соединения  $[\{\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_4\}_n \cdot n(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})^-]$  в 5 мл MeCN добавляли 0.146 г  $[\text{Eu}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.083 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 20 мин при 70°C и полученный бесцветный раствор оставляли медленно испаряться на воздухе. Образовавшиеся через 10 сут бесцветные кристаллы, пригодные для PCA, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $T = \sim 5^\circ\text{C}$ ). Выход соединения I составил 0.169 г (72.4% в расчете на соединение  $[\{\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_4\}_n \cdot n(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})^-]$ ).

Найдено, %: C 33.4; H 0.4; N 2.0.  
Для  $\text{C}_{78}\text{H}_{12}\text{O}_{20}\text{N}_4\text{F}_{50}\text{Cd}_2\text{Eu}_2$   
вычислено, %: C 33.2; H 0.2; N 1.8.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3661 сл, 2988 сл, 2304 сл, 2277 сл, 1653 ср, 1607 с, 1584 с, 1526 ср, 1491 с, 1392 с, 1296 с, 1261 ср, 1108 с, 990 с, 934 ср, 830 ср, 768 с, 753 ср, 742 с, 696 с, 626 сл, 584 сл, 508 сл.

**Синтез  $[\text{Tb}_2\text{Cd}_2(\text{MeCN})_6(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_{10}] \cdot 4\text{MeCN}$  (II)** выполняли по методике, аналогичной для I, с использованием 0.143 г  $[\text{Tb}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_8]$  (0.083 ммоль) вместо  $[\text{Eu}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Полученный бесцветный раствор оставляли медленно испаряться на воздухе. Образовавшиеся через 9 сут бесцветные кристаллы, пригодные для PCA, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $T = \sim 5^\circ\text{C}$ ). Выход II 0.160 г (62.9% в расчете на соединение  $[\{\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_4\}_n \cdot n(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})^-]$ ).

Найдено, %: C 35.4; H 0.9; N 4.2.  
Для  $\text{C}_{90}\text{H}_{30}\text{O}_{20}\text{N}_{10}\text{F}_{50}\text{Cd}_2\text{Tb}_2$   
вычислено, %: C 35.3; H 1.0; N 4.6.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3663 сл, 2988 сл, 2303 сл, 2278 сл, 1653 ср, 1602 с, 1586 с, 1526 ср, 1495 с, 1389 с, 1298 с, 1261 ср, 1108 с, 990 с, 935 ср, 830 ср, 768 с, 751 ср, 750 с, 699 с, 621 сл, 592 сл, 508 сл.

**Синтез  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_2]_n$  (III).** К раствору 0.200 г (0.673 ммоль)  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 15 мл EtOH добавляли раствор 0.323 г пентафторбензоата калия ( $\text{C}_6\text{F}_5\text{COOK}$ , 1.346 ммоль) в 15 мл EtOH, полученного при взаимодействии KOH и  $\text{C}_6\text{F}_5\text{COOH}$ . Реакционную смесь перемешивали при 70°C в течение 30 мин, затем охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали образовавшийся белый осадок  $\text{KNO}_3$ . Фильтрат выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении растворителя в течение 2 сут. Выпавшие бесцветные кристаллы, пригодные для PCA, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным EtOH ( $T = \sim 5^\circ\text{C}$ ) и высушивали на воздухе. Выход III 0.293 г (86.1% в расчете на  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Найдено, %: C 33.7; H 0.1.  
Для  $\text{C}_{24}\text{H}_2\text{O}_5\text{F}_{10}\text{Zn}$   
вычислено, %: C 33.3; H 0.4.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1989 сл, 1945 сл, 1793 сл, 1727 сл, 1645 ср, 1617 с, 1567 с, 1526 с, 1486 с, 1396 с, 1119 с, 993 с, 942 ср, 811 сл, 774 ср, 746 ср, 712 сл, 614 сл, 586 сл, 529 сл, 442 ср.

**Синтез  $[\text{Eu}_2\text{Zn}_2(\text{MeCN})_4(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_{10}]$  (IV).** Методика А. К свежесажденному 0.075 г  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (0.742 ммоль) в 20 мл воды добавляли 0.314 г (1.485 ммоль)  $\text{C}_6\text{F}_5\text{COOH}$  и перемешивали до полного растворения осадка  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  при 80°C в течение 2 ч, после чего упаривали досуха. Полученный осадок растворяли в 15 мл MeCN и добавляли 0.651 г  $[\text{Eu}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.371 ммоль). Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении. Образова-

шиеся через 10 сут бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией и высушивали на воздухе. Выход IV 0.827 г (82.1% в расчете на  $Zn(OH)_2$ ).

**Методика Б.** К раствору 0.100 г (0.198 ммоль) соединения III в 25 мл MeCN добавляли 0.348 г  $[Eu_2(C_6F_5COO)_6(H_2O)_8] \cdot 2H_2O$  (0.198 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 60 мин при 70°C и полученный бесцветный раствор оставляли медленно испаряться на воздухе. Образовавшиеся через 7 сут бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $T = \sim 5^\circ C$ ). Выход IV 0.206 г (76.9% в расчете на соединение III).

Найдено, %: C 34.4; H 0.5; N 2.3.  
Для  $C_{78}H_{12}N_4O_{20}F_{50}Zn_2Eu_2$   
вычислено, %: C 34.6; H 0.4; N 2.7.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3675 сл, 2988 сл, 2901 сл, 2303 сл, 2277 сл, 1652 ср, 1609 ср, 1584 ср, 1525 ср, 1490 с, 1396 с, 1296 ср, 1264 сл, 1108 ср, 1077 сл, 1066 сл, 1046 сл, 991 с, 935 ср, 826 ср, 773 ср, 742 с, 703 сл, 653 сл, 624 сл, 584 сл, 508 сл.

Гетерометаллические соединения I, II, IV использовали для синтеза ранее полученных нами соединений  $sl, 10$ -фенатролином состава  $[Eu_2Cd_2(Phen)_2(C_6F_5COO)_{10}]_n \cdot 3nMeCN$ ,  $[Tb_2Cd_2(Phen)_2(C_6F_5COO)_{10}]_n \cdot 3nMeCN$  и  $[Eu_2Zn_2(C_6F_5COO)_{10}(Phen)_2] \cdot 4MeCN$  [17].

**Синтез  $[Eu_2Cd_2(Phen)_2(C_6F_5COO)_{10}]_n \cdot 3nMeCN$ .** К раствору 0.100 г комплекса I в 20 мл MeCN добавляли навеску 0.007 г Phen. Реакционную смесь перемешивали в течение 40 мин при 70°C и полученный бесцветный раствор оставляли медленно испаряться на воздухе. Образовавшиеся через 3 сут бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $T = \sim 5^\circ C$ ). Выход соединения 0.086 г (76.1% в расчете на соединение I).

Найдено, %: C 38.4; H 0.6; N 2.8.  
Для  $C_{50}H_{12.5}N_{3.5}O_{10}F_{20}CdEu$   
вычислено, %: C 38.5; H 0.8; N 3.1.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1651 ср, 1625 ср, 1589 с, 1573 ср, 1519 ср, 1488 с, 1450 ср, 1432 сл, 1381 с, 1348 с, 1285 ср, 1220 сл, 1136 ср, 1102 с, 996 с, 927 ср, 863 ср, 846 сл, 830 с, 760 с, 723 с, 699 с, 651 ср, 637 ср, 618 ср, 559 ср, 544 ср, 500 сл.

**Синтез  $[Tb_2Cd_2(Phen)_2(C_6F_5COO)_{10}]_n \cdot 3nMeCN$ .** К раствору 0.100 г комплекса II в 20 мл MeCN добавляли навеску 0.006 г Phen. Реакционную смесь перемешивали в течение 40 мин при 70°C и полу-

ченный бесцветный раствор оставляли медленно испаряться на воздухе. Образовавшиеся через 2 сут бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $T = \sim 5^\circ C$ ). Выход соединения 0.070 г (68.2% в расчете на соединение II).

Найдено, %: C 38.5; H 0.6; N 2.9.  
Для  $C_{50}H_{12.5}N_{3.5}O_{10}F_{25}CdTb$   
вычислено, %: C 38.3; H 0.8; N 3.1.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1648 ср, 1629 ср, 1589 с, 1576 ср, 1516 ср, 1488 с, 1447 ср, 1435 сл, 1383 с, 1346 ср, 1285 ср, 1219 ср, 1138 ср, 1102 с, 989 ср, 929 ср, 862 сл, 845 ср, 829 ср, 762 с, 726 с, 697 ср, 648 ср, 643 ср, 622 сл, 560 ср, 543 сл, 502 ср.

**Синтез  $[Eu_2Zn_2(C_6F_5COO)_{10}(Phen)_2] \cdot 4MeCN$ .** К раствору 0.100 г комплекса IV в 25 мл MeCN добавляли 0.007 г Phen. Реакционную смесь перемешивали в течение 80 мин при 70°C и полученный бесцветный раствор оставляли медленно испаряться на воздухе. Образовавшиеся через 8 сут бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $T = \sim 5^\circ C$ ). Выход соединения 0.063 г (55.6% в расчете на соединение IV).

Найдено, %: C 40.2; H 0.7; N 3.5.  
Для  $C_{102}H_{28}N_8O_{20}F_{50}Zn_2Eu_2$   
вычислено, %: C 39.9; H 0.9; N 3.7.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1724 ср, 1698 сл, 1651 с, 1612 с, 1518 сл, 1492 с, 1426 ср, 1395 с, 1313 ср, 1227 ср, 1145 ср, 1100 с, 987 с, 933 ср, 849 сл, 845 ср, 830 ср, 765 ср, 740 с, 725 с, 700 с, 645 ср, 588 ср, 506 сл.

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

РСА монокристаллов соединений выполнен на дифрактометрах Bruker Apex II (I и IV) и Bruker D8 Venture (II, III), оборудованных CCD-детектором ( $MoK_\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор) [32]. Для всех соединений введена полуэмпирическая поправка на поглощение по программе SADABS [33]. Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Положение атомов водорода генерировано геометрически. Все атомы водорода уточнены в изотропном приближении в модели "наездника". Расчеты проведены по комплексу программ SHELX [34] с использованием OLEX2 [35]. Геометрия полиэдров атомов металлов опре-

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

Параметр	Значение			
	I	II	III	IV
<i>M</i>	2803.64	3063.88	505.53	2709.58
<i>T</i> , К	296	100	150	296
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>Pc</i>	<i>P<math>\bar{1}</math></i>
<i>a</i> , Å	14.3259(7)	27.1874(7)	15.2692(14)	13.1947(3)
<i>b</i> , Å	23.8579(11)	13.8375(4)	5.9656(6)	13.6509(3)
<i>c</i> , Å	14.8740(7)	28.3728(8)	8.7070(8)	13.9538(4)
$\alpha$ , град	90	90	90	65.0930(10)
$\beta$ , град	117.9260(10)	109.229(1)	104.938(3)	89.9450(10)
$\gamma$ , град	90	90	90	75.2480(10)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	4491.7(4)	10078.5(5)	766.32(13)	2188.21(10)
<i>Z</i>	2	4	2	1
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	2.073	2.019	2.191	2.056
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	2.020	1.970	1.749	2.135
$\theta_{\max}$ , град	25.038	26.000	30.49	27.536
<i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>	0.674/0.739	0.589/0.827	0.547/0.746	0.5769/0.7461
Число измеренных рефлексов	50595	54800	7782	21901
Число независимых рефлексов	8629	9831	4026	8571
Число рефлексов с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	6673	8584	3674	7431
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0933	0.0454	0.0386	0.0389
Число уточняемых параметров	711	783	4391	8785
GOOF	1.044	1.019	0.998	1.061
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0588	0.0267	0.0280	0.0362
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.1506	0.0624	0.0636	0.0684
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$ , e Å <sup>-3</sup>	-1.545/1.829	-0.891/0.658	-0.700/0.532	-1.292/0.522

делена с использованием программы SHAPE 2.1 [36, 37]. Кристаллографические параметры структур I–IV представлены в табл. 1, основные длины связей и углы – в табл. 2.

Координаты атомов и другие параметры соединений I–IV депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2076524 (I), 2082731 (II), 2082803 (III), 2076525 (IV); deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образца I проведен на дифрактометре Bruker D8 Advance. Шаг съемки 0.02° 2θ, интервал съемки 5°–40° 2θ (CuKα, λ = 1.54060 Å, Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, геометрия на отражение). Сравнение экспериментальной дифрактограммы с теоретической проводили с использованием программного обеспечения TOPAS 4.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии пентафторбензоатов кадмия(II) и европия(III) [11] в среде MeCN удалось выделить кристаллы соединения [Eu<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>(MeCN)<sub>4</sub>-(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>COO)<sub>10</sub>] (I, рис. 1). При замене пентафторбензоата Eu<sup>3+</sup> в реакции I на аналогичную соль Tb<sup>3+</sup> [31] кристаллизуется соединение [Tb<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>(MeCN)<sub>6</sub>-(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>COO)<sub>10</sub>] · 4MeCN (II, рис. 2), где, в отличие от I, каждый ион РЗЭ дополнительно координирует молекулу ацетонитрила. Фазовая чистота поликристаллического образца I была подтверждена методом РФА (рис. 3). Примеры координации молекул растворителя ионами лантанидов в подобных гетерометаллических карбоксилатных комплексах известны в литературе [38–41].

Следует отметить, что дополнительная координация лигандов для подобных пентафторбензоатных комплексов при сохранении строения металлоостова может наблюдаться и в других случаях.

Таблица 2. Основные геометрические характеристики комплексов I–IV

Связь	<i>d</i> , Å			
	I M = Cd; Ln = Eu	II M = Cd; Ln = Tb	III M = Zn	IV M = Zn; Ln = Eu
M–N (MeCN)	2.271(5)–2.363(10)	2.275(3), 2.326(3)	1.978(4)	2.069(4), 2.254(4)
Ln–N (MeCN)		2.643(3)		
M–O (H <sub>2</sub> O)			1.928(3)–1.972(3)	
M–O (C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> COO <sup>–</sup> )	2.224(6)–2.517(6)	2.247(2)–2.550(2)		1.990(3)–2.082(3)
Ln–O (C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> COO <sup>–</sup> )	2.280(9)–2.534(13)	2.370(2)–2.710(2)		2.298(3)–2.681(2)
M...M	7.560(5)	7.501(8)	4.548(1)	9.280(1)
M...Ln	4.040(8)	3.925(1)		4.023(1)
Ln...Ln	4.045(9)	4.069(1)		3.957(1)
Угол	ω, град			
MLnLn	171.4(1)	161.2(1)		166.8(1)

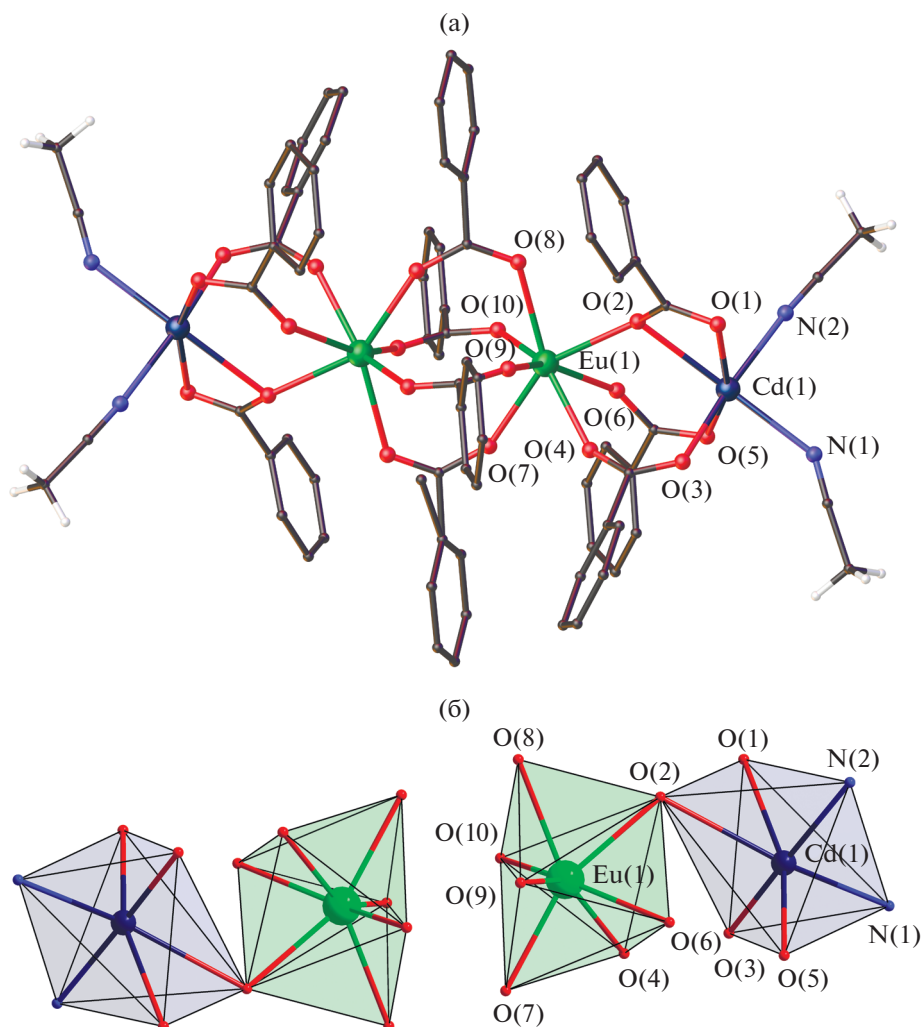
Так, мы получили гетерометаллический комплекс [Eu<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>(Phen)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>COO)<sub>10</sub>]<sub>n</sub>, имеющий типичное для бензоатов *d*<sup>II</sup>–*f*<sup>III</sup>-элементов строение металлоостова мономерного фрагмента, а также [Eu<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>(Phen)<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>COO)<sub>10</sub>], в котором атомы Eu<sup>3+</sup>, занимающие центральное положение в линейном металлоостове, помимо карбоксилатных анионов, также координируют молекулы 1,10-фенантролина [17].

