

Том 50, Номер 7

ISSN 0132-344X

Июль 2024



КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Журнал представляет оригинальные статьи и обзоры по всем аспектам теоретической и экспериментальной координационной химии



НАУКА
— 1727 —



СОДЕРЖАНИЕ

Том 50, номер 7, 2024

Метод динамической магнитной восприимчивости в исследовании координационных соединений <i>Н. Н. Ефимов, К. А. Бабешкин, А. В. Ротов</i>	413
Темплатный синтез комплекса железа(III) с лигандами на основе ацилпиразолонпиридинов <i>Д. Д. Струнин, И. А. Никовский, А. А. Даньшина, Ю. В. Нелюбина</i>	429
Трехъядерный циклопентаденильный комплекс лютеция(III) с дианионом 2,2'-бипиридина <i>Д. А. Бардонов, Д. М. Ройтерштейн, Д. И. Насырова, М. Е. Миняев</i>	438
Координационные соединения щелочных и редкоземельных металлов на основе centrosymmetric хлорзамещенного бисмеркаптооксазола. Синтез, строение и особенности люминесценции <i>А. Ф. Рогожин, В. А. Ильичев, Л. И. Силантьева, Т. А. Ковылина, Е. А. Козлова, Г. К. Фукин, М. Н. Бочкарев</i>	447
Дицианоаргентатные комплексы никеля(II) и меди(II) с этилендиаминовыми и 4,4'-бипиридилными лигандами <i>Д. Р. Пашнин, Д. П. Шевченко, В. В. Шарутин, О. К. Шарутина</i>	460

УДК 544.08

МЕТОД ДИНАМИЧЕСКОЙ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ В ИССЛЕДОВАНИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2024 г. Н. Н. Ефимов¹, *, К. А. Бабешкин¹, А. В. Ротов¹

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

*e-mail: nnefimov@narod.ru

Поступила в редакцию 26.01.2024 г.

После доработки 21.02.2024 г.

Принята к публикации 21.02.2024 г.

Измерения динамической магнитной восприимчивости — это универсальный метод, который используют для оценки магнитных свойств молекулярных магнетиков ученые всего мира. В русскоязычной литературе в настоящее время недостаточно информации, которая может быть полезна для освоения данного метода на практике. С целью заполнить существующий пробел в настоящей работе приведена подробная методика проведения магнетохимического эксперимента для обнаружения медленной магнитной релаксации в координационных соединениях ионов 3d- и 4f-элементов, а также полной характеристики динамики магнитного поведения. Уделено особое внимание обычно пропускаемым в литературе, но важным деталям, относящимся ко всем этапам исследования динамики магнитной релаксации. Описаны варианты пробоподготовки образцов, обсуждается логика построения измерительной последовательности и методика обработки экспериментальных данных, рассмотрены плюсы и минусы некоторых программ обчета данных динамики магнитной релаксации. Приведены основные понятия и уравнения, используемые при анализе экспериментальных данных, а также предложены варианты первичных выводов, которые можно сделать на основе полученных результатов.*

Ключевые слова: магнитные свойства, динамическая магнитная восприимчивость, методики проведения эксперимента, магнитная релаксация, молекулярный магнетизм

DOI: 10.31857/S0132344X24070011, EDN: MUWNVD

Молекулярные магнетики исследуются достаточно подробно мировой научной общественностью с привлечением целого ряда методик характеристики веществ и материалов. С начала 1990-х гг., когда были обнаружены первые молекулярные магнетики [1], ученые всего мира активно используют измерения динамической магнитной восприимчивости (χ_{ac}) как наиболее универсальный, доступный и объективный метод характеристики скорости перемагничивания молекул. В мировой научной литературе имеется большой пласт высококлассных публикаций, позволяющих получить полное представление об этой области знаний [2–25].

В отечественной литературе имеются прекрасные примеры книг, учебных пособий и учебников, посвященных магнетохимии [26–28], магнитным свойствам, магнетизму и магнитным материалам [29]. Однако следует отметить существенный недостаток в русскоязычной ли-

тературе информации по методикам проведения магнетохимического эксперимента в области характеристики динамики магнитного поведения. Так, великолепная книга «Современная магнетохимия» [30] Юрия Васильевича Ракитина и Владимира Трофимовича Калининкова вышла в печати в далеком 1994 году. Как указывают авторы в предисловии к этой книге, «за прошедшие годы магнетохимия как одно из направлений химической науки претерпела существенные изменения». Так, за 30 лет, прошедшие с даты опубликования книги «Современная магнетохимия», произошли изменения в магнетохимии, которые никак не были в ней затронуты. Одной из областей магнетохимии, не затронутой в вышеупомянутой книге является мономолекулярный магнетизм. Обзор Валентина Новикова [31] проливает свет на большинство основных пунктов мономолекулярного магнетизма для русскоязычных исследователей.

Решающий вклад в становление молекулярного магнетизма как крупного направления ис-

* Дополнительные материалы доступны по DOI статьи: 10.31857/S0132344X24070011

следований в России внесли ученые, принадлежащие к научным школам В.И. Овчаренко, В.М. Новоторцева и С.М. Алдошина. На сегодняшний день системно значимые исследования различных аспектов молекулярного магнетизма в нашей стране проводятся достаточно большим количеством научных групп [32–43].

Как следует из названия, целью настоящей работы является восполнение пробела в области оптимальных с точки зрения затрат приборного времени методик проведения магнетохимического эксперимента, а также в знаниях, которые необходимы для первоначальной корректной интерпретации получаемых результатов.

Такая статья является все более актуальной в связи с появлением в лабораториях новых магнетометров, способных проводить измерения динамической магнитной восприимчивости, а также переориентацией на исследование молекулярного магнетизма имеющихся магнетометров в центрах коллективного пользования широкого спектра научных заведений.

Статья ориентирована в первую очередь на экспериментаторов, которые впервые соприкоснулись с измерениями и интерпретацией данных динамической магнитной восприимчивости координационных соединений анизотропных ионов 3d- и 4f-металлов, знакомых с обзором В. Новикова. В настоящей работе приводится информация, касающаяся теоретического аспекта данной области знания лишь в объеме, необходимом для обработки экспериментальных данных.

Методики проведения магнетохимического эксперимента в приложении к молекулярным магнитам, приведенные в настоящей статье складываются из опыта известного во всем мире магнетохимика, работающего в Центре исследований Поля Паскаля (Centre de Recherche Paul Pascal) (г. Бордо, Франция), — Родольфа Клерака (Rodolphe Clérac) [44–46], у которого один из авторов, Н.Н. Ефимов, проходил стажировку в январе 2015 и 2016 гг., а также — личном, более чем десятилетнем опыте работы Н.Н. Ефимова в области молекулярного магнетизма.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

При работе в области молекулярного магнетизма необходимо иметь представление о следующих понятиях, специфичных для данной области магнетохимии.

Мономолекулярный магнетик — соединение, отдельная молекула которого способна намагничиваться и сохранять намагниченность достаточно продолжительное время в отсутствие внешнего магнитного поля, аналог классического ферромагнетика в масштабах одной молекулы.

Измерения динамической магнитной восприимчивости (ac-magnetic susceptibility) являются основным методом изучения динамики магнитных процессов в веществах и материалах различной природы [47]. Суть метода заключается в помещении исследуемого образца в переменное магнитное поле, направление которого изменяется по гармоническому закону $H_{ac}(t) = H_0 \cos(\omega t)$, и измерении намагниченности образца, которая также будет изменяться по гармоническому закону $M_{ac} = M_0 \cos(\omega t - \varphi)$, где t — время; H_0 — амплитуда модуляции магнитного поля; ω — циклическая частота изменения магнитного поля ($\omega = 2\pi\nu$); M_0 — намагниченность образца; φ — отставание по фазе. При этом динамическая магнитная восприимчивость записывается выражением $\chi_{ac} = dM/dH$, т.е. является углом наклона касательной к намагниченности $M(H)$ при значении H , равном напряженности постоянного внешнего магнитного поля H_{dc} . Вспоминая выражение для косинуса суммы $\cos(\alpha + \beta) = \cos(\alpha)\cos(\beta) - \sin(\alpha)\sin(\beta)$ и косинуса разности углов $\cos(\alpha - \beta) = \cos(\alpha)\cos(\beta) + \sin(\alpha)\sin(\beta)$, выражение для M_{ac} можно переписать в виде формулы (1):

$$\begin{aligned} M_{ac} &= M_0 = M_0 \cos(\omega t) \cos(\varphi) + \\ &+ M_0 \sin(\omega t) \sin(\varphi) = \\ &= (M_0/H_0) \sin(\varphi) H_0 \sin(\omega t) = \\ &= \chi' H_0 \cos(\omega t) + \chi'' H_0 \sin(\omega t), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{где} \quad \chi' &= (M_0/H_0) \cos(\varphi); \\ \chi'' &= (M_0/H_0) \sin(\varphi). \end{aligned} \quad (1)$$

Медленная магнитная релаксация — относительно медленное (характеризуется временем релаксации, τ) изменение направления намагниченности системы, по отношению к частоте ν приложенного переменного магнитного поля H_{ac} . Если изменение намагниченности образца синфазно (отсутствует отставание по фазе,

рис. 1а) изменению переменного магнитного поля, то релаксация считается быстрой; если измеряемая в эксперименте намагниченность образца отстает (по фазе на некий угол φ) от изменения переменного магнитного поля, то релаксация намагниченности считается медленной (рис. 1б).

Время релаксации намагниченности (τ , с) — промежуток времени, в течение которого величина намагниченности уменьшается в e раз (e — основание натурального логарифма). Время релаксации намагниченности является ключевой характеристикой молекулярных магнетиков и дает представление о возможном времени хранения информации в материале.

В результате измерений намагниченности в переменном магнитном поле получают два значения: величину амплитуды намагниченности и сдвиг по фазе измеряемого сигнала относительно переменного магнитного поля φ . По этим данным возможно вычислить значения действительной χ' (дисперсии, синфазной, реальной, in-phase) и мнимой χ'' (соответствующей поглощению, противофазной, несинфазной, антифазной, диссипативной, out-of-phase) компоненты магнитной восприимчивости. Магнитная восприимчивость в таком случае является комплексной величиной, компоненты которой, χ' и χ'' , зависят от частоты приложенного магнитного поля. Мнимая часть восприимчивости описывает процессы диссипации энергии. Если частота мала ($\omega\tau \ll 1$), намагниченность достаточно быстро реагирует на изменения внешнего поля, а значит, низкочастотный предел будет соответ-

ствовать изотермической восприимчивости χ'_0 (другой вариант обозначения — χ_T). По мере повышения частоты система недостаточно быстро реагирует на изменение поля, восприимчивость будет падать, и противоположный предел будет соответствовать адиабатической восприимчивости χ'_∞ (другой вариант обозначения — χ_S).

ПРОБОПОДГОТОВКА

Измерения следует проводить для образцов, ориентационное вращение отдельных кристаллитов которых под действием внешнего магнитного поля предотвращено тем или иным способом. Такими способами могут являться: прессование поликристаллических образцов в таблетки (минусы: требует достаточно большого количества вещества, в процессе прессования могут испариться сольватные молекулы, возможна аморфизация образца); иммобилизация в эйкозана (минусы: необходимость нагревания эйкозана выше температуры его плавления, что может привести к потере сольватных молекул), вазелине или в минеральном масле (минусы: жидкое состояние при относительно высоких температурах, что накладывает ограничения на величину напряженности магнитного поля при этих температурах). В случае координационных соединений предпочтение следует отдавать герметичной упаковке исследуемого образца, смоченного фторированным (минимально подверженным негативному влиянию окружающей среды и максимально инертным по отношению к образцам) минеральным маслом. При измерениях магнитных свойств образец находится в камере, в которой создается разре-

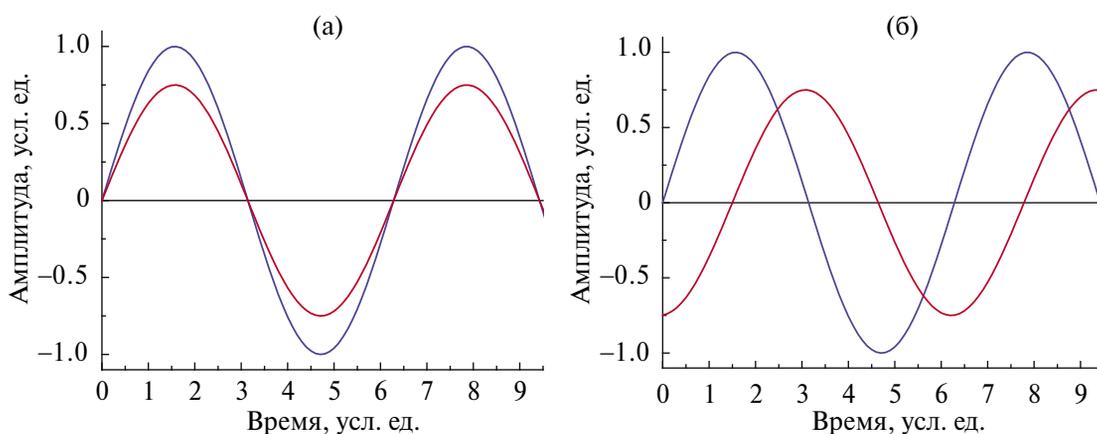


Рис. 1. Изменение намагниченности образца (красная линия) относительно изменения амплитуды переменного магнитного поля (синяя линия). Быстрая магнитная релаксация (намагниченность образца изменяется синфазно изменению напряженности внешнего магнитного поля) (а); медленная магнитная релаксация (наблюдается отставание по фазе измеряемого сигнала от приложенного переменного магнитного поля) (б).

женная гелиевая атмосфера (давление $\sim 1-10$ мм рт. ст.), именно по этой причине герметичность упаковки предпочтительна для соединений, содержащих в своем составе сольватные молекулы растворителя. В то же время следует помнить, что при исследовании ферромагнитных веществ и материалов (притягиваются к магниту при комнатной температуре) следует использовать более надежные методы фиксации образца.

После проведения измерений необходимо учесть вклад используемых в пробоподготовке компонентов, вычитая их магнитный вклад из общих значений намагниченности образца и компонентов пробоподготовки, получаемых при измерении. Обычно упаковочный материал (полиэтилен) и смачивающий агент (минеральное масло, эйкозан, вазелин и др.) не содержат сигналов в переменном магнитном поле, и их вклад можно не учитывать. Однако необходимо проверять каждую новую партию используемых в пробоподготовке компонентов на отсутствие сигналов в переменном поле при температурах планируемых экспериментов с целью их учета, а лучше — отказа от использования подобных компонентов и заменой на «чистые» аналоги.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

При исследовании динамики магнитного поведения с целью получения информации о наличии и параметрах магнитной релаксации в исследуемом комплексном соединении, в первую очередь, следует производить измерения ча-

стных зависимостей динамической магнитной восприимчивости (действительной $\chi'(\nu)$ и мнимой $\chi''(\nu)$ компонент) в нулевом магнитном поле, а также магнитных полях различной напряженности при минимально возможной температуре эксперимента. Наиболее характерными значениями напряженности магнитного поля H_{dc} , при которых проводят измерения χ_{ac} : 0, 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 5000 Э. Минимальная достаточно стабильная температура эксперимента на оборудовании фирмы Quantum Design — 2 К (температуры ниже температуры кипения жидкого гелия 4.2 К получают методом откачки паров гелия). На первом этапе с целью оптимизации времени эксперимента измерения проводят при напряженностях магнитного поля, кратных 1000 Э. При отсутствии отличных от нулевых значений χ'' эксперимент прекращают. Следует иметь в виду, что критерием отличия от нулевых значений χ'' следует считать $\chi'' \geq \chi'/10$ в одинаковых единицах измерения, т.е. величины χ'' , которые были не более чем в 10 раз меньше значений χ' при той же частоте, температуре, амплитуде модуляции и напряженности внешнего магнитного поля (для примера см. далее рисунки, на которых представлены χ' и χ'').

В случае обнаружения ненулевых значений $\chi''(\nu)$ следует продолжить измерения при промежуточных значениях напряженности магнитного поля (напряженностью, кратной 500 Э: 500, 1500, 2500 Э). Цель данных измерений — поиск оптимального значения напряженности внешнего магнитного поля, которое наиболее эффективно подавляет эффект квантового тун-

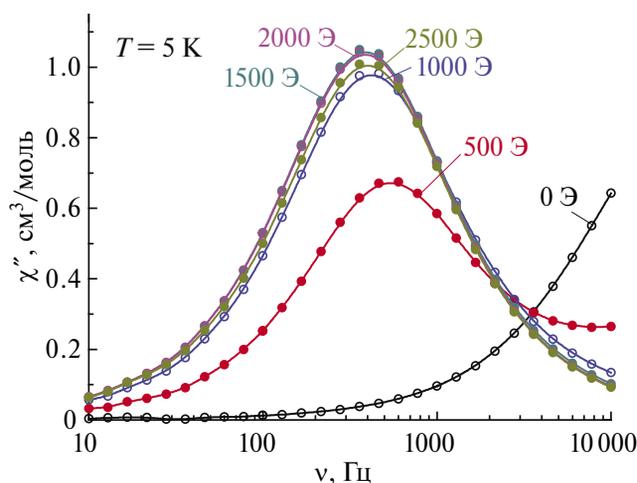


Рис. 2. Поиск оптимального значения напряженности магнитного поля. Зависимость $\chi''(\nu)$ комплекса $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Terpy})\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при температуре 5 К в магнитных полях различной напряженности. Построено с изменениями по данным работы [48].

нелирования намагниченности (КТН). Критерием оптимального значения напряженности внешнего магнитного поля H_{dc} является такое значение, при котором максимум на зависимости $\chi''(\nu)$ наблюдается при минимальном значении частоты, что соответствует максимальному значению времени релаксации системы (рис. 2). Другими словами, оптимальным является магнитное поле, которое наиболее сильно замедляет релаксацию намагниченности. В случае наличия приборного времени измерения можно проводить с меньшим шагом по магнитному полю, что особенно актуально при задействовании прямого механизма релаксации и необходимости аппроксимации зависимости времени релаксации от напряженности магнитного поля для поиска значений параметров прямого механизма релаксации и КТН (см. раздел «Обработка и интерпретация данных»). Если наименьшая скорость релаксации зарегистрирована для напряженности магнитного поля 500 Э, необходимо продолжить поиски оптимального значения напряженности магнитного поля в области меньших полей, и, аналогично, если оптимальное магнитное поле — 5000 Э, следует проверить магнитные поля более высокой напряженности.

На рис. 2 приведен пример поиска оптимального значения напряженности внешнего магнитного поля для комплекса $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Teryu})\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [48]. Из рисунка видно, что максимумы на зависимостях $\chi''(\nu)$ наблюдаются при минимальной частоте (~ 390 Гц) для магнитных полей, напряженностью 1500 и 2000 Э. При этом, в пределах погрешности, совпадении значений частоты, при которой

наблюдается максимум на $\chi''(\nu)$, в качестве оптимального H_{dc} следует выбирать меньшее значение. В данном примере в качестве оптимального значения H_{dc} выбрано 1500 Э.

В случае выхода максимума на зависимости $\chi''(\nu)$ при варьировании напряженности магнитного поля ниже низкочастотного предела (рис. 3), доступного на используемом оборудовании (например, в случае оборудования фирмы Quantum Design, PPMS-9 — 10 Гц; для MPMS-XL — 0.1 Гц), следует производить поиск оптимального значения H_{dc} при более высокой температуре (например — 5 К, рис. 2), для которой имеющиеся максимумы на $\chi''(\nu)$ возможно наблюдать в интервале рабочих частот используемого оборудования (для PPMS-9 — 10–10000 Гц; для MPMS-XL — 0.1–1500 Гц).

Далее проводят измерения изотерм $\chi''(\nu)$ в магнитном поле оптимальной напряженности при более высоких температурах ($T > 2$ К, рис. 4) до температур, при которых максимум на зависимости $\chi''(\nu)$ выходит за высокочастотный предел ν (в случае PPMS-9 — 10000 Гц; для MPMS-XL — 1500 Гц) с шагом 1 К. Если максимум на $\chi''(\nu)$ выходит за высокочастотный предел используемого оборудования уже на первом (при 3 К) или втором (4 К) шаге изменения температуры, следует проводить измерения с меньшим шагом (методом деления пополам — 0.5, 0.25 или 0.1 К) в интервале температур, когда максимум на $\chi''(\nu)$ еще находится в доступной области частот. Критерием выбора шага по температуре является наличие как минимум трех-четырех

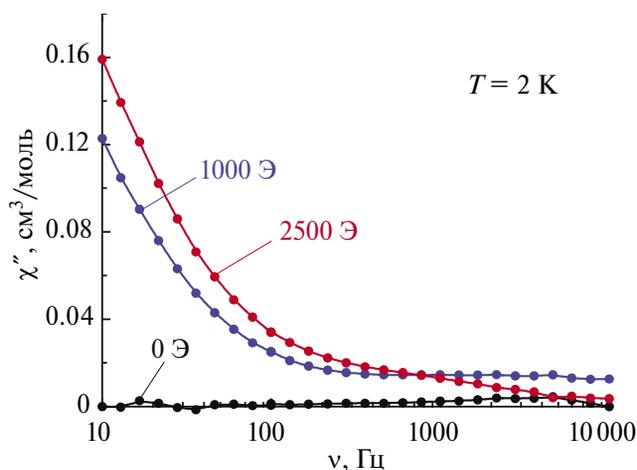


Рис. 3. Выход максимума на зависимости $\chi''(\nu)$ за пределы низкочастотного предела. Зависимость $\chi''(\nu)$ комплекса $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Teryu})\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при температуре 2 К в магнитных полях различной напряженности. Построено с изменениями по данным работы [48].

изотерм частотных зависимостей с явно выраженным максимумом на $\chi''(\nu)$, что необходимо для построения зависимости времени релаксации от температуры и ее дальнейшей обработки (см. раздел «Обработка и интерпретация данных»). Для случаев, когда максимум на $\chi''(\nu)$ не выходит за пределы доступного частотного диапазона при температурах более 10 К, шаг изменения температуры может быть увеличен до 2 К и более.

В связи с тем фактом, что положение максимума на зависимости $\chi''(\nu)$ чрезвычайно чувствительно к малейшему изменению температуры, каждый раз после изменения и стабилизации температуры необходимо проводить дополнительную выдержку при температуре измерений от одной до трех минут с целью нивелировать влияние теплоемкостей образца и упаковочных материалов на вид исследуемых зависимостей. В связи с этим фактом необходима чрезвычайно точная стабилизация температуры как при выдержке образца, так и при измерениях.

Достаточно большое количество комплексов 3*d*-, 4*f*- и 5*f*-элементов при низкой темпе-

ратуре и приложении внешнего магнитного поля может демонстрировать медленную релаксацию намагниченности. Такие вещества называются молекулярными магнетиками, индуцированными полем. Однако истинные мономолекулярные магнетики тем и уникальны, что для них медленную релаксацию намагниченности возможно наблюдать в отсутствие магнитного поля. Вышеописанная методика измерений динамической магнитной восприимчивости создавалась, в первую очередь, для характеристики магнитного поведения истинных мономолекулярных магнетиков и продолжает оставаться наиболее удобной для получения данных о магнитной релаксации подобных соединений.

Измерения зависимостей $\chi''(\nu)$ проводят при величинах амплитуд модуляции H_{ac} , равных 5, 3 и 1 Э в интервале частот 10–100, 100–1000 и 1000–10000 Гц соответственно. Такой выбор значений H_{ac} способствует наилучшему соотношению сигнал/шум в области низких частот и предотвращает возможный нагрев образца при высоких частотах переменного магнитного поля.

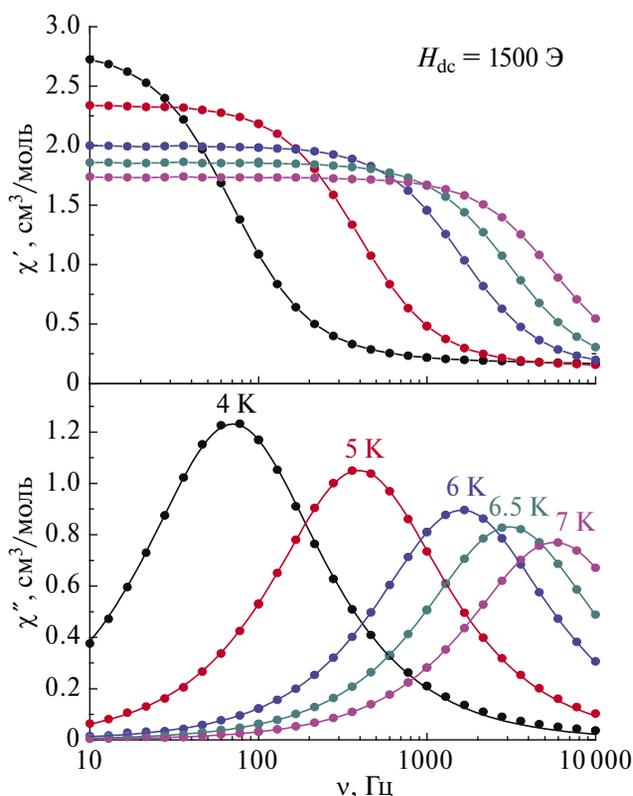


Рис. 4. Частотные зависимости действительной $\chi'(\nu)$ и мнимой $\chi''(\nu)$ компонент динамической магнитной восприимчивости комплекса $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Tegru})\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в магнитном поле оптимальной напряженности 1500 Э. Построено с изменениями по данным работы [48].

Для качественной визуализации особенностей зависимостей $\chi'(\nu)$ и $\chi''(\nu)$ и их последующей аппроксимации обобщенной моделью Дебая необходимо производить по 10 измерений, равномерно распределенных в логарифмической шкале на каждый из диапазонов частот 10–100, 100–1000 и 1000–10000 Гц (рис. 2–5). Ориентировочное время измерения одной изотермы зависимости $\chi'(\nu)/\chi''(\nu)$ при таком количестве и положении точек на оси частот с использованием PPMS-9 составляет ~ 1 ч.

ОБРАБОТКА И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ

Следует иметь в виду, что для приборов фирмы Quantum Design значения в файле-выдаче приведены в действительной M' и мнимой M'' компонентах намагниченности. Для получения значений компонент динамической магнитной восприимчивости необходимо соответствующее значение динамической намагниченности разделить на амплитуду модуляции: $\chi'(\nu) = M'(\nu)/H_{ac}$ или $\chi''(\nu) = M''(\nu)/H_{ac}$.

Если наблюдается рост амплитуды сигнала $\chi''(\nu)$ при увеличении температуры (рис. 5), на этот факт следует обратить внимание. Такой эффект может быть связан с коллективным поведением вследствие слабых диполь-дипольных или обменных взаимодействий между парамагнитными ионами [48–52].

При проведении анализа экспериментальных данных измерений динамической магнитной восприимчивости необходимо получить значения времен релаксации системы при различных температурах, что можно сделать, определив частоту, при которой наблюдается перегиб на изотерме зависимости $\chi'(\nu)$ или максимум на зависимости $\chi''(\nu)$. Аналогичную информацию можно получить из анализа температурных зависимостей $\chi'(T)$ и $\chi''(T)$, измеренных при постоянных частотах (рис. 6). Так как положение максимума на зависимости $\chi''(\nu)$ определить с достаточной точностью возможно без привлечения специального математического аппарата, то зачастую время релаксации при данной тем-

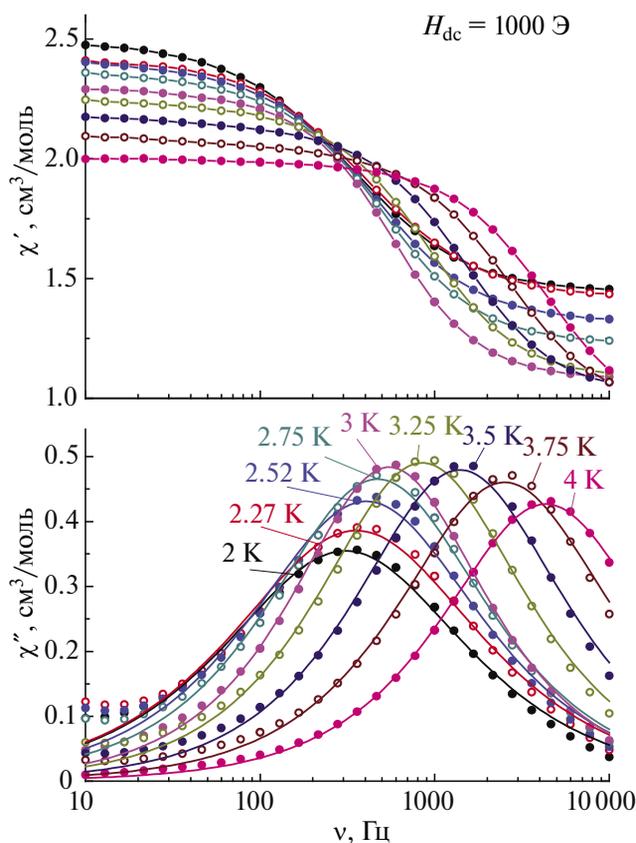


Рис. 5. Увеличение амплитуды сигнала $\chi''(\nu)$ с ростом температуры от 2 до 3 К указывает на наличие магнитных взаимодействий между парамагнитными центрами. Частотные зависимости действительной $\chi'(\nu)$ и мнимой $\chi''(\nu)$ компонент динамической магнитной восприимчивости комплекса $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2]\text{Cl}$ в магнитном поле оптимальной напряженности 1000 Э. Построено с изменениями по данным работы [48].

