

Том 49, Номер 4

ISSN 0132-344X

Апрель 2023



КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ

www.sciencejournals.ru

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



СОДЕРЖАНИЕ

Том 49, номер 4, 2023

Синтез и кристаллическая структура двухъядерного комплекса ванадия(V) с лигандом на основе гидразида изоникотиновой кислоты и 1-фенил-1,3-бутандиона <i>П. Боурош, М. Коку, О. Данилеску, И. Булхак</i>	195
Получение водорастворимых комплексов цинка(II) с этилендиаминтетрауксусной кислотой. Молекулярная структура тригидрата этилендиаминтетраацетата цинка <i>В. В. Семенов, Н. В. Золотарева, О. В. Новикова, Б. И. Петров, Н. М. Лазарев, Р. В. Румянцев, М. А. Лопатин, Т. И. Лопатина, Т. А. Ковылина, Е. Н. Разов</i>	205
Катионные комплексы 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенов <i>В. В. Суцев, Ю. С. Панова, А. В. Христолюбова, Н. В. Золотарева, М. Д. Гришин, Е. В. Баранов, Г. К. Фукин, А. Н. Корнев</i>	217
Влияние природы ароматического лиганда и условий синтеза на структуру пентафторбензоатных комплексов меди <i>В. В. Ковалев, М. А. Шмелев, Г. Н. Кузнецова, В. И. Ерахтина, Г. А. Разгоняева, Т. М. Иванова, М. А. Кискин, А. А. Сидоров, И. Л. Еременко</i>	229
Кристаллохимическая роль бензоат- и фенилацетат-ионов в структурах координационных соединений 3d-металлов <i>М. О. Карасев, В. А. Фомина, И. Н. Карасева, Д. В. Пушкин</i>	246

УДК 546.881-3:544.22

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДВУХЪЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА ВАНАДИЯ(V) С ЛИГАНДОМ НА ОСНОВЕ ГИДРАЗИДА ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ И 1-ФЕНИЛ-1,3-БУТАНДИОНА

© 2023 г. П. Боурош¹, *, М. Коку², О. Данилеску², И. Булхак²

¹Институт прикладной физики, Кишинев, Республика Молдова

²Институт химии, Кишинев, Республика Молдова

*e-mail: pavlina.bourosh@ifm.md

Поступила в редакцию 16.05.2022 г.

После доработки 26.07.2022 г.

Принята к публикации 02.08.2022 г.

Синтезирован новый молекулярный двухъядерный комплекс ванадия(V) $[\text{VO}(\text{L})(\text{OCH}_3)]_2$ (I), в котором H_2L был получен в результате взаимодействия гидразида изоникотиновой кислоты (изониазид) с 1-фенил-1,3-бутандионом. Лиганд H_2L и комплекс I исследованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопией, масс-спектрометрией и рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2172124 и 2172125 соответственно), состав и строение лиганда в свободном состоянии дополнительно исследованы методом ЯМР-спектроскопии. Установлено, что бидепротонированный органический лиганд L^{2-} координируется к атому металла тридентатно через набор донорных атомов ONO с образованием двух сочлененных металлоциклов. При этом в H_2L и в соответствующем координированном лиганде стабилизированы различные таутомерные формы.

Ключевые слова: ванадий, координационное соединение, изоникотиноилгидразон, рентгеноструктурный анализ, ИК-, ЯМР-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0132344X23700196, **EDN:** CUMNFL

Ванадий играет важную роль в биологических системах, являясь важным элементом для большинства живых существ, а также содержится в почве, нефти, воде и воздухе [1]. Роль ванадия в биологических системах проявляется как структурно, стабилизируя различные биологические формы соединений, так и функционально, обеспечивая ключевую активность различным центрам молекул белков, ферментов и коферментов [2]. Хотя биологическое значение ванадия было признано давно [3], и поскольку он является компонентом многих лекарств для лечения диабета, рака и заболеваний, вызываемых паразитами, этот элемент интересен также в области исследований координационной химии как металлический центр с различными степенями окисления, координационным числом и своими предпочтениями к донорным атомам.

Пиридинкарбонильные координирующие агенты, особенно основания Шиффа, представляют собой гибкие и универсальные лиганды, отличающиеся высокой и разнообразной способностью координировать к ионам металлов, образуя комплексы с различной молекулярной архитектурой [4]. Помимо этого, известно, что сам по себе гидразид изоникотиновой кислоты (изониазид,

ГИНК) является противотуберкулезным лекарственным средством, поэтому часто используется для исследования процессов образования комплексов с биологическими свойствами. ГИНК является полидентатным лигандом, который может координировать как в кето-, так и в енольной форме, в зависимости от условий реакции. При взаимодействии с β -дикетонами ГИНК образует основания Шиффа, которые в присутствии ионов металлов образуют моно-, би- и полиядерные координационные соединения, в которых эти лиганды могут координироваться полидентатно как к одному атому металла, так и к двум в качестве мостиковых лигандов [5–12]. Ранее при взаимодействии гидразида изоникотиновой кислоты с 2,4-пентандионом в результате дополнительной конденсации одного концевой фрагмента нами был получен лиганд 5-гидрокси-3,5-диметил-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-1-ил)(пириди-4-ил)метан, который в реакции с $[\text{Co}(\text{DfgH})_2\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]$ (DfgH_2 = дифенилглиоксим) приводил к образованию комплекса, в котором этот лиганд замещал молекулу воды [13]. При этом выявлено, что при конденсации этих же органических молекул получен изоникотиноилгидразон 2,4-пентандиона, который в реакции с солями ванадия привел к образова-

нию как моно-, так и биядерных комплексов [6, 7].

В настоящей работе представляем как новый комплекс ванадия(V) $[\text{VO}(\text{L})(\text{OCH}_3)_2]$ (I) с лигандом, полученным при взаимодействии гидразид изоникотиновой кислоты с 1-фенил-1,3-бутандионом (H_2L), так и сам лиганд в свободном состоянии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали коммерчески доступные реагенты (в том числе растворители) из каталогов фирм Sigma-Aldrich без предварительной очистки: гидразид изоникотиновой кислоты (98%) (HPLC), 1-фенил-1,3-бутандион (99%), ацетилацетонат оксованадия (98%), этиловый спирт (95%), метиловый спирт (99.8%).

Синтез изоникотиноилгидразона 1-фенил-1,3-бутандиона (H_2L) [14]. К теплому раствору 1.37 г (10.0 ммоль) гидразида изоникотиновой кислоты в 7 мл этилового спирта добавляли 1.62 г (10.0 ммоль) 1-фенил-1,3-бутандиона. Полученный раствор нагревали при 75–78°C до появления коричневого цвета (~20 мин). После 12 ч образовывалось желтое кристаллическое вещество (1.45 г), которое отфильтровывали, промывали этанолом и диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе. Кристаллы растворимы в хлороформе, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, этиловом и метиловом спиртах и частично в воде. Выход ~50%.

Найдено, %: C 67.97; H 4.99; N 14.94.

Для $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$

вычислено, %: C 68.31; H 5.37; N 14.94.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}) H_2L : 3220 ср, 3200 пл, 3058 сл, 3039 сл, 3026 сл, 2967 о.сл, 2927 сл, 2837 сл, 1664 с, 1596 с, 1574 ср, 1550 о.с, 1528 о.с, 1507 о.с, 1483 с, 1431 с, 1410 ср, 1378 ср, 1305 с, 1281 с, 1272 с, 1214 с, 1187 с, 1113 ср, 1086 ср, 1063 с, 1039 ср, 1027 ср, 1022 сл, 972 сл, 925 ср, 870 сл, 845 с, 833 с, 800 сл, 738 с, 714 с, 691 сл, 665 ср, 648 с, 620 сл, 613 ср, 565 ср, 540 сл, 529 сл, 490 сл, 485 сл, 432 ср, 413 сл, 406 сл.

ЯМР ^1H (400 МГц, 25°C, CDCl_3 ; δ , м.д. (J , Гц)): 2.10 (с., 3H, CH_3), 3.01 (д., 1H, CH_2 , $J = 18.6$), 3.37 (д., 1H, CH_2 , $J = 18.6$), 5.32 (с., 1H, NH), 8.71 (д., 2H, Py, $J = 3.7$), 7.76 (д., 2H, Py, $J = 4.5$), 7.45 (д., 2H, Ph, $J = 7.7$), 7.38 (д., 2H, Ph, $J = 7.4$), 7.31 (т., 1H, Ph, $J = 7.0$). ЯМР ^{13}C (400 МГц, 25°C, CDCl_3 ; δ , м.д. (J , Гц)): 16.1 (1C, CH_3), 53.8 (1C, CH_2), 94.6 (1C, Ph), 123.5 (2C, Py), 123.9 (2C, Ph), 128.3 (1C, Ph), 128.8 (2C, Ph), 141.2 (1C, Py), 143.03 (1C, $>\text{C}=\text{N}$), 149.7 (2C, Py), 156.4 (1C, $>\text{C}=\text{O}$ (бенз-ацет.)), 165.5 (1C, $>\text{C}=\text{O}$ (гидр.)). ЯМР ^{15}N (400 МГц, 25°C, CDCl_3 ; δ , м.д. (J , Гц)): 213 (1N, $=\text{N}-$), 315 (1N, $-\text{NH}-$) (шкала Bruker).