При взаимодействии пентафторбензоатов цинка(II) и европия(III) [11] в MeCN получены кристаллы комплекса [Eu<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>(MeCN)<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>COO)<sub>10</sub>] (IV, рис. 4), имеющего строение, аналогичное I. При замене пентафторбензоата Eu<sup>3+</sup> в реакции IV на аналогичную соль Tb<sup>3+</sup> пока не удалось выделить кристаллы, пригодные для РСА, а полученный поликристаллический осадок, по данным РФА, не соответствовал структуре комплекса IV. Вероятно, это связано с неустойчивостью многих комплексов с координированными молекулами растворителя [42, 43]. Однако с точки зрения удобства синтеза гетерометаллических комплексов из исходных соединений типа I, II, IV это не является недостатком.

Комплексы I–IV кристаллизуются в следующих пространственных группах: моноклинных *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*c* (I), *C*<sub>2</sub>/*c* (II), *Pc* (III), триклинной *P* $\bar{1}$  (IV). Центр инверсии в I, II, IV располагается между центральными атомами Ln(1) и Ln(1A). В линейном тетраядерном металлоостове соединений I (рис. 1), II (рис. 2), IV (рис. 4) два центральных иона РЗЭ связаны четырьмя мостиковыми (I) или двумя мостиковыми и двумя хелатно-мостиковыми (II, IV) анионами C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>COO<sup>–</sup>. Концевые ионы *d*<sup>10</sup>-металлов связаны с металлоцентрами РЗЭ одним хелатно-мостиковым и двумя мостиковыми

(I, IV) или одним мостиковым и двумя хелатно-мостиковыми (II) анионами C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>COO<sup>–</sup>. Каждый ион переходного металла координирует две молекулы MeCN, достраивая свое окружение до октаэдрического (I, CdO<sub>4</sub>N<sub>2</sub>; IV, ZnO<sub>4</sub>N<sub>2</sub>) или пентагонально-бипирамидального (II, CdO<sub>5</sub>N<sub>2</sub>). Координационное окружение иона Eu<sup>3+</sup> в I имеет геометрию одношапочной тригональной призмы (EuO<sub>7</sub>), а в IV – додекаэдра с треугольными гранями, тогда как ион Tb<sup>3+</sup> в II достраивает свое окружение до девятивершинного полиэдра “muffin” связыванием молекулы ацетонитрила (TbO<sub>8</sub>N). Координация к иону Tb<sup>3+</sup> молекулы ацетонитрила влияет на геометрию тетраядерного металлоостова, что отображается в искажении линейной геометрии металлоостова (углы CdEuEu 171.4(1)° для I и CdTbTb 161.2(1)° для II). По данным КБСД, ранее синтезированы трех- и тетраядерные комплексы {LnZn<sub>2</sub>}, {LnNi<sub>2</sub>} и {Ln<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>} с анионами монокарбоновых кислот, где, в отличие от комплексов I, II, IV, к каждому атому переходного металла координирована только одна молекула MeCN [44–47].

В соединении I координационный полиэдр CdO<sub>4</sub>N<sub>2</sub> сопрягается вершиной с полиэдром EuO<sub>7</sub> соседнего атома лантанида, координационные полиэдры атомов лантанидов не имеют общих вершин и ребер (рис. 16). В соединении IV (рис. 46) координационный полиэдр ZnO<sub>4</sub>N<sub>2</sub> сопрягается вершиной с полиэдром EuO<sub>8</sub>N, а координационные полиэдры атомов лантанидов имеют общее ребро. Упаковка полиэдров соединения II значительно более плотная, так как, в отличие от соединения I, все соседние полиэдры металлов имеют общее ребро (рис. 26).



**Рис. 1.** Строение молекулы (а) и координационные полиэдры металлов (б) комплекса I. Атомы фтора на рисунке (а) не показаны.

В структуре соединения III (рис. 5) ионы  $Zn^{2+}$  связаны мостиковыми анионами  $C_6F_5COO^-$  в 1D-полимерную цепь. Металлоцентр достраивает свое окружение до тетраэдрического ( $ZnO_4$ ) координацией атомов O монодентатно связанного аниона  $C_6F_5COO^-$  и молекулы воды.

В упаковке комплексов I, II, IV присутствует множество взаимодействий  $F...F$  (2.686 Å),  $C-F...π$  ( $F...π$  3.010(9)–3.509(3) Å) между пентафторбензоатными анионами, а также взаимодействия  $C-H...F$ ,  $C-F...π$  и  $C-H...O$  ( $C...O$  3.171(5)–3.310(5),  $F...π$  2.865(4)–3.191(9),  $C...F$  3.068(15)–3.465(4) Å) между молекулами ацетонитрила и пентафторбензоатными анионами, которые стабилизируют упаковку молекул в кристалле.

В упаковке комплекса III координированная молекула воды участвует в образовании водородной связи с двумя атомами O двух монодентатно связанных анионов  $C_6F_5COO^-$ , формируя супрамолеку-

лярный полимерный слой ( $O(1w)...O(4)$  2.774(3),  $O(4)...H(1wB)$  1.927(3) Å, угол  $O(4)H(1wA)O(1w)$  163.6(2)°;  $O(1wA)...O(4A)$  2.731(4),  $O(4A)...H(1wB)$  1.884(3) Å, угол  $O(4A)H(1wB)O(1wA)$  163.5(2)°).

На примере ранее синтезированных  $[Eu_2Cd_2(C_6F_5COO)_{10}L_x]$  пентафторбензоатных комплексов с молекулами пиридина (Py) и 2-фенилпиридина (2-Phpy) показано, что геометрия металлоостова  $\{Cd-Eu-Eu-Cd\}$  сохраняется вне зависимости от лиганда, занимающего два координационных места в окружении атома Cd [11], тогда как координация Phep приводит к значительному искажению линейной геометрии  $\{Eu_2Cd_2\}$  металлоостова и формированию полимерных структур [17] ( $L = MeCN$ ,  $Cd...Eu$  3.925(1),  $Eu...Eu$  4.069(1) Å, угол  $CdEuEu$  161.2(1)°;  $L = Py$ ,  $Cd...Eu$  3.892(1),  $Eu...Eu$  3.920(2) Å, угол  $CdEuEu$  172.8(1)°;  $L = 2-Phpy$ ,  $Cd...Eu$  4.079(1),  $Eu...Eu$  3.926(1) Å, угол  $CdEuEu$  168.4(1)°;



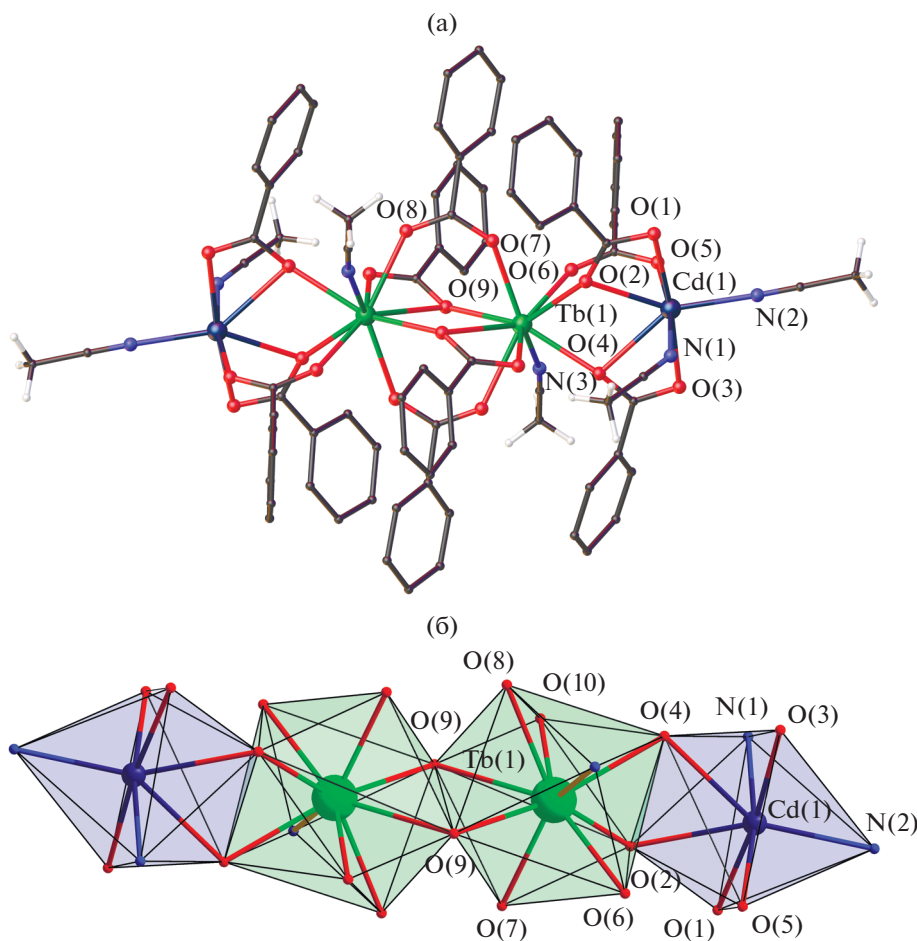


Рис. 2. Строение молекулы (а) и координационные полиэдры металлов (б) комплекса II. Атомы фтора и сольватные молекулы на рисунке (а) не показаны.

$L = \text{Phen}$ ,  $\text{Cd}\dots\text{Eu}$  3.987(1),  $\text{Eu}\dots\text{Eu}$  4.178(1) Å, угол  $\text{CdEuEu}$  115.2(1)°.

Синтезированные соединения показали себя как удобные предшественники для синтеза гетерометаллических комплексов с ароматическими N-донорными лигандами. Так, при взаимодействии соединений I, II, IV с 1,10-фенантролином удалось выделить ранее описанные гетерометаллические комплексы  $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_{10}(\text{Phen})_2]_n \cdot 3n\text{MeCN}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ ) и  $[\text{Eu}_2\text{Zn}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_{10}(\text{Phen})_2] \cdot 4\text{MeCN}$  [17] (см. Экспериментальную часть).

Таким образом, показано, что при реакции пентафторбензоатов кадмия(II) или цинка(II) с пентафторбензоатами лантанидов(III) в среде ацетонитрила образуются гетерометаллические соединения с соотношением  $\text{Ln} : \text{Zn}$  и  $\text{Ln} : \text{Cd}$  равным 1 : 1, т.е. с таким, которое ранее наблюдалось в гетерометаллических молекулярных комплексах с пиридином, производными 2,2'-дипиридила и 1,10-фенантролина. Очень интересно то, что  $\text{Ln}-\text{Cd}$  комплекс имеет молекулярное строение,

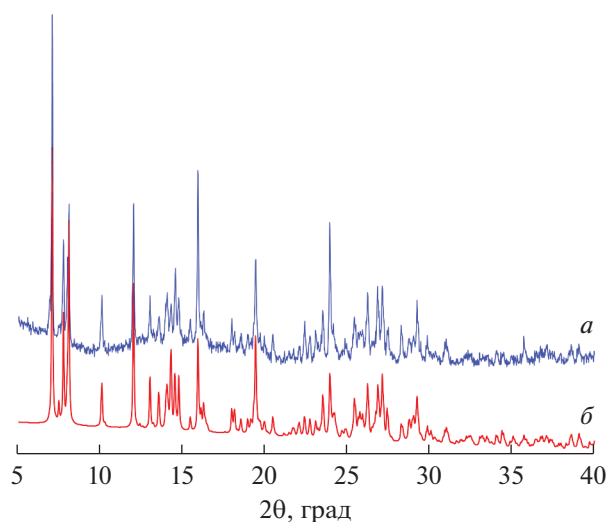


Рис. 3. Сравнение рассчитанной (а) и экспериментальной (б) дифрактограмм для комплекса I.

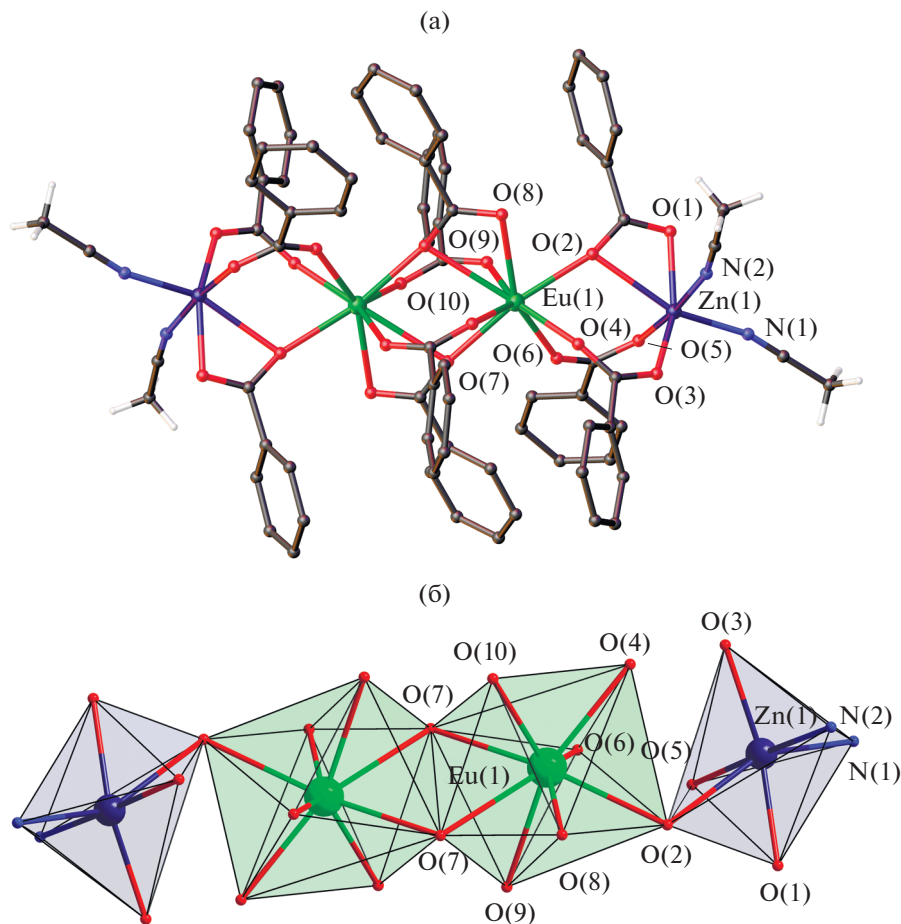


Рис. 4. Строение молекулы (а) и координационные полиэдры металлов (б) комплекса IV. Атомы фтора на рисунке (а) не показаны.