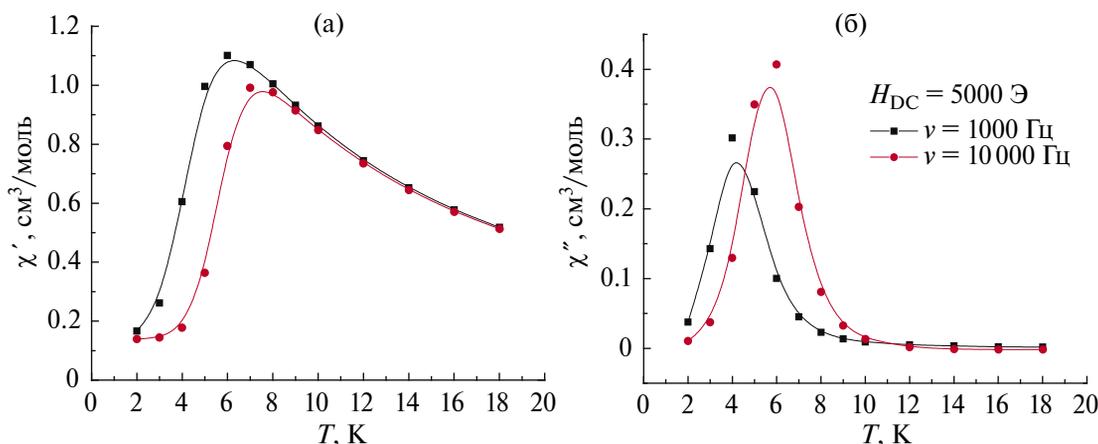


Рис. 6. Температурные зависимости χ' (а) и χ'' (б) для комплекса $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2]\text{Cl}$ [48].

температуре определяют по частоте, при которой наблюдается максимум ν_{max} . Время релаксации системы при постоянной температуре вычисляется по формуле: $\tau = 1/2\nu_{\text{max}}$. При оценке времени релаксации системы по температурным зависимостям $\chi''(T)$ при фиксированных частотах определяют положение максимума на этой зависимости, что соответствует температуре, при которой время релаксации пропорционально обратной величине измерительной частоты $\tau = 1/2\nu_{\text{max}}$.

Для более подробного анализа экспериментальных зависимостей $\chi'(\nu)$ и $\chi''(\nu)$ используют обобщенную (на случай некоторого набора путей релаксации системы, что обычно и наблюдается для реальных систем) модель Дебая:

$$\chi' = \chi'_{\infty} + \frac{(\chi'_0 - \chi'_{\infty}) \left(1 + (2\pi\nu\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2} \right)}{1 + 2(2\pi\nu\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2} + (2\pi\nu\tau)^{2(1-\alpha)}}, \quad (2)$$

$$\chi'' = \frac{(\chi'_0 - \chi'_{\infty}) (2\pi\nu\tau)^{1-\alpha} \cos \frac{\alpha\pi}{2}}{1 + 2(2\pi\nu\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2} + (2\pi\nu\tau)^{2(1-\alpha)}}, \quad (3)$$

где χ'_{∞} – адиабатическая восприимчивость при $\nu\tau \gg 1$ (высокая частота); χ'_0 – изотермическое значение восприимчивости при $\nu\tau \ll 1$ (низкая частота); ν – частота; τ – время релаксации, α – параметр распределения времен релаксации ($\alpha = 0$ – идеально узкое распределение; 1 – бесконечно широкое). Примеры аппроксимации

экспериментальных данных уравнениями обобщенной модели Дебая приведены на рис. 4 и 5.

Возможен как отдельный анализ данных χ' и χ'' , так и одновременная аппроксимация обеих зависимостей с одинаковыми значениями параметров, например в программе Origin¹ [53]. При необходимости это уравнение несложно преобразовать для использования в других программах анализа, которые позволяют проводить аппроксимацию данных, например, таких как KaleidaGraph [54] и др.

При анализе экспериментальных данных производят построение диаграмм Арганда (Argand diagram), аналог диаграммы Коула–Коула (Cole-Cole plot) – зависимости мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости от действительной $\chi''(\chi')$, пример представлен на рис. 7 [55, 56]. Построение таких зависимостей позволяет визуально оценить наличие двух путей прохождения релаксации в исследуемом образце. В работе Ливиу Чиботару (Liviу F. Chibotaru) [57] авторы рассматривают возможность появления двух пиков на зависимости мнимой части динамической магнитной восприимчивости с теоретической точки зрения. На основании теоретических выкладок для системы трех уровней построена модель, адекватно описывающая появление двух максимумов на указанных зависимостях. Показано, что в системе, содержащей n уровней, возможно появление $n-1$ максимума на зависимости $\chi''(\nu)$. Зачастую наличие двух путей релаксации связано с наличием двух неэквивалентных парамагнитных центров с близким координационным окружением [58],

¹ Пример записи уравнений для Origin 8.5 см. в приложении.

при этом неэквивалентность может быть связана с разупорядочением в структуре. Разупорядочение, в свою очередь, приводит к незначительному изменению релаксационных характеристик, а как следствие — наблюдению двух максимумов на частотных зависимостях χ'' . В частности, в работах [59–61] сделано небезосновательное предположение, что наличие двух максимумов на частотной зависимости χ'' наиболее вероятно связано с разупорядочением одного протона координированной молекулы воды.

В случае обнаружения двух максимумов на зависимостях $\chi''(\nu)$, аппроксимацию экспериментальных данных следует производить с помощью суммы двух вышеприведенных формул (2) и (3) (см. приложение к статье [62]).

Для обработки экспериментальных данных, в частности зависимостей $\chi''(\chi')$ группой ученых под руководством Николаса Чилтона (Nicholas F. Chilton) из Манчестерского университета [63] разработана программа SS-FIT2 [64, 65]. Данная программа позволяет в автоматическом режиме обрабатывать файлы данных АС-измерений, выдаваемые приборами фирмы Quantum Design. В программе SS-FIT2 возможно проведение аппроксимации экспериментальных данных с использованием модели Дебая, обобщенной модели Дебая или суммы двух обобщенных моделей Дебая. По результатам работы для зависимостей $\chi''(\chi')$, у которых наблюдаются максимумы, программа выдает времена релаксации τ при каждой

температуре, а также погрешность их определения. Также программа SS-FIT2 позволяет проводить аппроксимации с использованием различных наборов механизмов релаксации.

Еще одной программой, которая позволяет проводить обработку данных АС-эксперимента, является программа MagSuite [66], разработанная Мэтью Розирэсом (Rouzières Mathieu), работающим в группе Родольфа Клерака в Центре исследований Поля Паскаля [67]. Программа MagSuite обладает всем функционалом программы SS-FIT2 и в дополнение позволяет производить манипуляции с данными: сортировать, вводить поправки, делать нормировку данных, экспортировать данные в различные форматы.

К минусам программы SS-FIT2 на момент написания данной статьи можно отнести неудобство ее интерфейса, что может быть изменено разработчиками в ходе дальнейших модификаций программы.

Бесспорным плюсом программ SS-FIT2 и MagSuite является существенная автоматизация процесса обработки, что приводит к увеличению скорости обработки экспериментальных данных.

МЕХАНИЗМЫ РЕЛАКСАЦИИ

При интерпретации результатов измерений динамической магнитной восприимчивости проводят аппроксимацию экспериментальных

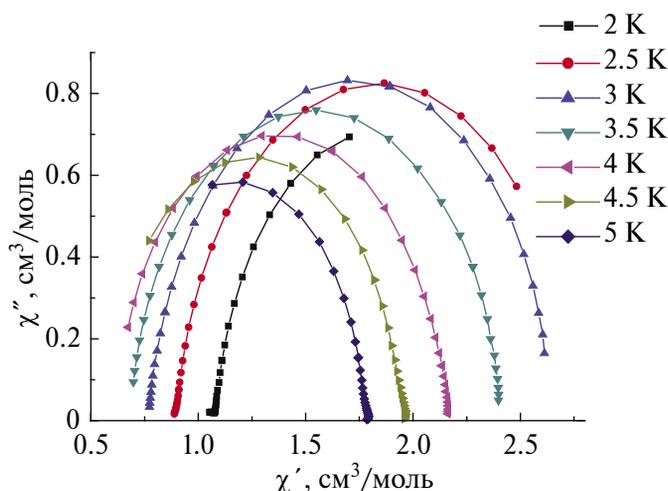


Рис. 7. Зависимости Коула–Коула для комплекса $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2]\text{Cl}$ в магнитном поле 1000 Э и диапазоне температур 2–5 К. Построено с изменениями по данным работы [48].

данных $\tau(T)$ математическими выражениями, описывающими различные пути релаксации системы или суммой нескольких возможных путей релаксации. Обычно рассматривают следующие механизмы релаксации: механизм Орбаха, механизм Рамана, прямой механизм релаксации и КТН. Упрощенные математические выражения для этих механизмов релаксации, схематическое изображение механизма и параметры с указанием размерностей, используемые при аппроксимации, приведены в табл. 1.

Изображение зависимости времени релаксации от температуры возможно в различном виде: $\tau(T)$, $\tau(1/T)$, $1/\tau(T)$, $1/\tau(1/T)$, $\log\tau(1/T)$, $\log\tau(\log T)$ и др. Приоритетным считается изображение данной зависимости в виде $\tau(1/T)$ с использованием логарифмической шкалы по оси времени релаксации. Такое построение позволяет выявить наиболее интересующий исследователей Орбаховский механизм релаксации, который в данной системе координат будет выглядеть как прямая линия. Аналогичный вид будет и для зависимости в виде $\log\tau(1/T)$, од-

нако преимуществом построения зависимости в виде $\tau(1/T)$ в полулогарифмической системе координат является возможность определения параметра τ_0 мысленным продлением линейного участка зависимости до пересечения с осью времени релаксации (предел бесконечно большой температуры) – точка пересечения будет соответствовать времени наискорейшей релаксации системы по механизму Орбаха, т.е. параметру τ_0 . При решающем влиянии механизма Рамана линейная зависимость времени релаксации от температуры будет наблюдаться для построения графика времени релаксации от температуры с логарифмическими шкалами по обеим осям. Виды зависимостей времени релаксации от температуры для механизмов Орбаха и Рамана с разным набором параметров релаксации приведены на рис. 8 и S1. Следует отметить, что с точки зрения температурных зависимостей прямой механизм выглядит как механизм Рамана с $n_{\text{Raman}} = 1$, и поэтому на рис. 8 и рис. S1 его температурная зависимость не приведена. Если в системе ведущую роль играет КТН, то зависимость времени релаксации от температуры будет идти парал-

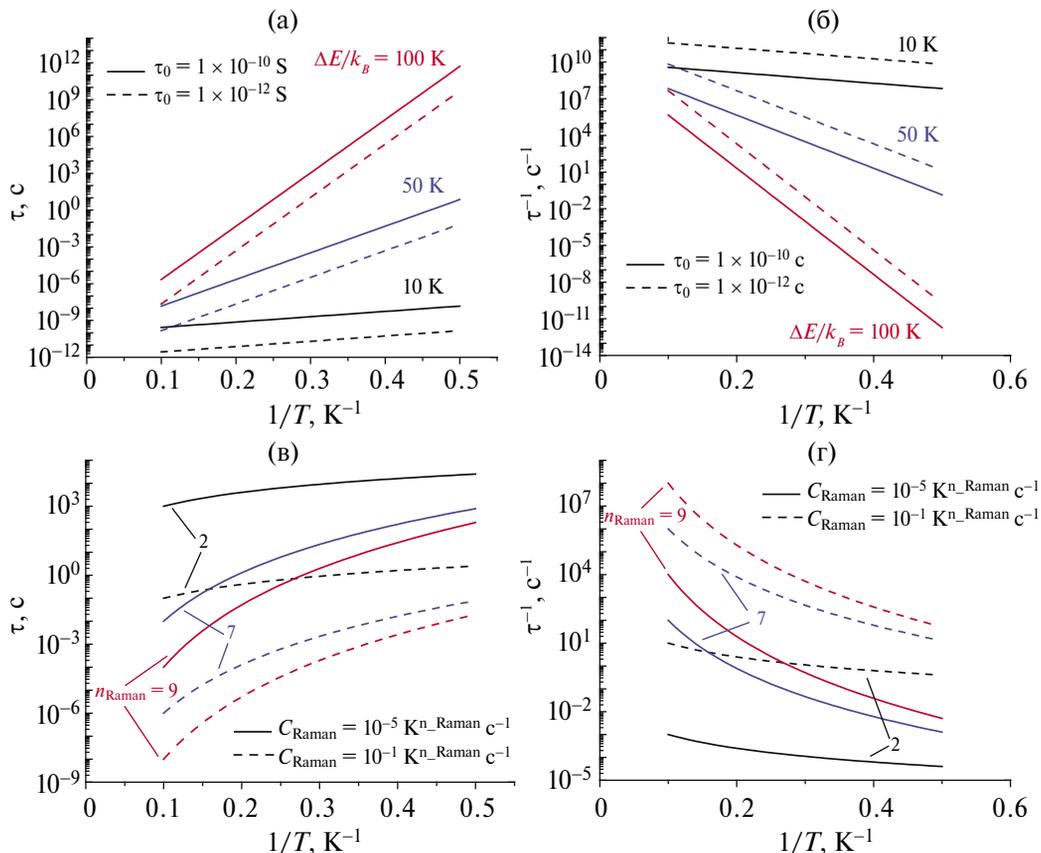
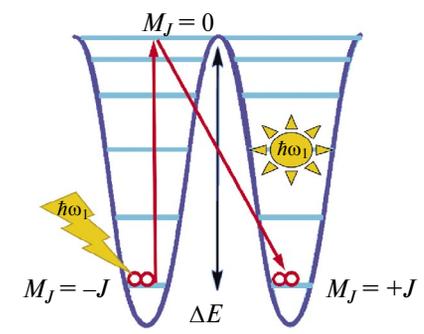
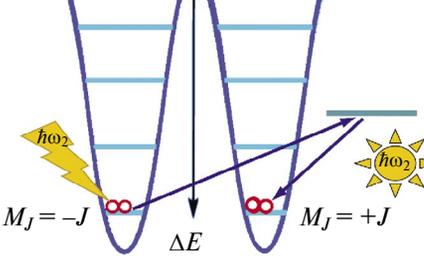
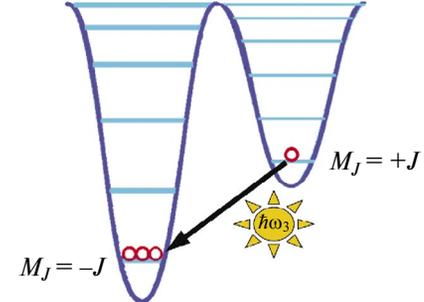
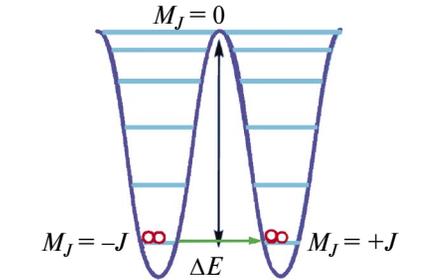


Рис. 8. Зависимости времени релаксации от температуры при различном построении по осям координат для механизмов Орбаха (а, б) и Рамана (в, г) с параметрами, представленными на графиках.

Таблица 1. Основные механизмы релаксации намагниченности

Математическое выражение	Параметры	Схематическое представление
<p>Механизм релаксации Орбаха</p> $\tau_{\text{Orbach}}^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\{-\Delta E/k_B T\}$ <p>зависит от температуры не зависит от напряженности внешнего магнитного поля</p>	<p>τ_0 [с]; $\Delta E/k_B$ [K] или ΔE [см⁻¹] k_B – постоянная Больцмана $\tau_0 \sim 10^{-10} - 10^{-12}$ с 1 см⁻¹ = 1.439 К 1 К = 0.695 см⁻¹</p>	
<p>Механизм релаксации Рамана</p> $\tau_{\text{Raman}}^{-1} = C_{\text{Raman}} T^{n_{\text{Raman}}}$ <p>зависит от температуры не зависит от напряженности внешнего магнитного поля</p>	<p>C_{Raman} [К^{-n_{Raman}}с⁻¹]; n_{Raman} [-] $C_{\text{Raman}} \sim 10^{-5} - 10^{-1}$ К^{-n_{Raman}}с⁻¹ $n_{\text{Raman}} = 2$ (фононное бутылочное горло) 5 (близко расположенные дублеты) 7 (для не Крамерсовых) 9 (для Крамерсовых)</p>	
<p>Прямой механизм релаксации</p> $\tau_{\text{direct}}^{-1} = A_{\text{direct}} H^{n_{\text{direct}}} T$ <p>зависит от температуры и напряженности внешнего магнитного поля</p>	<p>A_{direct} [К⁻¹Э^{-n_{direct}}с⁻¹]; n_{direct} [-] $n_{\text{direct}} =$ 2 (для не Крамерсовых) 4 (для Крамерсовых)</p>	
<p>Квантовое туннелирование намагниченности</p> $\tau_{\text{КТН}}^{-1} = B_1 / (1 + B_2 H^2)$ <p>зависит от напряженности внешнего магнитного поля не зависит от температуры</p>	<p>B_1 [с⁻¹]; B_2 [Э⁻²]</p>	

тельно оси температур вне зависимости от того, в каком виде изображена эта зависимость ($\tau(T)$, $\tau(1/T)$ или др.).

Релаксация Орбаха, Рамана и по прямому механизму происходит посредством фононного взаимодействия. Фононы представляют собой кванты энергии согласованного колебательного движения атомов твердого тела. В релаксации по механизму Орбаха и Рамана задействованы два фонона: в первом случае релаксация намагниченности происходит через реальный уровень энергии; во втором — через виртуальный. В нулевом магнитном поле энергии $\hbar\omega$ поглощенного и испущенного фононов совпадают. Прямой механизм релаксации является однофононным, сопровождается переходом системы с более высокого энергетического уровня на более низкий с испусканием фонона. При релаксации по механизму КТН фононы не задействованы.

В мировой научной литературе иногда используются и более специфические механизмы релаксации, а также несколько более сложная запись математических выражений (с большим числом параметров) указанных выше механизмов. Более подробно с механизмами релаксации намагниченности можно ознакомиться в работах Романа Бочи (Roman Voča; например, [47]).

Зачастую параметры в математических выражениях для некоторых механизмов релаксации фиксируют при значениях, характерных для тех или иных систем, например для Крамерсовых (содержащих нечетное число неспаренных электронов) и не Крамерсовых (четное число электронов) ионов. Наиболее часто используемые или характерные значения параметров приведены в графе «Параметры» в табл. 1.

При аппроксимации экспериментальных зависимостей времени релаксации от температуры комбинацией нескольких релаксационных механизмов необходимо помнить, что аддитивной величиной являются значения, обратные времени релаксации, а число экспериментальных точек должно быть равно или больше числа параметров аппроксимирующей функции. В большинстве случаев экспериментальные данные удовлетворительно описываются суммой не более чем двух механизмов релаксации.

Для механизмов релаксации, которые зависят от напряженности внешнего магнитного поля (прямой механизм и КТН), имеет смысл

проводить одновременно аппроксимацию зависимостей времени релаксации от температуры и от напряженности внешнего магнитного поля с целью увеличения точности значений параметров модели. По своей сути это эквивалентно аппроксимации точек в трехмерном пространстве температура–поле–время релаксации.

При анализе экспериментальных данных фактически производят их аппроксимацию отдельными механизмами релаксации или их суммами. Пример таблицы с перебором механизмов см. в приложении к английской версии (табл. S1).

Интересный пример рассуждений на тему реализации различных механизмов релаксации в исследуемых комплексных соединениях приведен в сопроводительных материалах работы [68].

Следует отметить, что для адекватного выбора механизма или суммы механизмов релаксации необходимо иметь результаты теоретических расчетов, чтобы можно было сравнить полученные экспериментальные данные, например по барьеру перемагничивания, с теоретическими значениями положения уровней энергии парамагнитного иона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Технические детали и особенности проведения эксперимента, зачастую опускаемые как в отечественной, так и в мировой научной литературе, в ряде случаев препятствуют эффективному освоению метода динамической магнитной восприимчивости. Исследование методом динамической магнитной восприимчивости является высокочувствительным и информативным, но для его освоения требуются специфические знания, которые освещены в данной работе. В целом данный метод является достаточно времязатратным, но, благодаря пониманию алгоритмов построения эксперимента, длительность проведения измерений возможно существенно сократить. Приведенные в настоящей статье данные помогут как начинающим исследователям-экспериментаторам понять основы составления измерительных последовательностей, так и более опытным коллегам обратиться к данной статье как к справочному материалу по обработке и первичной интерпретации полученных экспериментальных данных.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Графики экспериментальных зависимостей, приведенные в статье, были получены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Авторы благодарят Родольфа Клерака за возможность получить бесценный опыт магнитных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-73-10189; <https://rscf.ru/project/22-73-10189/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sessoli R., Gatteschi D., Caneschi A., et al.* // Nature. 1993. V. 365. P. 141.
2. *Ali J., Kumar P., Chandrasekhar V.* // Chem. An Asi. J. 2023. V. 19. Art. e202300812
3. *Aravena D., Ruiz E.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 9916.
4. *Bernot K.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2023. V. 26. Art e202300336.
5. *Edelmann F.T., Farnaby J.H., Jaroschik F., et al.* // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 398. P. 113005.
6. *Harriman K.L.M., Errulat D., Murugesu M.* // Trends in Chem. 2019. V. 1. P. 425.
7. *Kragoskow J.G.C., Mattioni A., Staab J.K. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2023. V. 52. P. 4567
8. *Liddle S.T., Van Slageren J.* // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44, P. 6655.
9. *Marin R., Brunet G., Murugesu M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. P. 1728.
10. *Matheson B.E., Dais T.N., Donaldson M.E. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2023. V. 10. P. 6427.
11. *Pointillart F., Bernot K., Le Guennic B., et al.* // Chem. Commun. 2023. V. 59. P. 8520.
12. *Pointillart F., Cador O., Le Guennic B., et al.* // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. P. 150.
13. *Raza A., Perfetti M.* // Coord. Chem. Rev. 2023. V. 490. P. 215213.
14. *Sekine Y., Nakamura R., Akiyoshi R., et al.* // Chem. Plus Chem. 2023. V. 88. Art e202200463
15. *Shao D., Wang X.* // Chin. J. Chem. 2020. V. 38, P. 1005.
16. *Swain A., Sharma T., Rajaraman G.* // Chem. Commun. 2023. V. 59. P. 3206.
17. *Titiš J., Rajnák C., Voča R.* // Inorganics. 2023. V. 11. P. 452.
18. *Vieru V., Gómez-Coca S., Ruiz E. et al.* // Ang. Chem. 2024. V. 136. Art e202303146.
19. *Vostrikova K.E.* // Inorganics. 2023. V. 11. P. 307.
20. *Wang C., Meng Y.-S., Jiang S.-D. et al.* // Sci. China Chem. 2023. V. 66. P. 683–702.
21. *Wang J., Sun C., Zheng Q. et al.* // Chem. An Asi. J. 2023. V. 18. Art e202201297.
22. *Yin X., Deng L., Ruan L. et al.* // Materials. 2023. V. 16. P. 3568.
23. *Zabala-Lekuona A., Seco J.M., Colacio E.* // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 441. P. 213984.
24. *Zhu Z., Li X.-L., Liu S. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2020. V. 7. P. 3315.
25. *Zhu Z., Tang J.* // Chem. Soc. Rev. 2022. V. 51, P. 9469.
26. *Калинников В.Т., Ракитин Ю.В.* Введение в магнетохимию: Метод статической магнитной восприимчивости в химии. М.: Наука, 1980. С. 302
27. *Карлин Р.* Магнетохимия. М.: Мир, 1989. С. 399
28. *Kahn O.* Molecular Magnetism. Weinheim: VCH Publishers. 1993. P. 408
29. *Вонсовский С.В.* Магнетизм. М.: Наука, 1971. С. 1032
30. *Ракитин Ю.В., Калинников В.Т.* Современная магнетохимия. СПб.: Наука, 1994. С. 272
31. *Новиков В.В., Нелюбина Ю.В.* // Успехи химии. 2021. Т 90 С. 1330 (*Novikov V.V., Nelyubina Yu.V.* // Russ. Chem. Rev. 2021 V. 90 P. 1330).
32. *Long J., Lyubov D.M., Kissel' A.A. et al.* // CrystEngComm. 2022. V. 24. P. 6953.
33. *Long J., Tolpygin A.O., Lyubov D.M. et al.* // 2021. Dalton Trans. V. 50. P. 8487.
34. *Long J., Tolpygin A.O., Mamontova E. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2021. V. 8. P. 1166.
35. *Kazin P.E., Zykin M.A., Trusov L.A. et al.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 2014.
36. *Sharifullin T.Z., Vasiliev A.V., Eliseev A.A. et al.* // Mendel. Commun. 2023. V. 33. P. 866.
37. *Zykin M.A., Kazin P.E., Jansen M.* // Chem. A Eur. J. 2020. V. 26. P. 8834.
38. *Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Nikolaevskii S.A. et al.* // ChemistrySelect. 2019. V. 4. P. 14261.
39. *Nehr Korn J., Valuev I.A., Kiskin M.A. et al.* // J. Mater. Chem. 2021. V. 9. P. 9446.
40. *Krotkii I.I., Shcherbakova E. Yu., Lyubchenko S.N. et al.* // Polyhedron. 2024. V. 251. P. 116876.
41. *Tupolova Y.P., Korchagin D.V., Andreeva A.S. et al.* // Magnetochemistry. 2022. V. 8. P. 153.
42. *Aldoshin S.M., Antipin I.S., Kniazeva M.V. et al.* // Israel J. Chem. 2020. V. 60. P. 600.
43. *Korchagin D.V., Ivakhnenko E.P., Demidov O.P. et al.* // New J. Chem. 2023. V. 47. P. 21353.
44. *Bonnenfant C., Vadra N., Rouzières M. et al.* // Dalton Trans. 2024. V. 53. P. 2815.
45. *Dhers S., Wilson R.K., Rouzières M. et al.* // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. P. 1538.
46. *Liu J., Nodaraki L.E., Martins D.O. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2023. V. 26. Art. e202300552.

47. *Rajnák C.; Titiš J.; Boča R.* // *Magnetochemistry* 2021. V. 7. P. 76.
48. *Petrosyants S.P., Babeshkin K.A., Ilyukhin A.B. et al.* // *Magnetochemistry*. 2023. V. 9. P. 31.
49. *Babeshkin K.A., Gavrikov A.V., Petrosyants S.P. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000 V. 46. P. 4380
50. *Feng M., Tong M.L.* // *Chem. Eur. J.* 2018 V. 24. P. 7574.
51. *Mamontova E., Long J., Ferreira R. et al.* // *Magnetochemistry*. 2016. V. 2. P. 41.
52. *Habib F., Lin P.-H., Long J. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 8830.
53. Origin and OriginPro 2024.
<https://www.originlab.com/>
54. KaleidaGraph v5 for Mac and Windows.
<https://www.synergy.com/>
55. *Argand J. R.* Essai sur une manière de représenter les quantités imaginaires dans les constructions géométriques. Paris: Gauthier-Villars, 1874.
56. *Cole K.S., Cole R.H.* // *J. Chem. Phys.* 1941. V. 9. P. 341.
57. *Ho L.T.A., Chibotaru L.F.* // *Phys. Rev. B.* 2016. V. 94. P. 104422.
58. *Pavlov A.A., Nelyubina Y.V., Kats S.V. et al.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. V. 7. P. 4111.
59. *Gavrikov A.V., Koroteev P.S., Efimov N.N. et al.* // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. P. 3369.
60. *Gavrikov A.V., Efimov N.N., Dobrokhotova Zh.V. et al.* // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. P. 11806.
61. *Петросянц С.П., Бабешкин К.А., Илюхин А.Б. и др.* // Коорд. химия. 2021 Т. 47. № 4. С. 137 (*Petrosyants S.P., Babeshkin K.A., Ilyukhin A.B. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2021. V. 47. P. 165).
62. *Novitchi G., Jiang S., Shova S. et al.* // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56 P. 14809.
63. The Chilton Group. Magnetism, Spectroscopy, Theory.
<https://www.nfchilton.com/>
64. *Reta D., Chilton N.F.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. P. 23567.
65. *Blackmore W.J.A., Gransbury G.K., Evans P. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2023 V. 25. P. 16735.
66. *Rouzières M.* MagSuite. Zenodo, 2020.
<https://doi.org/10.5281/zenodo.4030310>
67. The Molecular Materials & Magnetism.
<https://m3.crpp.cnrs.fr/magsuite/>
68. *Polyzou C.D., Koumoussi E.S., Lada Z.G. et al.* // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. P. 14812.

Dynamic Magnetic Susceptibility Method in Studies of Coordination Compounds

N. N. Efimov^{a,*}, K. A. Babeshkin^a, and A. V. Rotov^a

^a *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

**e-mail: nnefimov@narod.ru*

The measurement of the dynamic magnetic susceptibility is a universal method, which is used for the evaluation of magnetic properties of single molecule magnets by scientists all over the world. An information in the Russian scientific literature that can be useful for practical mastering of this method is presently insufficient. To fill this gap, in this work we present a detailed procedure of a magnetochemical experiment for observing slow magnetic relaxation in coordination compounds of 3d- and 4f-element ions and the complete characterization of the dynamics of the magnetic behavior. Special attention is given to usually omitted but important details related to all stages of studying the magnetic relaxation dynamics. The main variants of sample preparation are described, the logics of the construction of a measuring sequence and the procedure of experimental data processing are discussed, and advantages and drawbacks of some programs of the calculation of magnetic relaxation dynamics data are considered. The main concepts and equations used in experimental data analysis are presented, and the primary conclusions that can be made from the obtained results are proposed.