Синтез $[\text{VO}(\text{L})(\text{OCH}_3)_2]$ (I) [13]. К раствору 0.07 г (0.24 ммоль) H_2L в 10 мл метилового спирта при нагревании (60–65°C) добавляли 0.06 г (0.24 ммоль) ацетилацетоната оксованадия ($\text{VO}(\text{Acac})_2$) в 10 мл метилового спирта. Через 2–3 сут образовывалось черное кристаллическое вещество (0.07 г), которое промывали метиловым спиртом, затем диэтиловым эфиром. Кристаллы растворимы в хлороформе, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, мало растворимы в этиловом и метиловом спиртах и нерастворимы в воде. Выход I ~ 55%.

Найдено, %: C 53.60; H 3.80; N 11.09.

Для $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_8\text{V}_2$

вычислено, %: C 54.12; H 4.27; N 11.14.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}) $[\text{VOL}(\text{OCH}_3)_2]$: 3070 сл, 3028 ср, 2964 сл, 2923 ср, 2817 ср, 1599 пл, 1589 ср, 1574 с, 1534 о.с, 1472 о.с, 1455 о.с, 1426 с, 1407 о.с, 1393 о.с, 1368 ср, 1337 с, 1314 ср, 1294 с, 1231 ср, 1210 о.сл, 1182 ср, 1146 ср, 1110 ср, 1076 сл, 1060 ср, 1015 о.с, 978 о.с, 889 ср, 881 ср, 837 с, 796 сл, 762 о.с, 744 с, 704 ср, 692 ср, 683 о.с, 647 ср, 611 о.с, 600 о.с, 569 ср, 504 ср, 454 ср, 425 ср, 403 о.сл.

Состав и строение лиганда устанавливали на основе элементного анализа, ИК-, ЯМР-спектроскопии и РСА, строение комплекса — на основе элементного анализа, массспектрометрии, ИК-спектроскопии и РСА.

ИК-спектры снимали на FT-IR Perkin-Elmer Spectrum 100 в вазелиновом масле в области 4000–400 cm^{-1} и АТР в области 4000–650 cm^{-1} . Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N регистрировали на приборе Bruker Avance III (400 MHz, 25°C, CDCl_3).

Масс-спектры измеряли на масс-спектрометре Agilent 6520 Series Accurate-Mass Quadrupole Time-of-Flight (Q-TOF) LC/MS. Растворы вводили в источник ионов электрораспыления (ESI) с помощью шприцевого насоса со скоростью потока 0.01 мл/мин. Данные собирали и обрабатывали с использованием ПО MassHunter Workstation Data Acquisition для серии 6200/6500, версия B.01.03.

РСА H_2L и I проведен на дифрактометре Xcalibur E (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор, ω -сканирование) при комнатной температуре. Экспериментальные данные для I переуточнены с учетом двойникового образца. Параметры элементарных ячеек уточнены с учетом полного массива экспериментальных данных. Кристаллические структуры решены прямыми методами и уточнены МНК в анизотропном полноматричном варианте для неводородных атомов (SHELX-97) [15]. Позиции атомов водорода частично рассчитаны геометрически, частично определены их Фурье-

Таблица 1. Кристаллографические данные и характеристики эксперимента для структуры H₂L и I

Соединение	H ₂ L	I
Брутто-формула	C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O ₂	C ₃₄ H ₃₂ N ₆ O ₈ V ₂
<i>M</i>	281.31	754.53
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	9.0853(18)	10.8850(8)
<i>b</i> , Å	9.970(2)	11.4822(8)
<i>c</i> , Å	16.0900(18)	15.9177(10)
α , град	98.969(14)	72.427(6)
β , град	98.833(13)	89.916(6)
γ , град	90.033(18)	62.183(7)
<i>V</i> , Å ³	1422.2(5)	1654.3(2)
<i>Z</i>	4	2
ρ (выч.), г/см ³	1.314	1.515
μ , мм ⁻¹	0.089	0.627
<i>F</i> (000)	592	776
Размеры кристалла, мм	0.20 × 0.10 × 0.06	0.35 × 0.35 × 0.05
Область θ , град	3.03–25.25	2.90–25.05
Интервалы индексов отражений	$-9 \leq h \leq 10$, $-7 \leq k \leq 11$, $-18 \leq l \leq 19$	$-9 \leq h \leq 12$, $-13 \leq k \leq 13$, $-18 \leq l \leq 18$
Число измеренных/независимых рефлексов (<i>R</i> _{int})	9234/5129 (0.0294)	6204/6204
Заполнение, %	99.8	99.7
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	2714	3495
Число уточняемых параметров	379	456
GOOF	1.003	1.005
<i>R</i> фактор ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0422$, $wR_2 = 0.0774$	$R_1 = 0.0819$, $wR_2 = 0.1908$
<i>R</i> фактор (по всему массиву)	$R_1 = 0.0877$, $wR_2 = 0.0815$	$R_1 = 0.1334$, $wR_2 = 0.2103$
$\Delta\rho_{\max}/\rho_{\min}$, e Å ⁻³	0.191/–0.224	0.925/–0.736

синтезы и уточнены изотропно в модели “жесткого тела”. Кристаллографические данные и характеристики эксперимента для H₂L и I приведены в табл. 1, некоторые межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 2, геометрические параметры водородных связей (ВС) — в табл. 3.

Позиционные и тепловые параметры для H₂L и I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (КБСД) (№ 2172124 и 2172125 соответственно; deposit@ccdc.cam.ac.uk, <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью получения новых комплексных соединений 3*d*-металлов с Шиффовыми основаниями на основе нуклеофильного агента ГИНК получен лиганд H₂L с использованием 1-фенил-1,3-бутандиона (схема 1) и новый димерный комплекс [VO(L)(OCH₃)₂]₂, образованный в результате его взаимодействия с ацетилацетонатом оксованадия(IV). Таутомерные формы H₂L, полученные в результате конденсации 1-фенил-1,3-бутандиона с ГИНК представлены на схеме 1.

Таблица 2. Основные межатомные расстояния и валентные углы в соединениях H₂L и I*

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
H ₂ L			
O(1A)–C(6A)	1.227(2)	O(1B)–C(6B)	1.215(2)
C(6A)–N(2A)	1.333(2)	C(6B)–N(2B)	1.332(2)
N(2A)–N(3A)	1.386(2)	N(2B)–N(3B)	1.384(2)
N(3A)–C(7A)	1.341(2)	N(3B)–C(7B)	1.336(2)
C(7A)–C(8A)	1.366(2)	C(7B)–C(8B)	1.374(2)
C(8A)–C(9A)	1.420(3)	C(8B)–C(9B)	1.420(3)
C(9A)–O(2A)	1.246(2)	C(9B)–O(2B)	1.247(2)
I			
V(1)–O(1A)	1.912(5)	V(2)–O(1B)	1.911(5)
V(1)–O(2A)	1.841(5)	V(2)–O(2B)	1.828(5)
V(1)–O(3A)	1.574(5)	V(2)–O(3B)	1.587(5)
V(1)–O(4A)	1.811(4)	V(2)–O(4B)	1.817(5)
V(1)–N(3A)	2.106(6)	V(2)–N(3B)	2.162(7)
V(1)–O(4A) ^{#1}	2.404(5)	V(2)–O(4B) ^{#2}	2.408(5)
O(1A)–C(6A)	1.317(8)	O(1B)–C(6B)	1.319(8)
C(6A)–N(2A)	1.314(9)	C(6B)–N(2B)	1.264(9)
N(2A)–N(3A)	1.385(8)	N(2B)–N(3B)	1.431(8)
N(3A)–C(7A)	1.247(9)	N(3B)–C(7B)	1.153(9)
C(7A)–C(8A)	1.424(10)	C(7B)–C(8B)	1.491(10)
C(8A)–C(9A)	1.357(10)	C(8B)–C(9B)	1.349(10)
C(9A)–O(2A)	1.339(8)	C(9B)–O(2B)	1.314(9)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
H ₂ L			
O(1A)C(6A)N(2A)	123.65(18)	O(1B)C(6B)N(2B)	124.14(18)
C(6A)N(2A)N(3A)	119.58(15)	C(6B)N(2B)N(3B)	120.53(16)
N(2A)N(3A)C(7A)	121.83(15)	N(2B)N(3B)C(7B)	121.15(16)
N(3A)C(7A)C(8A)	120.56(17)	N(3B)C(7B)C(8B)	121.20(18)
C(7A)C(8A)C(9A)	124.92(18)	C(7B)C(8B)C(9B)	124.56(18)
C(8A)C(9A)O(2A)	122.30(18)	C(8B)C(9B)O(2B)	122.85(18)
I			
O(1A)V(1)O(2A)	153.2(2)	O(1B)V(2)O(2B)	153.3(2)
O(1A)V(1)O(3A)	98.1(3)	O(1B)V(2)O(3B)	97.0(3)
O(1A)V(1)O(4A)	94.7(2)	O(1B)V(2)O(4B)	93.9(2)
O(1A)V(1)N(3A)	75.0(2)	O(1B)V(2)N(3B)	76.3(2)
O(1A)V(1)O(4A) ^{#1}	81.98(19)	O(1B)V(2)O(4B) ^{#2}	83.01(19)
O(2A)V(1)O(3A)	100.4(3)	O(2B)V(2)O(3B)	101.4(3)
O(2A)V(1)O(4A)	99.9(2)	O(2B)V(2)O(4B)	100.8(2)
O(2A)V(1)N(3A)	83.5(2)	O(2B)V(2)N(3B)	82.5(2)
O(2A)V(1)O(4A) ^{#1}	81.5(2)	O(2B)V(2)O(4B) ^{#2}	80.3(2)
O(3A)V(1)O(4A)	102.6(2)	O(3B)V(2)O(4B)	102.3(2)
O(3A)V(1)N(3A)	97.4(3)	O(3B)V(2)N(3B)	96.3(2)
O(3A)V(1)O(4A) ^{#1}	174.3(2)	O(3B)V(2)O(4B) ^{#2}	174.9(2)
O(4A)V(1)N(3A)	158.6(2)	O(4B)V(2)N(3B)	160.0(2)