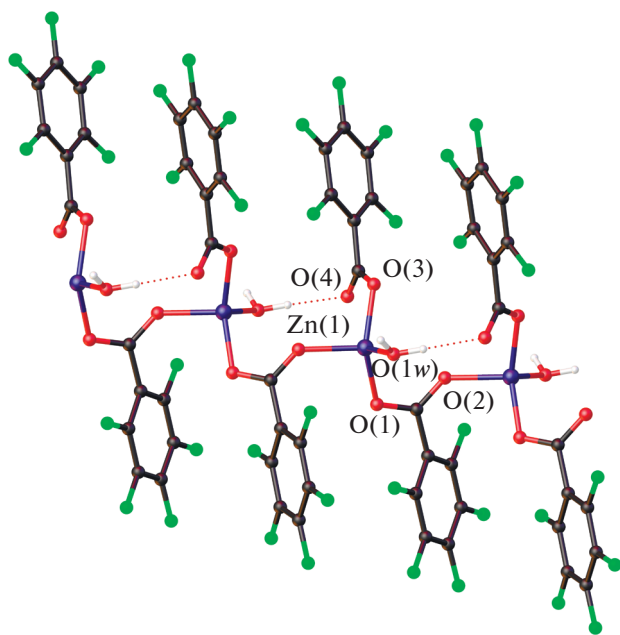


Рис. 5. Фрагмент полимерной цепи III.

хотя соединения с таким же металлокарбоксилатным остовом, но с хелатирующими лигандами, как правило, кристаллизуются в виде координационных полимеров. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что при формировании полимеров существенную роль играют взаимодействия арен-перфторарен, а не стерические факторы, поскольку ацетонитрил занимает во внутренней сфере атома металла очень небольшой объем. Показано, что соединения I, II, IV можно использовать в качестве предшественников для синтеза гетерометаллических комплексов.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. РСА, РФА, ИК-спектроскопия и С,Н,N,S-анализ выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mironova O.A., Ryadun A.A., Sukhikh T.S. et al. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 19769.
2. Zhao S.-N., Wang G., Poelman D. et al. // Materials. 2018. V. 11. № 4. P. 572.
3. Runowski M., Woz'ny P., Lis S. et al. // Adv. Mater. Technol. 2020. V. 5. P. 1901091.
4. Wu S., Lin Y., Liu J. et al. // Adv. Funct. Mater. 2018. V. 28. I. 17. P. 1707169.
5. Sidorov A.A., Gogoleva N.V., Bazhina E. et al. // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. I. 7. P. 1093.
6. Rubtsova I.K., Melnikov S.N., Shmelev M.A. et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. I. 6. P. 722.
7. Сапьяник А.А., Федин В.П. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 7. С. 387 (Sapianik A.A., Fedin V.P. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. I. 7. P. 443). <https://doi.org/10.1134/S1070328420060093>
8. Шмелев М.А., Гоголева Н.В., Сидоров А.А. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 1. С. 3 (Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 1. P. 1). <https://doi.org/10.1134/S1070328420010078>
9. Kalyakina A.S., Utochnikova V.V., Bushmarinov I.S. et al. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. № 49. P. 17921.
10. Уточникова В.В., Кузьмина Н.П. // Коорд. химия. 2016. Т. 42. № 10. С. 640 (Utochnikova V.V., Kuzmina N.P. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. № 10. P. 679). <https://doi.org/10.1134/S1070328416090074>
11. Шмелев М.А., Гоголева Н.В., Кузнецова Г.Н. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 8. С. 497 (Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Kuznetsova G.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 8. P. 557). <https://doi.org/10.1134/S1070328420080060>
12. Bondarenko M.A., Novikov A.S., Korolkov I.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 524. P. 120436.
13. Bondarenko M.A., Novikov A.S., Sakharov I.F. et al. // J. Mol. Struct. 2021. V. 1234. P. 130199.
14. Rozhkov A.V., Krykova M.A., Ivanov D.M. et al. // Angew Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. № 13. P. 4164.
15. Bear J.C., Cockcroft J.K., Williams J.H. // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 4. P. 1731.
16. Bazhina E.S., Nikiforova M.E., Aleksandrov G.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 2012. V. 61. P. 1084.
17. Shmelev M.A., Kiskin M.A., Voronina J.K. et al. // Materials. 2020. V. 13. P. 5689.
18. Шмелев М.А., Гоголева Н.В., Сидоров А.А. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 7. С. 437 (Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 7. P. 493). <https://doi.org/10.1134/S1070328420070076>
19. Шмелев М.А., Кузнецова Г.Н., Гоголева Н.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2021. № 5. С. 830.
20. Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al. // Chem. Select. 2020. V. 5. P. 8475.
21. Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 515. P. 120050.
22. Cui Y., Chen G., Ren J., Qian Y., Huang J. // Inorg. Chem. 2000. V. 39. I. 18. P. 4165.
23. Kiraev S., Nikolaevskii S.A., Kiskin M. A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 477. P. 15.
24. Wu B., Hou T. // Acta Crystallogr. E. 2010. V. 66. P. m457.
25. Cui Y., Zheng F., Qian Y. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2001. V. 315. № 2. P. 220.
26. Cui Y., Chen J.-T., Long D.-L. et al. // Dalton Trans. 1998. P. 2955.
27. Wu B., Zhao C.-X. // Acta Crystallogr. E. 2010. V. 66. P. m1075.
28. Boyle T.J., Raymond R., Boye D.M. et al. // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 8050.
29. Kiskin M.A., Varaksina E.A., Taydakov I.V., Eremenko I.L. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 482. P. 85.
30. Goldberg A., Kiskin M., Shalygina O. et al. // Chem. Asian J. 2016. V. 11. № 4. P. 604.
31. Larionov S.V., Glinskaya L.A., Leonova T.G. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2009. V. 35. P. 808. <https://doi.org/10.1134/S1070328409110025>
32. SMART (control) and SAINT (integration). Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
33. Sheldrick G.M. SADABS. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
34. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
35. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
36. Alvarez S., Llunell M. // Dalton Trans. 2000. № 19. P. 3288.
37. Casanova D., Llunell M., Alemany P., Alvarez S. // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. P. 1479.
38. Yakushev I.A., Stolarov I.P., Cherkashina N.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 508. P. 119631.
39. Wu B., Lu W., Zheng X. // J. Coord. Chem. 2002. V. 55. № 5. P. 497.
40. Chen F., Lu W., Zhu Y. et al. // J. Coord. Chem. 2009. V. 62. № 5. P. 808.
41. Wang Y.M., Rui Y.W., Wang X. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2017. V. 104. P. 221.
42. Zorina-Tikhonova E.N., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. № 10. P. 1396.
43. Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Kiskin M.A. et al. // IUCrJ. 2018. V. 5. P. 293.
44. Kiskin M., Zorina-Tikhonova E., Kolotilov S. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. № 12. P. 1356.
45. Zheng Y.-Z., Evangelisti M., Tuna F., Winpenny R.E.P. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. № 2. P. 1057.
46. Burkovskaya N.P., Orlova E.V., Kiskin M.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2011. P. 2442.
47. Egorov E.N., Mikhalev E.A., Kiskin M.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2013. P. 2141.

УДК 541.49:541.67

## ***o*-БЕНЗОХИНОНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА, СОДЕРЖАЩИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЫ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**

© 2022 г. А. А. Старикова<sup>1</sup>, \*, М. Г. Чегерев<sup>1</sup>, А. Г. Стариков<sup>1</sup>, В. И. Минкин<sup>1</sup><sup>1</sup>Научно-исследовательский институт физической и органической химии  
Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

\*e-mail: aastarikova@sfedu.ru

Поступила в редакцию 24.09.2021 г.

После доработки 14.10.2021 г.

Принята к публикации 15.10.2021 г.

На основе компьютерного моделирования (DFT UTPSSh/6-311++G(d,p)) электронного строения, геометрических параметров, энергетических характеристик и магнитных свойств моноядерных комплексов кобальта с тетрадентатными N-донорными основаниями (*tris*(2-пиридилметил)аминами и N,N'-диалкил-2,11-диаза[3.3]-(2,6)пиридинофанами) и *o*-бензохинонами, включающими триангуленовые кремнийорганические радикалы, предсказан парамагнетизм всех состояний изученных молекул. Установлено, что электронные конфигурации и энергетические характеристики изомеров исследованных комплексов регулируются алкильными заместителями во вспомогательных N-донорных лигандах. Выявлены соединения, обладающие потенциалом термически инициированного переключения спиновых состояний по механизмам спин-кроссовера и валентной таутомерии.

**Ключевые слова:** комплексы кобальта, *o*-бензохинон, N-донорные основания, кремнийорганические полициклические соединения, теория функционала плотности

DOI: 10.31857/S0132344X22040053

В последние десятилетия наблюдается быстро растущий интерес к координационным соединениям, демонстрирующим переключение спиновых состояний в результате внешних воздействий (температуры, давления, облучения) [1–9]. Такие магнитно-активные металлокомплексы способны существовать в виде двух или более электронных изомеров (электромеров [10]) с различными магнитными свойствами, что создает возможности многообразного применения в устройствах молекулярной электроники и спинтроники [1–4, 7, 11–15]. Поиску перспективных би- и полистабильных молекул посвящены многочисленные научные исследования [2–9, 12–20].

К наиболее распространенному механизму магнитной бистабильности относят спин-кроссовер (СКО), который заключается в индуцируемом внешними факторами изменении спинового состояния координированного иона металла, вызванном перегруппировкой электронов внутри его валентной оболочки [21, 22]. Подходящая для реализации СКО сила поля лигандов достигается в соединениях переходных металлов с электронной конфигурацией  $d^4-d^7$ , в частности в комплексах железа(II/III) [23–27] и кобальта(II) [28–30] с N-донорными лигандами. Другим способом переключения спинового состояния координационных соединений является валентная таутомерия (ВТ),

или редокс-изомерия, включающая обратимый внутримолекулярный перенос электрона между металлоцентром и редокс-активным лигандом [31, 32]. Этот феномен всесторонне изучен в комплексах кобальта с *o*-бензохиноновыми производными; имеются также примеры ВТ-переходов в соединениях иных *d*-металлов [32, 33], лантанидов [34] и элементов главных групп [35, 36].

Привлекательными объектами с точки зрения молекулярного магнетизма выступают гетероспиновые магнитно-активные соединения с двумя или более различными по природе парамагнитными центрами. Особый интерес представляют комплексы переходных металлов с открытой электронной оболочкой, включающие дополнительные носители спина (лиганды и/или функциональные группы) [18, 37–46]. Классическим примером радикального лиганда является *o*-бензохинон в семихиноновой (SQ) форме. Выполненные ранее экспериментальные [47–51] и теоретические [50–54] исследования показали, что *o*-бензохиноновые комплексы кобальта с N-донорными тетрадентатными основаниями способны демонстрировать СКО ( ${}_{LS}Co^{II}-SQ \rightleftharpoons {}_{HS}Co^{II}-SQ$ ) и ВТ ( ${}_{LS}Co^{III}-Cat \rightleftharpoons {}_{HS}Co^{II}-SQ$ ) перегруппировки (Cat = дианионная катехолатная форма *o*-бензохинона). С целью придания диамагнитному электромеру  ${}_{LS}Co^{III}-Cat$  парамагнитных свойств были сконструированы

аналогичные соединения, содержащие в четвертом положении хинонового кольца стабильный радикал (1,2,3,5-дитадиазолил, 1,5-диметил-6-оксвердазил, нитронилнитроксил, ТЕМПО) [55, 56]. Согласно результатам квантово-химических расчетов, природа и способ присоединения рассмотренных радикальных заместителей не оказывают существенного влияния на способность комплексов кобальта проявлять магнитную бистабильность, обусловленную различными механизмами.

Недавно нами была теоретически изучена серия ВТ-аддуктов *бис*-дикетонатов кобальта с *o*-бензохиноновыми лигандами, содержащими триангуленовые фрагменты [57–60]. Преимущество таких систем по сравнению с предложенными ранее смешаннолигандными комплексами [6, 61–63] состоит в уникальном свойстве триангуленов [64] и их тяжелых аналогов [65], заключающемся в увеличении количества неспаренных электронов с ростом числа шестичленных циклов (*n*) в основании треугольника (схема 1) [66, 67], благодаря которому возможно повышение общего спина системы посредством расширения полициклической части. Полученные результаты расчетов [57–60] указывают на незначительное влияние допирования углеводородного полициклического фрагмента атомами кремния или германия на энергетические параметры изомеров и характер обменного связывания. Некоторые парамагнитные триангуленовые производные представлены на схеме 1.

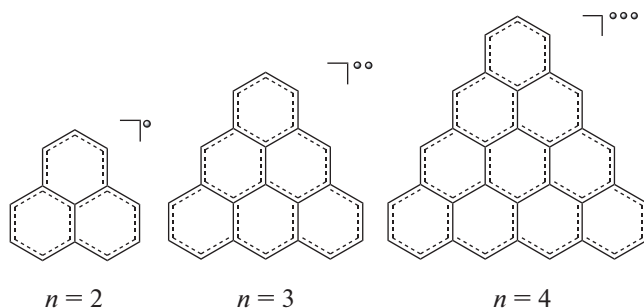


Схема 1.

В настоящей работе с целью поиска новых полиспиновых систем, склонных к переключению магнитных свойств посредством реализации механизмов СКО и/или ВТ, выполнено компьютерное моделирование координационных соединений типа I–IV (схема 2) с различным количеством шестичленных колец в основании треугольного полицикла (*n* = 2–4). Выбор в качестве тетрадентатных N-донорных оснований N,N'-ди-*изопропил*-2,11-диаза[3.3]-(2,6)пиридинофана, N,N'-ди-*трем*-бутил-2,11-диаза[3.3]-(2,6)пиридинофана и производных *трис*(2-пиридилметил)амин (ТРА), содержащих две или три CH<sub>3</sub>-группы в пиридиновых кольцах, обусловлен имеющимися экспериментальными данными, свидетельствующими о возможности проявления спиновых переходов в комплексах кобальта с таким лигандным окружением [47–51]. Гексафторфосфатные анионы, в свою очередь, широко используются при получении подобных солеобразных *o*-бензохиноновых комплексов кобальта с азотсодержащими лигандами [51].