Keywords: magnetic properties, dynamic magnetic susceptibility, experimental procedures, magnetic relaxation, molecular magnetism

REFERENCES

- Sessoli R., Gatteschi D., Caneschi A., et al.* // *Nature*. 1993. V. 365. P. 141.
- Ali J., Kumar P., Chandrasekhar V.* // *Chem. An Asi. J.* 2023. V. 19. Art. e202300812
- Aravena D., Ruiz E.* // *Dalton Trans.* 2020. V 49. P. 9916.
- Bernot K.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 26. Art e202300336.
- Edelmann F.T., Farnaby J.H., Jaroschik F., et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 398. P. 113005.

6. *Harriman K.L.M., Errulat D., Murugesu M.* // Trends in Chem. 2019. V 1. P. 425.
7. *Kragoskow J.G.C., Mattioni A., Staab J.K. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2023. V. 52. P. 4567
8. *Liddle S.T., Van Slageren J.* // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44, P. 6655.
9. *Marin R., Brunet G., Murugesu M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. P. 1728.
10. *Matheson B.E., Dais T.N., Donaldson M.E. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2023. V. 10. P. 6427.
11. *Pointillart F., Bernot K., Le Guennic B., et al.* // Chem. Commun. 2023. V. 59. P. 8520.
12. *Pointillart F., Cador O., Le Guennic B., et al.* // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. P. 150.
13. *Raza A., Perfetti M.* // Coord. Chem. Rev. 2023. V. 490. P. 215213.
14. *Sekine Y., Nakamura R., Akiyoshi R., et al.* // Chem. Plus Chem. 2023. V. 88. Art e202200463
15. *Shao D., Wang X.* // Chin. J. Chem. 2020. V. 38, P. 1005.
16. *Swain A., Sharma T., Rajaraman G.* // Chem. Commun. 2023. V. 59. P. 3206.
17. *Titiš J., Rajnák C., Boča R.* // Inorganics. 2023. V. 11. P. 452.
18. *Vieru V., Gómez-Coca S., Ruiz E. et al.* // Ang. Chem. 2024. V. 136. Art e202303146.
19. *Vostrikova K.E.* // Inorganics. 2023. V. 11. P. 307.
20. *Wang C., Meng Y.-S., Jiang S.-D. et al.* // Sci. China Chem. 2023. V. 66. P. 683–702.
21. *Wang J., Sun C., Zheng Q. et al.* // Chem. An Asi. J. 2023. V. 18. Art e202201297.
22. *Yin X., Deng L., Ruan L. et al.* // Materials. 2023. V. 16. P. 3568.
23. *Zabala-Lekuona A., Seco J.M., Colacio E.* // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 441. P. 213984.
24. *Zhu Z., Li X.-L., Liu S. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2020. V. 7. P. 3315.
25. *Zhu Z., Tang J.* // Chem. Soc. Rev. 2022. V. 51, P. 9469.
26. *Kalinnikov, V.T. and Rakitin, Yu.V., Vvedenie v magnetokhimiyu: Metod staticheskoi magnitnoi vospriimchivosti v khimii (Introduction to Magnetochemistry: Static Magnetic Susceptibility Method in Chemistry), Moscow: Nauka, 1980, p. 302.*
27. *Carlin, R.L., Magnetochemistry, Berlin: Springer, 1986.*
28. *Kahn O. Molecular Magnetism. Weinheim: VCH Publishers. 1993. P. 408*
29. *Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. С. 1032*
30. *Rakitin, Yu.V. and Kalinnikov, V.T., Sovremennaya magnetokhimiya (Modern Magnetochemistry), St. Petersburg: Nauka, 1994, p. 272.*
31. *Novikov V.V., Nelyubina Yu.V.* // Russ. Chem. Rev. 2021 V. 90 P. 1330.
32. *Long J., Lyubov D.M., Kissel' A.A. et al.* // CrystEngComm. 2022. V. 24. P. 6953.
33. *Long J., Tolpygin A.O., Lyubov D.M. et al.* // 2021. Dalton Trans. V. 50. P. 8487.
34. *Long J., Tolpygin A.O., Mamontova E. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2021. V. 8. P. 1166.
35. *Kazin P.E., Zykin M.A., Trusov L.A. et al.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 2014.
36. *Sharifullin T.Z., Vasiliev A.V., Eliseev A.A. et al.* // Mendel. Commun. 2023. V. 33. P. 866.
37. *Zykin M.A., Kazin P.E., Jansen M.* // Chem. A Eur. J. 2020. V. 26. P. 8834.
38. *Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Nikolaevskii S.A. et al.* // ChemistrySelect. 2019. V. 4. P. 14261.
39. *Nehrkorn J., Valuev I.A., Kiskin M.A. et al.* // J. Mater. Chem. 2021. V 9. P. 9446.
40. *Krotkii I.I., Shcherbakova E. Yu., Lyubchenko S.N. et al.* // Polyhedron. 2024. V. 251. P. 116876.
41. *Tupolova Y.P., Korchagin D.V., Andreeva A.S. et al.* // Magnetochemistry. 2022. V. 8. P. 153.
42. *Aldoshin S.M., Antipin I.S., Kniazeva M.V. et al.* // Israel J. Chem. 2020. V. 60. P. 600.
43. *Korchagin D.V., Ivakhnenko E.P., Demidov O.P. et al.* // New J. Chem. 2023. V. 47. P. 21353.
44. *Bonnenfant C., Vadra N., Rouzières M. et al.* // Dalton Trans. 2024. V. 53. P. 2815.
45. *Dhers S., Wilson R.K., Rouzières M. et al.* // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. P. 1538.
46. *Liu J., Nodaraki L.E., Martins D.O. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2023. V. 26. Art. e202300552.
47. *Rajnák C.; Titiš J.; Boča R.* // Magnetochemistry 2021. V. 7. 76.
48. *Petrosyants S.P., Babeshkin K.A., Ilyukhin A.B. et al.* // Magnetochemistry. 2023. V. 9. P. 31.
49. *Babeshkin K.A., Gavrikov A.V., Petrosyants S.P. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2000 V. 46. P. 4380
50. *Feng M., Tong M.L.* // Chem. Eur. J. 2018 V. 24. P. 7574.
51. *Mamontova E., Long J., Ferreira R. et al.* // Magnetochemistry. 2016. V. 2. P. 41.
52. *Habib F., Lin P.-H., Long J. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 8830.
53. *Origin and OriginPro 2024.* <https://www.originlab.com/>
54. *KaleidaGraph v5 for Mac and Windows.* <https://www.synergy.com/>
55. *Argand J. R. Essai sur une manière de représenter les quantités imaginaires dans les constructions géométriques. Paris: Gauthier-Villars, 1874.*
56. *Cole K.S., Cole R.H.* // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. P. 341.
57. *Ho L.T.A., Chibotaru L.F.* // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 104422.

58. Pavlov A.A., Nelyubina Y.V., Kats S.V. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2016. V. 7. P. 4111.
59. Gavrikov A.V., Koroteev P.S., Efimov N.N. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 3369.
60. Gavrikov A.V., Efimov N.N., Dobrokhotova Zh.V. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 11806.
61. Petrosyants S.P., Babeshkin K.A., Ilyukhin A.B. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. P. 165.
62. Novitchi G., Jiang S., Shova S. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56 P. 14809.
63. The Chilton Group. Magnetism, Spectroscopy, Theory. <https://www.nfchilton.com/>
64. Reta D., Chilton N.F. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 23567.
65. Blackmore W.J.A., Gransbury G.K., Evans P. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2023 V. 25. P. 16735.
66. Rouzières M. MagSuite. Zenodo, 2020. <https://doi.org/10.5281/zenodo.4030310>
67. The Molecular Materials & Magnetism. <https://m3.crpp.cnrs.fr/magsuite/>
68. Polyzou C.D., Koumoussi E.S., Lada Z.G. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 14812.

УДК 541.6;541.49;54.057;544.176

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА(III) С ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ АЦИЛПИРАЗОЛОНПИРИДИНОВ

© 2024 г. Д. Д. Струнин^{1,2}, И. А. Никовский^{1,*}, А. А. Даньшина^{1,3}, Ю. В. Нелюбина¹

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

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

³Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская область, Россия

*e-mail: igornikovskiy@mail.ru

Поступила в редакцию 07.12.2023 г.

После доработки 28.01.2024 г.

Принята к публикации 29.01.24 г.

При взаимодействии нового бидентатного лиганда, 1-(5-гидрокси-1-метил-3-(пиридин-2-ил)-1H-пиразол-4-ил)этан-1-она (L), с хлоридом железа(III) получен моноядерный комплекс железа(III) FeL_2Cl_3 , охарактеризованный при помощи рентгеноструктурного анализа (CIF file CCDC № 2309481). Благодаря наличию внутримолекулярной водородной связи между протонированной пиридинной и ацетильной группами в лиганде L, существующем в кристалле в виде цвиттер-иона, удалось получить редкий пример комплекса железа, в котором координация β -дикетонатного фрагмента происходит по η^1 -типу. Подобный способ координации при возможности более выгодной η^2 -координации открывает новые возможности для конструирования гетерополиядерных соединений различного строения для создания молекулярных устройств хранения и обработки информации.

Ключевые слова: пиразолилпиридины, комплексы железа, рентгеноструктурный анализ, полиядерные комплексы, оксо- и нитрофильные ионы

DOI: 10.31857/S0132344X24070028, **EDN:** MUQKDT

Разработка новых технологических решений, направленных на повышение производительности вычислительной техники, является одной из важнейших задач современной микроэлектроники [1]. Хотя многие устройства для хранения и обработки информации построены из неорганических материалов [2, 3], в последнее время интерес исследователей все больше смещается к молекулярным соединениям, способным к внутримолекулярному переносу электрона, благодаря простоте их химической модификации и разнообразию свойств [4, 5]. Среди таких соединений — комплексы металлов с органическими полифункциональными лигандами, которые могут координировать второй ион металла, тем самым обеспечивая возможность внутримолекулярного переноса электрона в комплексе [4, 5]. Наличие или отсутствие такого переноса позволяет использовать данные комплексы в устройствах молекулярной спинтроники для хранения и обработки (в качестве спиновых кубитов) информации [6, 7].

Соответствующие комплексы, как правило, синтезируют при помощи темплатного метода самосборки как наиболее эффективного способа получения полигетероядерных соединений [8], однако заранее предугадать их структурные особенности (геометрию, количество ядер и их тип) и тем более свойства не всегда возможно [9]. Для их селективного синтеза иногда используют лиганды типа "two-face" (схема 1) [10–13]. Наличие у них двух и более центров координации, способных селективно связывать разные типы ионов *d*- и *f*-металлов, позволяет создавать гетерополиядерные комплексы, которые имеют заранее заданное строение.

В качестве таких лигандов могут выступать замещенные ацилпиразолонпиридины [14], карбеноимидаты [12] и дифосфин-дитиокарбаматы [15], содержащие разные по своей природе центры координации (например, нитрофильный и оксофильный). Структурная близость и различающаяся жесткость/мягкость двух хелатирующих фрагментов по отношению к различным

ионам переходных металлов позволяет селективно получать мооядерные комплексы — прекурсоры для гетерополиядерных комплексов [13].

К настоящему моменту уже получено достаточно много комплексов с пиридилпиразолонами, в которых ион металла координирует либо оксофильный (β -дикетонатный), либо нитрофильный (пиридинпиразольный) фрагмент (схема 2). Однако в литературе до сих пор отсутствуют общие рекомендации по химической модификации таких лигандов и условиям синтеза соответствующих комплексов с ионами переходных металлов [16–18] для управления типом реализуемой в них координации. Например, введение пиридинового заместителя в первое положение пиразольного кольца меняет тип координации сульфата ванадила с оксофильного на нитрофильное (схема 2) [18].

Известно, что ацилпиразолоны реагируют с солями железа(II/III) с η^2 -координацией β -дикетонатного фрагмента [19]. Мы предположили, что введение пиридинового заместителя в ацилпиразолоновый лиганд при его комплексообразовании с хлоридом железа(III) в отсутствие основания сделает возможным координацию к атому азота даже такого иона переходного металла, как железо(III), который преимущественно связывается с кислород-содержащими лигандами. Предложенный дизайн ацилпиразолонового лиганда позволил нам получить первый пример комплекса железа(III) FeL_2Cl_3 (**I**), в котором такой лиганд — 1-(5-гидрокси-1-метил-3-(пиридин-2-ил)-1H-пиразол-4-ил)этан-1-он (**L**) — координирован ионом металла к β -дикетонатному фрагменту по редко встречаемому η^1 -типу (схема 3).

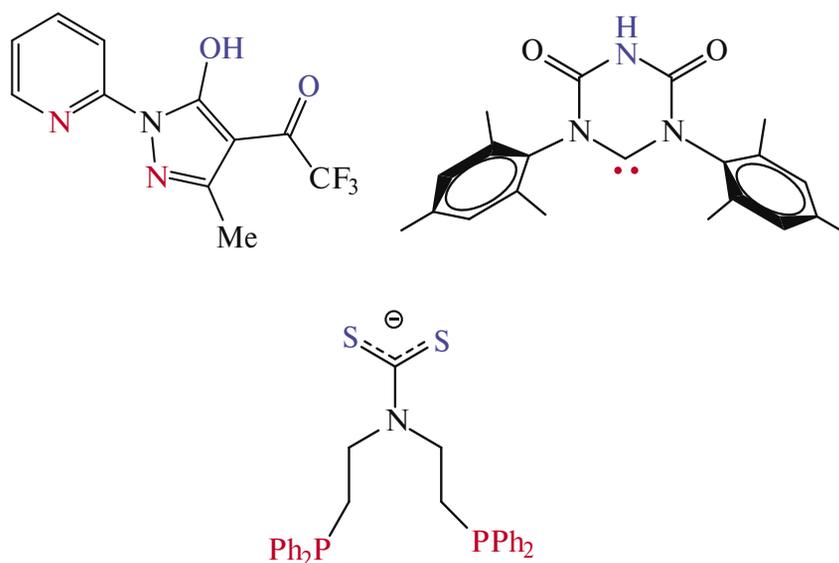
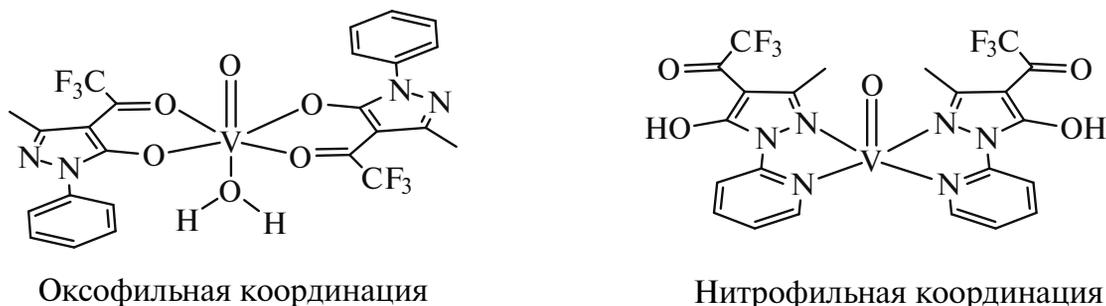


Схема 1.



Оксофильная координация

Нитрофильная координация

Схема 2.

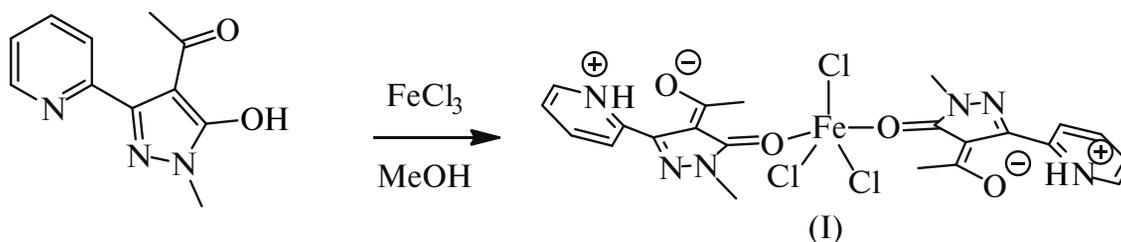


Схема 3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом лиганда **L** и его комплекса, выполняли на воздухе с использованием коммерчески доступных органических растворителей. Тетрагидрофуран очищали перегонкой над натрием с бензофеноном или гидридом кальция. Анализ на углерод, азот и водород проводили на микроанализаторе Carlo Erba, модель 1106, а спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Varian INOVA 400 (частота 400.1 МГц для ^1H и 100.6 МГц для ^{13}C) при температуре 25°C.

Синтез этилового эфира пиколиновой кислоты.

Концентрированную серную кислоту (10 мл) добавляли в раствор пиколиновой кислоты (20 г, 16.2 ммоль) в этаноле (400 мл) при перемешивании. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником при 85°C (масляная баня) в течение 8 ч. Полученную смесь упаривали на роторном испарителе, добавляли 50 мл дистиллированной воды и нейтрализовывали при помощи Na_2CO_3 до нейтральной среды. Водный раствор трижды экстрагировали хлористым метиленом (20 мл). Экстракт упаривали на роторном испарителе, а полученный светло-желтый раствор очищали перегонкой. Полученный продукт представлял собой прозрачную жидкость. Выход 14.3 г (58%).

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; 400 МГц; δ , м.д.): 8.69 (д.д., $^3J_{\text{H,H}} = 4.7$ Гц, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2$ Гц, 1H, 6-Рy), 8.07 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, 1H, 3-Рy), 7.77 (т.д., $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2$ Гц, 1H, 4-Рy), 7.40 д.д., $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$, $^3J_{\text{H,H}} = 4.7$, 1H, 5-Рy), 4.41 (кв., $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Гц, 2H, CH_2), 1.37 (т., $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Гц, 3H, CH_3). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; 101 МГц; δ , м.д.) 165.18, 149.79, 148.15, 136.97, 126.81, 125.05, 61.91, 14.28.

Синтез этил-3-оксо-3-(пиридин-2-ил)пропаноата. Трет-бутилат калия (7.4 г, 66 ммоль) добавляли в раствор этилового эфира пиколиновой кислоты (5.0 г, 33.1 ммоль) в тетрагидрофуране

(ТГФ) (100 мл) при перемешивании, куда медленно по каплям добавляли этилацетат (6.5 мл, 66 ммоль). Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 3 ч. Полученную смесь упаривали на роторном испарителе, добавляли 30 мл дистиллированной воды и нейтрализовывали при помощи HCl до нейтральной среды. Водный раствор трижды экстрагировали хлористым метиленом (20 мл), добавляли MgSO_4 , чтобы удалить следы влаги, а затем осторожно декантировали и упаривали на роторном испарителе. Полученный в виде желтого масла продукт сушили в вакууме и использовали без дальнейшей очистки. Выход 4.1 г (64%).

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; 400 МГц; δ , м.д.) 8.59 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$ Гц, 1H, 6-Рy), 7.99 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, 1H, 3-Рy), 7.80 (т., $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, 1H, 4-Рy), 7.42 (д.д., $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$ Гц, 1H, 5-Рy), 4.13 (кв., $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Гц, 2H, OCH_2), 3.38 (с., 2H, CH_2), 1.17 (т., $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Гц, 3H, CH_3). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; 101 МГц; δ , м.д.) 194.57, 148.97, 136.98, 127.54, 121.98, 61.28, 50.03, 44.76, 30.07, 13.99.

Синтез 1-метил-5-(пиридин-2-ил)-1H-пирозол-3-ола. Карбонат калия (1.66 г, 12.0 ммоль) добавляли в раствор этил-3-оксо-3-(пиридин-2-ил)пропаноата (2.1 г, 10.9 ммоль) в этаноле (100 мл) при перемешивании, куда затем добавляли сульфат метилгидразиния (0.986 г, 12.0 ммоль). Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 12 ч. Раствор отделяли от осадка, промывали небольшим количеством этанола и упаривали на роторном испарителе. Полученный сухой остаток промывали небольшим количеством ацетона и высушивали в вакууме. Выход 1.56 г (82%).

Найдено, %: С 61.59; Н 5.10; N 24.10
Для $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$
вычислено, %: С 61.70; Н 5.19; N 23.99.

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; 400 МГц; δ , м.д.) 14.35 (с., 1H, OH), 8.64 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 5.1$ Гц, 1H, 6-Рy), 8.07 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, 1H, 3-Рy), 7.91 (т., $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, 1H,

4-Рy), 7.55 (д.д., $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, $^3J_{\text{H,H}} = 5.1$ Гц, 1H, 5-Рy), 3.67 (с., 1H), 3.61 (с., 3H, CH_3). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; 101 МГц; δ , м.д.) 153.22, 146.34, 144.20, 138.65, 123.26, 122.48, 97.66, 33.72, 16.78.

Синтез 1-метил-5-(пиридин-2-ил)-1H-пиразол-3-ил ацетата. В раствор 1-метил-5-(пиридин-2-ил)-1H-пиразол-3-ола в ТГФ (100 мл) добавляли триэтиламин (1.923 мл, 13.8 ммоль) и перемешивали в течение 5 мин. Затем к полученному раствору добавляли ацетилхлорид (0.6 мл, 5.06 ммоль), после чего реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре еще в течение 30 минут. В процессе реакции выпадал белый осадок, который отделяли от раствора с использованием фильтра Шотта, упаривали и сушили в вакууме. Выход. 1.15 г (90%).

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; 300 МГц; δ , м.д.) 8.55 (д.д., $^3J_{\text{H,H}} = 4.7$ Гц, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$ Гц, 1H, 6-Рy), 7.84 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, 1H, 3-Рy), 7.65 (т.д., $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$ Гц, 1H, 4-Рy), 7.15 (д.д., $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$, 4.7, 1H, 5-Рy), 4.52 (с., 1H), 3.63 (с., 3H, NCH_3), 1.94 (с., 3H, C(O)CH_3).

Синтез 1-(5-гидрокси-1-метил-3-(пиридин-2-ил)-1H-пиразол-4-ил)этан-1-она (L). В раствор 1-метил-5-(пиридин-2-ил)-1H-пиразол-3-ил ацетата (1.15 г, 4.11 ммоль) в хлористом метиле (100 мл) добавляли хлорид титана(IV) (2 мл, 18.6 ммоль) при перемешивании. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 12 ч. По окончании реакции к раствору добавляли дистиллированную воду при перемешивании и его выдерживали до изменения красной окраски раствора на желтую. Полученную эмульсию трижды экстрагировали хлористым метиле (20 мл), который затем упаривали на ротонном испарителе. Полученный желтый порошок высушивали в вакууме. Выход 0.69 г (60%).

Найдено, %: С 60.91; Н 5.25; N 19.48

Для $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$

вычислено, %: С 60.82; Н 5.11; N 19.35.

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; 300 МГц; δ , м.д.) 8.40–8.29 (м., 2H, 6-Рy, 3-Рy), 7.99 (т., $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, 1H, 4-Рy), 7.42 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, 1H, 5-Рy), 3.52 (с., 3H, NCH_3), 2.69 (с., 3H, C(O)CH_3). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; 101 МГц; δ , м.д.) 187.34, 166.77 149.60, 141.64, 140.59, 123.43, 121.52, 102.17, 31.93, 22.50.

Синтез FeL_2Cl_3 (I). В круглодонной колбе объемом 25 мл готовили раствор 1-метил-5-(пиридин-2-ил)-1H-пиразол-3-ил ацетата (100 мг, 0.46 ммоль) в 10 мл метанола, в который добав-

ляли хлорид железа(III) (37 мг, 0.00023 моль) и перемешивали при комнатной температуре 4 ч. К полученному раствору медленно добавляли диэтиловый эфир для образования границы раздела фаз метанол-диэтиловый эфир. Затем его выдерживали в течение 3 дней при комнатной температуре до появления темно-красных кристаллов целевого комплекса железа(III). Выход 92 мг (67%).

Найдено, %: С 44.47; Н 3.77; N 14.22.

Для $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_4\text{Cl}_3\text{Fe}$

вычислено, %: С 44.29; Н 3.72; N 14.09

РСА монокристаллов комплекса I проведен на дифрактометре Bruker Quest D8 (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование) при 100 К. Структура расшифрована с использованием программы ShelXT [20] и уточнена в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [21] в анизотропном приближении по F^2_{hkl} . Атомы водорода NH-группы локализованы в разностном Фурье-синтезе, положения остальных атомов водорода рассчитаны геометрически, и все они уточнены в изотропном приближении по модели наездника. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1.

Структурные параметры для комплекса I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2309481; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предшественник лиганда L 1-метил-3-(пиридин-2-ил)-1H-пиразол-5-ол получали в ходе пятистадийного синтеза из пиколиновой кислоты. Первые три стадии включали этерификацию пиколиновой кислоты этанолом в кислой среде, конденсацию Кляйзена между получившимся этилпиколинатом и этилацетатом под действием *трет*-бутилата калия в ТГФ и конденсацию образующегося дикетона и сульфата метилгидразина с последующей циклизацией в одну стадию в этаноле в присутствии карбоната калия (схема 4) с образованием пирозолилпиридина.

В присутствии гидроксида кальция или триэтиламина последующее С-ацилирование пирозолилпиридина неожиданно [22] привело к образованию смеси продуктов С- и О-ацилирования или селективного О-ацилирования соответственно. Это может быть связано с хелати-

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения для FeL₂Cl₃

Параметр	Значение
Брутто формула	C ₂₂ H ₂₂ N ₆ O ₄ Cl ₃ Fe
<i>M</i>	597.72
<i>T</i> , К	100
Кристаллическая система	Моноклинная
Пр. группа	<i>P2/c</i>
<i>Z</i>	2
<i>a</i> , Å	11.4449(6)
<i>b</i> , Å	8.2541(4)
<i>c</i> , Å	13.3040(7)
α, град	90
β, град	105.245(3)
γ, град	90
<i>V</i> , Å ³	1212.57(11)
ρ(выч.), г см ⁻³	1.637
μ, см ⁻¹	9.99
F(000)	611
2θ _{max} , град	56
Число измеренных отражений	13826
Число независимых отражений	2878
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2245
Количество уточняемых параметров	207
<i>R</i> ₁	0.0503
<i>wR</i> ₂	0.1266
GOOF	1.081
Остаточная электронная плотность (min/max), e Å ⁻³	-0.624/0.908

рующей способностью пиридинового кольца, из-за которой координация иона кальция(II) происходит по нитрофильному, а не оксофильному, положению, тем самым промотируя О-ацилирование.

Для получения продуктов С-ацилирования соответствующую реакцию проводили в две последовательные стадии: взаимодействием с ацетилхлоридом в присутствии триэтиламина и последующей перегруппировкой про-

дукта под действием хлорида титана(IV) (перегруппировка Фриса [23], схема 5). Целевой лиганд L находится в β-дикетонатной форме, так как в спектре ЯМР ¹H отсутствует сигнал ОН-группы, и содержит два различных положения связывания (нитрофильный и оксофильный), что может быть использовано для селективного получения гетеро- и биметаллических комплексов при координации таких ионов переходных металлов, как железо(II/III), кобальт(II) или марганец(II) к оксофиль-

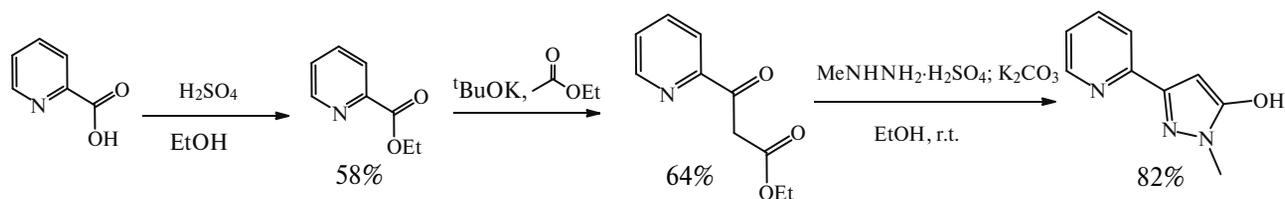


Схема 4.

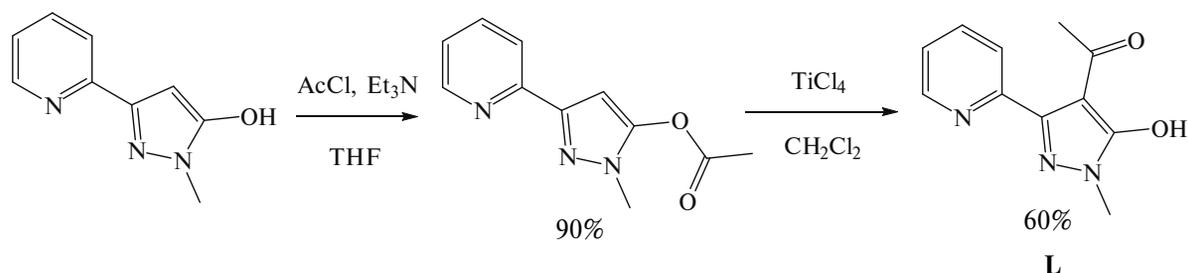


Схема 5.

ному, а никеля(II) и меди(II) – к нитрофильному положению.