Таблица 2. Окончание

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
O(4A)V(1)O(4A) ^{#1}	71.76(19)	O(4B)V(2)O(4B) ^{#2}	72.6(2)
N(3A)V(1)O(4A) ^{#1}	88.07(19)	N(3B)V(2)O(4B) ^{#2}	88.65(18)
O(1A)C(6A)N(2A)	121.1(7)	O(1B)C(6B)N(2B)	123.7(7)
C(6A)N(2A)N(3A)	108.9(6)	C(6B)N(2B)N(3B)	111.1(6)
N(2A)N(3A)C(7A)	116.7(6)	N(2B)N(3B)C(7B)	117.1(7)
N(3A)C(7A)C(8A)	124.3(6)	N(3B)C(7B)C(8B)	119.6(7)
C(7A)C(8A)C(9A)	124.2(6)	C(7B)C(8B)C(9B)	124.5(7)
C(8A)C(9A)O(2A)	119.0(6)	C(8B)C(9B)O(2B)	121.4(7)

* Коды симметрии: ^{#1} $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; ^{#2} $-x, -y, -z$ (I).

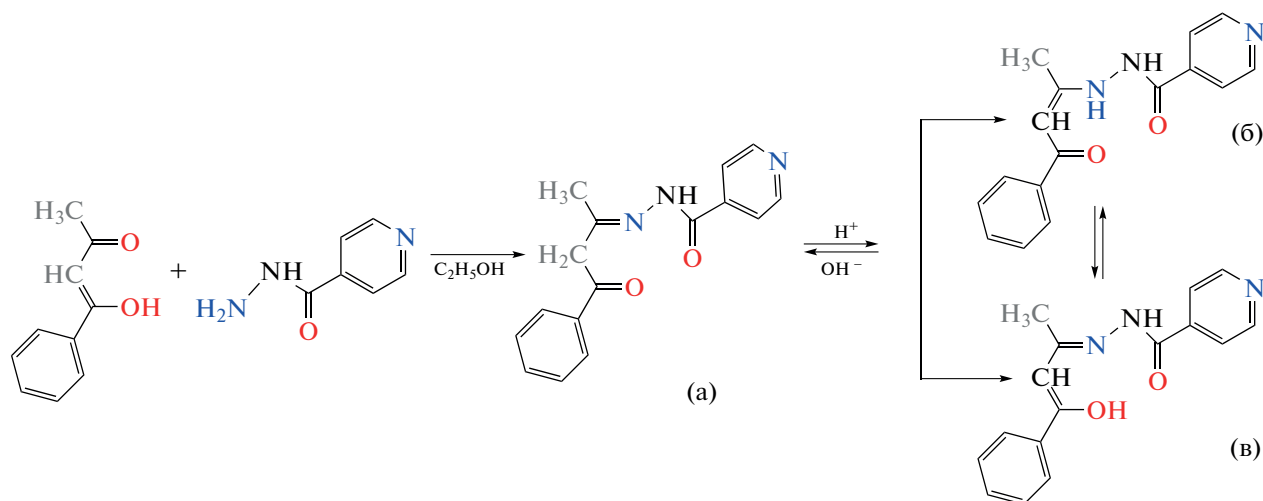


Схема 1.

Спектральные характеристики ИК и ЯМР ^1H для органического лиганда [16] подтверждают образование H_2L в более стабильной таутомерной форме (a) [17].

В ИК-спектре H_2L наблюдаются полосы поглощения средней интенсивности при 3200 см^{-1} с плечом на низкочастотной стороне, которая относится к $\nu(\text{NH})$ [18] и серия полос поглощения более низкой интенсивности в интервале $3060\text{--}2800\text{ см}^{-1}$, которые относятся к $\nu(\text{C-H})$ разного происхождения: ароматического — $3058, 3038, 3026\text{ см}^{-1}$ и алифатического — $2967, 2927$ и 2837 см^{-1} [19]. При 1664 см^{-1} проявляется интенсивная полоса поглощения, которую можно отнести к ассоциированной $\nu(\text{C=O})$ [20]. Полосы поглощения при $1596, 1574, 1507$ и 1483 см^{-1} относятся к плоскостным колебаниям скелета (C=C) в ароматических кольцах H_2L [19]. Полоса поглощения при 1528 см^{-1} можно отнести к колебаниям амид II ($\delta(\text{NH}) + \nu(\text{C-N})$) [19]. Метильные группы поглощают при 1431 см^{-1} — $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ и 1378 см^{-1} — $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ [21].

Положение полос поглощения плоскостных колебаний $\delta(\text{C-H})$ в ароматических соединениях зависит от типа замещения и являются специфическими [21]. В спектре 1-замещенного цикла (пять незамещенных смежных атомов водорода) наблюдаются полосы поглощения при 1086 и 1063 см^{-1} , а для 1,4-замещенного ароматического цикла (два незамещенных смежных атомов водорода) — при 1214 и две полосы при 1039 и 1027 см^{-1} соответственно [21]. Неплоскостные колебания C-H в ароматических кольцах также выражают тип замещения, но полосы в данном случае являются существенно более интенсивными: для 1-замещенного кольца (пять незамещенных смежных атомов водорода) — полосы при 714 и 664 см^{-1} , тогда как для 1,4-замещенного кольца (два незамещенных смежных атомов водорода) — полоса при 833 см^{-1} .

В протонном спектре ЯМР ^1H раствора соединения H_2L зарегистрировано восемь групп линий, которые были отнесены к протонам (δ , м.д.): одной группы CH_3 (2.10 с.), одной группы CH_2

Таблица 3. Геометрические параметры водородных связей в соединениях H₂L и I

Контакт D—H $\cdots$ A	Расстояние, Å			Угол DHA, град	Координаты атомов A
	D—H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A		
H ₂ L					
N(2A)—H(1) $\cdots$ O(1B)	0.86	2.05	2.820(2)	148	x, y, z
N(3A)—H(1) $\cdots$ O(2A)	0.86	1.99	2.650(2)	132	x, y, z
N(3A)—H(1) $\cdots$ O(2A)	0.86	2.31	2.963(2)	133	$-x + 1, -y + 1, -z + 2$
N(2B)—H(1) $\cdots$ O(1A)	0.86	2.05	2.816(2)	147	$x, y - 1, z$
N(3B)—H(1) $\cdots$ O(2B)	0.86	2.02	2.668(2)	132	x, y, z
N(3B)—H(1) $\cdots$ O(2B)	0.86	2.28	2.926(2)	132	$-x, -y, -z + 2$
C(16B)—H(16E) $\cdots$ O(1A)	0.96	2.66	3.482(2)	145	$x, y - 1, z$
I					
C(17A)—H(17B) $\cdots$ N(1A)	0.96	2.68	3.568(10)	155	$x + 1, y - 1, z$
C(17A)—H(17C) $\cdots$ O(3A)	0.96	2.53	3.036(9)	1113	x, y, z
C(17A)—H(17C) $\cdots$ O(3B)	0.96	2.65	3.213(8)	156	$-x + 1, -y, -z + 1$
C(13A)—H(13A) $\cdots$ O(3A)	0.93	2.48	3.263(8)	132	$-x + 1, -y, -z + 1$
C(17B)—H(17E) $\cdots$ N(3B)	0.96	2.68	3.349(9)	127	$-x, -y, -z$
C(17B)—H(17F) $\cdots$ N(1A)	0.96	2.63	3.553(11)	161	$-x, -y + 1, -z + 1$

(3.02–3.38 д.), одной группы NH (5.32 с.), пять сигналов атомов водорода фенильной группы (7.28–7.49) и четыре сигнала атомов водорода, принадлежащих пиридиновому кольцу (7.78–8.76).