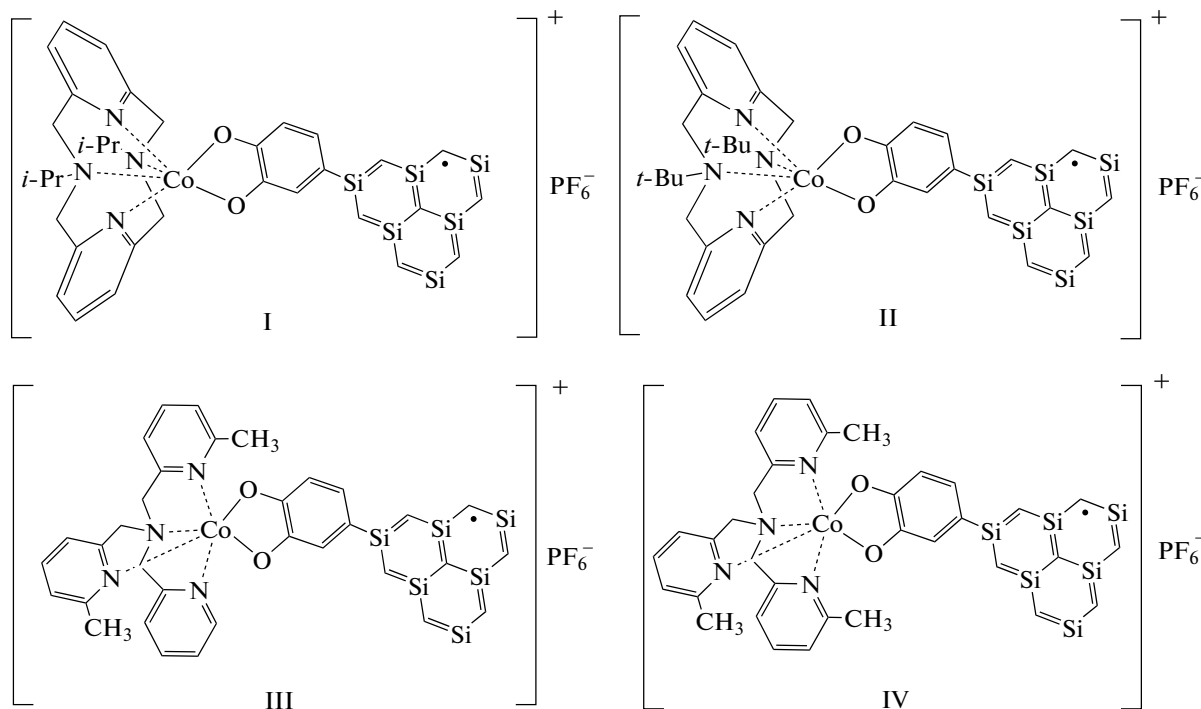


Схема 2.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Расчеты проводили с помощью программы Gaussian 16 [68] методом теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала UTPSSh [69, 70] и расширенного базиса 6-311++G(d,p), сочетание которых корректно воспроизводит энергетические и магнитные характеристики комплексов, проявляющих магнитную бистабильность [50, 52, 71–74]. Согласно полученным в данном приближении результатам расчетов экспериментально изученных соединений кобальта, СКО реализуется при  $\Delta E_{HS-L_S} < 6$  ккал/моль, ВТ – при  $\Delta E_{HS-L_S} < 8$  ккал/моль [50]. Ранее была показана необходимость учета внешнесферных противоионов при DFT-изучении комплексов переходных металлов с редокс-активными лигандами [75]. В этой связи в настоящем исследовании квантово-химические расчеты проведены для соединений, включающих гексафторфосфатный анион, положение и ориентация которого взяты из данных РСА структурно сходных соединений [51]. Локализацию стационарных точек на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) осуществляли путем полной оптимизации геометрии молекулярных структур с последующей проверкой стабильности волновой функции DFT и расчетом силовых констант. Вычисление параметров обменного взаимодействия ( $J$ , см<sup>-1</sup>) осуществляли в рамках формализма “нарушенной симметрии” (broken symmetry, BS) [76] с использованием метода обобщенной проекции спина, предложенного К. Ямагучи [77]. Графические изображения молекулярных структур получали при помощи программы ChemCraft [78].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам расчетов, основному состоянию комплекса I ( $n = 2$ ) отвечает минимум на дублетной ППЭ, в котором единственный неспаренный электрон делокализован по кремнийорганическому фрагменту (рис. 1). Длины координационных связей (табл. 1) и отсутствие спиновой плотности в хиноновом кольце и на металлоцентре позволяют однозначно приписать данному электромеру электронную конфигурацию  $L_S Co^{III}-Cat-X$ , где X – полициклический кремнийорганический радикал. Высокоспиновая форма соединения I ( $n = 2$ ) представлена минимумом на секстетной ППЭ. Приведенное на рис. 1 распределение спиновой плотности и вычисленные геометрические характеристики указывают на входжение в обсуждаемый электромер  $HS Co^{II}-SQ-X$  трех парамагнитных центров: высокоспинового двухвалентного иона кобальта, анион-радикальной формы SQ *o*-бензохинона и полициклического фрагмента. Как следует из пространственного строения изомеров комплекса I ( $n = 2$ ), полициклический фрагмент рас-

полагается в одной плоскости с хиноновым кольцом (рис. 1). Примечательно, что при задании стартовой геометрии с перпендикулярным расположением кремнийорганического радикала оптимизация структуры приводит к развороту X на 90° и формированию единой сопряженной  $\pi$ -системы Cat/SQ–X. Дестабилизация высокоспинового изомера  $HS Co^{II}-SQ-X$  более чем на 10 ккал/моль (табл. 2) свидетельствует о том, что комплекс I ( $n = 2$ ) будет находиться в основном дублетном состоянии  $L_S Co^{III}-Cat-X$  без проявления признаков ВТ-перехода.

Квантово-химическое изучение соединений I ( $n = 3, 4$ ) показало, что увеличение количества шестичленных колец в кремнийорганическом фрагменте не сопровождается изменением электронной конфигурации найденных изомеров и длин связей в координационном узле (табл. 1). Разности энергий между электромерами комплексов I ( $n = 3, 4$ ) близки к найденной  $\Delta E$  для соединения I ( $n = 2$ ) и составляют 11.8 ккал/моль (табл. 2). Учитывая спин-запрещенный характер ВТ-процесса и необходимость преодоления энергетического барьера при переходе  $L_S Co^{III}-Cat-X \rightleftharpoons HS Co^{II}-SQ-X$ , вероятность реализации внутримолекулярного переноса электрона в обсуждаемых системах крайне мала. Следовательно, комплексы I ( $n = 3, 4$ ) будут представлены низкоспиновыми электромерами  $L_S Co^{III}-Cat-X$  в широком диапазоне температур. Полициклические фрагменты соединений I ( $n = 3, 4$ ) содержат два и три неспаренных электрона соответственно, которые могут рассматриваться как единый парамагнитный центр благодаря сильным ферромагнитным обменным взаимодействиями внутри кремнийорганического радикала [66, 79–81].

Сравнение данных расчетов соединений I ( $n = 2-4$ ) с полученными ранее результатами исследования *o*-бензохиноновых комплексов кобальта, содержащих N,N'-ди-*изо*-пропил-2,11-диаза[3.3]-(2,6)пиридинофан [50, 55], показывает увеличение разности энергий между электромерами в системах с кремнийорганическими полициклами. Предсказанное повышение устойчивости изомеров  $L_S Co^{III}-Cat-X$  можно объяснить энергетической предпочтительностью образования обобщенной  $\pi$ -системы между триангуленом X и ароматическим Cat фрагментом, в то время как сопряжение с SQ, не являющимся ароматическим, не дает сравнимого энергетического выигрыша. Нумерация атомов в координационном узле комплексов I–IV представлена на схеме 3.



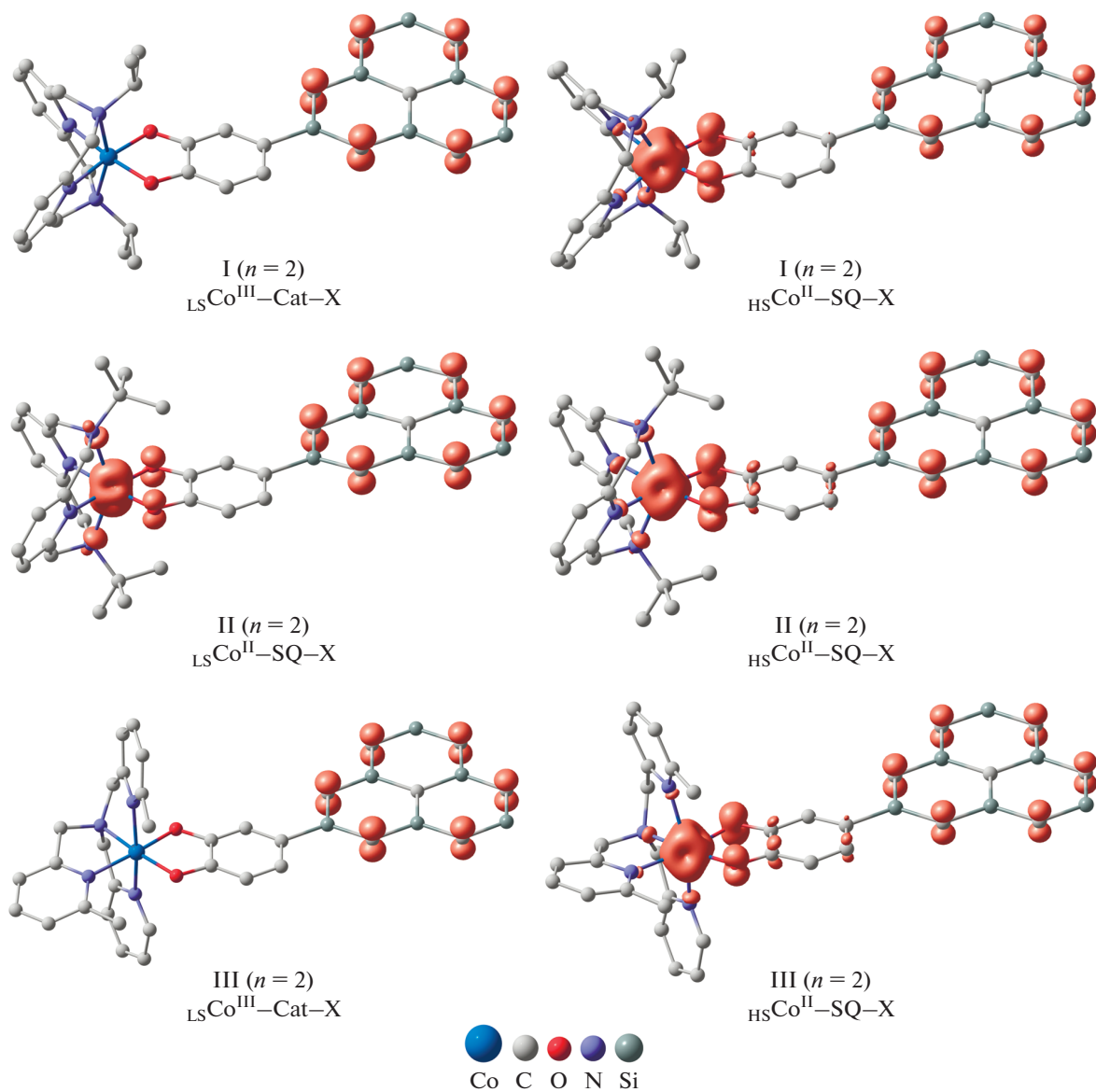


Рис. 1. Пространственное строение и распределение спиновой плотности в электромерах комплексов I–III ( $n = 2$ ), рассчитанное методом DFT UTPSSh/6-311++G(d,p). Атомы водорода и внешнесферные противоионы не показаны, контурное значение = 0.02 е/Å<sup>3</sup>.

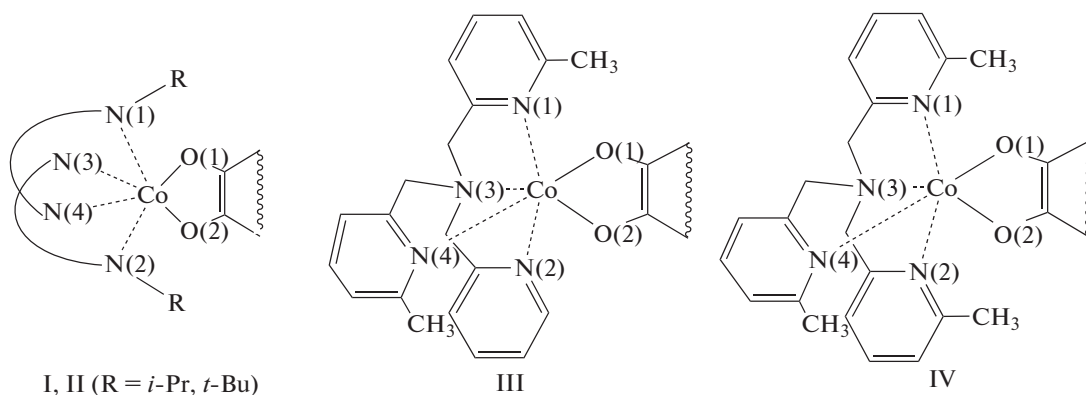


Схема 3.

**Таблица 1.** Длины координационных связей (Å) в электромерах комплексов I–IV ( $n = 2–4$ ), рассчитанные методом DFT UTPSSh/6-311++G(d,p)

Комплекс	Электромер	Co–O(1)*	Co–O(2)	Co–N(1)	Co–N(2)	Co–N(3)	Co–N(4)
I ( $n = 2$ )	$LSCo^{III}-Cat-X$	1.888	1.884	2.045	2.045	1.874	1.872
	$HSCo^{II}-SQ-X$	2.040	2.027	2.281	2.282	2.036	2.033
I ( $n = 3$ )	$LSCo^{III}-Cat-X$	1.890	1.883	2.048	2.043	1.873	1.872
	$HSCo^{II}-SQ-X$	2.039	2.026	2.284	2.278	2.035	2.032
I ( $n = 4$ )	$LSCo^{III}-Cat-X$	1.890	1.884	2.048	2.044	1.873	1.872
	$HSCo^{II}-SQ-X$	2.039	2.026	2.284	2.277	2.035	2.032
II ( $n = 2$ )	$LSCo^{II}-SQ-X$	1.881	1.873	2.346	2.356	1.929	1.928
	$HSCo^{II}-SQ-X$	2.039	2.031	2.353	2.371	2.038	2.037
II ( $n = 3$ )	$LSCo^{II}-SQ-X$	1.883	1.871	2.352	2.354	1.929	1.928
	$HSCo^{II}-SQ-X$	2.041	2.029	2.354	2.371	2.037	2.038
II ( $n = 4$ )	$LSCo^{II}-SQ-X$	1.881	1.873	2.350	2.354	1.929	1.928
	$HSCo^{II}-SQ-X$	2.040	2.029	2.356	2.369	2.037	2.037
III ( $n = 2$ )	$LSCo^{III}-Cat-X$	1.875	1.895	2.013	1.926	1.950	2.051
	$HSCo^{II}-SQ-X$	2.078	2.048	2.255	2.154	2.132	2.177
III ( $n = 3$ )	$LSCo^{III}-Cat-X$	1.875	1.894	2.010	1.928	1.950	2.054
	$HSCo^{II}-SQ-X$	2.082	2.042	2.258	2.157	2.131	2.177
III ( $n = 4$ )	$LSCo^{III}-Cat-X$	1.874	1.896	2.012	1.927	1.949	2.053
	$HSCo^{II}-SQ-X$	2.084	2.041	2.198	2.183	2.137	2.169
IV ( $n = 2$ )	$LSCo^{III}-Cat-X$	1.871	1.885	2.016	2.018	1.949	2.060
	$HSCo^{II}-SQ-X$	2.075	2.047	2.242	2.286	2.117	2.178
IV ( $n = 3$ )	$LSCo^{III}-Cat-X$	1.871	1.888	2.019	2.018	1.950	2.060
	$HSCo^{II}-SQ-X$	2.083	2.041	2.307	2.227	2.117	2.173
IV ( $n = 4$ )	$LSCo^{III}-Cat-X$	1.870	1.889	2.019	2.020	1.950	2.059
	$HSCo^{II}-SQ-X$	2.080	2.048	2.304	2.221	2.119	2.170

\* Атомы пронумерованы в соответствии со схемой 3.

Замена изопропильных заместителей при атомах азота на *трет*-бутильные группы ожидаемо [50, 51, 55] приводит к тому, что наиболее устойчивыми формами соединений II ( $n = 2–4$ ) оказываются электромеры  $LSCo^{II}-SQ-X$ , включающие низкоспиновый двухвалентный ион кобальта и анион-радикал SQ (рис. 1, табл. 1). Вне зависимости от количества шестичленных колец в кремнийорганическом радикале высокоспиновые изомеры дестабилизированы относительно основного состояния на 7.9 ккал/моль (табл. 2). Предсказанные величины несколько превышают диапазон значений, характерных для протекания СКО [50], что указывает на возможность реализации неполных СКО переходов  $LSCo^{II}-SQ-X \rightleftharpoons HSCo^{II}-SQ-X$  в комплексах II ( $n = 2–4$ ).