Для предположительной координации оксофильного иона металла по нитрофильному положению лиганда L нами выбран ион железа(III), занимающий промежуточное положение по своей оксофильности [24]. Для этого лиганд вводили в реакцию с хлоридом железа(III) в соотношении 2 : 1 в метаноле (схема 2). Согласно данным рентгеноструктурного анализа (рис. 1, табл. 2), продуктом такой реакции оказался комплекс железа(III) состава FeL_2Cl_3 , в котором ион железа(III) в высокоспиновом состоянии [25] координировал три хлорид-аниона ($\text{Fe}-\text{Cl}$ 2.2277(15)–2.3041(9) Å) и два симметрически-эквивалентных лиганда L, причем в координации участвовала лишь одна карбонильная группа β -дикетонатного фрагмента ($\text{Fe}(1)-\text{O}(1)$ 1.979(3) Å). Длины связей C–O (1.274(4) и 1.258(5) Å) заметно превышали значения, характерные для двой-

ной связи C=O (1.24 Å [26]). Кроме того, связь C–C между пиразольным кольцом и ацетиловой группой (1.431(4) Å) принимала промежуточное значение между одинарной и двойной связью (1.54 и 1.34 Å [27]), что связано с таутомерным распределением отрицательного заряда по β -дикетонатному фрагменту. Положительный заряд в лиганде, который представлял собой цвиттер-ион, локализован на протонированном пиридинском фрагменте, который образовывал прочную внутримолекулярную водородную связь ($\text{N}\dots\text{O}$ 2.573(4) Å, NHO 162.56(18)°) с карбонильной группой ацетилового заместителя лиганда L. Последняя, по-видимому, дополнительно стабилизировала его плоскую (в пределах 0.05 Å для неводородных атомов) конформацию. Так, угол между плоскостями пиразольного и пиридинового колец составлял всего 0.51(13)°.

Координационное окружение иона железа(III) в комплексе I имело форму искаженного октаэдра с одной вакантной вершиной, о чем свидетельствовали так называемые «меры симметрии» [28]. Чем значения этих «мер» меньше, тем лучше форма полиэдра описывается соответствующим многогранником, таким как идеальный октаэдр с одной вакантной вершиной ($v\text{OC}-5$) (табл. 2). Для иона железа(III) величина «меры симметрии» $S(v\text{OC}-5)$, оцененная на основе рентгенодифракционных данных при помощи программы Shape 2.1 [28], составила всего 2.496. Для сравнения: «мера симметрии», характеризующая отклонение формы его полиэдра от еще одного идеального многогранника с пятью вершинами – сферической квадратной пирамиды (SPY-5) – принимала более высокое значение, равное 4.168.

Отметим, что изменение стехиометрии реакции комплексообразования не приводило к другим продуктам, отличным от комплекса I. Таким образом, с помощью предложенного нами дизайна ацилпиразолонового лиганда L, содержащего пиридинильную группу в третьем положе-

Таблица 2. Основные геометрические параметры для комплекса FeL_2Cl_3 по данным РСА при $T = 100 \text{ K}$ *

Параметр	FeL_2Cl_3
$\text{Fe}-\text{O}(1)$, Å	1.979(3)
$\text{Fe}-\text{Cl}(1)$, Å	2.2277(15)
$\text{Fe}-\text{Cl}(2)$, Å	2.3041(9)
S(PP-5)	24.548
S($v\text{OC}-5$)	2.496
S(TBPY-5)	8.895
S(SPY-5)	4.168
S(JTBPY-5)	8.330

* Значения приведены только для мажорной компоненты разупорядоченности с заселенностью >97%. Параметры S(PP-5), S($v\text{OC}-5$), S(TBPY-5), S(SPY-5) и S(JTBPY-5) описывают отклонение формы полиэдра иона металла от идеальных многогранников с пятью вершинами: пятиугольника (PP-5), октаэдра с одной вакантной вершиной ($v\text{OC}-5$), тригональной бипирамиды (TBPY-5), сферической квадратной пирамиды (SPY-5) и тригональной бипирамиды Джонсона (JTBPY-5) соответственно.

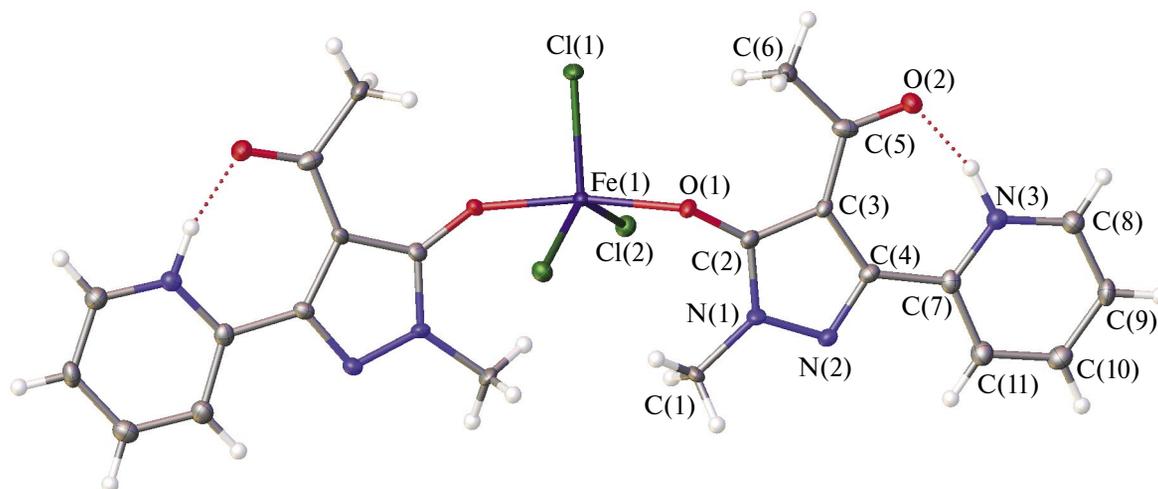


Рис. 1. Общий вид комплекса FeL_2Cl_3 в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 50\%$). Комплекс в кристалле занимает частное положение — ось второго порядка, проходящую через ион железа(III) и координированный к нему хлорид-анион Cl(1). Минорная компонента разупорядоченности с заселенностью $<3\%$ не показана, а нумерация приведена только для симметрически-независимых атомов.

нии пиразольного кольца, нами получен первый комплекс железа(III), в котором такой лиганд координирует ион металла только одной карбонильной группой β -дикетонатного фрагмента. Комплексообразование протекало с образованием прочной внутримолекулярной водородной связи между второй такой карбонильной группой и протонированным пиридилным фрагментом в лиганде. Наличие этой связи, по-видимому, и определяет природу продукта реакции, так как оставляет доступным для координации только один атом кислорода β -дикетонатного фрагмента, в результате чего получается комплекс с координацией иона железа(III) только по редко встречающемуся [29] η^1 -типу вместо традиционной η^2 -координации. Образованию комплекса I с таким типом координации также способствует выбор в качестве противоиона координирующего хлорид-аниона, который достраивает координационную сферу иона металла до искаженного октаэдра с одной вакантной вершиной.

Несмотря на ранее описанные комплексы ванадила с пиридилпиразолонами [18], пиридилный заместитель в ацилпиразолоновом лиганде не смог промотировать нитрофильную координацию ионов железа(III). Однако его введение в положение 3 пиразольного кольца позволяет реализовывать линейную геометрию связывания полидентатных лигандов, что может быть использовано для получения (путем координации свободного нитрофильного положения) гетерополиядерных комплексов различного строения для создания молекулярных устройств хранения и обработки информации. Это, однако, предва-

рительно потребует разрушения внутримолекулярной водородной связи в комплексе FeL_2Cl_3 , что можно предположительно реализовать под действием некоординирующих оснований, например 1,8-дiazобисцикло(5,4,0)ундецен-7-ена.

Авторы сообщают, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенодифракционные исследования проведены с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИХЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание № 075-03-2023-642).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-43-04437).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sato O. // Nat. Chem. 2016. V. 8. P. 644. <https://doi.org/10.1038/nchem.2547>
2. Sun Y., Rogers J. A. // Adv. Mat. 2007. V. 19. № 15. P. 1987. <https://doi.org/10.1002/adma.200602223>
3. Mitzi D.B., Chondroudis K., Kagan C.R. // IBM J. Res. Dev. 2001. V. 45. № 1. P. 29. <https://doi.org/10.1147/rd.451.0029>
4. Evangelio E., Ruiz-Molina D. // J. Eur. Inorg. Chem. 2005. V. 2005. № 15. P. 2957.

- <https://doi.org/10.1002/ejic.200500323>
5. Tezgerevska T., Rousset E., Gable R.W. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 31. P. 11674. <https://doi.org/10.1039/C9DT02372K>
 6. Calzolari A., Chen Y., Lewis G.F. et al. // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. P. 13141. <https://doi.org/10.1021/jp3099895>
 7. Senthil Kumar K., Ruben M. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. № 1. P. 176. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.03.024>
 8. Hogue R.W., Singh S., Brooker S. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. № 19. P. 7303. <https://doi.org/10.1039/C7CS00835J>
 9. Vieru V., Pasatoiu T.D., Ungur L. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 19. P. 12158. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01669>
 10. Yamaguchi T., Sunatsuki Y., Ishida H., et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 13. P. 5736. <https://doi.org/10.1021/ic8000575>
 11. Bala S., Bishwas M.S., Pramanik B. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 17. P. 8197. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00334>
 12. Vujkovic N., César V., Lugan N., et al. // Chem. — Eur. J. 2011. V. 17. № 47. P. 13151. <https://doi.org/10.1002/chem.201102767>
 13. Cingolani A., Marchetti F., Pettinari C. et al. // Polyhedron 2006. V. 25. № 1. P. 124. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2005.07.020>
 14. Bochkarev L.N., Bariniva Y.P., Ilicheva A.I. et al. // Inorganica Chim. Acta 2015. V. 425. № 30. P. 189. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.10.014>
 15. Sherwood R., Gonzalez de Rivera F., Wan, J. H. et al. Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 9. P. 4222. <https://doi.org/10.1021/ic5028527>
 16. Pettinari C., Caruso F., Zaffaroni N. // J. Inorg. Biochem. 2006. V. 100. № 1. P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2005.10.002>
 17. Marchetti F., Pettinari R., Pettinari C. // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 303. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.05.003>
 18. Marchetti F., Pettinari C., Di Nicola C. // Appl. Catal. Gen. 2010. V. 378. № 2. P. 211. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.02.022>
 19. Hasanzadeh Esfahani M., Behzad M., Dusek M. et al. // Inorganica Chim. Acta 2020. V. 508. № 1. P. 119637. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119637>
 20. Li Y., Guo J., Liu A. // RSC Adv. 2017. V. 7. № 16. P. 9847. <https://doi.org/10.1039/C6RA27937F>
 21. O'Brien, D.F., Gates J.W.Jr. // J. Org. Chem. 1966. V. 31. № 5. P. 1538. <https://doi.org/10.1021/jo01343a054>
 22. Kayode, G.O.; Montemore, M.M. // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. № 39. P. 22325. <https://doi.org/10.1039/D1TA06453C>
 23. Halcrow M.A. Spin-Crossover Materials: Properties and Applications. Oxford (UK): Wiley, 2013.
 24. Demaison J., Császár A.G. // J. Mol. Struct. 2012. V. 1023. № 12. P. 7. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.01.030>
 25. Lide D.R. // Tetrahedron 1962. V. 17. № 3–4. P. 125. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)99012-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)99012-X)
 26. Alvarez, S. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 24. P. 13447. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00537>
 27. Omotowa B.A., Mesubi M.A. // Appl. Organomet. Chem. 1997. V. 11. № 1. P. 1. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0739\(199701\)11:1<1::AID-AOC518>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0739(199701)11:1<1::AID-AOC518>3.0.CO;2-3)

Template Synthesis of the Iron(III) Complex with the Ligands Based on Acylpyrazolonepyridines

D. D. Strunin^{a, b}, I. A. Nikovskii^{a, *}, A. A. Dan'shina^{a, c}, and Yu. V. Nelyubina^a

^a Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^b Moscow State University, Moscow, Russia

^c Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudnyi, Moscow oblast, Russia

*e-mail: igornikovskiy@mail.ru

The reaction of new bidentate ligand, 1-(5-hydroxy-1-methyl-3-(pyridin-2-yl)-1H-pyrazol-4-yl)ethan-1-one (L), with iron(III) chloride affords the mononuclear iron(III) complex FeL₂Cl₃, which is characterized by XRD (CIF file CCDC no. 2309481). The intramolecular hydrogen bond between the protonated pyridyl and acetyl groups in ligand L, which exists in the crystal as a zwitterion, provides the formation of rarely met iron complexes in which the β-diketonate fragment coordinates via the η₁ mode. A similar coordination mode along with a possibility of a more favorable η² coordination provides new possibilities for the design of heteropolynuclear compounds of various structures used in the fabrication of molecular devices of data storage and processing.

Keywords: pyrazolylpyridines, iron complexes, XRD, polynuclear complexes, oxophilic and nitrophilic ions

REFERENCES

1. *Sato O.* // Nat. Chem. 2016. V. 8. P. 644.
<https://doi.org/10.1038/nchem.2547>
2. *Sun Y., Rogers J. A.* // Adv. Mat. 2007. V. 19. № 15. P. 1987.
<https://doi.org/10.1002/adma.200602223>
3. *Mitzi D.B., Chondroudis K., Kagan C.R.* // IBM J. Res. Dev. 2001. V. 45. № 1. P. 29.
<https://doi.org/10.1147/rd.451.0029>
4. *Evangelio E., Ruiz-Molina D.* // J. Eur. Inorg. Chem. 2005. V. 2005. № 15. P. 2957.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200500323>
5. *Tezgerevska T. Rousset E., Gable R.W. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 31. P. 11674.
<https://doi.org/10.1039/C9DT02372K>
6. *Calzolari A., Chen Y., Lewis G.F. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. P. 13141.
<https://doi.org/10.1021/jp3099895>
7. *Senthil Kumar K., Ruben M.* // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. № 1. P. 176.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.03.024>
8. *Hogue R.W., Singh S., Brooker S.* // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. № 19. P. 7303.
<https://doi.org/10.1039/C7CS00835J>
9. *Vieru V., Pasatoiu T.D., Ungur L. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 19. P. 12158.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01669>
10. *Yamaguchi T., Sunatsuki Y., Ishida H., et al.* // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 13. P. 5736.
<https://doi.org/10.1021/ic8000575>
11. *Bala S., Bishwas M.S., Pramanik B. et al.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 17. P. 8197.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00334>
12. *Vujkovic N., César V., Lugan N., et al.* // Chem. — Eur. J. 2011. V. 17. № 47. P. 13151.
<https://doi.org/10.1002/chem.201102767>
13. *Cingolani A., Marchetti F., Pettinari C. et al.* // Polyhedron 2006. V. 25. № 1. P. 124.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2005.07.020>
14. *Bochkarev L.N., Bariniva Y.P., Ilicheva A.I. et al.* // Inorganica Chim. Acta 2015. V. 425. № 30. P. 189.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.10.014>
15. *Sherwood R., Gonzalez de Rivera F., Wan, J. H. et al.* Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 9. P. 4222.
<https://doi.org/10.1021/ic5028527>
16. *Pettinari C., Caruso F., Zaffaroni N.* // J. Inorg. Biochem. 2006. V. 100. № 1. P. 58.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2005.10.002>
17. *Marchetti F., Pettinari R., Pettinari C.* // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 303. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.05.003>
18. *Marchetti F., Pettinari C., Di Nicola C.* // Appl. Catal. Gen. 2010. V. 378. № 2. P. 211.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.02.022>
19. *Hasanzadeh Esfahani M., Behzad M., Dusek M. et al.* // Inorganica Chim. Acta 2020. V. 508. № 1. P. 119637.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119637>
20. *Li Y., Guo J., Liu A.* // RSC Adv. 2017. V. 7. № 16. P. 9847.
<https://doi.org/10.1039/C6RA27937F>
21. *O'Brien, D.F., Gates J.W.Jr.* // J. Org. Chem. 1966. V. 31. № 5. P. 1538.
<https://doi.org/10.1021/jo01343a054>
22. *Kayode, G.O.; Montemore, M.M.* // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. № 39. P. 22325.
<https://doi.org/10.1039/D1TA06453C>
23. *Halcrow M.A.* Spin-Crossover Materials: Properties and Applications. Oxford (UK): Wiley, 2013.
24. *Demaison J., Császár A.G.* // J. Mol. Struct. 2012. V. 1023. № 12. P. 7.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.01.030>
25. *Lide D.R.* // Tetrahedron 1962. V. 17. № 3–4. P. 125.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)99012-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)99012-X)
26. *Alvarez, S.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 24. P. 13447.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00537>
27. *Omotowa B.A., Mesubi M.A.* // Appl. Organomet. Chem. 1997. V. 11. № 1. P. 1.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0739\(199701\)11:1<1::AID-AOC518>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0739(199701)11:1<1::AID-AOC518>3.0.CO;2-3)

УДК 547-386+541.49

ТРЕХЪЯДЕРНЫЙ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС ЛЮТЕЦИЯ(III) С ДИАНИОНОМ 2,2'-БИПИРИДИНА

© 2024 г. Д. А. Бардонов^{1,2,3}, Д. М. Ройтерштейн^{1,2}, Д. И. Насырова^{2,4}, М. Е. Миняев^{2,*}

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

³Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

⁴Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

*e-mail: mminyaev@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 05.12.2023 г.

После доработки 19.01.2024 г.

Принята к публикации 25.01.2024 г.

Взаимодействие циклопентадиенил-антраценидного комплекса лютеция $[(C_5H_5)Lu(C_{14}H_{10})(THF)_2]$ с 1 экв. 2,2'-бипиридина в среде ТГФ приводит к трехъядерному комплексу $\{[(\eta^5-C_5H_5)Lu]_3(\mu_2-Vipy)_3\}$ (I), содержащему дианион 2,2'-бипиридина и выделенному в виде порошка состава $I \cdot 0.1(C_{14}H_{10}) \cdot 0.8(C_7H_8)$. Перекристаллизация последнего из смеси толуол/гексан позволила получить кристаллы $I \cdot 0.084(C_{14}H_{10}) \cdot 0.831(C_7H_8) \cdot 0.500(C_6H_{14})$, строение которых установлено методом РСА (моноклинная группа $P2_1/c$; CCDC № 2311508). Комплекс I демонстрирует необычную $\mu_2-k^2N^1, N^1':\eta^4N^1, C^2, C^2', N^1'$ -мостиковую координацию дианиона.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, лютеций, 2,2'-бипиридин, дианион, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X24070035, **EDN:** MUOKKX

Известно, что 4n π -электронные дианионы ароматических углеводородов и их гетероатомных аналогов (L^{2-}) полностью удовлетворяют общепринятым критериям для образования кинетически стабильных металлоорганических комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ) [1]. Известны комплексы РЗЭ с дианионами пирена, бензантрацена, антрацена, нафталина, бензола [2], бифенила [3], 2,3-диметилхиноксалина, феназина [4], 2,2'-бипиридина (Vipy) [5–7] и его замещенных производных [8, 9]. Текущие исследования дианионных комплексов редкоземельных элементов преимущественно сосредоточены на изучении комплексов $[Ln^{3+}X^-]_2[\mu-L^{2-}]$ и им подобных (X^- – моноанионный лиганд), которые можно рассматривать как ионные тройники, где дианион L^{2-} проявляет мостиковые типы координации и формально выступает в роли двух отдельных моноанионов. Однако наиболее интересными являются малоизученные комплексы типа $[Ln^{2+}L^{2-}]_n$, $[X-Ln^{3+}L^{2-}]$, $[X_2Ln^{3+}L^{2-}]^-$ и $[Ln^{3+}L^{2-}]^-$, в которых в полной мере может реа-

лизоваться взаимодействие между сильно поляризующим катионом $Ln^{2+/3+}$ и легко поляризуемым дианионом L^{2-} . В подобных комплексах лиганд L^{2-} зачастую обладает значительной локализацией ВЗМО, что, например, может приводить к существенно ковалентному характеру связи $Ln-C$ [10, 11]. При этом среди комплексов с дианионами гетероатомных аналогов ароматических углеводородов структуры комплексов с РЗЭ с дианионом 2,2'-бипиридина (Vipy²⁻) наименее исследованы. По-видимому, это объясняется трудностью получения и выделения последних, связанной с высокой восстановительной способностью Vipy²⁻.

С другой стороны, структуры комплексов РЗЭ с анион-радикалом Vipy^{•-} (или имеющих одновременно два лиганда, формально Vipy^{•-} и Vipy⁰) более изучены – согласно Кембриджской базе структурных данных (КБСД, версия 2022.3.0) [12, 13] установлено строение 25 таких комплексов [6, 14–25]. В этих комплексах лиганд Vipy^{•-},

как правило, является плоским или почти плоским, при этом наблюдается тенденция к сокращению связи $C_{\text{ipso}}-C'_{\text{ipso}}$ (средняя длина 1.42 Å) по сравнению с таковой в комплексах РЗЭ с Bipy^0 (более 650 структур; средняя длина $C_{\text{ipso}}-C'_{\text{ipso}}$ в комплексах РЗЭ составляет 1.48 Å) или с некоординированным Bipy^0 (1.49 Å).

Комплексы РЗЭ с лигандами Bipy^{2-} (5 структур) или с производными Bipy^{2-} (5 структур) могут быть получены несколькими способами: (1) восстановлением Bipy^0 или Bipy^- непосредственно в координационной сфере металла ($[\text{Y}(\text{Tr}^{\text{Me}2}) (\text{Bipy})(\text{THF})_2]$ [6], $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}(\text{Bipy})]^-$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) [7], $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}\{4,4'-(\text{Mes}_2\text{B})_2-2,2'-\text{Bipy}\}]^-$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Gd}$), [26]), (2) обменной реакцией галогенида РЗЭ с бипиридиновым комплексом щелочного металла ($[\text{Yb}(\mu_2-\text{Bipy})(\text{THF})_2]_3$ [5]), (3) обменной окислительно-восстановительной реакцией bipy^0 с комплексами РЗЭ, имеющими в своем составе дианион (L^{2-}), являющийся более сильным восстановителем, чем Bipy^{2-} ($[\text{Yb}(\mu_2-\text{Bipy})(\text{THF})_2]_3$ [5]), (4) реакцией алкильного комплекса РЗЭ – $[(\text{ArNCH}_2\text{CH}_2\text{NAr})\text{Y}(\text{THF})_2(\text{CH}_2\text{TMS})]$ – с 2-арил-замещенным пиридином ($[(\text{ArNCH}_2\text{CH}_2\text{NAr})(\text{THF})\text{Y}]_2[\mu_2-3,3'-\text{Ar}'_2-2,2'-\text{Bipy}]$ ($\text{Ar}' = \text{Ph}, p\text{-Tol}, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$) [27]). Во всех известных комплексах РЗЭ с Bipy^{2-} наблюдается сокращение связи $C_{\text{ipso}}-C'_{\text{ipso}}$ до 1.41–1.35 Å.

Целью настоящей работы является исследование возможности получения комплексов типа $[\text{Cp}-\text{Ln}^{3+}(\text{Bipy})^{2-}]$ обменной реакцией (3), исходя из антраценидного комплекса на примере $[\text{Cp}-\text{Lu}^{3+}(\text{C}_{14}\text{H}_{10})^{2-}(\text{THF})_2]$, а также исследование особенностей координации дианиона 2,2'-бипиридина в комплексах $[\text{Cp}-\text{Ln}^{3+}(\text{Bipy})^{2-}]$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтетические операции проводили в атмосфере очищенного аргона в среде безводных растворителей с использованием перчаточного бокса СПЕКС-ГБ2. Тетрагидрофуран предварительно высушивали над NaOH и перегоняли над калием/бензофеноном. Гексан перегоняли над калий-натриевой эвтектикой/бензофеноном. Толуол перегоняли над натрием/бензофеноном. $\text{LuCl}_3(\text{THF})_3$ [28], $[\text{CpLuCl}_2(\text{THF})_3]$ [29] и $[\text{CpLu}(\text{C}_{14}\text{H}_{10})(\text{THF})_2]$ [30] ($\text{THF} =$ тетрагидрофуран, $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) получали в соответствии с известными методиками. 2,2'-Бипиридин и антрацен очищали перед использованием сублимацией в динамическом вакууме 5×10^{-2} мм рт. ст.

ТГФ- d_8 (Sigma-Aldrich, 99.5 атом. % D) перегоняли над калий-натриевой эвтектикой, хранили над калий-натриевой эвтектикой и антраценом и конденсировали в ампулы для спектроскопии ЯМР. Спектры ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY, $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ HSQC, ^1H DOSY регистрировали на приборе Bruker AVANCE III HD (рабочая частота 400 МГц для ^1H). Элементный анализ проводили на приборе Thermo Scientific FLASH 2000 CHNS/O Analyzer.

Синтез $[\text{CpLu}(\text{Bipy})]_3(\text{C}_{14}\text{H}_{10})_{0.1}(\text{C}_7\text{H}_8)_{0.8}(\text{I} \cdot 0.1(\text{C}_{14}\text{H}_{10}) \cdot 0.8(\text{C}_7\text{H}_8))$. К раствору 0.086 г (0.153 ммоль) $[\text{CpLu}(\text{C}_{14}\text{H}_{10})(\text{THF})_2]$ в 5 мл ТГФ медленно, при перемешивании добавляли раствор 0.024 г (0.154 ммоль) Bipy в 3 мл ТГФ. Цвет реакционной смеси изменялся с темно-красного на темно-коричневый. Реакционную смесь перемешивали 30 мин, центрифугировали (4000 об/мин, 5 мин) и упаривали досуха в динамическом вакууме. К твердому остатку добавляли 8 мл толуола, центрифугировали (4000 об/мин, 5 мин). К полученному раствору аккуратно добавляли 20 мл гексана, избегая смешения слоев. Через несколько недель образовались темно-коричневые, почти черные, кристаллы. Кристаллы высушили в динамическом вакууме до постоянной массы. Получили 0.042 г (0.033 ммоль, 64%) комплекса $\text{I} \cdot 0.1(\text{C}_{14}\text{H}_{10}) \cdot 0.8(\text{C}_7\text{H}_8)$. Состав установлен на основании данных спектроскопии ЯМР ^1H и элементного анализа.

Найдено, %: С 47.71; Н 3.18; N 6.68.

Для $\text{C}_{52}\text{H}_{46.4}\text{N}_6\text{Lu}_3$

вычислено, %: С 48.76; Н 3.65; N 6.56.

Спектр ЯМР ^1H (ТГФ- d_8 ; δ , м.д.): 2.31 (с, 2.5H, CH_3 , толуол), 5.01 (т, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ Гц, CH , бипиридин), 5.94 (дд, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 9.7, 5.7$ Гц, CH , бипиридин), 6.00 (с, 15H, Cp-H), 6.50 (д, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 9.7$ Гц, CH , бипиридин), 6.56 (д, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Гц, CH , бипиридин), 7.05–7.22 (м, 4.5H, C_6H_5 , толуол), 7.43 (м, 0.4H, $\text{C}_{2,3,6,7}\text{-H}$, антрацен), 8.00 (м, 0.4H, $\text{C}_{1,4,5,8}\text{-H}$, антрацен), 8.45 (с, 0.2H, $\text{C}_{9,10}\text{-H}$, антрацен). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (ТГФ- d_8 ; δ , м.д.): 21.6 (CH_3 , толуол), 25.5 (ТГФ- d_8), 67.6 (ТГФ- d_8), 103.8 (CH , бипиридин), 111.3 ($\text{Cp}-\text{C}$), 120.1 ($\text{C}_{\text{ипсо}}$, бипиридин), 120.8 (CH , бипиридин), 123.3 (CH , бипиридин), 126.2 ($\text{CH}_{\text{пара}}$, толуол), 129.1 ($\text{CH}_{\text{мета}}$, толуол), 129.6 ($\text{CH}_{\text{орто}}$, толуол), 141.4 (CH , бипиридин).

Пригодные для РСА кристаллы $\text{I} \cdot 0.084(\text{C}_{14}\text{H}_{10}) \cdot 0.831(\text{C}_7\text{H}_8) \cdot 0.500(\text{C}_6\text{H}_{14})$ получали медленной диффузией гексана в раствор I в толуоле. Согласно данным РСА, в элементарной ячейке содер-

жаты молекулы гексана, которые теряются при высушивании комплекса I в вакууме. Перекристаллизацией в указанных условиях полностью избавиться от наличия молекул антрацена в кристалле не удастся.

РСА кристаллов $I \cdot 0.084(C_{14}H_{10}) \cdot 0.831(C_7H_8) \cdot 0.500(C_6H_{14})$ проведен на четырехкружном дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S (детектор HyPix6000HE, κ-геометрия, методика беззатворного ω-сканирования, микрофокусная трубка PhotonJet-S, монохроматизация с помощью системы зеркал, MoK_{α} -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Интенсивности отражений были получены и аналитически скорректированы для учета поглощения излучения кристаллом в программе CrysAlisPro [31]. Структура расшифрована прямыми методами в программе SHELXT [32] и уточнена МНК в анизотропном полноматричном приближении по F_{hk}^2 в программном комплексе Olex2 [33] с использованием программы SHELXL-2018 [34]. Положения атомов водорода комплекса найдены и уточнены с использованием разностной карты электронной плотности в изотропном приближении. Атомы водорода антрацена, гексана и толуола рассчитаны по модели жесткого тела (расстояние C–H = 0.950 \AA — для ароматических, 0.980 \AA для метильных и 0.990 \AA для метиленовых атомов водорода) и уточнены в относительном изотропном приближении $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C)$ для метильных групп и $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$ для остальных атомов водорода. Использована модель вращающейся метильной группы. Поскольку молекулы толуола и антрацена имеют частичную заселенность положений и расположены в одном и том же месте (см. обсуждение результатов), для моделирования такой разупорядоченности использовались ограничения для параметров атомных смещений и позиционных параметров (инструкции SADI и EADP программы SHELXL). Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для соединения $I \cdot 0.084(C_{14}H_{10}) \cdot 0.831(C_7H_8) \cdot 0.500(C_6H_{14})$ приведены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры структуры $I \cdot 0.084(C_{14}H_{10}) \cdot 0.831(C_7H_8) \cdot 0.500(C_6H_{14})$ депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 2311508; (deposit@ccdc.cam.ac.uk или <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Добавление бипиридина к циклопентадиенил-антраценидному комплексу лютеция $[CrLu(C_{14}H_{10})(THF)_2]$ в среде ТГФ приводит к моментальному изменению цвета смеси с характерного темно-красного на темно-коричневый (схема 1). Упаривание ТГФ из реакционной смеси в вакууме приводит к порошку, содержащему комплекс $[CrLu(ViPy)_3]$ (I). Перекристаллизация порошка из смеси толуол/гексан приводит к образованию микрокристаллов соединения $I \cdot 0.1(C_{14}H_{10}) \cdot 0.8(C_7H_8)$ (данные ЯМР 1H), состав которого подтвержден результатами элементного анализа. Выделенный порошок имеет среднюю растворимость в ТГФ и толуоле, но не растворяется в гексане. Попытки избавиться от антрацена в сокристаллизате $I \cdot 0.1(C_{14}H_{10}) \cdot 0.8(C_7H_8)$ переосаждением или перекристаллизацией не увенчались успехом.