Для подтверждения существования обеих таутомерных форм H₂L (схема 1а и 1б) к образцу, содержащему H₂L растворенного в CDCl₃, добавляли каплю трифторуксусной кислоты, после чего повторно регистрировали спектр ЯМР ¹H. В спектре усилилась полоса протонов группы =CH– (δ = 6.30 м.д. (с.)), что свидетельствует о смещении равновесия в сторону образования таутомерной формы (б), концентрация которой увеличилась с уменьшением pH среды [17].

Данные спектра ¹³C ЯМР раствора соединения H₂L указывают на присутствие 16 атомов углерода, так как присутствуют линии, принадлежащие одному атому углерода группы CH₃ (16.1 м.д.), одному атому углерода группы CH₂ (53.8 м.д.), пяти атомам углерода группы пиридил: два атома углерода в положениях 2 и 6 (149.72 м.д.), два атома углерода в положениях 3 и 5 (123.5 м.д.) и четвертичный атом углерода (141.2 м.д.), шести атомам углерода группы фенил: два *орто*- (123.9 м.д.), два *мета*- (128.8 м.д.), один *пара*-положение (128.3 м.д.) и четвертичный атом углерода (94.6 м.д.). В спектре ЯМР ¹³C также присутствуют линии, характерные одному азометинному атому углерода (143.03 м.д.) и двум атомам углерода карбонильных групп, принадлежащие 1-фенил-1,3-бутандиону (156.4 м.д.) и ГИНК (165.5 м.д.).

В спектре ЯМР ¹⁵N раствора соединения H₂L зарегистрированы две линии, которые подтверждают присутствие двух атомов азота: =N– (213 м.д.) и –NH– (315 м.д.) (шкала Bruker) [22].

В процессе координации H₂L к ионам ванадия, дважды депротонированный лиганд L^{2–} стабилизируется в таутомерной форме (в). Этот факт подтверждается данными ИК-спектров и РСА.

В ИК-спектре [VO(L)(OCH₃)₂], в отличие от спектра H₂L, не наблюдались полосы поглощения при 3220 см^{–1} ν(NH) и при 1664 см^{–1} ν(C=O). При этом появляется самая интенсивная полоса во всем спектре при 978 см^{–1}, которая относится к ν(V=O) [23–25]. Полосы поглощения скелетных колебаний ν(C=C) и ν(C=N) связей ароматических колец проявляются при 1599, 1589, 1574 и 1456 см^{–1} [19]. Планарные деформационные колебания (δ(C–H)) 1-замещенного кольца проявляются при 1146, 1076, а 1,4-замещенного кольца – при 1231 и 1060 см^{–1}. Непланарные колебания δ(C–H) 1-замещенных ароматических колец проявляются при 762 и 681 см^{–1} и для 1,4-замещенного бензольного кольца – при 837 см^{–1} [20, 21].

В комплексе [VO(L)(OCH₃)₂] образуются металлациклы с делокализацией электронов, поэтому в спектре наблюдаются полосы поглощения при 1574 и 1534 см^{–1} которые относятся к ν(C≡C) + ν(C≡O) и ν(C≡O) + ν(C≡C) соответственно [26, 27]. Поглощение при 921 см^{–1} можно отнести к ν[V–(μ-O)–V] [23], при 600 см^{–1} – к ν(V–N) [21], при 454 см^{–1} – к ν(V–O), смешанное с деформационным колебанием C–CH₃, тогда как более низкочастотную полосу при 425 см^{–1}

можно отнести практически к несмешанному валентному колебанию $\nu(\text{V}-\text{O})$ [24, 26].

В масс-спектрах электронного удара в хлороформ-метанольном растворе $[\text{VO}(\text{L})(\text{OCH}_3)]_2$ наблюдается интенсивный пик при $m/z = 378.15$, который соответствует дважды протонированному иону $[M + 2\text{H}]^{2+}$ и два пика малой интенсивности при $m/z = 400.13$ и 777.22 , соответствующие ионам $[M + 2\text{Na}]^{2+}$ и $[M + \text{Na}]^+$ (M = молекулярная масса $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_8\text{V}_2$).

Рентгеновское исследование H_2L показало, что соединение кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ (табл. 1), и его строение приведено на рис. 1. В независимой части элементарной ячейки находятся две кристаллографически независимые молекулы (А и В), которые стабилизированы в кристалле в одинаковой таутомерной форме (б). Этот факт подтверждается и расстояниями $\text{C}(6)-\text{O}(1)$, $\text{C}(6)-\text{N}(2)$, $\text{N}(2)-\text{N}(3)$, $\text{C}(7)-\text{N}(3)$, $\text{C}(7)-\text{C}(8)$, $\text{C}(8)-\text{C}(9)$, $\text{C}(9)-\text{O}(2)$ между атомами в центральных фрагментах молекул А и В (табл. 2). Анализ КБСД [4] показал, что такое соединение известно, однако эта другая полиморфная форма, которая кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$ [22]. При этом как в последнем, так и в нашем случае для H_2L стабилизирована та же таутомерная форма б). При этом конформация лиганда позволяет координироваться к атому металла как триден-

татный хелатный лиганд, используя набор донорных атомов ONO (рис. 1).

В кристалле H_2L в молекулах А и В выделяются сильные внутримолекулярные ВС $\text{N}(3)-\text{H}\cdots\text{O}(2)$, в которых как донор вовлечена одна из двух групп NH (табл. 3, рис. 1), стабилизируя их конфигурацию сформированными псевдогексациклами. Помимо этого, межмолекулярными ВС $\text{N}(3)-\text{H}\cdots\text{O}(2)$ связаны между собой как молекулы А, так и В (табл. 3, рис. 2). Вторые группы NH молекул А и В участвуют в образовании межмолекулярных ВС $\text{N}(2\text{A})-\text{H}\cdots\text{O}(1\text{B})$ и $\text{N}(2\text{B})-\text{H}\cdots\text{O}(1\text{A})$, формируя цепочки, при этом эти молекулы объединены дополнительно слабыми межмолекулярными ВС $\text{C}(16\text{B})-\text{H}\cdots\text{O}(1\text{A})$.

Молекулярное биядерное комплексное соединение $[\text{VO}(\text{L})(\text{OCH}_3)]_2$ (I), полученное при взаимодействии H_2L с $\text{VO}(\text{Acac})_2$ (молярное соотношение 1 : 1) в среде метанола, кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ (табл. 1). В независимой части элементарной ячейки содержатся две 1/2 кристаллографически независимых комплексов ванадия(V) А и В. На рис. 3 представлено строение этих центросимметричных комплексов.

В результате координирования к каждому атому металла по одному тридентатному бидепротонированному органическому лиганду L^{2-} через донорные атомы ONO образуются два сочлененных металлоцикла: один – пятичленный

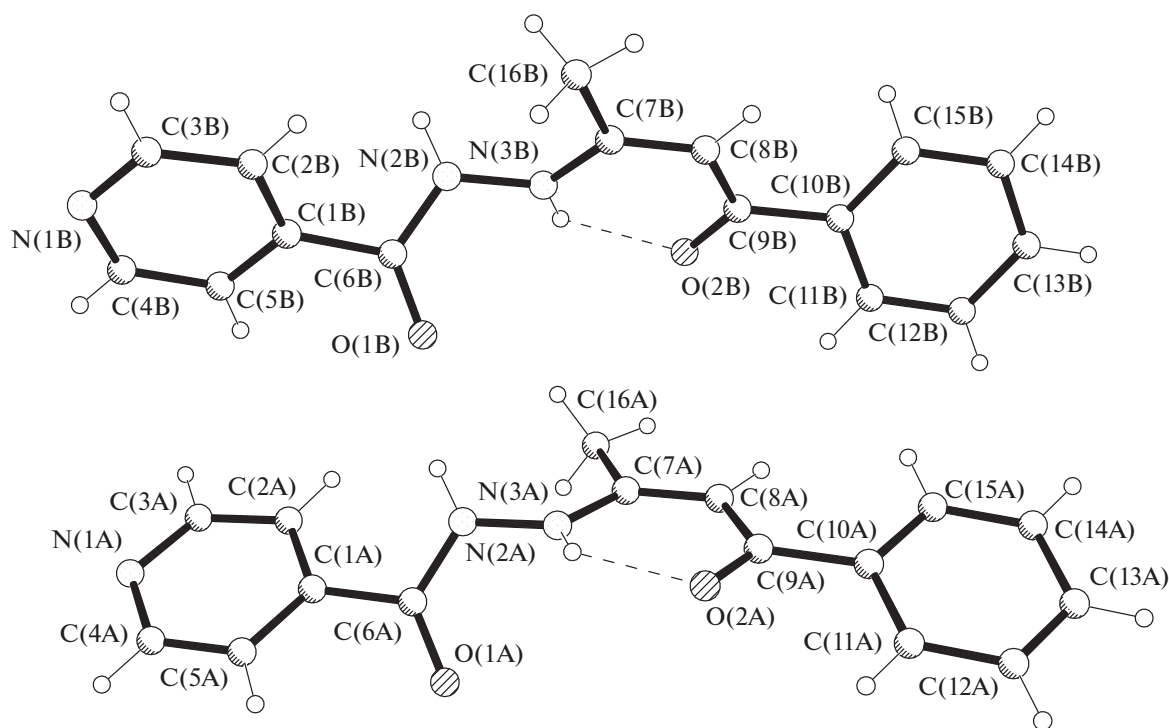


Рис. 1. Строение кристаллографически независимых молекул А и В в кристалле H_2L .