Изучение обменных взаимодействий в электромерах  $LSCo^{II}-SQ-X$  указывает на сильное ферро-

магнитное связывание в парах  $LSCo^{II}-SQ$  и  $SQ-X$ , при этом обмен между металлоцентром и полициклическим фрагментом практически отсутствует ввиду их удаленности (табл. 3). Высокоспиновые электромеры  $HSCo^{II}-SQ-X$  характеризуются умеренным антиферромагнитным связыванием спинов неспаренных электронов  $HSCo^{II}$  и SQ, а значения параметров  $J_2$  и  $J_3$  близки к найденным для изомеров  $LSCo^{II}-SQ-X$ . Следует отметить, что обменные взаимодействия между органическими радикалами ( $J_3$ ) ослабляются с увеличением размера триангуленового фрагмента (табл. 3). Эта тенденция обусловлена делокализацией неспаренных электронов полицикла при переходе от комплекса I ( $n = 2$ ), включающего один электрон на X фрагменте, к соединению I ( $n = 4$ ), в котором кремнийорганическая часть содержит три электрона. Можно заключить, что введение радикала

**Таблица 2.** Спин ( $S$ ), полная энергия ( $E$ ), относительная энергия ( $\Delta E$ ) и спиновая плотность на металлоцентре ( $q_s^{\text{Co}}$ ) в электромерах комплексов I–IV ( $n = 2–4$ ), рассчитанные методом DFT UTPSSh/6-311++G(d,p)

Комплекс	Электромер	$S$	$E$ , ат. ед.	$\Delta E$ , ккал/моль	$q_s^{\text{Co}}$
I ( $n = 2$ )	$LS\text{Co}^{\text{III}}\text{-Cat-X}$	1/2	-5711.654371	0.0	0.00
	$HS\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$	5/2	-5711.635697	11.7	2.62
I ( $n = 3$ )	$LS\text{Co}^{\text{III}}\text{-Cat-X}$	1	-7062.105189	0.0	0.00
	$HS\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$	3	-7062.086342	11.8	2.63
I ( $n = 4$ )	$LS\text{Co}^{\text{III}}\text{-Cat-X}$	3/2	-8740.208385	0.0	0.00
	$HS\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$	7/2	-8740.189508	11.8	2.63
II ( $n = 2$ )	$LS\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$	3/2	-5790.286545	0.0	1.26
	$HS\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$	5/2	-5790.273984	7.9	2.59
II ( $n = 3$ )	$LS\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$	2	-7140.737126	0.0	1.27
	$HS\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$	3	-7140.724473	7.9	2.59
II ( $n = 4$ )	$LS\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$	5/2	-8818.840317	0.0	1.25
	$HS\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$	7/2	-8818.827682	7.9	2.60
III ( $n = 2$ )	$LS\text{Co}^{\text{III}}\text{-Cat-X}$	1/2	-5708.043783	0.0	0.00
	$HS\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$	5/2	-5708.030305	8.5	2.51
III ( $n = 3$ )	$LS\text{Co}^{\text{III}}\text{-Cat-X}$	1	-7058.494546	0.0	0.00
	$HS\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$	3	-7058.480643	8.7	2.62
III ( $n = 4$ )	$LS\text{Co}^{\text{III}}\text{-Cat-X}$	3/2	-8736.598216	0.0	0.00
	$HS\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$	7/2	-8736.584781	8.4	2.61
IV ( $n = 2$ )	$LS\text{Co}^{\text{III}}\text{-Cat-X}$	1/2	-5747.364131	0.0	0.00
	$HS\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$	5/2	-5747.360056	2.6	2.57
IV ( $n = 3$ )	$LS\text{Co}^{\text{III}}\text{-Cat-X}$	1	-7097.815103	0.0	0.00
	$HS\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$	3	-7097.810785	2.7	2.55
IV ( $n = 4$ )	$LS\text{Co}^{\text{III}}\text{-Cat-X}$	3/2	-8775.918606	0.0	0.00
	$HS\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$	7/2	-8775.914163	2.8	2.59

X не оказывает влияния на характер и силу обмена между ионом двухвалентного металла и SQ [50, 51]. В то же время наличие в молекуле полициклического фрагмента способствует формированию дополнительных каналов обмена.

Теоретическое исследование комплексов III ( $n = 2–4$ ) предсказывает энергетическую предпочтительность низкоспиновых изомеров  $LS\text{Co}^{\text{III}}\text{-Cat-X}$  (рис. 1, табл. 2). Как и в рассмотренных выше системах I и II, варьирование размера полициклического радикала не влияет на геометрические (табл. 1) и энергетические (табл. 2) характеристики электромеров: высокоспиновые структуры  $HS\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$  соединений III ( $n = 2–4$ ) дестабилизированы по отношению к основным состояниям  $LS\text{Co}^{\text{III}}\text{-Cat-X}$  на 8.4–8.7 ккал/моль. Вычисленные значения  $\Delta E$  дают основание ожидать ВТ-переходов с низкими степенями превращения. Как

и в изученных ранее o-бензохиноновых комплексах кобальта с *трис*(2-пиридилметил)аминовыми производными [51, 53, 56, 74], в электромерах  $HS\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$  соединений III ( $n = 2–4$ ) металлоцентр и SQ радикал взаимодействуют ферромагнитно. Характер и сила магнитного связывания в паре SQ–X аналогичны предсказанным в комплексах I и II ( $n = 2–4$ ); обмен между неспаренными электронами иона кобальта и кремнийорганического фрагмента практически отсутствует (табл. 3).

Результаты расчетов соединений I и III ( $n = 2–4$ ) свидетельствуют об увеличении энергетической щели  $\Delta E$  (табл. 2) по сравнению с предсказанными значениями для построенных аналогичным способом производных, не включающих полициклические радикалы [50, 51, 53, 55, 56]. Ранее было показано [49, 53, 74], что в o-бензохиноновых комплексах

**Таблица 3.** Параметры обменных взаимодействий ( $J$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) в электромерах  ${}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$ ,  ${}_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$  комплексов I–IV ( $n = 2\text{--}4$ ), рассчитанные методом DFT UTPSSh/6-311++G(d,p)

Комплекс	Электромер	$J_1^*$	$J_2$	$J_3$
I ( $n = 2$ )	${}_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$	-98	2	197
I ( $n = 3$ )	${}_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$	-96	1	131
I ( $n = 4$ )	${}_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$	-98	1	80
II ( $n = 2$ )	${}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$	271	-9	155
	${}_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$	-43	-6	181
II ( $n = 3$ )	${}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$	264	-8	102
	${}_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$	-46	-4	117
II ( $n = 4$ )	${}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$	258	-6	64
	${}_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$	-49	-2	72
III ( $n = 2$ )	${}_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$	81	0	127
III ( $n = 3$ )	${}_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$	78	-1	78
III ( $n = 4$ )	${}_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$	77	-1	47
IV ( $n = 2$ )	${}_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$	85	-6	155
IV ( $n = 3$ )	${}_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$	86	2	80
IV ( $n = 4$ )	${}_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ-X}$	82	-4	65

\*  $J_1$  соответствует обмену между  $\text{Co}^{\text{II}}$  и SQ,  $J_2$  – между  $\text{Co}^{\text{II}}$  и X,  $J_3$  – между SQ и X.

кобальта с тетрадентатными N-донорными лигандами присутствие электроноактивных заместителей в хиноновом кольце позволяет управлять разностью энергий между электромерами, которая определяет вероятность протекания редокс-процесса. Известно [47, 51], что комплекс кобальта с 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноном и ТРА, содержащим по одной метильной группе в каждом пиридиновом кольце, существует в виде высокоспинового электромера  ${}_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{-SQ}$  ввиду дестабилизации формы  ${}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-Cat}$ . Можно ожидать, что обнаруженное в настоящей работе повышение устойчивости низкоспинового состояния при введении кремнийорганического радикала будет благоприятствовать возникновению ВТ-перегруппировок в соединениях IV ( $n = 2\text{--}4$ ) с *трис*(2-пиридилметил)амином, включающим три  $\text{CH}_3$ -заместителя (схема 2). С целью проверки данной гипотезы проведено компьютерное моделирова-

ние электронного строения и магнитных свойств этих комплексов.

Распределение спиновой плотности в электромерах соединений IV ( $n = 2\text{--}4$ ) имеет схожий вид с найденным в комплексах III ( $n = 2\text{--}4$ ) (рис. 1). Сравнение вычисленных геометрических параметров обсуждаемых систем свидетельствует о том, что наличие дополнительного объемистого алкильного заместителя в пиридиновом кольце приводит к удлинению расстояний Fe–N(2) и небольшому изменению длин координационных связей в соединениях IV ( $n = 2\text{--}4$ ) (табл. 1). Ввиду невозможности формирования коротких межатомных расстояний Fe–N понижается устойчивость низкоспиновых электромеров  ${}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-Cat-X}$  по сравнению с таковой в комплексах III ( $n = 2\text{--}4$ ) (табл. 2). Однако в отличие от изученных ранее *о*-бензохиноновых производных кобальта с триметил-замещенным ТРА [47, 51], в координационных соединениях IV ( $n = 2\text{--}4$ ) электромеры  ${}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-$

Cat—X отвечают основному состоянию. Это обстоятельство дает предпосылки для протекания ВТ превращений. И действительно, разности энергий между структурами  ${}_{LS}Co^{III}-Cat-X$  и  ${}_{HS}Co^{II}-SQ-X$  составляют 2.6–2.8 ккал/моль (табл. 2), что указывает на возможность реализации ВТ-переходов при комнатных температурах. В зависимости от количества шестичленных колец в кремнийорганическом радикале, электромеры  ${}_{LS}Co^{III}-Cat-X$  характеризуются спиновыми состояниями  $S$ , равными  $1/2$  ( $n = 2$ ),  $1$  ( $n = 3$ ) и  $3/2$  ( $n = 4$ ). Благодаря ферромагнитным обменным взаимодействиям (табл. 3) в высокоспиновых структурах ожидается сохранение максимально возможного полного спина  $S$ . Следовательно, предсказанные ВТ-перегруппировки будут сопровождаться изменением магнитных свойств, что позволяет рассматривать соединения IV ( $n = 2-4$ ) в качестве основы молекулярных переключателей.

Таким образом, посредством квантово-химического исследования комплексов кобальта, сконструированных на основе o-бензохинонов, содержащих триангуленовые кремнийорганические заместители и вспомогательные N-донорные лиганды, выявлены молекулы, потенциально способные к проявлению механизмов переключения спиновых состояний (спин-кроссовера и валентной таутомерии). Присутствие полициклического радикала и сильные ферромагнитные взаимодействия обеспечивают парамагнетизм всех изученных молекул. Показано, что энергетические характеристики электромеров соединений I–IV ( $n = 2-4$ ) не зависят от размера кремнийорганического фрагмента и управляются структурными особенностями тетраденатных азотсодержащих оснований. Преимущество предложенных систем перед исследованными ранее соединениями с аценовыми фрагментами [82–84] заключается в парамагнетизме всех электромерных форм благодаря наличию ферромагнитно связанных неспаренных электронов в триангуленовом радикале. Кроме того, комплексы I–IV обладают более высоким суммарным спином, который может быть дополнительно увеличен за счет расширения полициклической части, что позволит обогатить функциональные возможности подобных систем.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание в сфере научной деятельности, проект № 0852-2020-0031).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Molecular Switches / Eds. Feringa B.L., Browne W.R. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. 824 p.
2. Witt A., Heinemann F.W., Sproules S., Khusniyarov M.M. // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. № 35. P. 11149.
3. Sato O. // Nature Chem. 2016. V. 8. № 7. P. 644
4. Senthil Kumar K., Ruben M. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. P. 176.
5. Drath O., Boskovic C. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 375. P. 256.
6. Старикова А.А., Минкин В.И. // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 11. С. 1049 (Starikova A.A., Minkin V.I. // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. № 11. P. 1049). <https://doi.org/10.1070/RCR4837>
7. Coronado E. // Nat. Rev. Mater. 2020. V. 5. P. 87.
8. Золотухин А.А., Бубнов М.П., Черкасов В.К., Абакумов Г.А. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 2. С. 123 (Zolotukhin A.A., Bubnov M.P., Cherkasov V.K. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 4. P. 272). <https://doi.org/10.1134/S1070328418040085>
9. Chegerev M.G., Starikova A.A. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. № 27. P. 2684.
10. Bally T. // Nature Chem. 2010. V. 2. № 3. P. 165.
11. Минкин В.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 4. С. 673 (Minkin V.I. // Russ. Chem. Bull. 2008. V. 57. № 4. P. 687). <https://doi.org/10.1007/s11172-008-0111-y>
12. Dei A., Sorace L. // Appl. Magn. Reson. 2010. V. 38. № 2. P. 139.
13. Timco G.A., Carretta S., Troiani F. et al. // Nat. Nanotechnol. 2009. V. 4. № 3. P. 173.
14. Aromí G., Aguilà D., Gamez P. et al. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. № 2. P. 537.
15. Demir S., Jeon I.-R., Long J.R., Harris T.D. // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 289–290. P. 149.
16. Venkataramani S., Jana U., Dommaschk M. et al. // Science. 2011. V. 331. № 6016. P. 445.
17. Mörtel M., Seller M., Heinemann F.W., Khusniyarov M.M. // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 48. P. 17532.
18. Овчаренко В.И., Кузнецова О.В. // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 11. С. 1261 (Ovcharenko V.I., Kuznetsova O.V. // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. № 11. P. 1261). <https://doi.org/10.1070/RCR4981>
19. Nikovskiy I., Polezhaev A., Novikov V. et al. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. № 15. P. 5629.
20. Nadurata V.L., Boskovic C. // Inorg. Chem. Front. 2021. V. 8. № 7. P. 1840.
21. Spin Crossover in Transition Metal Compounds. I. V. 233 / Eds. Gülich P., Goodwin H.A. Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag, 2004.
22. Spin-Crossover Materials: Properties and Applications / Ed. Halcrow M.A. Chichester: John Wiley&Sons, 2013. 564 p.
23. Hauser A. // Coord. Chem. Rev. 1991. V. 111. P. 275.
24. Hauser A., Enachescu C., Daku M.L. et al. // Coord. Chem. Rev. 2006. V. 250. P. 1642.
25. Halcrow M.A. // Polyhedron. 2007. V. 26. № 14. P. 3523.
26. Harding D.J., Harding P., Phonsri W. // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 313. P. 38.
27. Khusniyarov M.M. // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. № 43. P. 15178.
28. Krivokapic I., Zerara M., Daku M.L. et al. // Coord. Chem. Rev. 2007. V. 251. P. 364.
29. Vologzhanina A.V., Belov A.S., Novikov V.V. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 12. P. 5827.