В спектре ЯМР 1H комплекса $I \cdot 0.1(C_{14}H_{10}) \cdot 0.8(C_7H_8)$ в ТГФ- d_8 , помимо сигналов толуола и антрацена, наблюдаются синглет протонов циклопентадиенил-аниона и четыре сигнала равной интенсивности в области 5.01–6.56 м.д., относящиеся к протонам координированного дианиона бипиридина. Сдвиг сигналов протонов $ViPy^{2-}$ в сильное поле относительно сигналов $ViPy^0$ (7.32–8.70 м.д. в $CDCl_3$ [35]) подтверждает предположение о дианионной природе лиганда в комплексе I.

Перекристаллизация порошка $I \cdot 0.1(C_{14}H_{10}) \cdot 0.8(C_7H_8)$ из смеси толуол/гексан позволила получить пригодные для РСА кристаллы $I \cdot 0.084(C_{14}H_{10}) \cdot 0.831(C_7H_8) \cdot 0.500(C_6H_{14})$ (табл. 1).

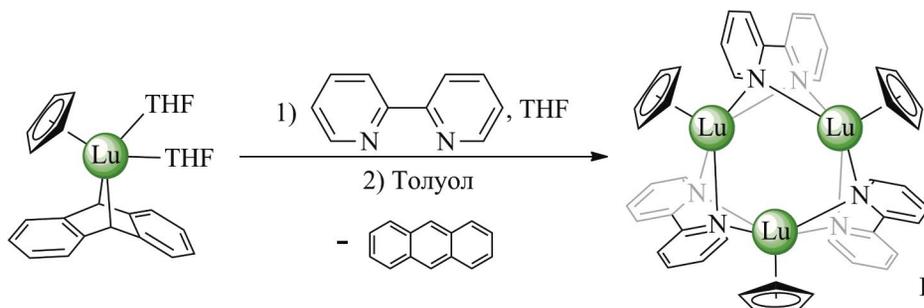


Схема 1. Синтез $\{(\eta^5-C_5H_5)Lu\}_3(\mu_2-ViPy)_3$.

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для кристалла $I \cdot 0.084(C_{14}H_{10}) \cdot 0.831(C_7H_8) \cdot 0.500(C_6H_{14})$

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{55}H_{53.49}N_6Lu_3$
M	1323.44
Температура, К	99.9(3)
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/c$
$a, \text{Å}$	12.09591(7)
$b, \text{Å}$	18.07628(11)
$c, \text{Å}$	21.48856(13)
β , град	101.1297(6)
$V, \text{Å}^3$	4610.09(5)
Z/Z'	4/1
ρ (выч.), г см^{-3}	1.907
μ , мм^{-1}	6.419
$F(000)$	2554
Размеры кристалла, мм	$0.16 \times 0.14 \times 0.10$
Цвет	Темно-фиолетовый
Габитус	Блок
Область сбора данных по θ , град	2.053–32.499
Диапазоны hkl индексов	$-18 \leq h \leq 18, -27 \leq k \leq 27, -32 \leq l \leq 32$
Число отражений собранных независимых (R_{int})	156136 16681 (0.0306)
наблюдаемых с $I > 2\sigma(I)$	15479
Полнота до θ_{max}	1.000
T_{max}/T_{min}	0.602/0.466
Данные/ограничения/параметры	16681/8/757
Параметр S (по F^2)	1.084
R_1/wR_2^* (для отражений с $I > 2\sigma(I)$)	0.0169/0.0399
R_1/wR_2^* (по всем данным)	0.0198/0.0408
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, $e \text{ Å}^{-3}$	1.777/–1.160

* $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$, $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$.

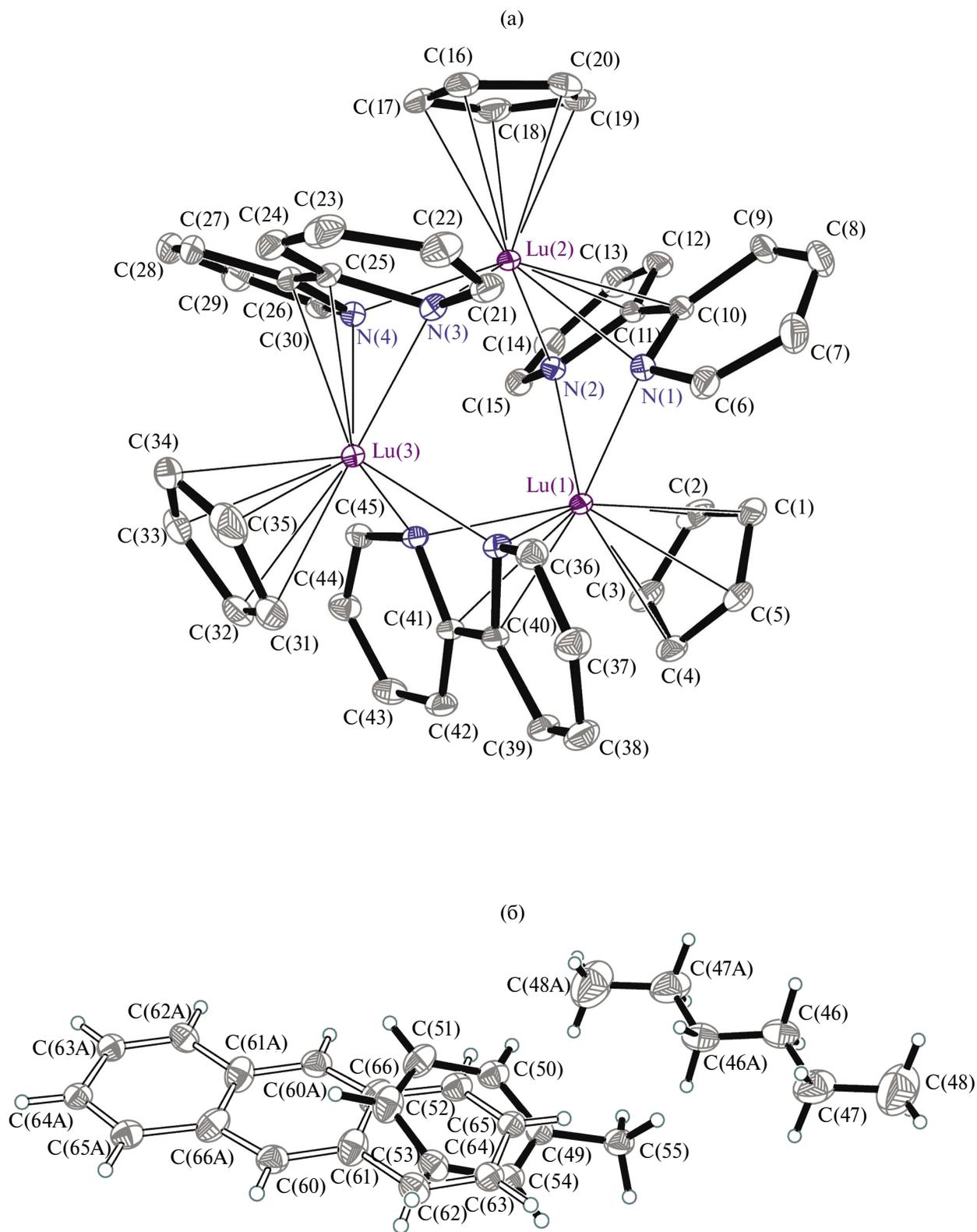


Рис. 1. Молекулярное строение $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Lu}]_3[\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{N}^1':\eta^4\text{N}^1, \text{C}^2, \text{C}^2', \text{N}^1'\text{-Viru}]_3\}$ (I): атомы ((а), атомы водорода не показаны) и некоординирующие органические молекулы (б), минорный компонент разупорядоченности — антрацен — показан с помощью незакрашенных линий в $\text{I} \cdot 0.084(\text{C}_{14}\text{H}_{10}) \cdot 0.831(\text{C}_7\text{H}_8) \cdot 0.500(\text{C}_6\text{H}_{14})$ ($p = 50\%$).

Кристаллографически независимый фрагмент элементарной ячейки содержит комплекс I и органические молекулы (рис. 1). С вероятностью 0.831(2) элементарная ячейка содержит молекулу толуола (атомы C(49)..C(55), которая находится рядом с центром инверсии. В остальных случаях элементарная ячейка имеет в своем составе молекулу антрацена, расположенную на том же центре инверсии, при этом заселенность положений атомов C(60)..C(66) составляет 0.169(2). Молекула гексана также расположена на центре инверсии. Такое расположение молекул и дает их соотношение в кристалле 0.084(C₁₄H₁₀) : 0.831(C₇H₈) : 0.500(C₆H₁₄) на одну молекулу комплекса I.

В трехъядерном комплексе I каждый циклопентадиенид-анион симметрично η⁵-координирован с одним из катионов Lu³⁺, поскольку расстояния Lu—Ср(центроид) и Lu—Ср(плоскость) одинаковы (табл. 2). Средние длины связей С—С и С—N для координированных лигандов Віру⁰, Віру⁻ и Віру²⁻ проанализированы в литературе [5, 6], а наиболее показательным является расстояние С_{ipso}—С_{'ipso}, которое лежит в интервале от 1.35(2) Å для моноядерного комплекса [Y(Tr^{Me2})(Віру)(ТНФ)₂] (неплоский Віру²⁻) [6] до 1.41 Å для [Yb(μ₂-Віру)(ТНФ)₂]₃ (плоский Віру²⁻) [5]. В комплексе I это расстояние соответ-

ствует середине интервала — 1.382(2)—1.389(3)Å (табл. 2). Дианион Віру²⁻ в I проявляет необычную μ₂-κ²N¹,N^{1'}:η⁴N¹,C²,C^{2'},N^{1'}-мостиковую координацию с Lu³⁺, обнаруженную лишь в одном комплексе — [Yb(μ₂-Віру)(ТНФ)₂]₃ [5]. В отличие от комплекса Yb(II), дианион в I неплоский — диэдральные углы между плоскостями пиридиновых фрагментов (C₅N) лежат в интервале 12.4°–16.2°, а С_{ipso} атом отклоняется от плоскости соседнего пиридинового фрагмента на 0.17–0.28Å, при этом торсионные углы N(1)C(2)C(2')N(1') дианиона составляют лишь 0.3°–2.3°. С учетом разворота Ср-колец и конформации дианиона, комплекс I имеет локальную симметрию C₃, но при этом расположен в общей позиции в элементарной ячейке. Среднее расстояние Lu—Lu (3.60 Å) в I на 0.09Å меньше, чем среднее расстояние Yb—Yb (3.69 Å). Несмотря на большую стерическую нагруженность I и меньший радиус катиона Lu³⁺, чем Yb²⁺ (координационное число Lu³⁺ на единицу больше; r(Yb²⁺)—r(Lu³⁺) = 0.10 Å [36]), катион Lu³⁺ образует такой же структурный мотив — [Ln(μ₂-κ²: η⁴-Віру)]₃.

Исследования ЯМР ¹H DOSY позволили оценить усредненный гидродинамический радиус комплекса I в растворе ТГФ (r_S = 7.5 ± 0.3 Å). Однако такая оценка без непосредственного измерения коэффициента диффузии и динамической

Таблица 2. Избранные длины связей и расстояния (Å) в I

Связь	Значение		
	Lu(1)	Lu(2)	Lu(3)
Lu—N _{Віру} (κ ²)	2.3361(14), N(1) 2.3439(14), N(2)	2.3415(14), N(3) 2.3516(14), N(4)	2.3426(14), N(5) 2.3365(14), N(6)
Lu—N _{Віру} (η ⁴)	2.4499(14), N(5) 2.4365(14), N(6)	2.4466(14), N(1) 2.4155(14), N(2)	2.4282(14), N(3) 2.4240(14), N(4)
Lu—С _{Віру} (η ⁴)	2.5647(16), C(40) 2.5648(16), C(41)	2.5666(16), C(10) 2.5691(16), C(11)	2.5655(16), C(25) 2.5825(15), C(26)
Атомы Ср	C(1)..C(5)	C(16)..C(20)	C(31)..C(35)
Lu—С _{Ср} (средн.)	2.5834(18)	2.5851(19)	2.5910(18)
С _{Ср} —С _{Ср} (средн.)	1.411(3)	1.410(3)	1.409(3)
Lu—С _{Ср} (центроид)	2.2878(8)	2.2901(8)	2.2976(8)
Lu—С _{Ср} (плоск.)	2.2877(8)	2.2900(8)	2.2976(8)
С _{ipso} —С _{'ipso}	1.389(3), C(10)—C(11)	1.386(3), C(25)—C(26)	1.382(2), C(40)—C(41)
Lu...Lu	3.59948(9), Lu(1)...Lu(2)	3.60844(9), Lu(1)...Lu(3)	3.60167(9), Lu(2)...Lu(3)

вязкости или без использования внутреннего стандарта, как правило, приводит к некоторому завышению r_s для сходных систем в ТГФ- d_8 . Основываясь на данных РСА, расчет поверхности Коннолли (поверхности доступной растворителю) для трехядерного комплекса I с характерным для ТГФ радиусом пробы 2.6 Å [37] дает оценку $r_s = 6.9$ Å. Таким образом, на основании исследований DOSY можно предполагать, что комплекс I в растворе ТГФ олигомерен.

Таким образом, в результате данного исследования впервые получен комплекс Ln(III), содержащий лиганды Cp^- и Viry^{2-} , на примере реакции лигандного обмена $[\text{CpLu}(\text{C}_{14}\text{H}_{10})(\text{THF})_2]$ и Viry^0 . Установлено молекулярное строение комплекса $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Lu}]_3(\mu_2\text{-}\kappa^2\text{:}\eta^4\text{-Viry})_3$ в кристалле.

Авторы сообщают, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят А.В. Киселева за помощь в регистрации спектров ЯМР, выполненных с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-00711).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Evans W.J.* // *Polyhedron*. 1987. V. 6. P. 803.
2. *Bochkarev M.N.* // *Chem. Rev.* 2002. V. 102. P. 2089.
3. *Fryzuk M.D., Love J.B., Rettig S.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. P. 9071.
4. *Scholz J., Scholz A., Weimann R. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1994. V. 33. P. 1171.
5. *Fedushkin I.L., Petrovskaya T.V., Girgsdies F. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999. V. 38. P. 2262.
6. *Roitershtein D., Domingos A., Pereira L.C J. et al.* // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. P. 7666.
7. *Stennett C.R., Nguyen J.Q., Ziller J.W., Evans W.J.* // *Organometallics*. 2023. V. 42. P. 696.
8. *Shibata Y., Nagae H., Sumiya S. et al.* // *Chem. Sci.* 2015. V. 6, P. 5394.
9. *Chen C., Hu Z.-B., Ruan H. et al.* // *Organometallics*. 2020. V. 39, P. 4143.
10. *Roitershtein D.M., Rybakova L.F., Petrov E.S.* // *J. Organomet. Chem.* 1993. V. 460. P. 39.
11. *Ellis J.E., Minyaev M.E., Nifant'ev I.E., Churakov A.V.* // *Acta Crystallogr. C*. 2018. V. 74. P. 769.
12. *Groom C.R., Allen F.H.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. P. 662.
13. *Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C.* // *Acta Crystallogr. B*. 2016. V. 72. P. 171.
14. *Wen Q., Feng B., Xiang L. et al.* // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. P. 13913.
15. *Petrovskaya T.V., Fedyushkin I.L., Nevodchikov V.I. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 1998. V. 47. P. 2271.
16. *Halbach R. L., Nocton G., Amaro-Estrada J.I. et al.* // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 12083.
17. *Ortu F., Zhu H., Boulon M.-E., Mills D.P.* // *Inorganics*. 2015. V. 3. P. 534.
18. *Ortu F., Liu J., Burton M. et al.* // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. P. 2496.
19. *Jacquot L., Xemard M., Clavaguera C., Nocton G.* // *Organometallics*. 2014. V. 33. P. 4100.
20. *Bochkarev M.N., Fedushkin I.L., Nevodchikov V.I. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 1996. V. 524, P. 125.
21. *Bochkarev M.N., Petrov B.I., Fedyushkin I.L. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 1997. V. 46. P. 371.
22. *Huang W., Abukhalil P.M., Khan S.I., Diaconescu P.L.* // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 5221.
23. *Tupper K.A., Tilley T.D.* // *J. Organomet. Chem.* 2005. V. 690. P. 1689.
24. *Quitmann C.C., Muller-Buschbaum K.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2005. V. 631. P. 2651.
25. *Fedyushkin I.L., Petrovskaya T.V., Girgsdies F. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2000. V. 49. P. 1869.
26. *Chen C., Hu Z.-B., Ruan H. et al.* // *Organometallics*. 2020. V. 39. P. 4143.
27. *Shibata Y., Nagae H., Sumiya S. et al.* // *Chem. Sci.* 2015. V. 6. P. 5394.
28. *Edelmann F.T., Poremba P.* // *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry (Herrman/Brauer)* / Eds. Edelmann F.T., Herrmann W.A.: Stuttgart (Germany): Verlag, 1997. P. 34.
29. *Roitershtein D.M., Minyaev M.E., Mikhailiuk A.A. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2007. V. 56. P. 1978.
30. *Roitershtein D.M., Ellern A.M., Antipin M.Yu. et al.* // *Mendeleev Commun.* 1992. V. 2. P. 118.
31. *CrysAlisPro. Vversion 1.171.42.89a. Rigaku Oxford Diffraction*, 2023.
32. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. A*. 2015. V. 71. P. 3.
33. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339.
34. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. C*. 2015. V. 71. P. 3.
35. *Shen W.-Z., Trötscher-Kausa G., Lippert B.* // *Dalton Trans.* 2009. P. 8203.
36. *Shannon R.D.* // *Acta Crystallogr. A*. 1976. V. 2. P. 751.
37. *Schulze B.M., Watkins D.L., Zhang J. et al.* // *Org. Biomol. Chem.* 2014. V. 12. P. 7932.

To the 85th birthday of Prof. M.N. Bochkarev

TRINUCLEAR LUTETIUM(III) CYCLOPENTADIENYL COMPLEX WITH THE 2,2'-BIPYRIDINE DIANION

D. A. Bardonov^{a, b, c}, D. M. Roitershtein^{a, b}, D. I. Nasyrova^{b, d}, and M. E. Minyaev^{b, *}

^a Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^b Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^c National Research University, Higher School of Economics, Moscow, Russia

^d Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudnyi, Moscow oblast, Russia

*e-mail: mminyaev@ioc.ac.ru

The reaction of lutetium cyclopentadienyl anthracene complex $(C_5H_5)Lu(C_{14}H_{10})(THF)_2$ with 1 equiv. of 2,2'-bipyridine in THF gives the trinuclear complex $[(\eta^5-C_5H_5)Lu]_3(\mu^2-Bipy)_3$ (**I**), containing a 2,2'-bipyridine dianion. The complex was isolated as a powder with the composition $I \cdot 0.1(C_{14}H_{10}) \cdot 0.8(C_7H_7)$. The recrystallization from a toluene/hexane mixture resulted in the crystals of $I \cdot 0.084(C_{14}H_{10}) \cdot 0.831(C_7H_7) \cdot 0.500(C_6H_{14})$, which were studied by X-ray diffraction (monoclinic group $P2_1/c$; CCDC no. 2311508). Complex **I** has an unusual $\mu_2-\kappa^2N^1, N^1':\eta^4N^1, C^2, C^2', N^1'$ -bridging coordination of the dianion.

Keywords: rare earth elements, lutetium, 2,2-bipyridine, dianion, X-ray diffraction analysis

REFERENCES

- Evans W.J. // Polyhedron. 1987. V. 6. P. 803.
- Bochkarev M.N. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 2089.
- Fryzuk M.D., Love J.B., Rettig S.J. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 9071.
- Scholz J., Scholz A., Weimann R. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 1994. V. 33. P. 1171.
- Fedushkin I.L., Petrovskaya T.V., Girgsdies F. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 1999. V. 38. P. 2262.
- Roitershtein D., Domingos A., Pereira L.C J. et al. // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 7666.
- Stennett C.R., Nguyen J.Q., Ziller J.W., Evans W.J. // Organometallics. 2023. V. 42. P. 696.
- Shibata Y., Nagae H., Sumiya S. et al. // Chem. Sci. 2015. V. 6, P. 5394.
- Chen C., Hu Z.-B., Ruan H. et al. // Organometallics. 2020. V. 39, P. 4143.
- Roitershtein D.M., Rybakova L.F., Petrov E.S. // J. Organomet. Chem. 1993. V. 460. P. 39.
- Ellis J.E., Minyaev M.E., Nifant'ev I.E., Churakov A.V. // Acta Crystallogr. C. 2018. V. 74. P. 769.
- Groom C.R., Allen F.H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 662.
- Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. // Acta Crystallogr. B. 2016. V. 72. P. 171.
- Wen Q., Feng B., Xiang L. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 13913.
- Petrovskaya T.V., Fedyushkin I.L., Nevodchikov V.I. et al. // Russ. Chem. Bull. 1998. V. 47. P. 2271.
- Halbach R. L., Nocton G., Amaro-Estrada J.I. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 12083.
- Ortu F., Zhu H., Boulon M.-E., Mills D.P. // Inorganics. 2015. V. 3. P. 534.
- Ortu F., Liu J., Burton M. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 2496.
- Jacquot L., Xemard M., Clavaguera C., Nocton G. // Organometallics. 2014. V. 33. P. 4100.
- Bochkarev M.N., Fedushkin I.L., Nevodchikov V.I. et al. // J. Organomet. Chem. 1996. V. 524, P. 125.
- Bochkarev M.N., Petrov B.I., Fedyushkin I.L. et al. // Russ. Chem. Bull. 1997. V. 46. P. 371.
- Huang W., Abukhalil P.M., Khan S.I., Diaconescu P.L. // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 5221.
- Tupper K.A., Tilley T.D. // J. Organomet. Chem. 2005. V. 690. P. 1689.
- Quitmann C.C., Muller-Buschbaum K. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. V. 631. P. 2651.
- Fedyushkin I.L., Petrovskaya T.V., Girgsdies F. et al. // Russ. Chem. Bull. 2000. V. 49. P. 1869.
- Chen C., Hu Z.-B., Ruan H. et al. // Organometallics. 2020. V. 39. P. 4143.
- Shibata Y., Nagae H., Sumiya S. et al. // Chem. Sci. 2015. V. 6. P. 5394.
- Edelmann F.T., Poremba P. // Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry (Herrman/Brauer) / Eds. Edelmann F.T., Herrmann W.A.: Stuttgart (Germany): Verlag, 1997. P. 34.
- Roitershtein D.M., Minyaev M.E., Mikhailiyuk A.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2007. V. 56. P. 1978.

30. *Roitershtein D.M., Ellern A.M., Antipin M.Yu. et al.* // *Mendeleev Commun.* 1992. V. 2. P. 118.
31. CrysAlisPro. Vversion 1.171.42.89a. Rigaku Oxford Diffraction, 2023.
32. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3.
33. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339.
34. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
35. *Shen W.-Z., Trötscher-Kausa G., Lippert B.* // *Dalton Trans.* 2009. P. 8203.
36. *Shannon R.D.* // *Acta Crystallogr. A.* 1976. V. 2. P. 751.
37. *Schulze B.M., Watkins D.L., Zhang J. et al.* // *Org. Biomol. Chem.* 2014. V. 12. P. 7932.

УДК 546.650+ 546.657+ 547.787.39

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕНТРОСИММЕТРИЧНОГО ХЛОРЗАМЕЩЕННОГО БИСМЕРКАПТООКСАЗОЛА. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

© 2024 г. А. Ф. Рогожин¹, *, В. А. Ильичев¹, Л. И. Силантьева¹, Т. А. Ковылина¹, Е. А. Козлова¹, Г. К. Фукин¹, М. Н. Бочкарев¹

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

*e-mail: atonrog@gmail.com

Поступила в редакцию 29.12.2023 г.

После доработки 23.01.2024 г.

Принята к публикации 24.01.2024 г.

Получены новые координационные полимеры. Синтезирован и структурно охарактеризован дитопный centrosymmetric органический лиганд, содержащий оксазольные гетероциклы — 4,8-дихлорбензо[1,2d:4,5d']бис(оксазол)-2,6(3Н,7Н)-дитион (H₂L). Продемонстрировано, что депротонированный H₂L со щелочными металлами образует нелюминесцентные биядерные молекулярные комплексы Li₂L(THF)₆ (I), Na₂L(DME)₄ (II), в то время как с лантаноидами образуются ионные соединения состава [Ln(DMSO)₈][L]_{1.5} (Ln = Nd (III), Yb (IV)), проявляющие умеренную металл-центрированную эмиссию в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне, несмотря на отсутствие координации лиганда L на ионы лантаноидов. Молекулярное строение H₂L · 2ДМСО и I–III было установлено с помощью PCA (CCDC № 2320461 (H₂L · 2ДМСО), 2320462 (I), 2320463 (II), 2320464 (III)).

Ключевые слова: лантаноиды, бензоксазол, фотолуминесценция, щелочные металлы, гетероциклические лиганды

DOI: 10.31857/S0132344X24070048, **EDN:** MUNBPF

Координационные полимеры (КП) на основе лантаноидов вызывают интерес за счет ряда уникальных особенностей. Прежде всего фотолуминесценция (ФЛ) самих ионов лантаноидов, обладающая узкими полосами эмиссии как в видимом, так и в ближнем ИК диапазонах спектра [1–3], может быть значительно увеличена за счет органического линкера, выступающего в качестве «антенны», эффективно поглощающей и передающей энергию возбуждения на металл. Такие соединения могут находить применение в качестве люминофоров с металл-центрированной эмиссией ионов лантаноидов [4–6], флуоресцентных сенсоров [7–9], магнетиков [10, 11], сцинтилляторов [12], гетерогенных катализаторов [13] и ряда других областей [14–16]. Среди многообразия политопных линкеров, способных образовывать КП, широко известно об использовании производных карбоновых кислот [17–19] и имидазола [20, 21],

являющихся жесткими основаниями Льюиса. Ранее было продемонстрировано, что мягкоосновные бистиазольные линкеры также могут быть использованы для синтеза люминесцентных КП на основе лантаноидов и щелочных металлов [22, 23]. На момент начала данной работы были известны лишь сведения об использовании бисмеркаптотиазольного дитопного линкера — бензо[1,2:4,5]бис(тиазол)-2,6-дитиола для образования люминесцентных КП на основе лантаноидов. Особенностью этого линкера является наличие центра инверсии в его молекулярной структуре. С целью расширения ряда centrosymmetric мягкоосновных дитопных лигандов, способных образовывать люминесцентные лантаноидсодержащие КП, было решено сместить фокус внимания на дитопные производные 2-меркаптооксазола, а именно 4,8-дихлорбензо[1,2d:4,5d']бис(оксазол)-2,6(3Н,7Н)-дитион (H₂L). Выбор оксазольного гетероцикла обоснован тем, что

соединения на его основе являются эффективными сенсбилизаторами люминесценции Ln^{3+} [24–27]. Кроме того, недавние исследования хлорсодержащих «антенных» систем продемонстрировали увеличение эффективности ИК фотолюминесценции (ФЛ) для некоторых лантаноидов, в частности неодима [28, 29].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реакции и манипуляции с веществами проводили с использованием техники Шленка или в атмосфере аргонового перчаточного бокса ($\text{O}_2 < 1$ м.д.; $\text{H}_2\text{O} < 0.1$ м.д.). Все реагенты и растворители получали из коммерческих источников. 1,2-Диметоксиэтан (ДМЭ), 1,4-диоксан, тетрагидрофуран (ТГФ) сушили бензофенонкетилем натрия по стандартной методике и отбирали в вакууме непосредственно перед использованием. Диметилсульфоксид (ДМСО) сушили над ситами 3Å. Синтез 2,5-диамино-3,6-дихлор-1,4-бензохинона проводили по известной методике из коммерчески доступного 2,3,5,6-тетрахлорциклогекса-2,5-диена-1,4-диона и водного аммиака [30].

Элементный анализ С, Н, N и S проводили на элементном анализаторе Euro EA 3000. Содержание неодима и иттербия анализировали с помощью комплексонометрического титрования. ИК-спектры снимали на спектрометре FSM1201 FTIR в диапазоне 4000 до 450 см^{-1} в вазелиновом масле на подложках KBr. Спектры ЯМР регистрировали на Bruker Avance III спектрометре (400 МГц) в DMSO-d_6 , используя Me_4Si в качестве внутреннего стандарта. Масс-спектры регистрировали на хромато-масс-спектрометре Polaris Q/Trace GC Ultra при энергии ионизирующих электронов 70 эВ в диапазоне массовых чисел 40–700. ФЛ твердых образцов возбуждали 405 нм диодным лазером мощностью 100 мВт и регистрировали в диапазоне от 400 до 1700 нм при помощи спектрофлуориметров OceanOptics USB2000 и OceanOptics NIR 512.