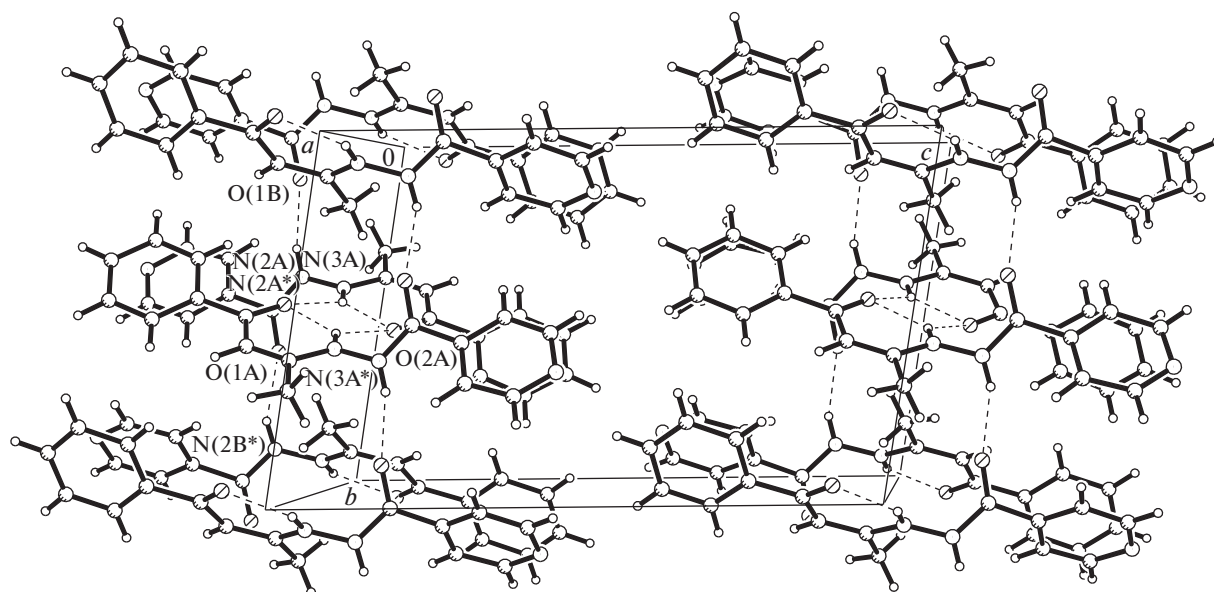


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры H_2L .

VNCO, другой шестичленный VOCCCN. Дополняет формирование идентичных координационных полиэдров металлов V(1) и V(2) один оксо-анион и два атома кислорода депротонированных лигандов метанола, которые объединяют два атома металла, а их мостиковая функция определяет образование димеров в кристалле (рис. 3а, 3б). Так как один метокси-анион расположен в экваториальной плоскости полиэдра, а другой — в одной из аксиальных позиций, а на второй аксиальной позиции расположен оксиатом, координационное число металлов $4 + 1 + 1$ и их координационные полиэдры в этих комплексах имеют форму квадратной бипирамиды. Длины связей $V=O$ в координационных полиэдрах V(1) и V(2) равны 1.574(5) и 1.587(5) Å соответственно, а длины связи $V-OCH_3$ в А и В имеют соответственно значения 1.811(4), 2.404(5) и 1.817(5), 2.408(5) Å (табл. 2). Расстояние $V \cdots V$ между двумя атомами ванадия в centrosymmetричных димерах составляет 3.432 и 3.422 Å. Отметим, что эти комплексы стабилизированы дополнительно различными внутримолекулярными ВС $C(17A)-H \cdots O(3A)$ и $C(17B)-H \cdots N(3B)$ соответственно (табл. 3). Длины связей и валентные углы в координационных полиэдрах V(1) и V(2) близки к аналогичным величинам в моно- и биядерных комплексах этого металла с тридентатным изоникотиноилгидразом 2,4-пентандиона [6, 7]. Длины связей в центральных частях молекул H_2L и в органических лигандах L^{2-} в I (табл. 2) чуть отличаются, а их большие значения одних групп $C=O$ указывают

на стабилизацию координированного лиганда в таутомерной форме (в).

Анализ кристаллической структуры соединения $[VO(L)(OCH_3)]_2$ показывает, что супрамолекулярная архитектура формируется лишь за счет слабых межмолекулярных ВС, в которые вовлечены в качестве доноров СН-группы как метильных, так и фенильных групп. При этом комплексы А связаны между собой слабыми межмолекулярными ВС $C-H \cdots O$ в слой, а комплексы В объединены этими же слабыми связями с последними (табл. 3). В кристалле в слоях комплексов А можно выделить цепочки, между которыми расположены комплексы В, связанные с ними ВС $C-H \cdots O$, образуя слой из чередующихся комплексов А и В (рис. 4).

Таким образом, при конденсации ГИНК с 1-фенил-1,3-бутандионом нами получена другая полиморфная форма органического лиганда H_2L , использованная для синтеза нового биядерного комплекса ванадия(V). В кристаллическом состоянии H_2L и координированный L^{2-} из комплексов ванадия(V) стабилизированы в различные таутомерные формы лиганда.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках двух проектов Государственной программы (2020–2023), финансируемых Национальным агентством исследований и развития

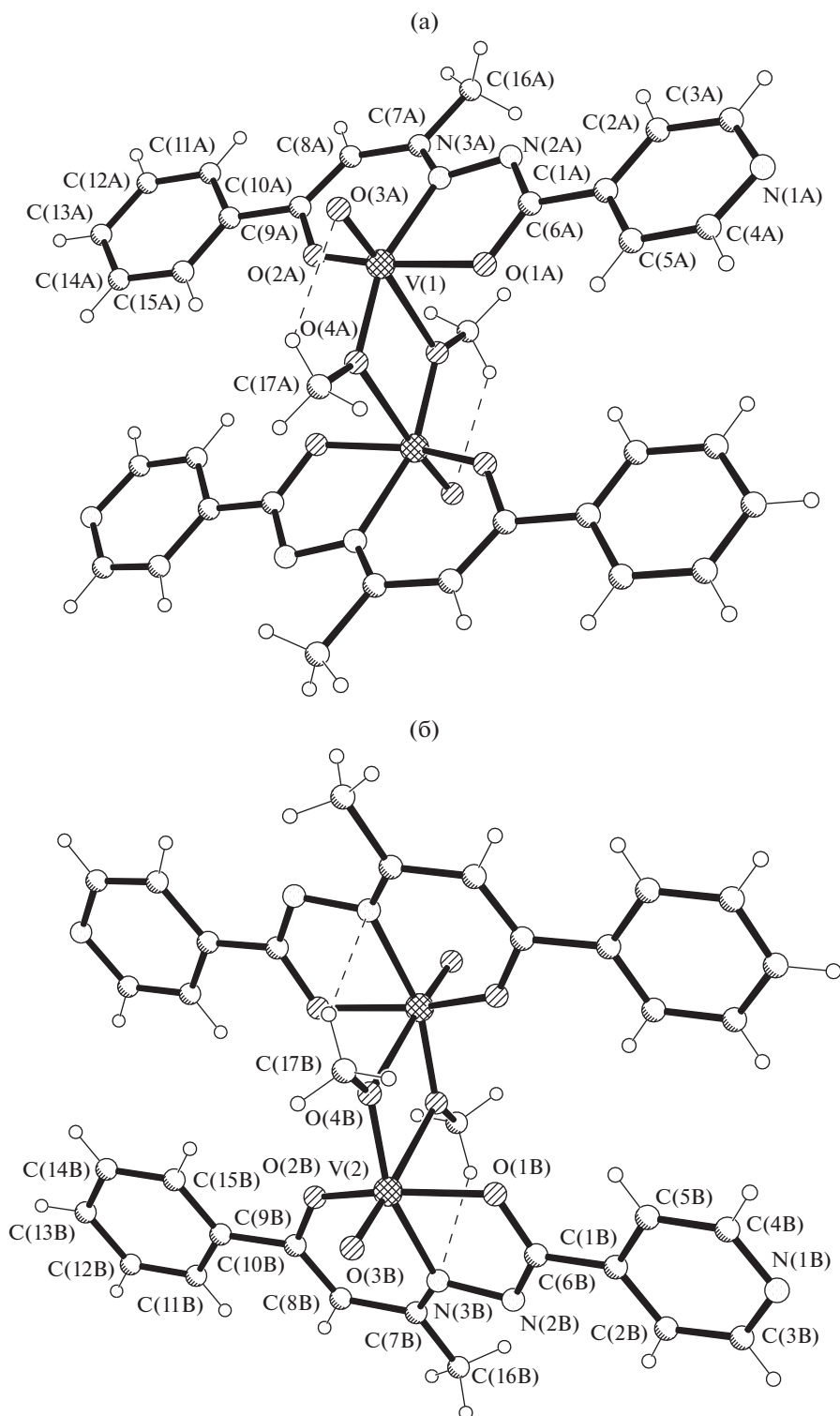


Рис. 3. Строение кристаллографически независимых комплексных соединений ванадия(V) в I.