30. Taylor R.A., Lough A.J., Lemaire M.T. // *J. Mater. Chem.* C. 2016. V. 4. № 3. P. 455.
31. Evangelio E., Ruiz-Molina D. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005. № 15. P. 2957.
32. Tezgerevska T., Alley K.G., Boskovic C. // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 268. P. 23.
33. Rajput A., Sharma A.K., Barman S.K. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 414. P. 213240.
34. Fedushkin I., Maslova O., Morozov A. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. № 42. P. 10584.
35. Chegerev M.G., Starikova A.A., Piskunov A.V., Cherkasov V.K. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. № 2. P. 252.
36. Chegerev M.G., Piskunov A.V., Starikova A.A. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. № 9. P. 1087.
37. Kirk M.L., Shultz D.A. // *Coord. Chem. Rev.* 2013. V. 257. № 1. P. 218.
38. Tichnell C.R., Shultz D.A., Popescu C.V. et al. // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. № 9. P. 4466.
39. Bubnov M., Cherkasova A., Teplova I. et al. // *Polyhedron.* 2016. V. 119. P. 317.
40. Artiukhova N.A., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S. et al. // *J. Mater. Chem.* C. 2016. V. 4. № 47. P. 11157.
41. Bubnov M.P., Teplova I.A., Kopylova E.A. et al. // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 5. P. 2426.
42. Zolotukhin A.A., Bubnov M.P., Arapova A.V. et al. // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 24. P. 14751.
43. Черкасова А.В., Кожанов К.А., Золотухин А.А. и др. // *Коорд. химия.* 2019. Т. 45. № 7. С. 404 (Cherkasova A.V., Kozhanov K.A., Zolotukhin A.A. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2019. V. 45. № 7. P. 489). <https://doi.org/10.1134/S1070328419070029>
44. Protasenko N.A., Poddel'sky A.I., Bogomyakov A.S. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2019. V. 489. P. 1.
45. Кузнецова О.В., Романенко Г.В., Богомяков А.С., Овчаренко В.И. // *Коорд. химия.* 2020. Т. 46. № 8. С. 451 (Kuznetsova O.V., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Ovcharenko V.I. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. № 8. P. 521). <https://doi.org/10.1134/S1070328420070039>
46. Maryunina K., Yamaguchi K., Nishihara S. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2020. V. 20. № 4. P. 2796.
47. Beni A., Dei A., Laschi S. et al. // *Chem. Eur. J.* 2008. V. 14. № 6. P. 1804.
48. Graf M., Wölmershäuser G., Kelm H. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. V. 49. № 5. P. 950.
49. Gransbury G.K., Boulon M.-E., Petrie S. et al. // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. № 7. P. 4230.
50. Tezgerevska T., Rousset E., Gable R.W. et al. // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. № 31. P. 11674.
51. Старикова А.А., Чегерев М.Г., Стариков А.Г. // *Коорд. химия.* 2020. Т. 46. № 3. С. 172 (Starikova A.A., Chegerev M.G., Starikov A.G. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. № 3. P. 193). <https://doi.org/10.1134/S1070328420030070>
52. Стариков А.Г., Старикова А.А., Минкин В.И. // *Докл. РАН.* 2016. Т. 467. № 3. С. 300 (Starikov A.G., Starikova A.A., Minkin V.I. // *Dokl. Chem.* 2016. V. 467. № 1. P. 83). <https://doi.org/10.1134/S0012500816030113>
53. Starikova A.A., Chegerev M.G., Starikov A.G., Minkin V.I. // *Comp. Theor. Chem.* 2018. V. 1124. P. 15.
54. Starikov A.G., Chegerev M.G., Starikova A.A. // *Struct. Chem.* 2020. V. 31. № 1. P. 37.
55. Минкин В.И., Старикова А.А., Чегерев М.Г., Стариков А.Г. // *Коорд. химия.* 2020. Т. 46. № 6. С. 325 (Minkin V.I., Starikova A.A., Chegerev M.G., Starikov A.G. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. № 6. P. 371). <https://doi.org/10.1134/S1070328420060068>
56. Starikova A.A., Chegerev M.G., Starikov A.G. // *Chem. Phys. Lett.* 2021. V. 762. P. 138128.
57. Starikov A.G., Starikova A.A., Minyaev R.M. et al. // *Chem. Phys. Lett.* 2020. V. 740. P. 137073.
58. Минкин В.И., Старикова А.А., Чегерев М.Г., Стариков А.Г. // *Докл. РАН.* 2020. Т. 494. № 1. С. 21 (Minkin V.I., Starikova A.A., Chegerev M.G., Starikov A.G. // *Dokl. Chem.* 2020. V. 494. № 2. P. 149). <https://doi.org/10.1134/S001250082010002X>
59. Чегерев М.Г., Старикова А.А., Стариков А.Г., Минкин В.И. // *Журн. общ. химии.* 2020. Т. 90. № 12. С. 1910 (Chegerev M.G., Starikova A.A., Starikov A.G., Minkin V.I. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. V. 90. № 12. P. 2312). <https://doi.org/10.1134/S1070363220120142>
60. Стариков А.Г., Чегерев М.Г., Старикова А.А., Минкин В.И. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2021. № 2. С. 309 (Starikov A.G., Chegerev M.G., Starikova A.A., Minkin V.I. // *Russ. Chem. Bull.* 2021. V. 70. № 2. P. 309). <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3086-6>
61. Старикова А.А., Миняев Р.М., Минкин В.И. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2014. № 4. С. 812 (Starikova A.A., Minyaev R.M., Minkin V.I. // *Russ. Chem. Bull.* 2014. V. 63. № 4. P. 812). <https://doi.org/10.1007/s11172-014-0514-x>
62. Starikova A.A., Minkin V.I., Starikov A.G. // *Mend. Commun.* 2014. V. 24. № 6. P. 329.
63. Фокин С.В., Фурсова Е.Ю., Лetyагин Г.А. и др. // *Журн. структур. химии.* 2020. Т. 61. № 4. С. 571 (Fokin S.V., Fursova E.Yu., Letyagin G.A. et al. // *J. Struct. Chem.* 2020. V. 61. № 4. P. 541). <https://doi.org/10.1134/S002247662004006X>
64. Polyarenes I / Eds. Siegel J.S., Wu Y.-T. Berlin—Heidelberg: Springer-Verlag, 2014. 294 p.
65. Gapurenko O.A., Starikov A.G., Minyaev R.M., Minkin V.I. // *J. Comput. Chem.* 2015. V. 36. № 29. P. 2193.
66. Ovchinnikov A.A. // *Theor. Chem. Acc.* 1978. V. 47. P. 297.
67. Stable Radicals: Fundamental and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds / Ed. Hicks R. Chichester: Wiley, 2011. 588 p.
68. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. *Gaussian 16.* Revision C. 01. Wallingford: Gaussian, 2016.
69. Tao J.M., Perdew J.P., Staroverov V.N., Scuseria G.E. // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 91. № 14. P. 146401.
70. Staroverov V.N., Scuseria G.E., Tao J., Perdew J.P. // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 119. № 23. P. 12129.
71. Cirera J., Ruiz E. // *J. Mater. Chem. C.* 2015. V. 3. № 30. P. 7954.
72. Cirera J., Via-Nadal M., Ruiz E. // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. № 22. P. 14097.
73. Стариков А.Г., Старикова А.А., Чегерев М.Г., Минкин В.И. // *Коорд. химия.* 2019. Т. 45. № 2. С. 92 (Starikov A.G., Starikova A.A., Chegerev M.G., Minkin V.I. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2019. V. 45. № 2. P. 105). <https://doi.org/10.1134/S1070328419020088>
74. Gransbury G.K., Livesay B.N., Janetzki J.T. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. № 24. P. 10692.
75. Minkin V.I., Starikov A.G., Starikova A.A. // *Pure Appl. Chem.* 2018. V. 90. № 5. P. 811.



76. *Noodleman L.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 10. P. 5737.
77. *Shoji M., Koizumi K., Kitagawa Y. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 432. № 1–3. P. 343.
78. Chemcraft. Version 1.8. 2014: <http://www.chemcraft-prog.com>.
79. *Melle-Franco M.* // Chem. Commun. 2015. V. 51. № 25. P. 5387.
80. *Sharma V., Som N., Dabhi S.D., Jha P.K.* // ChemSelect. 2018. V. 3. № 8. P. 2390.
81. *Minkin V.I., Starikov A.G., Starikova A.A. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. № 3. P. 1288.
82. *Minkin V.I., Starikov A.G., Starikova A.A. et al.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 44. P. 15948.
83. *Старикова А.А., Метелица Е.А., Минкин В.И.* // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 6. С. 350 (*Starikova A.A., Metelitsa E.A., Minkin V.I.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 6. P. 411). <https://doi.org/10.1134/S1070328419060095>
84. *Minkin V.I., Starikov A.G., Starikova A.A.* // J. Phys. Chem. A. 2021. V. 125. № 30. P. 6562.

УДК 541.49:546.64,268.5

## СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ИОННЫХ НИТРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Ni-Yb С 2,2'-БИПИРИДИЛОМ И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ<sup>1</sup>

© 2022 г. П. Н. Васильев<sup>1</sup>, \*, А. В. Гавриков<sup>1</sup>, А. Б. Илюхин<sup>1</sup>, Н. Н. Ефимов<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

\*e-mail: anubisvas@gmail.com

Поступила в редакцию 30.08.2021 г.

После доработки 14.10.2021 г.

Принята к публикации 18.10.2021 г.

Синтезированы и изучены новые гетерометаллические нитратные комплексы:  $[\text{Ni}(\text{Bipy})_3][\text{Yb}(\text{NO}_3)_5] \cdot 0.58\text{MeOH}$  (I),  $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{Yb}(\text{NO}_3)_5]$  (II) и  $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{Yb}(\text{NO}_3)_5] \cdot \text{MeOH}$  (II · MeOH). Анионы  $[\text{Yb}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$  в составе полученных координационных соединений являются первыми примерами гомолептических десятикоординационных комплексов Yb. Изучено магнитное поведение однофазных образцов I и II в статическом и динамическом режимах. Обнаружено индуцированное внешним магнитным полем замедление магнитной релаксации в I и II, т.е. свойств моноионных магнетиков (SIM). Таким образом, I и II являются редкими примерами  $3d-4f$ -координационных соединений с островной структурой (а не единым металлоостовом), демонстрирующих замедление релаксации намагниченности. Установлена взаимосвязь свойств SIM с особенностями строения I и II (CIF files CCDC № 2103796 (I), 2103797 (II), 2103798 (II · MeOH)).

**Ключевые слова:** гетерометаллические  $3d-4f$ -комплексы, никель(II), иттербий(III), моноионные магнетики, магнетоструктурные корреляции

DOI: 10.31857/S0132344X22040065

В настоящее время гетерометаллические  $3d-4f$ -комплексы являются одной из наиболее интенсивно исследуемых групп координационных соединений (КС) благодаря проявлению ими интересных, зачастую уникальных свойств – магнитных [1–6], люминесцентных [7–9] и т.д. В свою очередь, важнейшим направлением изучения магнитных свойств таких КС является поиск новых эффективных молекулярных магнетиков (single-molecule magnets, SMMs) – комплексов, демонстрирующих значительное замедление релаксации намагниченности после выключения внешнего магнитного поля [10, 11]. Это позволяет рассматривать подобные КС как потенциально более эффективную альтернативу классическим магнитным материалам для записи, хранения и обработки информации [12–16].

Одной из основных причин высокого интереса к поиску новых  $3d-4f$ -SMMs является возможность уменьшения скорости магнитной релаксации путем подавления квантового туннелирования намагниченности (КТН). Последнее становится возможным благодаря наличию значительных магнитных взаи-

модействий между  $3d$ - и  $4f$ -металлоцентрами [17, 18]. Поэтому наибольший интерес для исследователей представляют олиго- и полиядерные системы с небольшими (3–4 Å) расстояниями между металлоцентрами, соединенными различными мостиковыми лигандами [19, 20]. В то же время, КС, структуры которых образованы дискретными моноядерными комплексами, до сих пор остаются практически неизученными.

Также нужно отметить, что основное внимание исследователей  $3d-4f$ -SMM привлекают системы на основе крамерсовых (содержащих нечетное число электронов) ионов тяжелых лантанидов [21–23]. В свою очередь, большинство работ по подобным системам посвящено Dy-содержащим комплексам [24–27]. Это обусловлено сохранением бистабильности основного электронного состояния  $\text{Dy}^{3+}$  вне зависимости от симметрии поля лигандов [28], что снижает строгость требований к геометрии координационного окружения (КО), необходимой для проявления магнитной анизотропии в комплексах этого лантанида. Гетерометаллические SMM на основе других  $\text{Ln}^{3+}$  до сих пор остаются значительно хуже изученными [8].

В настоящей работе начато исследование как SMM недиспрозиевых  $3d-4f$ -комплексов, образо-

<sup>1</sup> Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0132344X22040065 для авторизованных пользователей.

ванных дискретными металлоцентрами. С использованием гидратированных нитатов металлов и бидентатных N-донорных лигандов — 2,2'-бипиридина (**Bipy**) и 1,10-фенантролина (**Phen**) — синтезированы и изучены новые ионные комплексы Ni-Yb —  $[\text{Ni}(\text{Bipy})_3][\text{Yb}(\text{NO}_3)_5] \cdot 0.58\text{MeOH}$  (**I**),  $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{Yb}(\text{NO}_3)_5]$  (**II**) и  $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{Yb}(\text{NO}_3)_5] \cdot \text{MeOH}$  (**II \cdot MeOH**). Соединения охарактеризованы РСА, РФА, элементным анализом и ИК-спектроскопией; магнитное поведение однофазных образцов **I** и **II** изучено в статическом и динамическом режимах — в постоянных и переменных магнитных полях.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза были использованы следующие коммерческие реагенты и растворители:  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (“ч.”; Химмед) и  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (99.99%; Lanhit); 2,2'-бипиридин, Bipy (99+%, Alfa Aesar); моногидрат 1,10-фенантролина, Phen · H<sub>2</sub>O (99%, Sigma-Aldrich), метиловый спирт CH<sub>3</sub>OH (“ос. ч.”; ХИММЕД). Все химические вещества использовались без предварительной очистки.

**Синтез  $[\text{Ni}(\text{Bipy})_3][\text{Yb}(\text{NO}_3)_5] \cdot 0.58\text{MeOH}$  (**I**).** Навеску  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.125 г, 0.43 ммоль) растворяли в 30 мл горячего (64°C) MeOH, добавляли Bipy (0.201 г, 1.29 ммоль) и перемешивали при 64°C в течение 5 мин. При этом цвет раствора изменялся с бирюзового на красно-розовый. Затем добавляли  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0.193 г, 0.43 ммоль) и перемешивали при 64°C в течение 5 мин. Полученный раствор упаривали при указанной температуре и пониженном давлении (водоструйный насос) до образования красно-розовых кристаллических продуктов, содержащих пригодные для структурного анализа (РСА) кристаллы. Однофазность продукта подтверждена РФА (рис. S1). Выход 0.269 г (61%).

Найдено, %: С 35.11; Н 2.08; N 14.49.

Для C<sub>30.58</sub>H<sub>26.32</sub>N<sub>11</sub>O<sub>15.58</sub>NiYb (M = 1028.93)

вычислено, %: С 35.66; Н 2.56; N 14.97.

ИК **I** (НПВО; ν, см<sup>-1</sup>): 3308 ш.сл, 3107 сл, 3080 сл, 2944 о.сл, 2834 сл, 1780 сл, 1732 сл, 1602 ср, 1576 сл, 1569 ср, 1480 с, 1470 о.с, 1439 с, 1310 о.с, 1246 ср, 1225 ср, 1173 ср, 1156 ср, 1122 сл, 1105 ср, 1071 сл, 1065 сл, 1044 сл, 1027 с, 1023 с, 972 сл, 912 сл, 890 сл, 813 ср, 756 с, 749 с, 735 с, 653 ср, 633 ср, 582 сл, 571 сл, 548 сл, 530 сл, 500 сл, 479 сл, 467 сл, 445 сл, 418 ср.

В случае  $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{Yb}(\text{NO}_3)_5]$  (**II**) приготовление и упаривание раствора проводили аналогично с использованием Phen · H<sub>2</sub>O (0.255 г, 1.29 ммоль). РФА (рис. S2) и РСА нескольких кристаллов продукта, выделенного из маточного раствора, показали, что этот продукт является сме-

сью **II** и  $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{Yb}(\text{NO}_3)_5] \cdot \text{MeOH}$  (**II \cdot MeOH**). В результате выдерживания продукта синтеза в сушильном шкафу при 70°C в течение 3 ч получили однофазный **II** (рис. S3). Выход 0.275 г (59%).

Найдено, %: С 39.71; Н 1.97; N 14.01.

Для C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>N<sub>11</sub>NiO<sub>15</sub>Yb (M = 1082.4)

вычислено, %: С 39.95; Н 2.24; N 14.24.

ИК **II** (НПВО; ν, см<sup>-1</sup>): 3317 ш.сл, 3110 сл, 3078 сл, 2945 о.сл, 2832 сл, 1779 сл, 1734 сл, 1600 ср, 1577 сл, 1570 ср, 1480 с, 1470 о.с, 1439 с, 1418 ср, 1311 о.с, 1246 ср, 1223 ср, 1174 ср, 1158 ср, 1121 сл, 1106 ср, 1071 сл, 1065 сл, 1044 сл, 1027 с, 1023 с, 972 сл, 912 сл, 890 сл, 813 ср, 753 с, 750 с, 738 с, 656 ср, 630 ср, 582 сл, 573 сл, 548 сл, 530 сл, 502 сл, 478 сл, 467 сл, 447 сл, 420 ср.

**РСА.** Экспериментальные данные для соединений **I**, **II** и **II \cdot MeOH** получены на дифрактометре Bruker SMART APEX2, оснащенный камерой CCD и источником MoK<sub>α</sub>-излучения с графитовым монохроматором [29]. Поглощение учтено полуэмпирическим методом по эквивалентам (SADABS) [30]. Структуры определены комбинацией прямого метода и Фурье-синтезов. Атомы H рассчитаны из геометрических соображений. Величины заселенностей разупорядоченных атомов получены при изотропном уточнении с фиксированными для разупорядоченных атомов  $U_{\text{изо}} = 0.03 \text{ \AA}^2$  и в дальнейшем фиксировались. Структуры уточнены полноматричным анизотропным МНК, атомы H учитывались в модели наездника. Все расчеты выполнены по программам SHELXS и SHELXL [31]. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур приведены в табл. 1.