Синтез 4,8-дихлорбензо[1,2-d:4,5-d']бис(оксазол)-2,6(3Н,7Н)-дитиона (H_2L). В колбу объемом 50 мл помещали 15 мл ДМСО, 2,5-диамино-3,6-дихлор-1,4-бензхинон (1 г, 4.83 ммоль), сероуглерод (1.5 мл, 24.94 ммоль) и девятиводный сульфид натрия (1.159 г, 4.83 ммоль). Смесь нагревали в масляной бане с обратным холодильником при температуре 100°C при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке в течение 12 ч в атмосфере аргона. Наблюдала потем-

нение бежевого раствора до краснокоричневого цвета. Смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли 15 мл водного раствора NaOH (1 г) и перемешивали в течение 30 мин до выпадения серы. Осадок серы отфильтровывали на фильтре Шотта и добавляли 1Н HCl до кислой среды (pH 3–4). Полученный творожистый осадок отфильтровывали и промывали водой, сушили в вакууме при 100°C в течение 2 ч. Выделяли H_2L в виде серобурого порошка с выходом 1.26 г (89%). Кристаллы $\text{H}_2\text{L} \cdot 2\text{DMSO}$ получали при медленном охлаждении горячего насыщенного раствора H_2L в ДМСО.

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 95.80, 127.87, 142.90, 180.41. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 466 сл, 520 с, 559 сл, 572 сл, 661 ср, 903 ср, 922 с, 995 с, 1136 с, 1235 с, 1400 ср, 1533 ср, 1559 с, 1580 сл, 1752 сл, 3074 с; масс-спектр ($M = 292.09$).

Найдено, %: С 32.74; Н 0.68; N 9.52; S 21.68.

Для $\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{S}_2$

вычислено, %: С, 32.78; Н, 0.69; N, 9.56; S, 21.87.

Синтез $\text{Li}_2\text{L}(\text{THF})_6$ (I). К суспензии H_2L (0.341 ммоль, 100 мг) в ТГФ (5 мл), полученной после перемешивания в ультразвуковой бане, приливали раствор $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.682 ммоль, 109.8 мг) в ТГФ (5 мл) и запаивали реакционную смесь в ампуле. Наблюдала резкое изменение цвета смеси на коричневый. Смесь перемешивали в ультразвуковой бане в течение 10 мин. Через 24 ч образовавшиеся бесцветные кристаллы декантировали, промывали холодным гексаном и высушивали в вакууме при комнатной температуре. Кристаллический целевой продукт выделен с выходом 158 мг (63%). Кристаллы для PCA брали непосредственно из реакционной ампулы.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 466 ср, 503 с, 585 сл, 622 сл, 646 сл, 683 ср, 754 ср, 823 ср, 873 с, 905 с, 995 с, 1048 с, 1258 с, 1339 с, 1496 ср, 1580 сл, 1620 сл, 1922 сл.

Найдено, %: С 52.02; Н 6.54; N 3.79; S 8.51.

Для $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2\text{Cl}_2\text{Li}_2$

вычислено, %: С 52.11; Н 6.56; N 3.80; S 8.69.

Синтез $\text{Na}_2\text{L}(\text{DME})_4$ (II) выполняли по методике, аналогичной для I, растворяли H_2L (0.341 ммоль, 100 мг) и $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.682 ммоль, 123.6 мг). Наблюдала изменение цвета раствора на зеленый. Целевой продукт выделяли в виде бесцветных кристаллов с выходом 171.3 мг (72%). Кристаллы для PCA брали непосредственно из реакционной ампулы.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 500 ср, 572 ср, 683 сл, 805 сл, 820 сл, 863 с, 900 сл, 992 с, 1019 сл, 1032 сл, 1061 ср, 1090 с, 1125 сл, 1196 ср, 1260 ср, 1278 сл, 1326 ср, 1599 ср, 1911 сл, 1951 сл.

Найдено, %: С 41.27; Н 5.76; N 4.01; S 9.04.

Для $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_2\text{Cl}_2\text{Na}_2$

вычислено, %: С 41.32; Н 5.78; N 4.02; S 9.19.

Синтез $[\text{Nd}(\text{DMSO})_8][\text{L}]_{1.5}$ (III). К суспензии H_2L (0.341 ммоль, 100 мг) в ТГФ (5 мл), полученной после перемешивания в ультразвуковой бане, приливали раствор $\text{Nd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (0.227 ммоль, 142.2 мг) в ТГФ (5 мл). Наблюдали изменение цвета реакционной смеси на темно-зеленый. Перемешивали реакционную смесь в ультразвуковой бане в течение 10 мин. Удаляли растворитель и летучие продукты в вакууме. К высушенному осадку приливали смесь ДМСО : диоксан в соотношении 1 : 3. Затем запаянную реакционную ампулу выдерживали в течение 48 ч при температуре 60°C. Образовавшиеся светлоголубые кристаллы отфильтровывали, промывали холодным гексаном и высушивали в вакууме при комнатной температуре. Комплекс III выделяли с выходом 115 мг (42%). Кристаллы для РСА брали непосредственно из реакционной ампулы.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 466 сл, 498 с, 569 сл, 614 сл, 683 ср, 823 с, 897 ср, 955 с, 1006 с, 1045 с, 1098 сл, 1212 сл, 1249 с, 1318 ср, 1534 сл, 1665 ср, 1909 ср, 2054 ср, 3418 ср.

Найдено, %: С 27.85; Н 3.98; N 3.47; S 29.01, Nd 12.03.

Для $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{O}_{11}\text{S}_{11}\text{Cl}_3\text{Nd}$

вычислено, %: С 27.89; Н 4.01; N 3.48; S 29.24, Nd 11.96.

Синтез $[\text{Yb}(\text{DMSO})_8][\text{L}]_{1.5}$ (IV). Комплекс IV выполняли аналогично III (0.341 ммоль, 100 мг) и $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (0.227 ммоль, 148.7 мг). После осушки цвет реакционной смеси изменился на темно-бурый. Комплекс IV выделяли в виде мелкокристаллического порошка желто-оранжевого цвета с выходом 109.3 мг (39%). ИК-спектр IV аналогичен для III.

Найдено, %: С 27.17; Н 3.89; N 3.39; S 28.17; Yb 14.17.

Для $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{O}_{11}\text{S}_{11}\text{Cl}_3\text{Yb}$

вычислено, %: С 27.24; Н 3.92; N 3.40; S 28.56;

Yb 14.02.

РСА соединений $\text{H}_2\text{L} \cdot 2\text{DMCO}$, I–III проведен на дифрактометре Oxford Xcalibur Eos (графитовый монохроматор, MoK_α -излучение, осканирование, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Экспериментальные наборы интенсивностей интегрированы с помощью программы CrysAlisPro [31]. Поправки на поглощение введены с использо-

ванием алгоритма масштабирования SCALE3 ABSPACK, реализованного в программе CrysAlisPro. Структуры решены с использованием программы SHELXT [32] и уточнены полнома-тричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с помощью программы SHELXL [33]. Все водороды, за исключением атомов Н(1А) и Н(2А), в соединении H_2L помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в изотропном приближении с использованием модели «наездника»: $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{C})$ для метильных групп, $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ для всех остальных групп. В свою очередь, атомы Н1А и Н2А в соединении H_2L локализованы объективно из разностного Фурье-синтеза и уточнены в изотропном приближении. Фрагменты координированных молекул растворителя в комплексах I (ТГФ), II (ДМЭ) и III (ДМСО) разупорядочены по двум положениям. Для их уточнения применены инструкции ISOR, EADP, SADI и DFIX. Основные кристаллографические характеристики соединений $\text{H}_2\text{L} \cdot 2\text{DMCO}$, I–III приведены в табл. 1.

Структуры задепонированы в Кембриджской базе структурных данных (CCDC № 2320461 ($\text{H}_2\text{L} \cdot 2\text{DMCO}$), 2320462 (I), 2320463 (II), 2320464 (III); deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

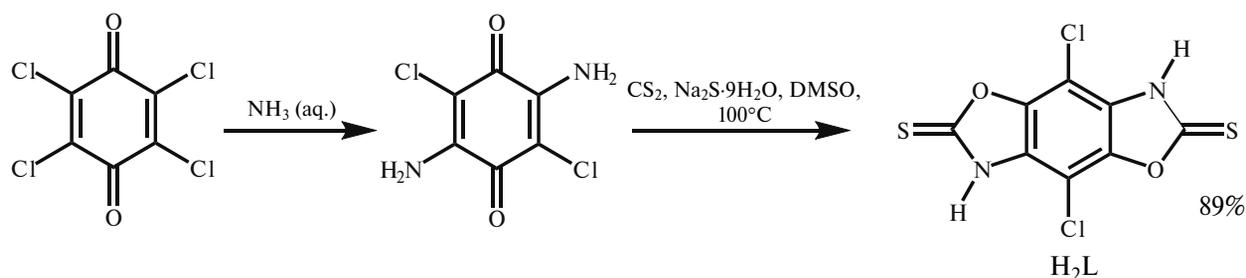
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез целевого бисмеркаптооксазола H_2L был осуществлен в две стадии (схема 1). На первой стадии из коммерчески доступного 2,3,5,6-тетрахлорциклогекса-2,5-диена-1,4-диона реакцией нуклеофильного замещения с водным раствором аммиака [30] был получен 2,5-диамино-3,6-дихлор-1,4-бензохинон. Затем была проведена конденсация полученного бензохинона с сероуглеродом в растворе ДМСО в присутствии девятиводного сульфида натрия, выступающего в роли восстановителя бензохинона. Целевое соединение было выделено в виде серого порошка с выходом 89% и охарактеризовано методами спектроскопии ИК и ЯМР ^{13}C , масс-спектрометрии и элементного анализа. Синтезированный бисмеркаптооксазол устойчив на воздухе, растворим в сильнощелочных водных средах, нерастворим в воде, толуоле, гексане, ацетонитриле, эфире и ограниченно растворим в ДМЭ, ТГФ и ДМСО.

При медленном охлаждении горячего насыщенного раствора H_2L в ДМСО были получены

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структур комплексов $H_2L \cdot 2DMCO$, I–III

Параметр	Значение			
	$H_2L \cdot 2DMCO$	I	II	III
Брутто-формула	$C_{12}H_{14}N_2O_4S_4Cl_2$	$C_{32}H_{48}N_2OS_2Cl_2Li_{28}$	$C_{24}H_{40}Cl_2N_2Na_2O_{10}S_2$	$C_{28}H_{48}C_{13}N_3NdO_{11}S_{11}$
M, г/моль	449.39	737.62	697.58	1205.94
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	$C2/c$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a , Å	21.9776(9)	8.8269(3)	8.6939(4)	12.7512(2)
b , Å	9.5988(4)	13.4479(3)	13.8784(7)	24.4450(4)
c , Å	17.6818(9)	15.8333(4)	14.1773(7)	15.7342(3)
β , град	90.072(4)	104.022(3)	99.696(5)	95.4732(17)
V , Å ³	3730.1(3)	1823.46(9)	1686.16(14)	4882.04(15)
Z	8	2	2	4
ρ (выч), г/см ³	1.600	1.343	1.374	1.641
μ , мм ⁻¹	0.815	0.342	0.393	1.750
$F(000)$	1840	780	732	2448
Размер кристалла	$0.60 \times 0.29 \times 0.18$	$0.42 \times 0.17 \times 0.06$	$0.43 \times 0.33 \times 0.19$	$0.35 \times 0.25 \times 0.09$
θ , град	2.304–30.033	2.013–29.130	2.068–28.000	1.966–27.103
Число отражений: измеренных/незави- симых	42145/5454	30716/4893	38068/4076	86943/10772
R_{int}	0.0548	0.0713	0.1147	0.0722
R_1/wR_2 (все отражения)	$R_1 = 0.0564$, $wR_2 = 0.1025$	$R_1 = 0.0776$, $wR_2 = 0.1202$	$R_1 = 0.0596$, $wR_2 = 0.1265$	$R_1 = 0.0572$, $wR_2 = 0.0705$
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0399$, $wR_2 = 0.0938$	$R_1 = 0.0458$, $wR_2 = 0.1038$	$R_1 = 0.0455$, $wR_2 = 0.1166$	$R_1 = 0.0342$, $wR_2 = 0.0631$
$S(F^2)$	1.081	1.044	1.049	1.024
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$, e/Å ³	0.789/–0.729	0.387/–0.306	0.412/–0.375	0.962/–0.795

**Схема 1.** Синтез дитопного лиганда H_2L .

пригодные для рентгеноструктурного анализа кристаллы аддукта H_2L с двумя молекулами ДМСО.

Молекулярное строение полученного бисмеркаптооксазола приведено на рис. 1. Атомы водорода $N-H$ ориентированы на атомы кислорода двух молекул ДМСО: расстояния водородных

$H...O$ связей составляют 1.76(3) и 1.78(3) Å. Молекула бисмеркаптооксазола практически плоская. Максимальное отклонение неводородных атомов составляет 0.025 Å. Распределение длин связей в молекуле H_2L находится в хорошем согласии с соответствующими значениями для родственных соединений (табл. 2 и 3) [34, 35].

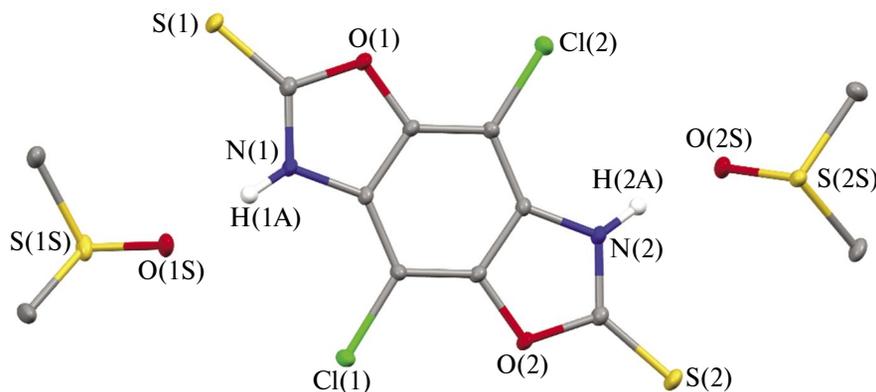


Рис 1. Молекулярное строение $H_2L \cdot 2ДМСО$. Приведены эллипсоиды с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода ДМСО не показаны для наглядности.

Таблица 2. Избранные длины связей (Å) комплексов $H_2L \cdot 2ДМСО$, I–III

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
$H_2L \cdot 2ДМСО$		I	
Cl(1)C(3)	1.716(2)	Li(1)O(2)	1.944(4)
Cl(2)C(7)	1.709(2)	Li(1)O(3)	1.974(4)
S(1)C(1)	1.645(2)	Li(1)O(4)	1.962(4)
S(2)C(5)	1.644(2)	Li(1)N(1)	2.077(4)
O(1)C(1)	1.382(2)		
O(1)C(8)	1.374(2)		
O(2)C(4)	1.373(2)		
O(2)C(5)	1.382(2)		
N(1)C(1)	1.347(3)		
N(1)C(2)	1.385(2)		
N(1)H(1A)	0.87(3)		
N(2)C(5)	1.346(3)		
N(2)C(6)	1.389(2)		
N(2)H(2A)	0.91(3)		
II		III	
Na(1)O(2)	2.3700(16)	Nd(1)O(1)	2.486(2)
Na(1)O(3)	2.382(2)	Nd(1)O(2)	2.399(2)
Na(1)O(3A)	2.38(2)	Nd(1)O(3)	2.389(2)
Na(1)O(4)	2.3532(16)	Nd(1)O(3)	2.389(2)
Na(1)O(5)	2.4131(15)	Nd(1)O(6)	2.486(2)
Na(1)N(1)	2.3639(17)	Nd(1)O(7)	2.434(2)
Na(1)S(1)	3.0648(10)	Nd(1)O(8)	2.465(2)

Таблица 3. Избранные углы (град) комплексов $H_2L \cdot 2DMCO$, I–III

Угол	ω , град	Угол	ω , град
$H_2L \cdot 2DMCO$		I	
C(8)O(1)C(1)	107.51(15)	O(2)Li(1)O(4)	113.02(18)
C(4)O(2)C(5)	107.30(15)	O(2)Li(1)O(3)	99.69(17)
C(1)N(1)C(2)	109.72(17)	O(4)Li(1)O(3)	96.40(16)
C(1)N(1)H(1A)	122.8(19)	O(2)Li(1)N(1)	100.03(17)
C(2)N(1)H(1A)	127.2(19)	O(4)Li(1)N(1)	114.07(18)
C(5)N(2)C(6)	109.51(17)	O(3)Li(1)N(1)	132.93(19)
C(5)N(2)H(2A)	124.2(18)		
C(6)N(2)H(2A)	125.1(18)		
N(1)C(1)O(1)	108.17(16)		
N(1)C(1)S(1)	130.15(16)		
O(1)C(1)S(1)	121.67(15)		
N(1)C(2)C(8)	105.96(17)		
N(1)C(2)C(3)	132.80(18)		
II		III	
O(4)Na(1)N(1)	116.07(6)	O(3)Nd(1)O(2)	92.82(9)
O(4)Na(1)O(2)	91.91(6)	O(3)Nd(1)O(4)	86.63(9)
N(1)Na(1)O(2)	95.92(6)	O(2)Nd(1)O(4)	139.88(8)
O(4)Na(1)O(3A)	105.4(5)	O(3)Nd(1)O(5)	149.66(8)
N(1)Na(1)O(3A)	136.3(5)	O(2)Nd(1)O(5)	86.21(8)
O(2)Na(1)O(3A)	68.7(2)	O(4)Nd(1)O(5)	75.16(8)
O(4)Na(1)O(3)	91.21(8)	O(3)Nd(1)O(7)	92.70(9)
N(1)Na(1)O(3)	150.27(8)	O(2)Nd(1)O(7)	150.80(8)
O(2)Na(1)O(3)	70.17(6)	O(4)Nd(1)O(7)	69.09(8)
O(4)Na(1)O(5)	71.15(5)	O(5)Nd(1)O(7)	102.84(9)
N(1)Na(1)O(5)	93.78(6)	O(3)Nd(1)O(8)	137.53(8)
O(2)Na(1)O(5)	162.90(7)	O(2)Nd(1)O(8)	75.42(8)
O(3A)Na(1)O(5)	112.7(3)	O(4)Nd(1)O(8)	128.31(8)
O(3)Na(1)O(5)	106.83(6)	O(5)Nd(1)O(8)	71.40(8)
O(4)Na(1)C(1)	141.23(6)	O(7)Nd(1)O(8)	81.24(8)
N(1)Na(1)C(1)	25.81(5)	O(3)Nd(1)O(6)	70.05(8)
O(2)Na(1)C(1)	97.86(6)	O(2)Nd(1)O(6)	82.13(9)
O(3A)Na(1)C(1)	113.1(5)	O(4)Nd(1)O(6)	133.99(9)
O(3)Na(1)C(1)	127.41(8)	O(5)Nd(1)O(6)	139.35(8)
O(5)Na(1)C(1)	97.01(5)	O(7)Nd(1)O(6)	72.92(9)
O(4)Na(1)S(1)	166.82(5)	O(8)Nd(1)O(6)	67.99(7)
N(1)Na(1)S(1)	58.22(4)	O(3)Nd(1)O(1)	74.30(8)
O(2)Na(1)S(1)	100.36(5)	O(2)Nd(1)O(1)	71.58(7)
O(3A)Na(1)S(1)	83.7(5)	O(4)Nd(1)O(1)	69.71(8)
O(3)Na(1)S(1)	97.43(7)	O(5)Nd(1)O(1)	76.66(8)
O(5)Na(1)S(1)	96.72(4)	O(7)Nd(1)O(1)	137.34(8)
C(1)Na(1)S(1)	32.46(4)	O(8)Nd(1)O(1)	135.00(8)
		O(6)Nd(1)O(1)	134.08(8)

В кристаллической упаковке молекулы бисмеркаптооксазола формируют одномерные стопки (рис. 2). Двугранные углы между плоскостями соседних H_2L составляют 0° и 8.8° , а расстояния между центрами ароматического кольца одной молекулы и центром связи $C=S$ другой составляют 3.73 и 3.55 Å соответственно. Такие геометрические характеристики свидетельствуют о реализации в кристалле межмолекулярного $\pi\cdots\pi$ -взаимодействия [36].

С целью синтеза координационных полимеров на основе ионов щелочных металлов были проведены реакции силиамидных комплексов натрия и лития с H_2L в соответствии со схемой 2. Однако на основании данных РСА было установлено, что образующиеся в таких реакциях бесцветные кристаллы соединений I и II представляют собой биядерные молекулярные комплексы $M_2L(solv)_n$, где $M = Li, Na$, $solv = THF$ ($n = 6$), ДМЭ ($n = 4$).

Соединение I представляет собой биядерный комплекс лития, в котором каждый атом металла связан с одним атомом азота бисмеркаптооксазола и тремя молекулами ТГФ (рис. 3). Длина связи $Li(1)-N(1)$ составляет 2.077(4) Å. Координация лиганда приводит к некоторому увеличению связи $C=S$ (1.673(2) Å) по сравнению со свободным лигандом (1.645(2) Å), однако расстояние $Li\cdots S$ (3.392(4) Å) значительно превышает сумму ионного радиуса атома лития (0.73 Å) [37] и ван-дер-ваальсового радиуса серы (1.8 Å) [38], что свидетельствует об отсутствии взаимодействия $Li\cdots S$. Таким образом, координационное окружение атома лития представляет собой искаженный тетраэдр. Основные геометрические характеристики в координационной сфере атома лития (табл. 2 и 3) хорошо соответствуют значениям, наблюдаемым в ранее опубликованных родственных комплексах [39]. Бисмеркаптооксазол в комплексе I имеет плоское строение. Максимальное отклонение от плоскости составляет 0.033 Å.

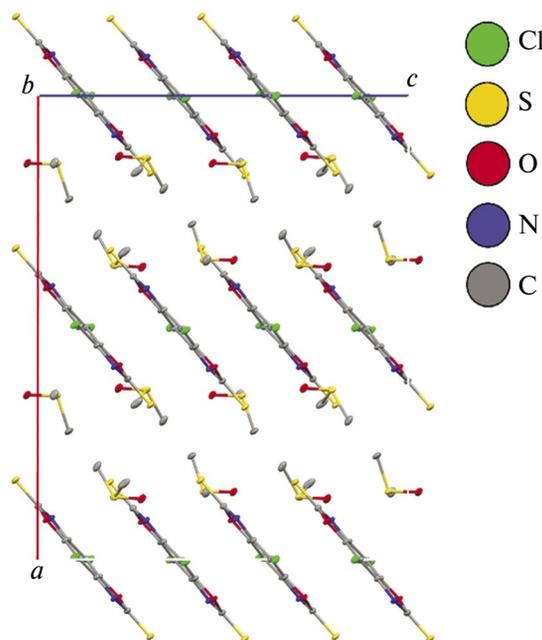


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса H_2L . Представлена кристаллографическая проекция вдоль оси b . Атомы водорода не показаны для наглядности.

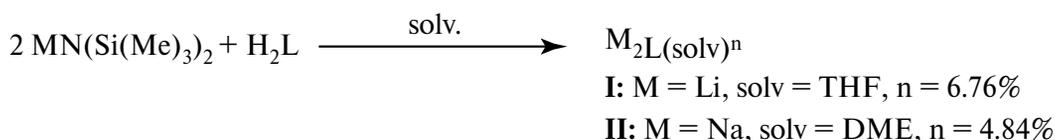


Схема 2. Синтез биядерных комплексов щелочных металлов I и II.

Соединение II аналогично I представляет собой биядерный комплекс (рис. 4). Каждый из атомов натрия связан с двумя молекулами ДМЭ, а также атомами азота и серы бисмеркаптооксазольного лиганда. Расстояние Na(1)–S(1) составляет 3.0648(10) Å, что лишь незначительно превышает сумму ионного радиуса атома натрия (1.16 Å) [37] и ван-дер-ваальсового радиуса серы (1.8 Å) [34]. В целом основные геометрические характеристики в координационной сфере атома натрия в комплексе II (табл. 2 и 3) находятся в хорошем согласии с ранее опубликованными шестикординационными соединениями натрия с родственными лигандами [23]. Отметим, что расстояние C=S в комплексе II (1.685(2)) увеличивается по сравнению с комплексом I (1.673(2) Å), что свидетельствует о наличии взаимодействия Na...S

(3.0648(10)) [40]. Координационная сфера атома натрия представляет собой искаженный октаэдр. Бисмеркаптооксазол, как и в комплексе I, имеет плоское строение. Максимальное отклонение от плоскости составляет 0.012 Å.

Для синтеза лантаноидсодержащих КП на основе дитопного бисмеркаптооксазола H₂L были проведены реакции силиламидных комплексов неодима и иттербия Ln[N(SiMe)₃]₂ со свободным бистиазолом в три стадии в соответствии со схемой 3. После нагревания в течение 2 сут при температуре 60°C в реакции с неодимом были обнаружены светло-голубые кристаллы соединения III, которые, по данным PCA, представляют собой ионный комплекс [Nd(DMSO)₈][L]_{1.5}.

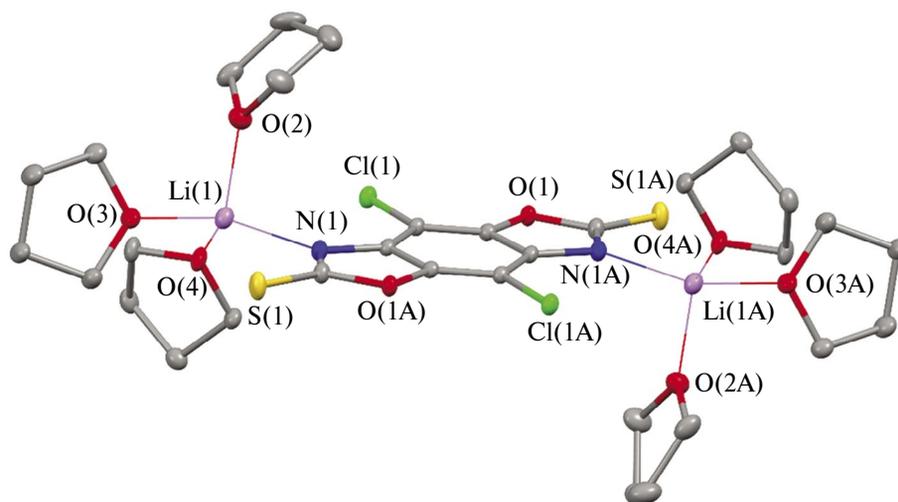


Рис. 3. Молекулярное строение комплекса I. Приведены эллипсоиды с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для наглядности. Операция симметрии $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$, использованная для генерации эквивалентных атомов (A).

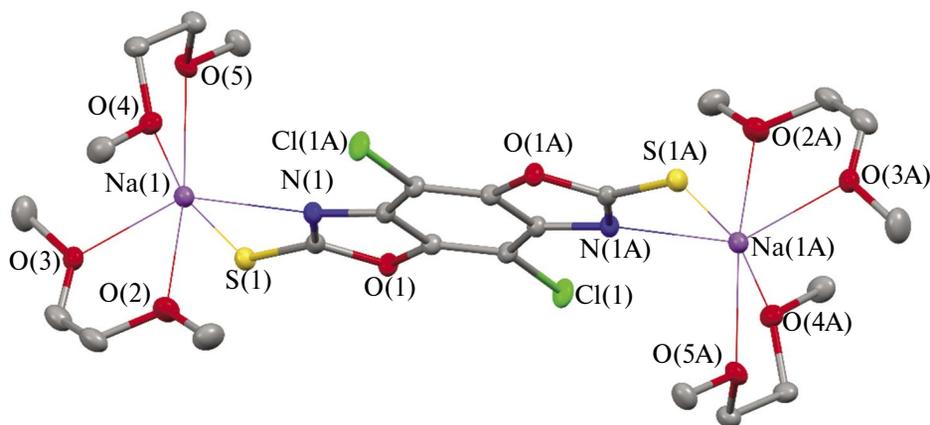


Рис. 4. Молекулярное строение комплекса II. Приведены эллипсоиды с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для наглядности. Операция симметрии $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$, использованная для генерации эквивалентных атомов (A).

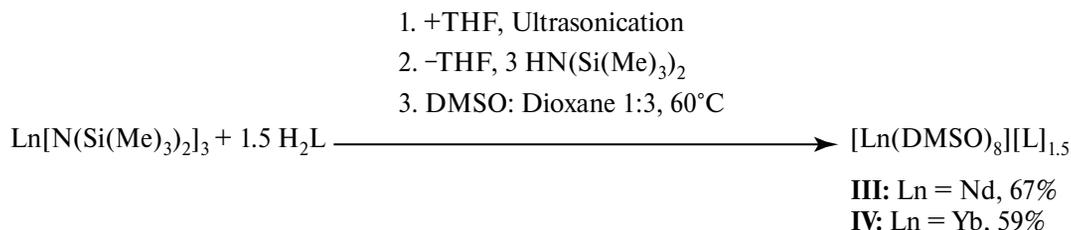


Схема 3. Синтез ионных соединений лантаноидов III и IV.

Согласно данным РСА, строение комплекса III аналогично ранее опубликованному комплексу неодима с родственным бистиазольным лигандом [22]. Соединение III представляет собой комплекс, содержащий катионную $\text{Nd}^{3+}(\text{DMSO})_8$ и анионные L^{2-} части: три дианиона бисмеркаптооксазола на две катионные части в кристалле. Молекулярная структура комплекса III показана на рис. 5.