Республики Молдова: “Применение принципов инженерии кристаллов и рентгеновской кристаллографии для дизайна и получения кристаллических гибридных органических/неорганических материалов с

перспективными физическими и биоактивными функциями” (№ 20.80009.5007.15) и “Разработка новых многофункциональных материалов и эффективных технологий для сельского хозяйства, медицины,

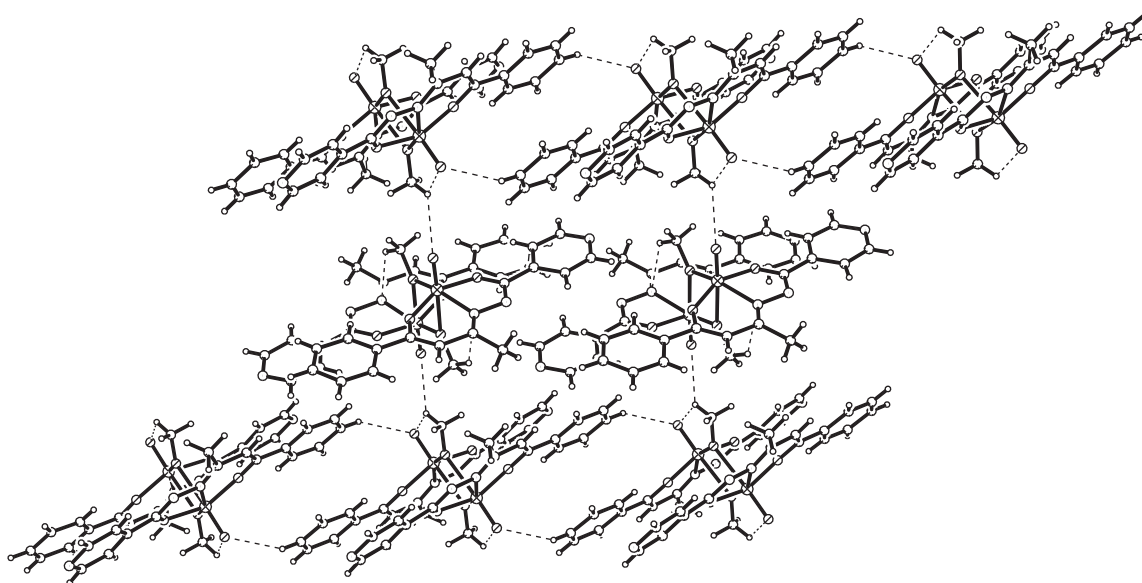


Рис. 4. Способ упаковки комплексов ванадия(V) А (а) и В (б) в кристалле.

техники и система образования на основе металло-комплексов *s*- и *d*-металлов с полидентатными лигандами” (№ 20.80009.5007.28).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gad S.C., Pham T. // Encyclopedia of Toxicology. Acad. Press, 2014. P. 909.
2. Krakowiak J., Lundberg D., Persson I. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 18. P. 9598.
3. Rehder D. // Angew. Chem. Int. Ed. 1991. V. 30. P. 148.
4. Allen F.H. // Acta Crystallogr. B. 2002. V. 58. P. 380.
5. Nandy M., Shit S., Rizzoli C. et al. // Polyhedron. 2015. V. 88. P. 63.
6. Monfared H.H., Kheirabadi S., Lalami N.A., Mayer P. // Polyhedron. 2011. V. 30. P. 1375.
7. Monfared H.H., Farrokhi A., Alavi S., Mayer P. // Transition Met. Chem. 2013. V. 38. P. 267.
8. Yadav S., Yousuf I., Usman M. et al. // RSC Advances. 2015. V. 5. P. 50673.
9. Hosseini-Monfared H., Bikas R., Sanchiz J. et al. // Polyhedron. 2013. V. 61. P. 45.
10. Боурош П., Булхак И., Мырзак А. и др. // Коорд. химия. 2016. Т. 42. № 3. С. 137 (Bourosh P., Bulhac I., Mirzac A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. № 3. P. 157).
<https://doi.org/10.1134/S1070328416030015>
11. Croitor L., Cocu M., Bulhac I. et al. // Polyhedron. 2021. V. 206. P. 115329.
12. Данилеску О., Булхак И., Шова С. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 12. С. 758 (Danilescu O., Bulhac I., Shova S. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 12. P. 838).
<http://doi.org/10.1134/S1070328420090018>
13. Cocu M., Bulhac I., Coropceanu E. et al. // J. Molec. Struct. 2014. V. 1063. P. 274.
14. Rotaru M., Cocu M. // Acta et Comment. seria Stiinte Exacte si ale Naturii. 2017. № 1(3). P. 136.
15. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. 64. № 1. P. 112.
16. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М., 2012. 54 с.
17. Hernández-Molina R., Mederos A. // Comprehensive Coordination Chemistry, II. 2003. P. 411.
<https://doi.org/10.1016/B0-08-043748-6/01070-7>
18. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963. 590 с.
19. Казыцина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высш. школа, 1971. 264 с.
20. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство. М.: Мир, 1965. 216 с.
21. Adams D.M. Metal-Ligand and Related Vibrations: A Critical Survey of the Infrared and Raman Spectra of Metallic and Organometallic Compounds. Ltd. London, 1967. 379 p.
22. Bikas R., Anarjan P.M., Aslekhademi S. et al. // Acta Crystallogr. E. 2012. V. 68. P. o412.
23. Kolawole G.A., Osowole A.A. // J. Coord. Chem. 2009. V. 62. № 9. P. 1437.
24. Monfared H.H., Kheirabadi S., Lalami N.A., Mayer P. // Polyhedron. 2011. V. 30. P. 1375.
25. Накамото К. ИК спектры и спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
26. Кокишарова Т.В. // Вісник ОНУ. Хімія. 2014. Т. 19. В. 2. № 50. С. 27.
27. Bovey F.A. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Acad. Press Inc., 1988. P. 461.

УДК 543.442.2;543.442.3;543.51;546.47;547.333.4;547.466

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА(II) С ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ТРИГИДРАТА ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТА ЦИНКА

© 2023 г. В. В. Семенов^{1,*}, Н. В. Золотарева¹, О. В. Новикова¹, Б. И. Петров¹, Н. М. Лазарев¹, Р. В. Румянцев¹, М. А. Лопатин¹, Т. И. Лопатина¹, Т. А. Ковылина¹, Е. Н. Разов^{2,3}

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

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

³Институт проблем машиностроения РАН – филиал Федерального исследовательского центра “Институт прикладной физики РАН”, Нижний Новгород, Россия

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

Поступила в редакцию 28.06.2022 г.

После доработки 16.10.2022 г.

Принята к публикации 02.11.2022 г.

Малорастворимый этилендиаминтетраацетатоцинкат цинка $Zn[ZnL]$ реагирует с натриевой Na_4L , калиевой K_4L , аммониевой $(NH_4)_4L$, 2-аминийэтанольной $(H_3NCH_2CH_2OH)_4L$ и гексаметилен-1,6-диаминиевой $\{H_3N(CH_2)_6NH_3\}_2L$ солями этилендиаминтетрауксусной кислоты H_4L , образуя хорошо растворимые этилендиаминтетраацетатоцинкаты натрия $Na_2[ZnL]$, калия $K_2[ZnL]$, аммония $(NH_4)_2[ZnL]$, 2-аминийэтанола $(H_3NCH_2CH_2OH)_2[ZnL]$ и гексаметилен-1,6-диаминия $\{H_3N(CH_2)_6NH_3\}[ZnL]$. Тетракис(триэтиламиниевая) соль $\{(C_2H_5)_3NH\}_4L$ в реакции с $Zn[ZnL]$ образует не ожидаемый этилендиаминтетраацетатоцинкат бис(триэтиламиния) $\{(C_2H_5)_3NH\}_2[ZnL]$, а этилендиаминтетраацетатоцинкат моно(триэтиламиния) – $\{(C_2H_5)_3NH\}H[ZnL]$, который в водном растворе генерирует малорастворимый этилендиаминтетраацетат цинка $H_2[ZnL(H_2O)] \cdot 2H_2O$, структура которого исследована методом РСА (CCDC № 2172274).