Экспериментальные параметры для исследованных структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2103796 (**I**), 2103797 (**II**), 2103798 (**II \cdot MeOH**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) проведен на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK<sub>α</sub>, Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, геометрия на отражение) в ЦКП ИОНХ РАН.

Элементный анализ выполняли по стандартным методикам на CHN-анализаторе EUROEA 3000 в ЦКП ИОНХ РАН.

Инфракрасные спектры регистрировали в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (ИК-НПВО) в диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup> с использованием прибора Bruker ALPHA, оснащенного алмазной приставкой.

Измерения магнитной восприимчивости проводили с помощью автоматизированного комплекса проведения физических измерений Quantum Design PPMS-9 с опцией измерения магнитных свойств. Это оборудование позволяет производить изме-

Таблица 1. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур I, II, II · MeOH

Параметр	Значение		
	I	II	II · MeOH
Формула	$C_{30.58}H_{26.32}N_{11}O_{15.58}Ni$	$C_{36}H_{24}N_{11}O_{15}NiYb$	$C_{37}H_{28}N_{11}O_{16}NiYb$
<i>M</i>	1028.93	1082.41	1114.46
<i>T</i> , К	150(2)	120(2)	150(2)
Излучение ( $\lambda$ , Å)	MoK $_{\alpha}$ (0.71073)	MoK $_{\alpha}$ (0.71073)	MoK $_{\alpha}$ (0.71073)
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	9.3215(2)	17.6752(4)	10.8817(4)
<i>b</i> , Å	12.8645(3)	12.4625(3)	11.8947(4)
<i>c</i> , Å	16.2933(3)	19.2690(4)	16.6488(6)
$\alpha$ , град	81.6190(10)	90	92.0658(13)
$\beta$ , град	78.2550(10)	110.7970(10)	106.2592(12)
$\gamma$ , град	76.7270(10)	90	102.1921(13)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1851.75(7)	3967.96(16)	2011.65(12)
<i>Z</i>	2	4	2
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.845	1.812	1.840
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	3.106	2.903	2.868
<i>F</i> (000)	1019	2140	1106
Размер образца, мм	0.32 × 0.24 × 0.10	0.28 × 0.2 × 0.10	0.2 × 0.18 × 0.12
Интервал $\theta$ , град	2.181–33.068	2.116–33.089	2.280–27.485
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, –19 ≤ <i>k</i> ≤ 18, –24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	–26 ≤ <i>h</i> ≤ 25, –19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, –28 ≤ <i>l</i> ≤ 29	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, –15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, –21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Число измеренных отражений	28427	59840	30320
Число независимых отражений ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	12673 (0.0234)	14032 (0.0418)	9171 (0.0297)
Полнота до $\theta = 25.242^\circ$ , %	100.0	99.9	99.7
Max, min пропускание	0.2693, 0.1737	0.7465, 0.488	0.7461, 0.6108
Число параметров	12673/72/630	14032/54/629	9171/2/627
<i>S</i>	0.990	1.022	0.989
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0255, 0.0657	0.0276, 0.0611	0.0238, 0.0431
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (все данные)	0.0304, 0.0682	0.0384, 0.0652	0.0277, 0.0447
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ , e/Å <sup>3</sup>	0.887/–0.652	1.429/–0.741	0.770/–0.527

рения магнитных свойств в диапазоне температур от 1.8 до 300 К во внешних магнитных полях до 9 Тл. При измерении динамической магнитной восприимчивости использовали переменное магнитное поле напряженностью 1, 3 и 5 Эв в интервалах частот 10000–1000, 1000–100 и 100–10 Гц соответственно. Такие настройки позволяют как избежать нагрева образца при низких температурах

(что может происходить при высоких амплитудах и частотах модуляции), так и получать наилучшее отношение сигнал/шум. Измерения проводили на поликристаллических образцах, предварительно смоченных минеральным маслом, запечатанных в полиэтиленовые пакетики с целью предотвращения ориентации кристаллитов под действием внешнего магнитного поля. Парамагнитную ком-

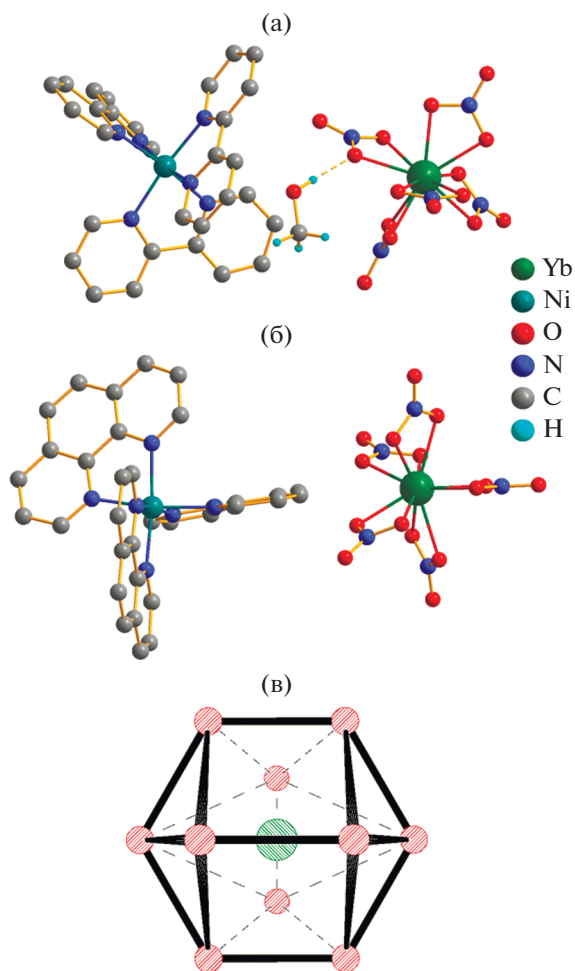


Рис. 1. Молекулярные структуры I (а) и II (б) и строение идеального тетраэдра (в). Атомы Н молекул Вipy и Phen не показаны.

поненту магнитной восприимчивости ( $\chi$ ) определяли с учетом диамагнитного вклада образца, оцененного по аддитивной формуле Паскаля, а также вкладов держателя образца и минерального масла.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Новые комплексы I и II получены в результате взаимодействия нитратов Ni и Yb с классическими бидентатными N-донорными лигандами Bipy и Phen в метанольных растворах. Интересно, что если из растворов, содержащих Bipy, кристаллизуется практически однофазный I, то первичный продукт, выделенный из Phen-содержащих систем, всегда является смесью безсольватного и сольватного комплексов II и II · MeOH. Аналогичная ситуация наблюдалась ранее для ионных нитратных комплексов Sm-Co [32].

Несмотря на простоту составов и всегда аналогичный структурный мотив соединений

$[M(Q)_3][Ln(NO_3)_5(L)_x] \cdot ySolv$ , образующихся в системах состава  $M(NO_3)_2 \cdot 6H_2O - Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O - Q - Solv$  ( $M = Co, Ni; Q = Bipy$  и  $Phen; Solv =$  растворители), получение однофазных образцов в таких системах достаточно затруднительно. Это связано с возможностью изменения качественного и количественного состава лигандов L' и сольватных молекул (Solv). Лигандами L' чаще всего служат молекулы координирующих растворителей, таких как вода [32–34] и низшие спирты [32, 35, 36]. Таким образом, даже при использовании для синтеза абсолютных растворителей возможность образования не индивидуального  $[M(Q)_3][Ln(NO_3)_5(L)_x] \cdot ySolv$ , но смеси продуктов подобного состава, достаточно велика.

Однако координация дополнительными лигандами L' более предпочтительна в системах, содержащих катионы легких лантанидов – например  $La^{3+}$  [33–36] и  $Sm^{3+}$  [32] – за счет достаточно больших ионных радиусов таких катионов. Благодаря значительно меньшему, за счет лантанидного сжатия, ионному радиусу  $Yb^{3+}$  [37], в Yb-содержащих системах подобные процессы практически не протекают. Действительно, KC, содержащие фрагменты состава  $[Yb(NO_3)_5(L)_x]$ , практически неизвестны в настоящее время (CSD, версия 5.42, май 2021). Это позволяет заключить, что структурное разнообразие KC общего состава  $[M(Q)_3][Ln(NO_3)_5(L)_x] \cdot ySolv$  в случае Yb определяется в основном качественным и количественным составом молекул Solv.

Соединение I изоструктурно известному комплексу  $[Co(Bipy)_3][Sm(NO_3)_5] \cdot 0.61MeOH$  [32]. Структура I образована моноядерными комплексными катионами  $[Ni(Bipy)_3]^{2+}$  и анионами  $[Yb(NO_3)_5]^{2-}$  (рис. 1а), а также сольватными молекулами MeOH. Заселенность позиции MeOH составляет  $\sim 1/2$ . Воспроизводимость такого результата была подтверждена PCA монокристаллов I, полученных в новом синтезе. Их отбор провели под слоем маточного раствора, после чего непосредственно в маточном растворе кристаллы были смонтированы на держатель под защитой перфторированного масла и помещены под ток холодного  $N_2$  ( $T = 100$  K). В структуре  $[Yb(NO_3)_5]^{2-}$  атом Yb координирован десятью атомами O пяти хелатных  $NO_3^-$ , причем четыре из пяти  $NO_3^-$  разупорядочены.

Комплексы II и II · MeOH образованы комплексными катионами  $[Ni(Phen)_3]^{2+}$  и анионами  $[Yb(NO_3)_5]^{2-}$  (рис. 1б, S4), в случае II · MeOH – также сольватными молекулами MeOH. Три (II) и два (II · MeOH) из пяти лигандов  $NO_3^-$  в анионном комплексе разупорядочены.

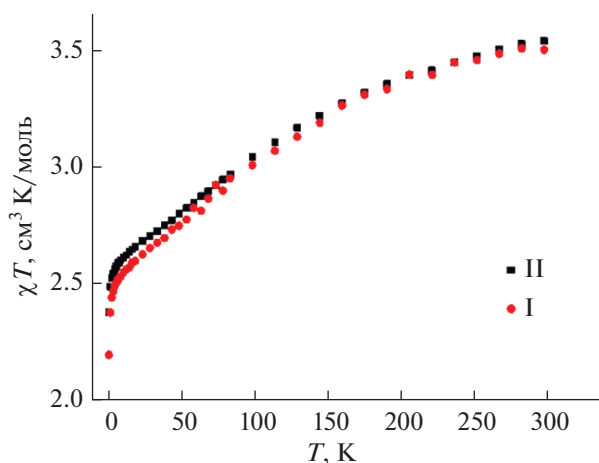


Рис. 2. Температурные зависимости  $\chi T$  для комплексов I и II в магнитном поле 5000 Э.

Атомы Ni в катионных комплексах I, II и II · MeOH имеют обычное октаэдрическое окружение. Строение анионных комплексов  $[\text{Yb}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$  в соединениях I и II, II · MeOH различно. В структуре I разворот двух позиций разупорядоченных лигандов  $\text{NO}_3^-$  друг относительно друга значителен (расстояния O...O двух позиций достигают 1.40 Å). В структурах II и II · MeOH разворот двух позиций разупорядоченных лигандов  $\text{NO}_3^-$  друг относительно друга существенно меньше – расстояния O...O двух позиций составляют 0.74 Å (II) и 0.76 Å (II · MeOH).

Несмотря на это различие, строение КП Yb в трех комплексах близко друг к другу, и, согласно расчетам в программном пакете SHAPE [38], ближе всего к тетрадекаэдру (рис. 1в, табл. S1).

Если рассматривать лиганды  $\text{NO}_3^-$  как “normalized bites” [39], то пять лигандов образуют вокруг атома Yb тригонально-бипирамидальное окружение. На рис. 1в хорошо видно, что два аксиальных лиганда находятся под и над плоскостью, а три экваториальных лежат в плоскости рисунка.

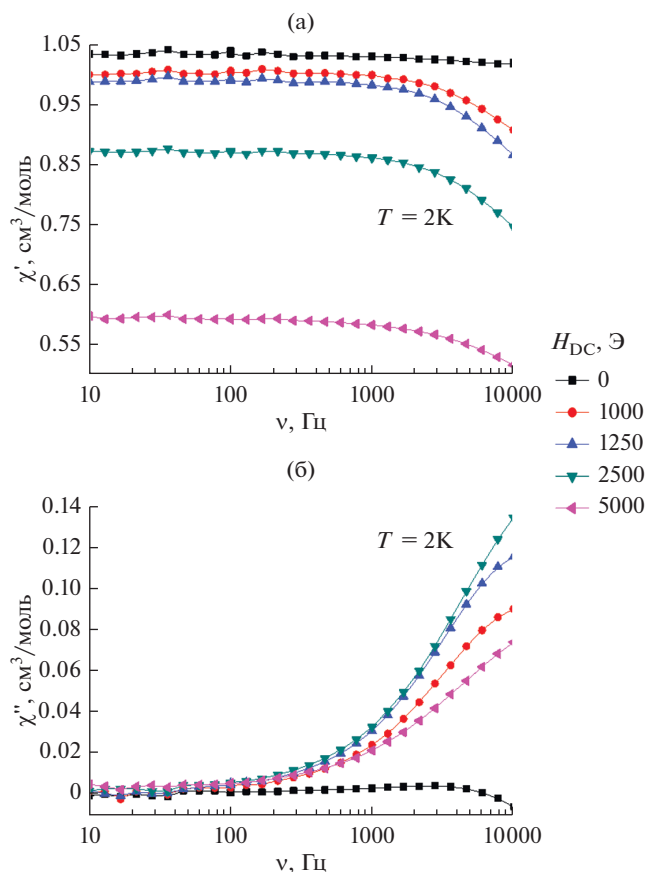
Стоит отметить, что результаты анализа известных структур Yb-содержащих КС (CSD, версия 5.42, май 2021) свидетельствуют о практически полном отсутствии комплексов (как гомо-, так и гетерометаллических), содержащих десятикоординатный  $\text{Yb}^{3+}$  в абсолютно гомолептическом КО. Это позволяет заключить, что соединения, изученные в данной работе, являются первыми представителями таких КС.

Магнитное поведение однофазных образцов I и II изучено методом статической (direct current, DC) и динамической (alternating current, AC) магнитной восприимчивости. Исследование в статическом режиме проводили в диапазоне 2–300 К в постоянном магнитном поле 5000 Э. Вид полученных температурных зависимостей  $\chi T$  (рис. 2) определяется вкладом как  $\text{Yb}^{3+}$ , так и  $\text{Ni}^{2+}$ . Так, значения  $\chi T$  при 300 К составляют 3.56 и 3.54  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  для I и II соответственно. Указанные значения близки к сумме теоретических для невзаимодействующих ионов  $\text{Yb}^{3+}$  ( $S = 1/2$ ,  $L = 3$ ,  $g = 8/7$ ,  ${}^2F_{7/2}$ ,  $\chi T = 2.57 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ ) и  $\text{Ni}^{2+}$  ( $S = 1$ ,  ${}^3F_4$ ,  $g_{\text{Ni}} = 2.20$ ,  $\chi T = 1.01 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ ) [40]. При дальнейшем понижении температуры значения  $\chi T$  монотонно уменьшаются до 20 К, затем происходит более резкое уменьшение до минимальных величин при  $T = 2 \text{ K}$  (2.2 и 2.4  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  для I и II соответственно). Такое поведение обусловлено спин-орбитальным взаимодействием и термическим падением заселенности штарковских подуровней Yb(III), расщеплением уровней  $m_J$  в нулевом поле в результате влияния эффекта поля лигандов и/или эффектом Зеемана (насыщения) [41]. Вклад обменных взаимодействий  $\text{Ni}^{2+} - \text{Yb}^{3+}$ , влияние которых отмечается для известных гетерометаллических комплексов [42, 43], в случае I и II можно считать пренебрежимо малым. Это обусловлено особенностями строения I и II, а именно островной структурой и большими расстояниями между металлоцентрами. Кратчайшие расстояния между металлоцентрами в структурах I и II приведены ниже.