Расстояния Nd–O варьируются в широком диапазоне: от 2.389(2) до 2.486(2) Å (табл. 2). Координационная сфера атома неодима в III представляет собой искаженную квадратную антипризму. Бисмеркаптооксазол-дианионы имеют плоское строение. Максимальное отклонение от плоскости составляет 0.047 и 0.127 Å. Основные геометрические характеристики хорошо согласуются с ранее опубликованным комплексом Nd(III) [22]. Основное отличие комплекса III от родственного бистиазольного комплекса [22] заключается во взаимном расположении анионных фрагментов комплекса относительно друг друга. Если в ранее опубликованном комплексе плоскости сосед-

них лигандов образуют двугранный угол 58.8° , то в комплексе III они практически перпендикулярны друг другу (81.3°). Кроме того, расстояние между атомом хлора одной молекулы лиганда до центра ароматического кольца другой составляет 3.375 Å (рис. 6), что свидетельствует о наличии C–Cl...π-взаимодействий в кристалле III [41].

Для иттербийсодержащего продукта IV не удалось получить кристаллы, пригодные для РСА, однако сходство элементного состава и ИК-спектров IV и III позволяют сделать вывод об идентичности его строения с неодимовым аналогом III.

Было обнаружено, что молекулярные биядерные комплексы лития и натрия на основе хлорсодержащего дитопного бисмеркаптооксазола H_2L I и II оказались нелюминесцентными как при комнатной, так и при температуре жидкого азота, в то время как для родственного 2-меркаптобензоксазола [42] была обнаружена люминесцентная активность.

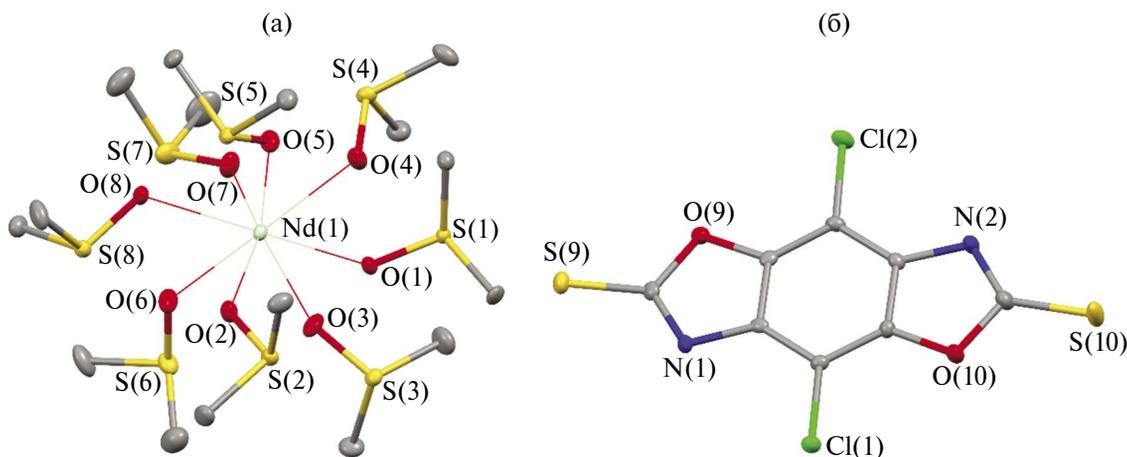


Рис. 5. Катионная (а) и анионная (б) части комплекса III. Приведены эллипсоиды с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для наглядности.

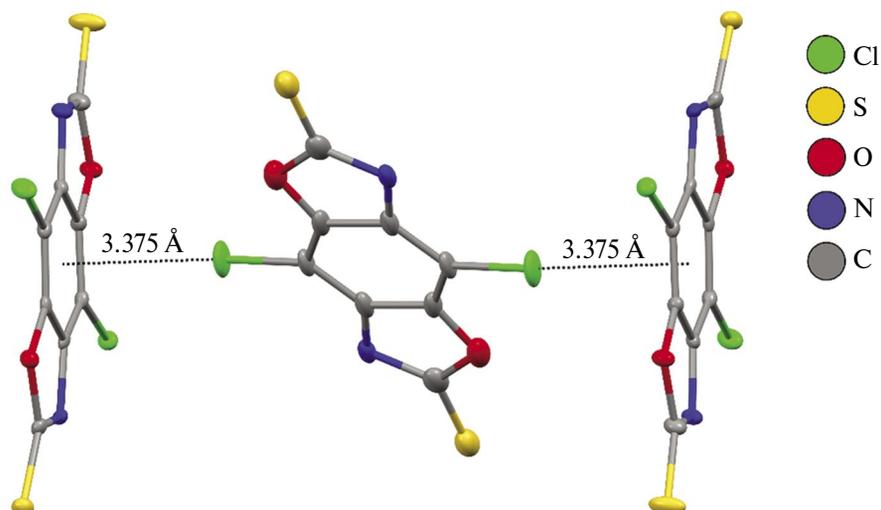


Рис. 6. Расположение бисмеркаптооксазол-дианионов в комплексе III. Приведены эллипсоиды с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для наглядности.

Несмотря на отсутствие ФЛ у солей щелочных металлов, соединения III и IV демонстрируют умеренную по интенсивности металл-центрированную ФЛ соответствующих ионов лантаноидов в ближнем ИК-диапазоне, даже несмотря на отсутствие координации бисмеркаптоксазола на атомы металлов. На спектрах ФЛ (рис. 7) соединений III и IV, зарегистрированных при возбуждении диодным лазером 405 нм, наблюдаются полосы эмиссии с характерными для соответству-

ющих ионов лантаноидов внутриконтинуальными $f-f$ переходами — Nd: ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (855 нм), ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1055 нм) и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (1345 нм), Yb: ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (990 нм). Следовательно, депротонированный H_2L выступает в качестве лиганда-сенситизатора лантаноидной люминесценции.

Попытки синтеза лантаноидсодержащих координационных полимеров, в соответствии с методами успешно примененными для род-

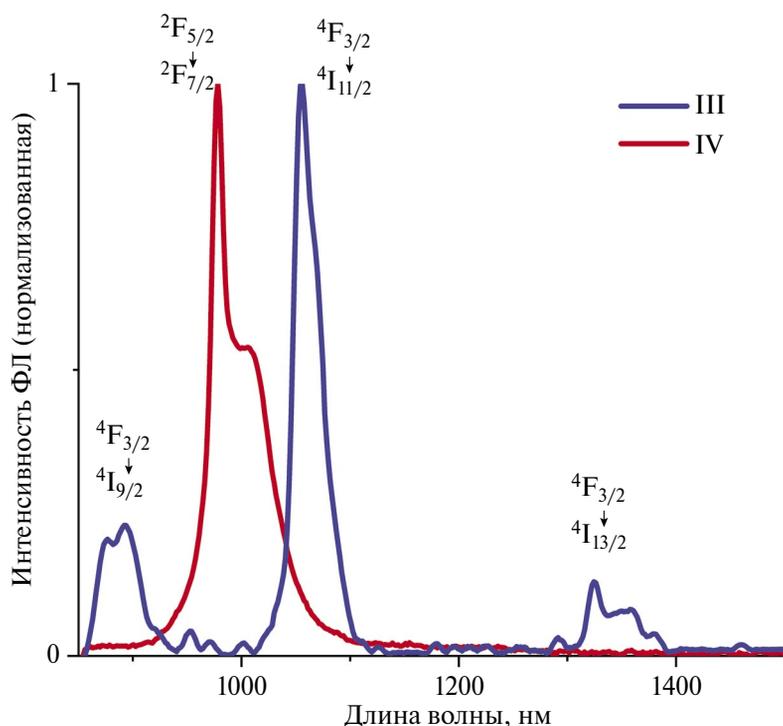


Рис. 7. Спектры ФЛ твердых образцов III и IV в ИК-диапазоне при комнатной температуре, $\lambda_{\text{возб}} = 405$ нм.

ственных бисмеркаптотиазольных дитопных линкеров [22], не привели к успеху в случае H_2L . Вероятно, данный факт связан с наличием в его структуре достаточно объемных заместителей — атомов хлора, препятствующих формированию 2D-слоев, а также дополнительной стабилизацией ионных солей за счет C—Cl...π-взаимодействий в кристаллах.

Таким образом, в данной работе был синтезирован и структурно охарактеризован новый дитопный центросимметричный гетероциклический лиганд, содержащий два аннелированных оксазольных гетероцикла — 4,8-дихлорбензо[1,2-d:4,5-d']бис(оксазол)-2,6(3H,7H)-дитиона (H_2L). Было продемонстрировано, что литиевые и динариевые соли этого соединения — $Li_2L(THF)_6$ и $Na_2L(DME)_4$ — являются нелюминесцентными молекулярными комплексами, в которых ионы натрия хелатно связаны $S^{\wedge}N$ фрагментом, а ион лития координируется только к атому N. С ионами неодима и иттербия депротонированный H_2L образует ионные соединения состава $[Ln(DMSO)_8][L]_{1.5}$, проявляющие умеренную, характеристичную для данных ионов ФЛ в ближнем ИК-диапазоне.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-73-10115).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bünzli J.C.G.* // *Handb. Phys. Chem. Rare Earths*. 2016. V. 50. P. 141.
2. *Bünzli J.C.G.* // *Coord. Chem. Rev.* 2015. V. 293–294. P. 19.

3. *Bryleva Y.A., Artem'ev A.V., Glinskaya L.A. et al.* // *New J. Chem.*, 2021. V. 45. P. 13869.
4. *Ivanova A.A., Gontcharenko V.E., Lunev A.M. et al.* // *Inorganics*. 2022. V. 10. P. 104.
5. *Alzard R.H., Siddig L.A., Saleh, N. et al.* // *Sci. Rep.* 2022. V. 12. P. 1.
6. *Nosov V.G., Kupryakov A.S., Kolesnikov I.E. et al.* // *Molecules*. 2022. V. 27. P. 5763.
7. *Liu W., Li D., Wang F. et al.* // *Opt. Mater.* 2022. V. 123. P. 111895.
8. *Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I. et al.* // *Angew. Chemie*. 2023. 135. P. e202306680
9. *Wang S., Sun B., Su Z. et al.* // *Inorg. Chem. Front.* 2022. V. 9. P. 3259
10. *Mínguez Espallargas G., Coronado E.* // *Chem. Soc. Rev.* 2018. V. 47. P. 533
11. *Bazhina E.S., Shmelev M.A., Voronina J.K. et al.* // *New J. Chem.* 2023. V. 47. P. 19251.
12. *Wang X., Wang Y., Wang Y. et al.* // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. P. 233.
13. *Yoon M., Srirambalaji R., Kim K.* // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 1196.
14. *Getman R.B., Bae Y.S., Wilmer C.E. et al.* // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 703.
15. *Li J.R., Sculley J., Zhou H.C.* // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 869.
16. *Furukawa H., Cordova K. E., O'Keeffe M. et al.* // *Science*. 2013. V. 341. P. 1230444.
17. *Xia T., Cao W., Guan L. et al.* // *Dalton. Trans.* 2022. V. 51. P. 5426.
18. *Zhou Z., Shang M., Yao Z. et al.* // *Dye. Pigment.* 2022. V. 198. P. 110016.
19. *Demakov P.A., Sapchenko S.A., Samsonenko D.G. et al.* // *J. Struct. Chem.* 2019. V. 60. P. 815.
20. *Songlin Y., Dongxue S., Kaisu L. et al.* // *Dye. Pigment.* 2023. V. 220. P. 111673.
21. *Belousov Y.A., Metlin M.T., Metlina D.A. et al.* // *Polymers*. 2023. V. 15. P. 867.
22. *Ilichev V.A., Rogozhin A.F., Rummyantsev R.V. et al.* // *Inorg. Chem.* 2023. V. 62. P. 12625.
23. *Rogozhin A.F., Ilichev V.A., Fagin A.A. et al.* // *New J. Chem.* 2022. V. 46. P. 13987.
24. *Balashova T.V., Kukinov A.A., Pushkarev A.P. et al.* // *J. Lumin.* 2018. V. 203. P. 286.
25. *Ilichev V.A., Rozhkov A.V., Rummyantsev R.V. et al.* // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. P. 3041.
26. *Shavaleev N.M., Scopelliti R., Gummy F. et al.* // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. P. 6178.
27. *Katkova M.A., Balashova T.V., Ilichev V.A. et al.* // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 5094.
28. *Ilichev V.A., Rogozhin A.F., Belyakova A.V. et al.* // *Organometallics*. 2023, V. 42. P. 2792.
29. *Hu J.X., Karamshuk S., Gorbaciova J. et al.* // *J. Mat. Chem. C*. 2018. V. 6. P. 7012.

30. *Inbasekaran M., Strom R.* // The New Journal for Organic Synthesis. 1991. V. 449. P. 48674.
31. Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlis Pro software system, version 1.171.41.122a, Rigaku Corporation, Wroclaw, Poland, 2021.
32. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. A. 2015. V. 71. P. 3.
33. *Sheldrick G.M.* // (2015). Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3.
34. *Watts S., Peloquin A.J., Bandara M. et al.* // Acta Cryst. C. 2022. V. 78. P. 702.
35. *Jebbari S., Abdellatif E.K., Ahbada M. et al.* // IUCrDATA. 2019. V. 4. Px191119.
36. *Janiak C.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2000. P. 3885.
37. *Shannon R.D.* // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. P. 751.
38. *Batsanov S.S.* // Inorg. Mater. 2001. V. 37. P. 871.
39. *Armstrong D.R., Banbury F.A., Davidson M.G. et al.* // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1992. P. 1492.
40. *KreiderMueller A., Rong Y., Owena, J.S. et al.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 10852.
41. *Prasanna M.D., Guru Row T.N.* // Crystal Engineering. 2000. V. 3. P. 135.
42. *Katkova M.A., Borisov A.V., Fukin G.K. et al.* // Inorg. Chim. Acta, 2006, V. 359 P. 4289.

Coordination Compounds of Alkali and Rare Earth Metals Based on Centrosymmetric Chlorine-Substituted Bis-Mercaptooxazole. Synthesis, Structure, and Luminescence

A.F. Rogozhin^{a,*}, V. A. Il'ichev^a, L. I. Silant'eva^a, T. A. Kovylnina^a, E. A. Kozlova^a,
G. K. Fukin^a, and M. N. Bochkarev^a

^a Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia

*e-mail: atonrog@gmail.com

New coordination polymers were synthesized. A ditopic centrosymmetric organic ligand containing oxazole heterocycles, 4,8-dichlorobenzo[1,2d:4,5d']bis(oxazole)-2,6(3H,7H)-dithione (H₂L), was prepared and structurally characterized. It was shown that deprotonated H₂L forms non-luminescent binuclear molecular complexes Li₂L(THF)₆ (I) and Na₂L(DME)₄ (II) with alkali metals, while complexes of H₂L with lanthanides are ionic compounds [Ln(DMSO)₈][L]₁₋₅ (Ln = Nd (III), Yb (IV)) exhibiting moderate metalcentered emission in the near-infrared (IR) range, despite the absence of coordination of the ligand L to lanthanide ions. The molecular structures of H₂L₂DMSO and I–III were established by X-ray diffraction (CCDC no. 2320461 (H₂L₂DMSO), 2320462 (I), 2320463 (II), 2320464 (III)).

Keywords: lanthanides, benzoxazole, photoluminescence, alkali metals, heterocyclic ligands

REFERENCES

1. *Bünzli J.C.G.* // Handb. Phys. Chem. Rare Earths. 2016. V. 50. P. 141.
2. *Bünzli J.C.G.* // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 293–294. P. 19.
3. *Bryleva Y.A., Artem'ev A.V., Glinskaya L.A. et al.* // New J. Chem., 2021. V. 45. P. 13869.
4. *Ivanova A.A., Gontcharenko V.E., Lunev A.M. et al.* // Inorganics. 2022. V. 10. P. 104.
5. *Alzard R.H., Siddig L.A., Saleh, N. et al.* // Sci. Rep. 2022. V. 12. P. 1.
6. *Nosov V.G., Kupryakov A.S., Kolesnikov I.E. et al.* // Molecules. 2022. V. 27. P. 5763.
7. *Liu W., Li D., Wang F. et al.* // Opt. Mater. 2022. V. 123. P. 111895.
8. *Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I. et al.* // Angew. Chemie. 2023. 135. P. e202306680
9. *Wang S., Sun B., Su Z. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2022. V. 9. P. 3259
10. *Mínguez Espallargas G., Coronado E.* // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 533
11. *Bazhina E.S., Shmelev M.A., Voronina J.K. et al.* // New J. Chem. 2023. V. 47. P. 19251.
12. *Wang X., Wang Y, Wang Y. et al.* // Chem. Commun. 2020. V. 56. P. 233.
13. *Yoon M., Srirambalaji R., Kim K.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 1196.
14. *Getman R.B., Bae Y.S., Wilmer C.E. et al.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 703.
15. *Li J.R., Sculley J., Zhou H.C.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 869.
16. *Furukawa H., Cordova K. E., O'Keeffe M. et al.* // Science. 2013. V. 341. P. 1230444.
17. *Xia T., Cao W., Guan L. et al.* // Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 5426.
18. *Zhou Z., Shang M., Yao Z. et al.* // Dye. Pigment. 2022. V. 198. P. 110016.
19. *Demakov P.A., Sapchenko S.A., Samsonenko D.G. et al.* // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. P. 815.

20. *Songlin Y., Dongxue S., Kaisu L. et al.* // *Dye. Pigment.* 2023. V. 220. P. 111673.
21. *Belousov Y.A., Metlin M.T., Metlina D.A. et al.* // *Polymers.* 2023. V. 15. P. 867.
22. *Ilichev V.A., Rogozhin A.F., Rummyantsev R.V. et al.* // *Inorg. Chem.* 2023. V. 62. P. 12625.
23. *Rogozhin A.F., Ilichev V.A., Fagin A.A. et al.* // *New J. Chem.* 2022. V. 46. P. 13987.
24. *Balashova T.V., Kukinov A.A., Pushkarev A.P. et al.* // *J. Lumin.* 2018. V. 203. P. 286.
25. *Ilichev V.A., Rozhkov A.V., Rummyantsev R.V. et al.* // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. P. 3041.
26. *Shavaleev N.M., Scopelliti R., Gummy F. et al.* // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. P. 6178.
27. *Katkova M.A., Balashova T.V., Ilichev V.A. et al.* // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 5094.
28. *Ilichev V.A., Rogozhin A.F., Belyakova A.V. et al.* // *Organometallics.* 2023, V. 42. P. 2792.
29. *Hu J.X., Karamshuk S., Gorbaciova J. et al.* // *J. Mat. Chem. C.* 2018. V. 6. P. 7012.
30. *Inbasekaran M., Strom R.* // *The New Journal for Organic Synthesis.* 1991. V. 449. P. 48674.
31. Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlis Pro software system, version 1.171.41.122a, Rigaku Corporation, Wroclaw, Poland, 2021.
32. *Sheldrick G.M.* // *Acta Cryst. A.* 2015. V. 71. P. 3.
33. *Sheldrick G.M.* // (2015). *Acta Cryst. C.* 2015. V. 71. P. 3.
34. *Watts S., Peloquin A.J., Bandara M. et al.* // *Acta Cryst. C.* 2022. V. 78. P. 702.
35. *Jebbari S., Abdellatif E.K., Ahabada M. et al.* // *IUCrDATA.* 2019. V. 4. Px191119.
36. *Janiak C.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2000. P. 3885.
37. *Shannon R.D.* // *Acta Cryst. A.* 1976. V. 32. P. 751.
38. *Batsanov S.S.* // *Inorg. Mater.* 2001. V. 37. P. 871.
39. *Armstrong D.R., Banbury F.A., Davidson M.G. et al.* // *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1992. P. 1492.
40. *KreiderMueller A., Rong Y., Owena, J.S. et al.* // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. P. 10852.
41. *Prasanna M.D., Guru Row T.N.* // *Crystal Engineering.* 2000. V. 3. P. 135.
42. *Katkova M.A., Borisov A.V., Fukin G.K. et al.* // *Inorg. Chim. Acta,* 2006, V. 359 P. 4289.

УДК 546.562+546.571+546.742+547-304.2

ДИЦИАНОАРГЕНТАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) С ЭТИЛЕНДИАМИНОВЫМИ И 4,4'-БИПИРИДИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

© 2024 г. Д. Р. Пашнин¹, Д. П. Шевченко^{1,*}, В. В. Шарутин¹, О. К. Шарутина¹

¹Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия

*e-mail: Shepher56@gmail.com

Поступила в редакцию 21.11.2023 г.

После доработки 05.12.2023 г.

Принята к публикации 06.12.2023 г.

Взаимодействием водного раствора дицианоаргентата калия со смесью хлорида никеля(II) или меди(II) и этилендиамина или 4,4'-бипиридила в этаноле получены координационные полимеры $[\text{Ni}(\text{En})_2(\text{Ag}(\text{CN})_2)][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (I), $[\text{Cu}(\text{En})_2(\text{Ag}(\text{CN})_2)][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (II) и $[\text{Cu}(4,4'\text{-Bipy})_2(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ (III), охарактеризованные методами рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2225984 (I), 2214320 (II), 2229270 (III)) и ИК-спектроскопии. По данным РСА, кристаллы комплексов I и II образованы 1D-цепочками $\{\cdots\text{NC}-\text{Ag}-\text{CN}-\text{M}(\text{En})_2\}_n$ (M = Ni (I), Cu (II)), связанными друг с другом дицианоаргентатными анионами посредством аргентофильных контактов (Ag \cdots Ag 3.288(8) Å (I), 3.1616(14) Å (II)). Кристалл III состоит из независимых взаимопроникающих 3D-сеток, построенных из полимерных слоев $\{\text{Cu}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}_n$, связанных друг с другом молекулами 4,4'-бипиридила. Бипиридилные мостики соединяют Cu-центры с Ag-центрами анионов $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, обуславливая тем самым трехкоординированность атомов серебра. Взаимодействия Ag \cdots Ag в кристалле III отсутствуют.

Ключевые слова: координационные полимеры, дицианоаргентаты, никель(II), медь(II), этилендиамин, 4,4'-бипиридил

DOI: 10.31857/S0132344X24070053, EDN: MUBINC

Исследования в области проектирования и синтеза координационных полимеров с разнообразной архитектурой представляют интерес благодаря потенциалу их применения в самых различных областях (электропроводящие, магнитно- и оптически активные материалы, катализ, энергетика и др.) [1–3].

В проектировании координационных полимеров выбор комбинации лиганд/металл/линкер является основным фактором, контролирующим надмолекулярную топологию и размерность структуры. Кроме того, различные нековалентные взаимодействия, например, водородные связи, π – π -стэкинг, металлофильность и пр., также оказывают значительное влияние на кристаллическую структуру таких комплексов.

Важное место среди строительных блоков для координационных полимеров занимают циано-металлатные линкеры на основе серебра, золота, платины и других переходных металлов. В частности, дицианоаргентатные производные обладают различными потенциально полезными свой-

ствами, среди которых люминесценция [4–9], спин-кроссовер [10–15], каталитическая [16] и биологическая активность [17–19]. Стратегический выбор противоионов и вспомогательных лигандов позволяет модифицировать указанные свойства.

В продолжение ряда работ по дицианоаргентатным комплексам [20–22] в настоящей статье описан синтез и особенности строения координационных полимеров $[\text{Ni}(\text{En})_2(\text{Ag}(\text{CN})_2)][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (I), $[\text{Cu}(\text{En})_2(\text{Ag}(\text{CN})_2)][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (II) и $[\text{Cu}(4,4'\text{-Bipy})_2(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ (III), где En — этилендиамин, 4,4'-Bipy — 4,4'-бипиридил.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерчески доступные дицианоаргентат калия («ч.д.а.», ДЦМ-Аналитика), хлорид никеля(II) («х.ч.», Профснаб), хлорид меди(II) (98%, abcr), пятиводный сульфат меди(II) («ч.д.а.», Химреактивснаб), этилендиамин («ч.», Химреактивснаб) и 4,4'-бипиридил («ч.», Химреактивснаб).

Синтез комплекса $[\text{Ni}(\text{En})_2(\text{Ag}(\text{CN})_2)][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (I).

К раствору 100 мг (0.50 ммоль) дицианоаргентата калия в 5 мл воды прибавляли при перемешивании раствор 32 мг (0.25 ммоль) безводного хлорида никеля(II) и 30 мг (0.50 ммоль) этилендиамина в этаноле. Получили прозрачный фиолетовый раствор. В процессе испарения растворителя выделили 85 мг (69%) фиолетовых кристаллов I с $T_{\text{разл}} = 199^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3343 с, 3302 сл, 3273 с, 3154 сл, 2976 ср, 2963 ср, 2941 с, 2884 ср, 2156 с, 2137 с, 1630 сл, 1597 с, 1452 ср, 1396 сл, 1368 сл, 1321 ср, 1277 ср, 1136 ср, 1084 ср, 1074 сл, 1005 с, 970 с, 872 сл, 662 с, 581 сл, 513 с, 420 ср.

Найдено, %: С 19.48; Н 1.70.

Для $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_8\text{NiAg}_2$

вычислено, %: С 19.58; Н 1.65.

Комплекс II синтезировали по методике, аналогичной для I, но вместо NiCl_2 использовали CuCl_2 .

II: сине-фиолетовые кристаллы. Выход 77%, $T_{\text{пл}} = 204^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3335 с, 3256 с, 3130 сл, 2984 сл, 2972 ср, 2955 сл, 2893 сл, 2137 с, 1580 с, 1456 ср, 1392 сл, 1363 сл, 1317 сл, 1281 сл, 1267 ср, 1153 сл, 1084 ср, 1024 с, 976 ср, 881 сл, 696 с, 604 сл, 530 ср, 453 сл.

Найдено, %: С 19.30; Н 1.69.

Для $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_8\text{CuAg}_2$

вычислено, %: С 19.39; Н 1.63.

Синтез комплекса $[\text{Cu}(4,4'\text{-Bipy})_2(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ (III).

К раствору 100 мг (0.50 ммоль) дицианоаргентата калия и 78 мг (0.50 ммоль) 4,4'-бипиридила в 5 мл воды прибавляли при перемешивании раствор 62 мг (0.25 ммоль) пентагидрата сульфата меди(II) в этаноле. Наблюдали выпадение буро-зеленого осадка, который растворяли добавлением нескольких капель концентрированного водного раствора аммиака. В процессе испарения растворителя выделили 50 мг (29%) синих кристаллов III с $T_{\text{разл}} = 184^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3044 сл, 2168 ср, 2126 ср, 1612 ср, 1599 с, 1531 ср, 1516 сл, 1487 ср, 1458 сл, 1427 сл, 1410 ср, 1342 сл, 1323 сл, 1217 ср, 1139 сл, 1125 сл, 1109 сл, 1072 ср, 1043 сл, 1018 сл, 1003 ср, 976 сл, 957 сл, 866 сл, 851 сл, 839 сл, 810 с, 745 сл, 729 ср, 629 ср, 569 ср, 559 сл, 492 ср, 455 ср, 420 сл.

Найдено, %: С 41.31; Н 2.37.

Для $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{CuAg}_2$

вычислено, %: С 41.43; Н 2.32.

ИК-спектры соединений I–III записывали на ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S; образцы готовили таблетированием с KBr (область поглощения $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$).

РСА кристаллов I–III проведен на дифрактометре D8 QUEST Bruker (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [23]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [24] и OLEX2 [25]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2225984, 2214320, 2229270 для структур I–III соответственно, deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

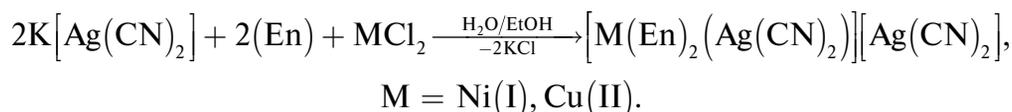
Соединение I: фиолетовые кристаллы, триклинные, пр. группа \bar{P} , $a = 6.576(17)$, $b = 8.354(18)$, $c = 8.44(2)\text{ \AA}$, $\alpha = 102.13(13)^\circ$, $\beta = 109.60(14)^\circ$, $\gamma = 108.67(9)^\circ$, $V = 386.7(17)\text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\rho(\text{выч.}) = 2.107\text{ г/см}^3$; $\mu = 3.709\text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 234.0$. Измерено всего 20117 отражений, независимых отражений 4402 ($R_{\text{int}} = 0.0521$), параметров уточнения 91: $R_1 = 0.0457$, $wR_2 = 0.1245$.

Соединение II: сине-фиолетовые кристаллы, ромбические, пр. группа $Immm$, $a = 6.323(3)$, $b = 9.033(4)$, $c = 13.217(6)\text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 754.9(6)\text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho(\text{выч.}) = 2.215\text{ г/см}^3$; $\mu = 3.963\text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 486.0$. Измерено всего 6097 отражений, независимых отражений 557 ($R_{\text{int}} = 0.0280$), параметров уточнения 46: $R_1 = 0.0182$, $wR_2 = 0.0414$.

Соединение III: синие кристаллы, моноклинные, пр. группа $P2_1/n$, $a = 8.952(5)$, $b = 11.505(4)$, $c = 12.608(5)\text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 106.42(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1245.4(9)\text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho(\text{выч.}) = 1.855\text{ г/см}^3$; $\mu = 2.432\text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 678.0$. Измерено всего 62964 отражений, независимых отражений 9831 ($R_{\text{int}} = 0.0396$), параметров уточнения 160: $R_1 = 0.0401$, $wR_2 = 0.0900$.