Ключевые слова: соли этилендиаминтетрауксусной кислоты, 2-аминоэтанол, гексаметилен-1,6-диамин, триэтиламин, этилендиаминтетраацетатоцинкаты аминов, комплексы цинка, молекулярная структура

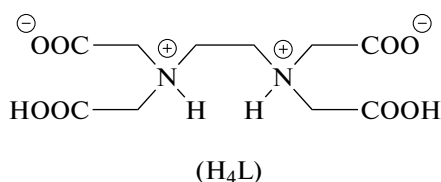
DOI: 10.31857/S0132344X22600436, EDN: CULYTK

Координационные соединения цинка, полученные на основе промышленных комплексонов с карбоксильными и фосфоновыми группами, используются [1] в медицине, сельском хозяйстве, машиностроении. Для практических приложений чаще всего необходимы водные растворы. В то же время многие из известных соединений имеют плохую растворимость. Хорошо растворяются производные щелочных металлов. Комплексы 3d-металлов с фосфоновыми лигандами обычно растворяются лучше, чем с карбоксильными. Высокая дентатность лиганда способствует повышению растворимости. Предложенные так называемые промоторы растворимости [2] представляют собой амины с гидроксильными или олигоэтиленоксидными фрагментами. Наиболее доступными из них являются производимые химическими предприятиями хорошо растворимые в водной среде моно-, ди- и триэтаноламины. Присоединяясь к молекуле комплексонов, они легко переводят его в водную фазу. Присоединение может проис-

ходить не только к катиону металла, но также к оставшимся свободными кислотным группам.



В [3] показана возможность перевода комплексонов в водную фазу обработкой аминами, не имеющими гидрофильных группировок (триэтиламин, трибутиламин, *трет*-бутиламин). Их действие объясняется деструкцией координационного полимера. В настоящей работе исследованы реакции оксида цинка с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА, H_4L) и последующие превращения полученных продуктов. В кристаллическом состоянии и в растворе ЭДТА имеет бетаиновое строение [1].



Комплексообразование цинка с ЭДТА изучалось спектрофотометрическим [4], полярографическим [5] методами и дифференциальной импульсной вольтамперометрией [6]. Методом радиоизотопного обмена была измерена кинетика замещение катиона цинка(II) в его комплексе с ЭДТА [7]. Проведены испытания возможности применения этилендиаминтетраацетата цинка в качестве пищевой добавки в корм животных [8]. На примере ячменя, картофеля, горчицы и люпина изучены [9, 10] поглощение и перенос цинка корневыми побегами растений из почвы, загрязненной цинком при возрастающих концентрациях ЭДТА в почве.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали динатриевую соль ЭДТА (Трилон-Б) квалификации “ч.” (АО “Химреактив”, Н. Новгород); 2-аминоэтанол квалификации “ч.” (ООО “Синтез ОКА”, г. Дзержинск); ЭДТА получали обработкой динатриевой соли соляной кислотой.

Синтез этилендиаминтетраацетатацинкат цинка(II) дигидрата $Zn[ZnL] \cdot 2H_2O$ (I). Смешивали и растирали в ступке 5.00 г (1.72×10^{-2} моль) ЭДТА и 2.80 г (3.45×10^{-2} моль) ZnO. Полученный белый порошок присыпали к 50 мл H₂O при перемешивании. Через 15 мин суспензия растворялась. Смесь упаривали, остаток сушили при 110°C, смешивали с 200 мл H₂O, нагревали до кипения и фильтровали в горячем виде. Осадок на фильтре сушили при 110°C. Выход I 5.15 г в виде белой массы, легко размалывающейся до белого порошка.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3300, 3026, 1694, 1611, 1584, 1450, 1420, 1402, 1388, 1331, 1310, 1286, 1262, 1239, 1125, 1107, 1006, 981, 970, 935, 920, 866, 815, 771, 726, 661, 619, 586, 562, 532, 503, 470.

Найдено, %: C 26.41; H 3.93; N 6.02.

Для C₁₀H₂₀N₂O₁₀Zn₂ (I)

вычислено, %: C 26.16; H 4.39; N 6.10.

Фильтрат упаривали, остаток сушили при 110°C. Дополнительный выход I 1.80 г, всего 6.95 г (1.51×10^{-2} моль, 88%). Растворимость 0.98 г в 100 мл H₂O при 80°C.

Синтез $Na_2[ZnL]$ (II). Смешивали и растирали в ступке 5.00 г (1.72×10^{-2} моль) ЭДТА и 2.80 г

(3.45×10^{-2} моль) ZnO. Полученный белый порошок присыпали к 50 мл H₂O при перемешивании. Через 20 мин суспензия растворилась. К реакционной смеси присыпали мелкими порциями 6.40 г (1.72×10^{-2} моль) соль Na₂H₂L и затем прибавляли по каплям 1.40 г (3.44×10^{-2} моль) NaOH в 10 мл H₂O. Прозрачный бесцветный раствор (pH 6) упаривали, остаток сушили при 110°C. Выход II 13.50 г (3.38×10^{-2} моль, 98%) в виде белого мягкого порошка.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3583, 3446, 3363, 3285, 1614, 1590, 1459, 1435, 1393, 1322, 1292, 1247, 1173, 1110, 1006, 979, 964, 860, 842, 804, 762, 720, 658, 640, 583, 538, 515, 467.

Найдено, %: C 30.55; H 3.56; N 7.14.

Для C₁₀H₁₂N₂O₈Na₂Zn (II)

вычислено, %: C 30.06; H 3.03; N 7.01.

Синтез $K_2[ZnL] \cdot H_2O$ (III). Смешивали и растирали в ступке 5.00 г (1.72×10^{-2} моль) ЭДТА и 2.80 г (3.45×10^{-2} моль) ZnO. Полученный белый порошок присыпали к 50 мл H₂O при перемешивании. Через 20 мин к реакционной смеси приливали 30 мл раствора соли K₄L, полученной из 5.00 г (1.72×10^{-2} моль) ЭДТА и 3.86 г (6.88×10^{-2} моль) КОН. Через 12 ч из прозрачной смеси выпадал осадок. Смесь упаривали, остаток сушили при 110°C. Выход 13.00 г (3.01×10^{-2} моль, 88%) III в виде белой прочной твердой массы, размалывающейся до белого порошка. Из пересыщенного водного раствора выпадали очень мелкие кристаллы в форме коротких палочек.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3607 пл, 3402 ш, 1718 пл, 1614, 1593, 1447, 1402, 1325, 1307, 1280, 1268, 1110, 1003, 979, 932, 854, 717, 640, 595, 532, 506, 461.

Найдено, %: C 26.77; H 3.45; N 6.48.

Для C₁₀H₁₄N₂O₉K₂Zn (III)

вычислено, %: C 26.70; H 3.14; N 6.23.

Синтез $(NH_4)_2[ZnL] \cdot H_2O$ (IV). Смешивали и растирали в ступке 5.00 г (1.72×10^{-2} моль) ЭДТА и 2.80 г (3.45×10^{-2} моль) ZnO. Полученный белый порошок присыпали к 50 мл H₂O при перемешивании. Через 20 мин к реакционной смеси приливали 20 мл раствора соли (NH₄)₄L, полученной из 5.00 г (1.72×10^{-2} моль) ЭДТА и 6.63 мл раствора NH₄OH 10.37 моль л⁻¹ (6.88×10^{-2} моль). Через 12 ч смесь фильтровали, фильтрат упаривали, остаток сушили при 110°C. Выход 11.80 г (3.03×10^{-2} моль, 95%) IV в виде мягкого белого порошка. Из пересыщенного водного раствора выпадали мелкие кристаллы в форме иголок.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3440, 3214, 1709, 1590, 1459, 1444, 1396, 1331, 1319, 1310, 1268, 1247, 1221, 1173, 1110, 1006, 976, 935, 917, 854, 810, 768, 723, 646, 610, 589, 538, 506, 461.

Найдено, %: C 29.49; H 5.41; N 13.24.

Для $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_9\text{Zn}$ (IV)

Вычислено, %: C 29.46; H 5.44; N 13.74.

Реакция $\text{Zn}[\text{ZnL}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с 2-аминоэтанолом. К суспензии 4.60 г (1.00×10^{-2} моль) $\text{Zn}[\text{ZnL}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 30 мл H_2O прибавляли по каплям 1.22 г (2.00×10^{-2} моль) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ в 10 мл H_2O . Смесь кипятили при перемешивании 1 ч, охлаждали, фильтровали, осадок промывали метанолом, сушили при 110°C . Получили 1.30 г твердой массы, размалывающейся до белого порошка. Фильтрат упаривали, остаток сушили при 110°C . Выход 3.80 г (7.95×10^{-3} моль, 79%) $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2[\text{ZnL}]$ (V) в виде белой пены, размалывающейся до белого порошка.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3500–2200 ш., 1727, 1599, 1459, 1393, 1379, 1319, 1274, 1221, 1113, 1066, 1015, 1006, 970, 920, 860, 723, 649, 595, 515, 467.

Найдено, %: C 35.69; H 5.89; N 11.98.

Для $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Zn}$

вычислено, %: C 35.19; H 5.91; N 11.73.