Комплекс	Yb...Yb, Å	Ni...Ni, Å	Yb...Ni, Å
I	8.94, 9.27	8.74, 9.32	7.02, 7.03
II	9.48, 9.67	9.57, 9.63	6.89, 7.75

С целью установления наличия у I и II свойств SMM, а именно замедления релаксации намагниченности, было изучено магнитное поведение I и II в AC-режиме (в переменных магнитных полях). Для обоих комплексов на частотных зависимостях мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости, полученных в нулевом магнитном поле, не наблюдается значимых сигналов (рис. 3, 4), что свидетельствует об отсутствии медленной магнитной релаксации. Такое поведение является типичным для комплексов  $\text{Yb}^{3+}$  [44–50] и, по всей видимости, обусловлено влиянием процесса квантового туннелирования



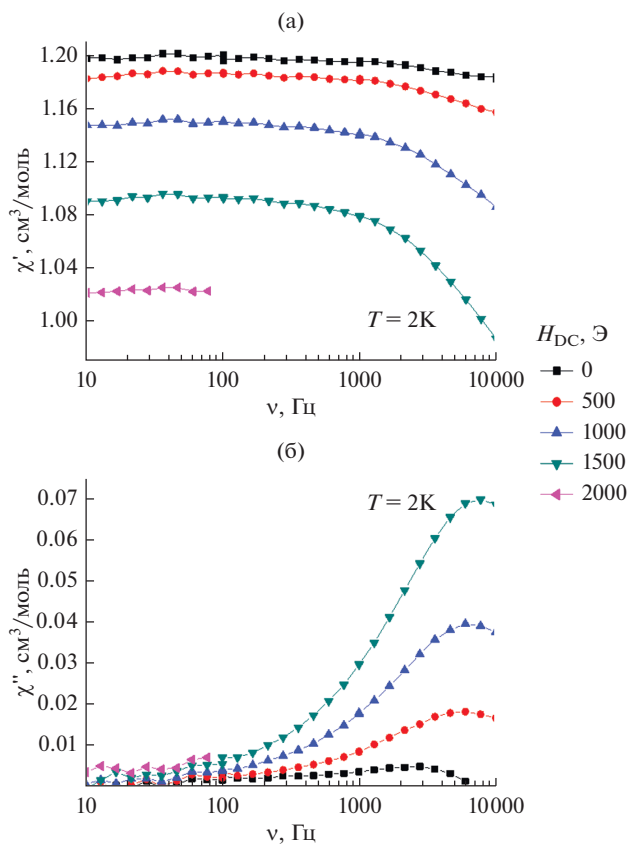


**Рис. 3.** Частотные зависимости действительной  $\chi'$  (а) и мнимой  $\chi''$  (б) компонент динамической магнитной восприимчивости комплекса I при различных напряженностях внешнего магнитного поля. Сплошные линии – визуальные ориентиры.

намагниченности (КТН) [51], приводящего к увеличению скорости релаксации намагниченности.

Приложение постоянных магнитных полей различной напряженности позволило наблюдать ненулевые значения мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости для I и II (рис. 3б, 4б). Однако отсутствие на всех зависимостях выраженных максимумов в пределах рабочего диапазона используемого оборудования (10–10000 Гц) не позволяет определить количественные характеристики релаксации намагниченности для обоих комплексов. Полученные результаты свидетельствуют о сохранении существенного вклада механизма КТН в релаксацию намагниченности I и II во всем диапазоне приложенных постоянных полей.

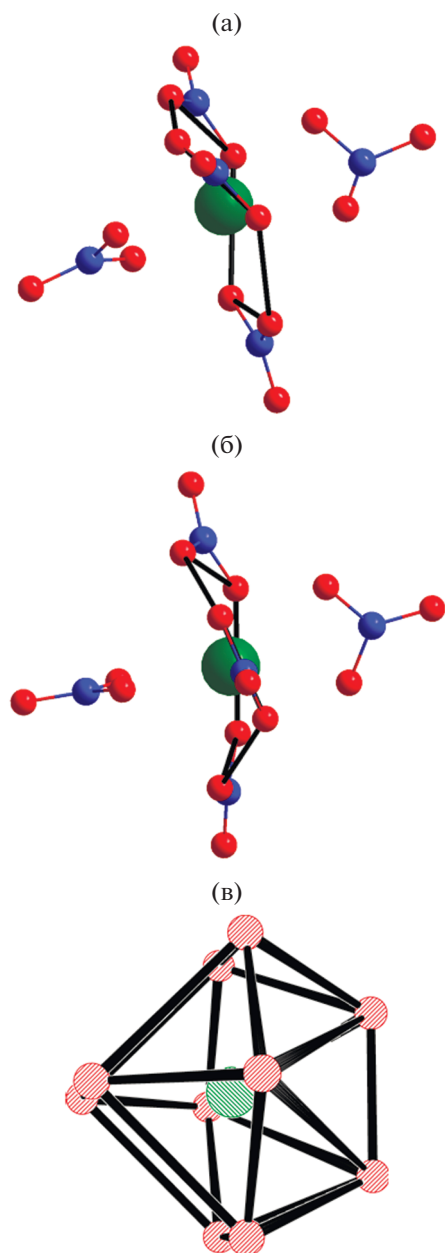
Магнитное поведение гетерометаллических систем Ni-Yb до сих пор остается сравнительно слабоизученным [41–43, 52]. Кроме того, практиче-



**Рис. 4.** Частотные зависимости действительной  $\chi'$  (а) и мнимой  $\chi''$  (б) компонент динамической магнитной восприимчивости комплекса II при различных напряженностях внешнего магнитного поля. Сплошные линии – визуальные ориентиры.

ски все известные исследования касаются систем с единым металлоостовом, т.е. с металлоцентрами, соединенными различными мостиковыми лигандами и находящимися на небольшом расстоянии (3–4 Å) друг от друга. Поэтому значительное влияние на магнитное поведение таких систем оказывают обменные и/или диполь-дипольные магнитные взаимодействия. Напротив, структуры I и II образованы дискретными моноядерными комплексами, а расстояния между металлоцентрами значительны (см. выше). Это позволяет сделать допущение об определяющем влиянии на магнитное поведение I и II в динамическом режиме конфигурации КО изолированного  $\text{Yb}^{3+}$ .

В [53] на основании теоретического анализа определены геометрии КО, наиболее оптимальные для максимизации магнитной анизотропии (а, значит, и свойств SMM/SIM)  $\text{Ln}^{3+}$ . Согласно этой модели, наиболее оптимальным для иона  $\text{Yb}^{3+}$ , обладающего вытянутой конфигурацией



**Рис. 5.** Искажение экваториальной плоскости КО Yb в структурах I (а) и II (б) по сравнению с идеальным тетрадекаэдром (в). Для наглядности экваториальные донорные центры соединены линией. Для разупорядоченных  $\text{NO}_3^-$  показано по одной позиции.

электронной плотности, является КО с экваториальной симметрией, т.е. с донорными центрами лигандов, образующими экваториальную плоскость. Это заключение подтверждается известными данными по гомометаллическим иттербиевым SMM. Так, наибольшим известным энергетическим барьером перемагничивания характеризуется девяти-

координационный комплекс  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_3[\text{Yb}(\text{Dipic})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Dipic = дианион пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты) с трехшапочно-тригонально-призматическим КО  $\text{Yb}^{3+}$  [54], в котором “шапочные” донорные центры формируют слабоискаженную экваториальную плоскость.

С точки зрения модели, предложенной в [53], слабовыраженные свойства SMM I и II обусловлены сочетанием двух факторов:

1) наличием в КО  $\text{Yb}^{3+}$ , апикальных лигандов  $\text{NO}_3^-$  (рис. 5а, 5в), что препятствует усилению собственной анизотропии  $\text{Yb}^{3+}$ .

2) сильной искаженностью экваториальной плоскости по сравнению с идеальным тетрадекаэдрическим КО (рис. 5б, 5в).

Третьим возможным фактором, влияющим на характер релаксации остаточной намагниченности в I и II, является качественный состав КО  $\text{Yb}^{3+}$ . Так, ранее на основании анализа литературных данных по гомометаллическим иттербиевым SMM [47] было сделано предположение о негативном влиянии на свойства SMM таких систем гомолептического КО вне зависимости от его геометрии. Однако, поскольку число исследований как SMM гомолептических комплексов  $\text{Yb}^{3+}$  до сих пор остается чрезвычайно небольшим, это предположение требует дальнейшей экспериментальной проверки.

Таким образом, нами получены и изучены новые гетерометаллические комплексы Ni-Yb. В отличие от большинства известных гетерометаллических КС этих металлов, структуры соединений образованы не олиго- или полиядерными комплексами, в которых ионы металлов соединены мостиковыми лигандами, а моноядерными комплексными ионами. Анионы  $[\text{Yb}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$  в составе полученных КС являются примерами практически неизвестных гомолептических десятикоординационных комплексов Yb. Измерения динамической магнитной восприимчивости полученных КС показали, что даже при приложении внешних магнитных полей релаксация намагниченности протекает слишком быстро. В результате определение важнейших количественных характеристик процесса релаксации — в частности, энергетические барьеры перемагничивания молекулы и времена наискорейшей релаксации — невозможно. Указанные особенности релаксации намагниченности, по-видимому, обусловлены сочетанием наличия в КО  $\text{Yb}^{3+}$  апикальных лигандов и искаженности элементов экваториальной симметрии.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работы по синтезу и исследованию комплексов I и II проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-29-13015). Исследование комплекса II · MeOH, а также исследование комплексов методом элементного анализа выполнены в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Efimov N., Koroteev P., Gavrikov A. et al. // *Magnetochemistry*. 2016. V. 2. № 4. P. 38.
2. Nikolaevskii S.A., Yambulatov D.S., Voronina J. et al. // *ChemistrySelect*. 2020. V. 5. № 41. P. 12829.
3. Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Nikolaevskii S.A. et al. // *ChemistrySelect*. 2019. V. 4. № 48. P. 14261.
4. Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B., Efimov N.N. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2018. V. 44. № 11. P. 660. <https://doi.org/10.1134/S1070328418110064>
5. Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Kiskin M.A. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 2018. № 47. P. 5075.
6. Li M., Lan Y., Ako A.M. et al. // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 24. P. 11587.
7. Cheng J.W., Zhang J., Zheng S.T. et al. // *Chem. – A Eur. J.* 2008. V. 14. № 1. P. 88.
8. Zhu S.D., Hu J.J., Dong L. et al. // *J. Mater. Chem. C*. 2020. V. 8. № 45. P. 16032.
9. Mamontova E., Long J., Ferreira R. et al. // *Magnetochemistry*. 2016. V. 2. № 4. P. 41.
10. Dey A., Kalita P., Chandrasekhar V. // *ACS Omega*. 2018. V. 3. № 8. P. 9462.
11. Feltham H.L.C., Brooker S. // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 276. P. 1.
12. Mannini M., Pineider F., Sainctavit P. et al. // *Nat. Mater.* 2009. V. 8. № 3. P. 194.
13. Baldoví J.J., Cardona-Serra S., Clemente-Juan J.M. et al. // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. № 22. P. 12565.
14. Bogani L., Wernsdorfer W. // *Nanoscience and Technology. A Collection of Reviews from Nature J.* / Ed. Rodgers P. London; Singapore, 2009. P. 194. [https://doi.org/10.1142/9789814287005\\_0020](https://doi.org/10.1142/9789814287005_0020)
15. Sanvito S. // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. № 6. P. 3336.
16. Lehmann J., Gaita-Ariño A., Coronado E. et al. // *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. № 12. P. 1672.
17. Liu K., Shi W., Cheng P. // *Coord. Chem. Rev.* 2015. V. 289–290. № 1. P. 74.
18. Rinehart J.D., Fang M., Evans W.J. et al. // *Nat. Chem.* 2011. V. 3. № 7. P. 538.
19. Liu C.M., Zhang D.Q., Su J.B. et al. // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. № 17. P. 11077.
20. Zhang J.W., Ren Y.N., Li J.X. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 2018. № 9. P. 1099.
21. Nikolaevskii S.A., Yambulatov D.S., Voronina J.K. et al. // *ChemistrySelect*. 2020. V. 5. № 41. P. 12829.
22. Yamaguchi T., Costes J.P., Kishima Y. et al. // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 20. P. 9125.
23. Kajiwarra T., Nakano M., Takahashi K. et al. // *Chem. – A Eur. J.* 2011. V. 17. № 1. P. 196.
24. Liu C.-M., Zhang D.-Q., Hao X. et al. // *Inorg. Chem. Front.* 2020. V. 7. № 18. P. 3340.
25. Bhanja A., Schulze M., Herchel R. et al. // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. № 24. P. 17929.
26. Langley S.K., Le C., Ungur L. et al. // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. № 7. P. 3631.
27. Nayak S., Novitchi G., Hołyńska M. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. № 19. P. 3065.
28. Benelli C., Gatteschi D. // *Chem. Rev.* 2002. V. 102. № 6. P. 2369.
29. APEX2 and SAINT. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2007.
30. Sheldrick G.M. SADABS. Program for Scanning and Correction of Area Detection Data. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
31. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C*. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
32. Gavrikov A.V., Ilyukhin A.B., Belova E.V. et al. // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 9. P. 13014.
33. Shan C.Y., Zhao W.X., Tao Z. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* 2016. V. 71. P. 109.
34. Evans D.J., Junk P.C., Smith M.K. // *New J. Chem.* 2002. V. 26. № 8. P. 1043.
35. Lipstman S., Goldberg I. // *Cryst. Growth Des.* 2010. V. 10. № 4. P. 1823.
36. Truter M.R., Parsons D.G., Hughes D.L. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 1985. V. 110. № 3. P. 215.
37. Shannon R.D. // *Acta Crystallogr. A*. 1976. V. 32. № 5. P. 751.
38. Llunell M., Casanova D., Cirera J. et al. SHAPE. Version 2.1. Barcelona (Spain): Universitat de Barcelona, 2013.
39. Kepert D.L. *Inorganic Stereochemistry*. Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag, 1982.
40. Kahn O. *Molecular Magnetism*. N.Y.: Wiley-VCH, 1993.
41. Zhang J.W., Liu W.H., Wang C.R. et al. // *ChemistrySelect*. 2019. V. 4. № 42. P. 12418.
42. Feltham H.L.C., Dhers S., Rouzières M. et al. // *Inorg. Chem. Front.* 2015. V. 2. P. 982.
43. Pasatoiu T.D., Sutter J.P., Madalan A.M. et al. // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. № 13. P. 5890.
44. Lefevre B., Mattei C.A., Gonzalez J.F. et al. // *Chem. – A Eur. J.* 2021. V. 27. № 26. P. 7362.
45. Петросяныц С.П., Бабешкин К.А., Илюхин А.Б. и др. // *Коорд. химия*. 2021. Т. 47. № 4. С. 208 (Petrosyants S.P., Babeshkin K.A., Ilyukhin A.B. et al. // *Russ. J. Coord.*

- Chem. V. 47. № 4. P. 244).  
<https://doi.org/10.31857/S0132344X2104006X>
46. *Mondal A., Konar S.* // Chem. – A Eur. J. 2021. V. 27. № 10. P. 3449.
47. *Petrosyants S.P., Babeshkin K.A., Gavrikov A.V. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 33. P. 12644.
48. *Belio Castro A., Jung J., Golhen S. et al.* // Magnetochemistry. 2016. V. 2. № 2. P. 26.
49. *Soussi K., Jung J., Pointillart F. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2015. V. 2. № 12. P. 1105.
50. *Pointillart F., Jung J., Berraud-Pache R. et al.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 11. P. 5384.
51. *North J.M., Van De Burgt L.J., Dalal N.S.* // Solid State Commun. 2002. V. 123. № 1–2. P. 75.
52. *Mayans J., Saez Q., Font-Bardia M. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 641.
53. *Rinehart J., Long J.* // Chem. Sci. 2011. V. 2. P. 2078.
54. *Sugita M., Ishikawa N., Ishikawa T. et al.* // Inorg. Chem. 2006. V. 45. № 3. P. 1299.