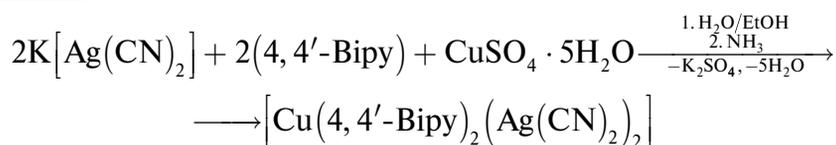
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимерные комплексы I и II в монокристаллическом виде были получены в результате взаимодействия водного раствора дицианоаргентата калия со смесью этилендиамина и хлорида никеля(II) (I) или хлорида меди(II) (II) (2 : 2 : 1 мольн.) в этаноле:



Отметим, что строение комплекса II уже было определено ранее, но в другой пространственной группе (*Pnnm*) [26].

Попытки выделить кристаллы комплекса меди(II) с 4,4'-бипиридилем аналогичным путем оказались неудачными вследствие очень быстрого выпадения мелкодисперсного осадка продукта, нерастворимого в воде и доступных органических растворителях (ацетон, ацетонитрил, хлороформ, ТГФ, ДМСО, ДМФА) для последующей кристаллизации. Добавлением к реакционной смеси нескольких капель концентрированного водного раствора аммиака до полного растворения осадка с последующим испарением растворителя были получены пригодные для РСА монокристаллы синего цвета продукта III:



Аналогичный прием ранее был описан в работе [27] для полимерных дицианоауратных комплексов $[\text{M}(\text{Врум})(\text{NH}_3)_2(\text{Au}(\text{CN})_2)_2]$ (M = Co, Ni, Cu; Врум = 2,2'-бипиридин). Однако синтезированный таким образом комплекс III не содержит в координационной сфере катионов Cu^{2+} молекул аммиака, вероятно, вследствие лучшего сродства к лиганду 4,4'-Bipy.

Используя ИК-спектроскопию, достаточно легко установить наличие цианогрупп в органических и неорганических соединениях; соответствующие им полосы поглощения находятся в относительно узком интервале частот от 2200 до 2000 cm^{-1} [28]. Цианидные лиганды в дицианоаргентатных (а также дицианоауратных) комплексах разделяют на терминальные и мости-

ковые, и каждому из этих типов соответствует достаточно определенный интервал частот колебаний в ИК-диапазоне. Полосы поглощения ниже 2150 cm^{-1} указывают на присутствие терминального фрагмента $\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{N}$, а значения выше 2150 cm^{-1} — на наличие мостиков $\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{M}$ и полимерный характер комплекса [29]. Таким образом, ИК-спектры имеют важное значение

для понимания строения дицианоаргентатных производных и зачастую позволяют предположить их структуру до проведения РСА.

Так, для комплексов I–III полосы поглощения валентных колебаний связей $\text{C}\equiv\text{N}$ в анионе $[\text{Ag}(\text{CN})]^-$ имеют высокую интенсивность и располагаются при 2156 и 2137 (I), 2137 (II), 2168 и 2126 cm^{-1} (III), из чего можно предположить, что комплексы I и III, в отличие от продукта II, содержат как терминальные, так и мостиковые группы $\text{C}\equiv\text{N}$.

В ИК-спектрах этилендиаминсодержащих соединений I и II также отчетливо наблюдаются полосы поглощения колебаний NH_2 -группы: при 3343, 3273 cm^{-1} (I) и 3335, 3256 cm^{-1} (II)

для валентных колебаний и при 1597 cm^{-1} (I) и 1580 cm^{-1} (II) для деформационных колебаний [28].

По данным РСА, никель- и медьсодержащие комплексы I и II имеют аналогичную друг другу полимерную структуру и представлены в кристаллах слабоизогнутыми 1D-цепочками, построенными из μ_2 -мостиковых дицианоаргентатных анионов и октаэдрически-координированных катионов M^{2+} (M = Ni (I), Cu (II)). Аксиальные положения последних заняты атомами азота ионов $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$; экваториальную плоскость вокруг Ni- и Cu-центров образуют четыре атома азота от двух хелатных молекул этилендиамина. Компенсация заряда происходит за счет некоординиро-

ванных дицианоаргентатных анионов, которые объединяют цепи $\{\cdots\text{NC-Ag-CN-M}(\text{En})_2\cdots\}_n$ в псевдо-2D-массивы с помощью аргентофильных взаимодействий $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ (3.288(8) Å (I) и 3.1616(14) Å (II)). Величина удвоенного ван-дер-ваальсового радиуса атома серебра(I) составляет 3.44 Å [30], таким образом, указанные контакты в продуктах I и II можно считать значимыми. Строение комплекса I, а также фрагмент его кристаллической организации изображены на рис. 1 и 2 соответственно.

Как мостиковые, так и свободные ионы $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ в комплексах I и II имеют типичную линейную геометрию. Длины связей Ag-C и $\text{C}\equiv\text{N}$ в свободных анионах составляют 2.042(5) и 1.106(5) (I), 2.054(3) и 1.125(5) Å (II) соответственно; в мостиковых анионах — 2.080(6) и 1.154(4) (I), 2.064(4) и 1.124(6) Å (II) соответственно.

Расстояния M-N в продуктах I и II варьируются в различных пределах. Для комплекса I интервал значений относительно невелик и составляет 2.088(6)–2.138(5) Å, наибольшее из которых относится к координационной связи Ni-центра с мостиковым анионом $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ (Ni(1)–N(3)). Другая картина наблюдается для комплекса $[\text{Cu}(\text{En})_2(\text{Ag}(\text{CN})_2)][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (II). Расстояния между катионами Cu^{2+} и атомами азота мостиков $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ значимо превышают расстояния между катионами Cu^{2+} и атомами азота молекул этилендиамина: 2.578 против 2.029(2) Å.

Стоит отметить, что близостью значений длин связей Ag-C и $\text{C}\equiv\text{N}$ для координированного и некоординированного типов $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ (2.064(4) и 1.124(6) против 2.054(3) и 1.125(5) Å соответственно), а также значительным удлинением расстояний $\text{Cu-N}_{\text{акс}}$ (2.578 Å) авторы работы [26] объясняют, почему присутствие формально мостиковых цианогрупп в кристалле II не дает соответствующей полосы поглощения ниже 2150 cm^{-1} в ИК-спектре данного соединения.

Зигзагообразный характер полимерных цепочек в кристаллах I и II обусловлен отклонениями от 180° углов AgCN и CNM , составляющих соответственно 171.3(3)° и 164.4(2)° (I) и 173.0(4)° и 150.6° (II). Октаэдрическая координация Ni- и Cu-центров также несколько искажена. Углы $\text{N}_{\text{экр}}\text{MN}_{\text{акс}}$ варьируются в интервалах 87.7(2)°–92.3(2)° (I) и 88.5°–91.5° (II). Значения углов $\text{N}_{\text{экр}}\text{MN}_{\text{экр}}$ изменяются в пределах 82.4(2)°–97.6(2)° (I) и 84.4°–95.7° (II).

По сравнению с соединениями I и II комплекс III имеет более сложную организацию и в целом аналогичен некоторым ранее описанным дицианоаргентатным производным металлов с 4,4'-бипиридилем $[\text{M}(4,4'\text{-Bipy})_2(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ (M = Fe [31], Cd [32]). В данном продукте все анионы $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ выполняют роль μ_2 -мостиков и объединяют катионы Cu^{2+} в волнообразные 2D-полимерные слои $\{\text{Cu}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}_n$. Молекулы 4,4'-бипиридила наравне с дицианоаргентатными анионами выступают в качестве линейных

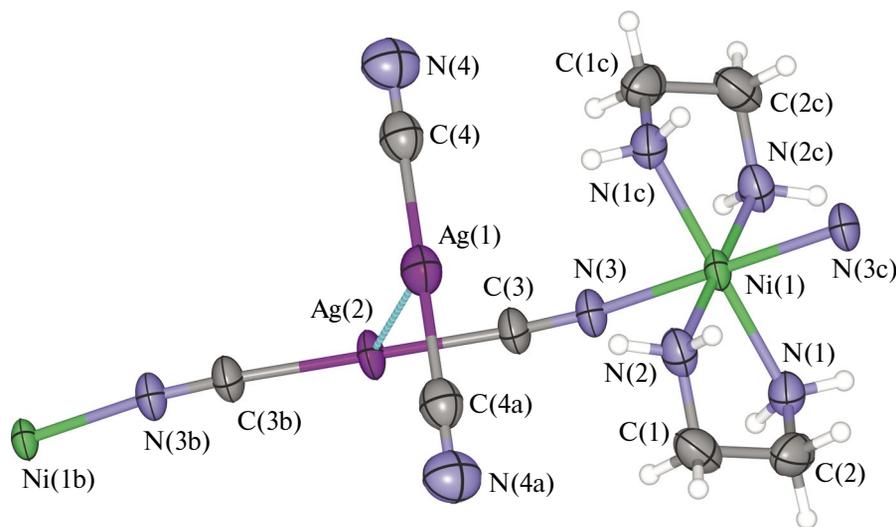


Рис. 1. Строение фрагмента комплекса I.

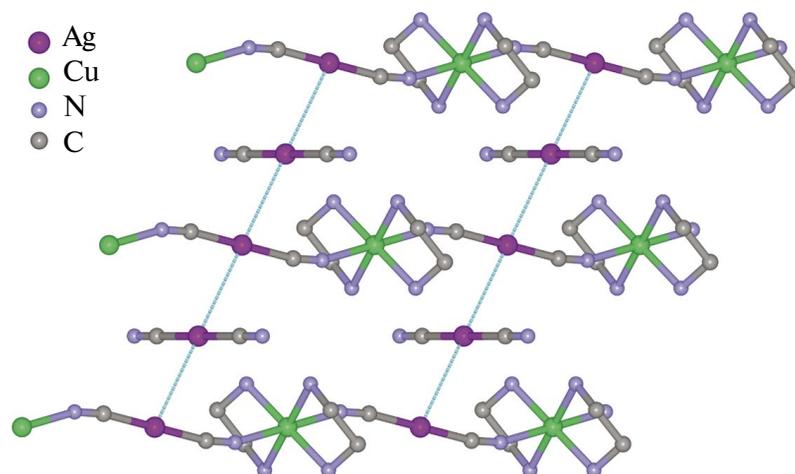


Рис. 2. Пространственная организация комплекса I (проекция вдоль оси *b*; атомы водорода не показаны).

μ_2 -мостиковых лигандов; координируясь с ядрами меди одного слоя $\{Cu[Ag(CN)_2]_2\}_n$, они пронизывают соседний полимерный слой и связываются с ядрами серебра из следующего полимерного слоя. Таким образом, итоговая структура кристалла III представлена двумя независимыми взаимопроницающими 3D-полимерными сетками. Контакты $Ag \cdots Ag$ в данном случае отсутствуют, поскольку дицианоаргентатные анионы располагаются на достаточном удалении друг от друга. Строение комплекса III, а также фрагмент независимых взаимопроницающих 3D-полимерных сеток представлены на рис. 3 и 4 соответственно.

Геометрия ионов $[Ag(CN)_2]^-$ в данном комплексе значительно отличается от линейной вследствие сближения атомов серебра с атомами азота из 4,4'-бипиридилных лигандов. Ag-центры, таким образом, являются трехкоординированными, с расстояниями $Ag(1)-N(2a)$, $Ag(1)-C(11)$ и $Ag(1)-C(12)$ равными 2.4841(18), 2.0955(16) и 2.0881(16) Å соответственно; угол $C(11)Ag(1)C(12)$ уменьшается до $157.32(6)^\circ$. Длины тройных связей $C(11)-N(3)$ и $C(12)-N(4)$ в анионах неравнозначны: 1.1453(19) и 1.137(2) Å. Внутри каждого слоя $\{Cu[Ag(CN)_2]_2\}_n$ также присутствует неоднородность расстояний $Cu-N$:

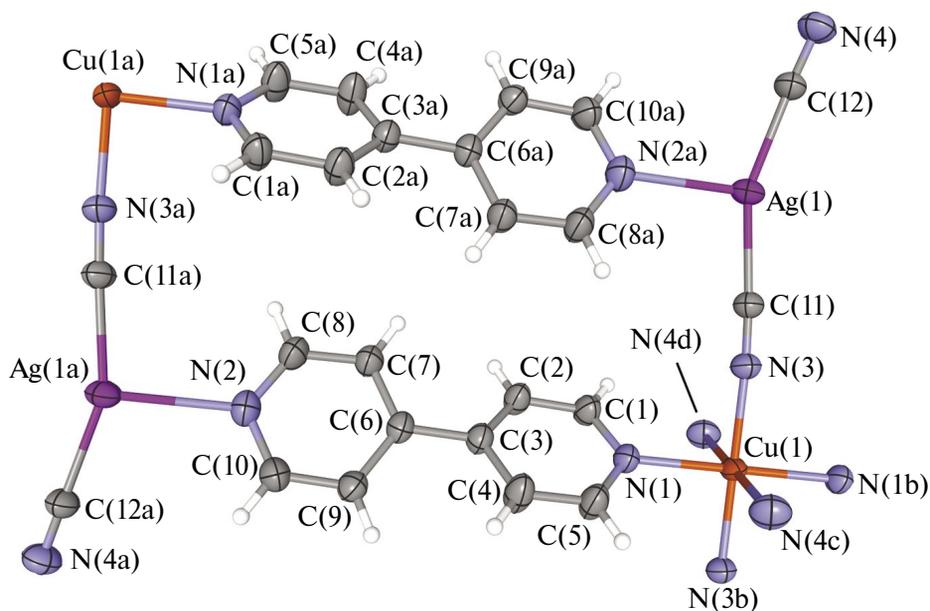


Рис. 3. Строение фрагмента комплекса III.

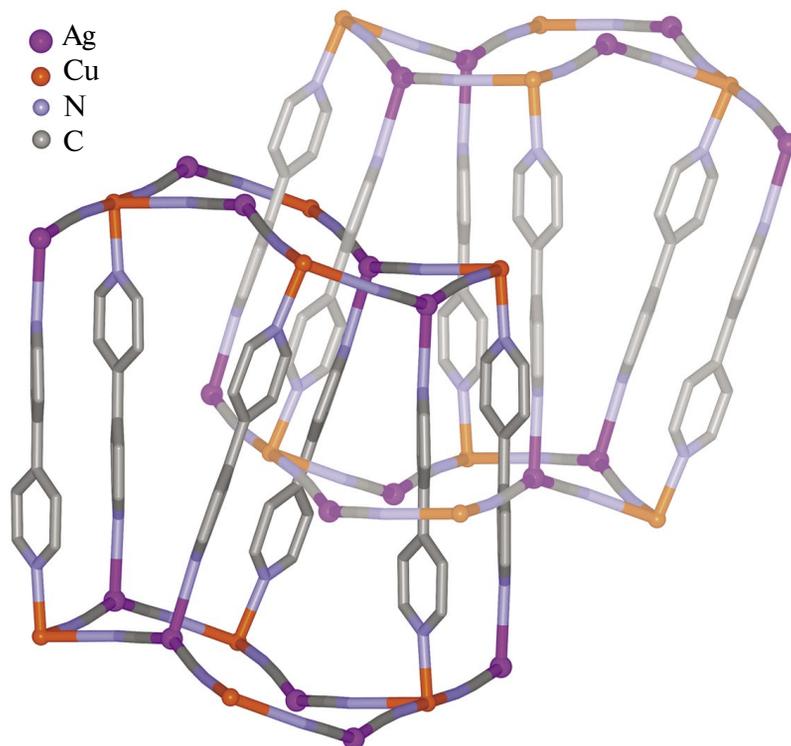


Рис. 4. Независимые взаимопроникающие 3D-полимерные сетки в структуре комплекса III.

длина связи Cu(1)–N(3) равна 1.9615(14) Å, в то время как расстояние Cu(1)–N(4) значительно длиннее и составляет 2.568 Å. Различиями в длинах связей Ag–C, C≡N и Cu–N можно объяснить появление двух полос поглощения цианогрупп в ИК-спектре продукта, несмотря на то что в кристалле III формально присутствует только один тип дицианоаргентатных анионов. Два оставшихся места в октаэдрическом окружении катионов Cu²⁺ занимают атомы азота двух 4,4'-бипиридных лигандов; длина связи Cu(1)–N(1) составляет 2.0636(15) Å.

Таким образом, взаимодействием дицианоаргентата калия с хлоридами никеля(II) и меди(II) в присутствии этилендиамина или 4,4'-бипиридила были получены координационные полимеры [Ni(En)₂(Ag(CN)₂)] [Ag(CN)₂], [Cu(En)₂(Ag(CN)₂)] [Ag(CN)₂] и [Cu(4,4'-Bipy)₂(Ag(CN)₂)]. Этилендиаминовые производные содержат два типа дицианоаргентатных анионов: мостиковые и свободные. Последние связывают цепочки {·NC–Ag–CN–M(en)₂·}_n в псевдо-2D-массивы с помощью контактов Ag···Ag с мостиковыми анионами в составе цепей. Комплекс [Cu(4,4'-Bipy)₂(Ag(CN)₂)] содержит только мостиковые анионы, которые соединяют Cu²⁺-центры в слой {Cu[Ag(CN)₂]₂}_n. Лиганды 4,4'-Bipy, координи-

руясь с ядрами меди и серебра, объединяют данные слои в независимые взаимопроникающие 3D-сетки без взаимодействий Ag···Ag.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Batten S.R., Champness N.R. // *Phil. Trans. R. Soc.*, A. 2017. V. 375. Art. 20160032. <https://doi.org/10.1098/rsta.2016.0032>
2. Furukawa H., Cordova K.E., O'Keeffe M., Yaghi O.M. // *Science*. 2013. V. 341. № 6149. Art. 1230444. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>
3. Liu J., Chen L., Cui H., Zhang J. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. № 16. P. 6011. <https://doi.org/10.1039/C4CS00094C>
4. Zhang H., Cai J., Feng X.-L. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* 2002. V. 5. № 9. P. 637. [https://doi.org/10.1016/S1387-7003\(02\)00514-2](https://doi.org/10.1016/S1387-7003(02)00514-2)
5. Lin Y.-Y., Lai S.-W., Che C.-M. et al. // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. № 5. P. 1511. <https://doi.org/10.1021/ic048876k>
6. Marinescu G., Madalan A.M., Andruh M. // *J. Coord. Chem.* 2015. V. 68. № 3. P. 479. <https://doi.org/10.1080/00958972.2014.997721>

7. Wang J.-Y., Zhang L.-Z., Gu W et al. // J. Coord. Chem. 2006. V. 59. № 15. P. 1685.
<http://doi.org/10.1080/00958970600580142>
8. Wang J.-Y., Gu W., Wang W.-Z et al. // Chin. J. Chem. 2006. V. 24. № 4. P. 493.
<https://doi.org/10.1002/cjoc.200690095>
9. Baril-Robert F., Li X., Katz M.J et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. № 1. P. 231.
<https://doi.org/10.1021/ic101841a>
10. Galet A., Niel V., Muñoz M.C., Real J.A. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 47. P. 14224.
<https://doi.org/10.1021/ja0377347>
11. Wang L.-F., Zhuang W.-M., Huang G.-Z et al. // Chem. Sci. 2019. V. 10. № 32. P. 7496.
<https://doi.org/10.1039/c9sc02274k>
12. Gural'skiy I.A., Shylin S.I., Golub B.O et al. // New J. Chem. 2016. V. 40. № 11. P. 9012.
<https://doi.org/10.1039/C6NJ01472K>
13. Arcís-Castillo Z., Muñoz M.C., Molnár G. et al. // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. № 21. P. 6851.
<https://doi.org/10.1002/chem.201203559>
14. Yoshida K., Akahoshi D., Kawasaki T et al. // Polyhedron. 2013. V. 66. P. 252.
<http://doi.org/10.1016/j.poly.2013.05.003>
15. Liu W., Peng Y.-Y., Wu S.-G. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. № 47. P. 14982.
<http://doi.org/10.1002/anie.201708973>
16. Etaiw S. El-din H., El-bendary M.M. // Inorg. Chim. Acta. 2015. V. 435. P. 167.
<http://doi.org/10.1016/j.ica.2015.06.020>
17. Karadağ A., Korkmaz N., Aydin A., Tekin S., Yanar Y., Yerli Y., Korkmaz Ş.A et al. // New J. Chem. 2018. V. 42. № 6. P. 4679.
<https://doi.org/10.1039/c7nj04796g>
18. Korkmaz N., Karadağ A., Aydin A. et al. // New J. Chem. 2014. V. 38. № 10. P. 4760.
<https://doi.org/10.1039/c4nj00851k>
19. Korkmaz N. // Turk. J. Chem. 2020. V. 44. № 4. P. 1110.
<https://doi.org/10.3906/kim-2004-42>
20. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Попкова М.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 12. С. 1304 (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Popkova M.A. et al. // Russ. J. Neorg. Chem. 2019. V. 64. № 12. P. 1548).
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19120158>
21. Шарутин В.В., Попкова М.А. // Вест. ЮУрГУ. Сер. Химия. 2019. Т. 11. № 2. С. 5.
<https://doi.org/10.14529/chem190201>
22. Попкова М.А., Шарутин В.В. // Вест. ЮУрГУ. Сер. Химия. 2021. Т. 13. № 4. С. 110.
<https://doi.org/10.14529/chem210409>
23. SMART. SAINT-Plus. V. 5.0. Data Collection, Processing Software for the SMART System, Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
24. SHELXTL/PC. V. 5.10. An Integrated System for Solving, Refining, Displaying Crystal Structures from Diffraction Data, Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
25. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
26. Černák J., Chomič J., Gravereau P. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1998. V. 281. № 2. P. 134.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(98\)00156-X](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(98)00156-X)
27. Suárez-Varela J., Sakiyama H., Cano J., Colacio E. // Dalton Trans. 2007. № 2. P. 249.
<https://doi.org/10.1039/B611684A>
28. Преч Е., Бюльман Ф., Аффельтер К. Определение строения органических соединений, М.: Мир, 2006. 440 с.
29. Nawaz S., Ghaffar A., Monim-ul-Mehboob M. et al. // Z. Naturforsch. B. 2007. V. 72. № 1. P. 43.
<https://doi.org/10.1515/znb-2016-0154>
30. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
<https://doi.org/10.1021/j100785a001>
31. Niel V., Muñoz M.C., Gaspar A.B et al. // Chem. Eur. J. 2002. V. 8. № 11. P. 2446.
[https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20020603\)8:11<2446::AID-CHEM2446>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20020603)8:11<2446::AID-CHEM2446>3.0.CO;2-K)
32. Soma T., Yuge H, Iwamoto T. // Angew. Chem. 1994. V. 106. № 15–16. P. 1746.
<https://doi.org/10.1002/ange.19941061547>

Nickel(II) and Copper(II) Dicyanoargentate Complexes with Ethylenediamine and 4,4'-Bipyridyl Ligands

D. R. Pashnin^a, D. P. Shevchenko^{a,*}, V. V. Sharutin^a, and O. K. Sharutina^a

^a South Ural State University (National Research University), Chelyabinsk, Russia

*e-mail: Shepher56@gmail.com

The reactions of an aqueous solution of potassium dicyanoargentate with a mixture of nickel(II) or copper(II) chloride and ethylenediamine or 4,4'-bipyridyl in ethanol afford coordination polymers [Ni(En)₂(Ag(CN)₂)] [Ag(CN)₂] (I), [Cu(En)₂(Ag(CN)₂)] [Ag(CN)₂] (II), and [Cu(4,4'-Bipy)₂(Ag(CN)₂)] (III) characterized by XRD (CIF files CCDC nos. 2225984 (I), 2214320 (II), and 2229270 (III)) and IR spectroscopy. According to the XRD data, the crystals of complexes I and II are formed by 1D chains {·NC–Ag–CN–M(En)₂·}_n (M = Ni (I),

Cu (II)) linked with each other by the dicyanoargentate anions via argentophilic contacts ($\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ 3.288(8) Å (I), 3.1616(14) Å (II)). The crystal of compound III consists of independent interpenetrating 3D networks built of polymer layers $\{\text{Cu}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_n\}$ bound to each other by the 4,4'-bipyridyl molecules. The bipyridyl linkers connect the Cu centers with the Ag centers of the $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ anions thus providing the tridentate coordination of the silver atoms. No $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ interactions are observed in the crystal of complex III.

Keywords: coordination polymers, dicyanoargentates, nickel(II), copper(II), ethylenediamine, 4,4'-bipyridyl

REFERENCES

- Batten S.R., Champness N.R. // *Phil. Trans. R. Soc., A*. 2017. V. 375. Art. 20160032. <https://doi.org/10.1098/rsta.2016.0032>
- Furukawa H., Cordova K.E., O'Keeffe M., Yaghi O.M. // *Science*. 2013. V. 341. № 6149. Art. 1230444. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>
- Liu J., Chen L., Cui H., Zhang J. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. № 16. P. 6011. <https://doi.org/10.1039/C4CS00094C>
- Zhang H., Cai J., Feng X.-L. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* 2002. V. 5. № 9. P. 637. [https://doi.org/10.1016/S1387-7003\(02\)00514-2](https://doi.org/10.1016/S1387-7003(02)00514-2)
- Lin Y.-Y., Lai S.-W., Che C.-M. et al. // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. № 5. P. 1511. <https://doi.org/10.1021/ic048876k>
- Marinescu G., Madalan A.M., Andruh M. // *J. Coord. Chem.* 2015. V. 68. № 3. P. 479. <http://doi.org/10.1080/00958972.2014.997721>
- Wang J.-Y., Zhang L.-Z., Gu W. et al. // *J. Coord. Chem.* 2006. V. 59. № 15. P. 1685. <http://doi.org/10.1080/00958970600580142>
- Wang J.-Y., Gu W., Wang W.-Z. et al. // *Chin. J. Chem.* 2006. V. 24. № 4. P. 493. <https://doi.org/10.1002/cjoc.200690095>
- Baril-Robert F., Li X., Katz M.J. et al. // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. № 1. P. 231. <https://doi.org/10.1021/ic101841a>
- Galet A., Niel V., Muñoz M.C., Real J.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 47. P. 14224. <https://doi.org/10.1021/ja0377347>
- Wang L.-F., Zhuang W.-M., Huang G.-Z. et al. // *Chem. Sci.* 2019. V. 10. № 32. P. 7496. <https://doi.org/10.1039/c9sc02274k>
- Gural'skiy I.A., Shylin S.I., Golub B.O. et al. // *New J. Chem.* 2016. V. 40. № 11. P. 9012. <https://doi.org/10.1039/C6NJ01472K>
- Arcís-Castillo Z., Muñoz M.C., Molnár G. et al. // *Chem. Eur. J.* 2013. V. 19. № 21. P. 6851. <https://doi.org/10.1002/chem.201203559>
- Yoshida K., Akahoshi D., Kawasaki T. et al. // *Polyhedron*. 2013. V. 66. P. 252. <http://doi.org/10.1016/j.poly.2013.05.003>
- Liu W., Peng Y.-Y., Wu S.-G. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. № 47. P. 14982. <http://doi.org/10.1002/anie.201708973>
- Etaïw S. El-din H., El-bendary M.M. // *Inorg. Chim. Acta*. 2015. V. 435. P. 167. <http://doi.org/10.1016/j.ica.2015.06.020>
- Karadağ A., Korkmaz N., Aydin A., Tekin Ş., Yanar Y., Yerli Y., Korkmaz Ş.A. et al. // *New J. Chem.* 2018. V. 42. № 6. P. 4679. <https://doi.org/10.1039/c7nj04796g>
- Korkmaz N., Karadağ A., Aydin A. et al. // *New J. Chem.* 2014. V. 38. № 10. P. 4760. <https://doi.org/10.1039/c4nj00851k>
- Korkmaz N. // *Turk. J. Chem.* 2020. V. 44. № 4. P. 1110. <https://doi.org/10.3906/kim-2004-42>
- Sharutin, V.V. Sharutina O.K., Popkova M.A., et al. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2019, vol. 64, no. 12, p. 1548. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19120158>
- Sharutin V.V. and Popkova M.A. *Vest. YuUrGU. Ser. Khim.*, 2019, vol. 11, no. 2, p. 5. <https://doi.org/10.14529/chem190201>
- Popkova M.A. and Sharutin V.V., *Vest. YuUrGU. Ser. Khim.*, 2021, vol. 13, no. 4, p. 110. <https://doi.org/10.14529/chem210409>
- SMART. SAINT-Plus. V. 5.0. Data Collection, Processing Software for the SMART System, Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
- SHELXTL/PC. V. 5.10. An Integrated System for Solving, Refining, Displaying Crystal Structures from Diffraction Data, Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
- Černák J., Chomič J., Gravereau P. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 1998. V. 281. № 2. P. 134. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(98\)00156-X](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(98)00156-X)
- Suárez-Varela J., Sakiyama H., Cano J., Colacio E. // *Dalton Trans.* 2007. № 2. P. 249. <https://doi.org/10.1039/B611684A>

28. *Pretsch E., Buhlman P., Affolter C.* Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data. Springer, 2000.
29. *Nawaz S., Ghaffar A., Monim-ul-Mehboob M. et al.* // *Z. Naturforsch. B.* 2007. V. 72. № 1. P. 43.
<https://doi.org/10.1515/znb-2016-0154>
30. *Bondi A.* // *J. Phys. Chem.* 1964. V. 68. № 3. P. 441.
<https://doi.org/10.1021/j100785a001>
31. *Niel V., Muñoz M.C., Gaspar A.B et al.* // *Chem. Eur. J.* 2002. V. 8. № 11. P. 2446.
[https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20020603\)8:11<2446::AID-CHEM2446>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20020603)8:11<2446::AID-CHEM2446>3.0.CO;2-K)
32. *Soma T., Yuge H, Iwamoto T.* // *Angew. Chem.* 1994. V. 106. № 15–16. P. 1746.
<https://doi.org/10.1002/ange.19941061547>