Синтез этилендиаминтетраацетатоцинката 2-аминоэтанол (H₃NCH₂CH₂OH)₂[ZnL] (V). Смешивали и растирали в ступке 5.00 г (1.72×10^{-2} моль) ЭДТА и 2.80 г (3.45×10^{-2} моль) ZnO. Полученный белый порошок присыпали к 30 мл H_2O при перемешивании. Через 20 мин к реакционной смеси приливали 20 мл раствора соли $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4\text{L}$, полученной из 5.00 г (1.72×10^{-2} моль) ЭДТА и 4.20 г (6.88×10^{-2} моль) 2-аминоэтанола. Смесь фильтровали, фильтрат упаривали, остаток сушили при 110°C . Выделили 16.60 г светло-желтой массы в виде парафина, плавящегося при нагревании до 100°C . После нагревания в вакууме до 175°C выход V в виде рыхлой пены, размалывающейся до белого порошка, составил 13.00 г (2.72×10^{-2} моль, 79%). Соединение умеренно растворяется в метаноле и образует на стекле прозрачную бесцветную пленку, не растворяется в диоксане, ацетоне и ацетонитриле, не подвергается пересажению из водного раствора при добавлении вышеуказанных органических растворителей.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3279, 3086, 1733, 1587, 1459, 1390, 1379, 1322, 1310, 1274, 1221, 1176, 1116,

1069, 1015, 1003, 973, 923, 860, 810, 723, 649, 592, 518, 467.

Найдено, %: C 36.09; H 5.79; N 11.90.

Для $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Zn}$ (V)

вычислено, %: C 35.19; H 5.91; N 11.73.

Синтез этилендиаминтетраацетатоцинката гексаметилен-1,6-диамина $\{\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3\}[\text{ZnL}]$ (VI). Смешивали и растирали в ступке 5.24 г (1.81×10^{-2} моль) ЭДТА и 2.94 г (3.61×10^{-2} моль) ZnO. Полученный белый порошок присыпали к 30 мл H_2O при перемешивании. Через 20 мин к реакционной смеси приливали раствор соли $\{\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3\}_2\text{L}$, полученной из 5.24 г (1.81×10^{-2} моль) ЭДТА и 4.20 г (3.61×10^{-2} моль) гексаметилен-1,6-диамина в 20 мл H_2O . Смесь фильтровали, фильтрат упаривали, остаток сушили при 110°C . Получили 16.90 г твердой массы, размалывающейся при нагревании до 100°C . После нагревания в вакууме до 165°C выход VI 14.15 г (3.00×10^{-2} моль, 83%) в виде светло-желтых крупных кусков, легко размалывающихся до кремового порошка.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3443, 3133, 3000–2200 ш., 2091, 1602, 1483, 1462, 1390, 1379, 1325, 1271, 1173, 1110, 1000, 964, 917, 863, 839, 723, 658, 625, 589, 550, 509, 461.

Найдено, %: C 41.38; H 7.01; N 11.81.

Для $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_8\text{Zn}$ (VI)

вычислено, %: C 40.73; H 6.41; N 11.87.

Соединение растворяется в метаноле, этиленгликоле, плохо растворяется в ацетонитриле и ДМСО, не растворяется в ацетоне. Из раствора в метаноле образует на стекле прозрачную пленку.

Синтез этилендиаминтетраацетатоцинката триэтиламина гидрата $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}\}\text{H}[\text{ZnL}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (VII). Смешивали и растирали в ступке 5.00 г (1.72×10^{-2} моль) ЭДТА и 2.80 г (3.45×10^{-2} моль) ZnO. Полученный белый порошок присыпали к 30 мл H_2O при перемешивании. Через 20 мин к реакционной смеси приливали раствор соли $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}\}_4\text{L}$, полученной из 5.00 г (1.72×10^{-2} моль) ЭДТА и 6.96 г (6.88×10^{-2} моль) триэтиламина в 20 мл H_2O . Смесь фильтровали, фильтрат упаривали, остаток сушили при 110°C . Получили 14.90 г твердой белой массы, с трудом размалывающейся до белого порошка. После нагревания порошка в вакууме до 150°C выход VII 14.30 г (2.56×10^{-2} моль, 74%).

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3583, 3476, 3378, 3294, 3011 пл., 2684, 2636, 2576, 2499, 1715, 1656, 1620, 1587, 1447, 1429, 1405, 1376, 1346, 1319, 1301, 1262,

1206, 1170, 1113, 1066, 1033, 1006, 982, 932, 917, 884, 857, 845, 810, 765, 723, 646, 589, 556, 526, 464.

Найдено, %: C 40.77; H 6.76; N 9.03.

Для $C_{16}H_{31}N_3O_9Zn$ (VII)

вычислено, %: C 40.47; H 6.58; N 8.85.

Синтез этилендиаминтетраацетат цинка тригидрата $H_2[ZnL(H_2O)] \cdot 2H_2O$ (VIII). Насыщали 10 мл H_2O соединением $\{(C_2H_5)_3NH\}H[ZnL] \cdot H_2O$ (растворилось 10.40 г (2.19×10^{-2} моль) при перемешивании без нагревания. Через 2 сут из раствора выпадали крупные кристаллы кубической формы. Кристаллы отфильтровывали, промывали метанолом, ацетоном, сушили на воздухе. Выход VIII 1.80 г (4.23×10^{-3} моль, 19%).

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3372, 3214, 2657, 2526, 2231, 1927, 1712, 1605, 1465, 1390, 1367, 1331, 1313, 1292, 1253, 1116, 1003, 970, 932, 914, 860, 726, 681, 646, 604, 562, 506, 455.

Найдено, %: C 28.94; H 5.09; N 6.86.

Для $C_{10}H_{20}N_2O_{11}Zn$ (VIII)

вычислено, %: C 29.32; H 4.92; N 6.84.

Синтез $KH[ZnL]$ (IX). К 7 мл дистиллированной воды добавили 2.60 г (5.78×10^{-2} моль) $K_2[ZnL]$, размешивали, добавляли 7 капель 8 N H_2SO_4 . От выпавшего обильного осадка смесь загустевала. Осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили при $110^\circ C$. Выход IX 0.85 г (2.16×10^{-2} моль, 37%) в виде белого порошка.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2705, 2576, 2492, 1911, 1724, 1691, 1593, 1462, 1441, 1429, 1396, 1322, 1304, 1253, 1197, 1176, 1113, 1009, 970, 929, 908, 881, 860, 812, 759, 723, 696, 634, 598, 577, 503, 467.

Найдено, %: C 31.03; H 3.57; N 7.41.

Для $C_{10}H_{13}N_2O_8Zn$ (IX)

вычислено, %: C 30.51; H 3.33; N 7.12.

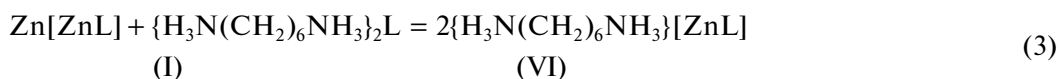
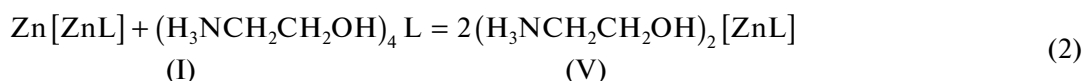
ИК-спектры соединений в виде суспензии в вазелиновом (область $1400-400\ cm^{-1}$) и фторированном ($4000-1400\ cm^{-1}$) маслах между пластинами KBr регистрировали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1201. Элементный анализ выполняли на автоматическом элементном анализаторе Vario EL cube (Elementar Analysensysteme GmbH) в конфигурации CHNS, газ-носитель — гелий марки 6.0. Электронные спектры поглощения (ЭСП) водных растворов измеряли на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 25. Оптическая микроскопия выполнена на микроскопе Микромед 3 производства “Нингбо Шепт Хенг Оптикс энд Электроникс Ко., ЛТД” с цифровой камерой TourCam14MP, КНР; ООО “Наблюдательные приборы”, С.-Пе-

тербург. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000, термогравиметрический анализ (ТГА) — на приборе синхронного термического анализа TGA/DSC 3+ METTLER TOLEDO (скорость нагрева 5 град/мин, скорость подачи аргона 20 мл/мин). Измерения проводили в температурном интервале от 25 до $500^\circ C$.

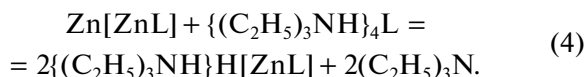
Для регистрации масс-спектров соединений использовали хромато-масс-спектрометр Trace GC Ultra/Polaris Q (Thermo Electron Corporation, США), оснащенный системой прямого ввода, масс-анализатор — ионная ловушка. Исследуемое вещество в количестве, достаточном для создания ионного тока, превышающего фоновый в 100 раз, втирали во внутреннюю поверхность стандартного стеклянного тигля системы прямого ввода. После предварительного вакуумирования тигель с веществом с помощью штока помещали в непосредственной близости от источника ионизации. Масс-спектры в режиме положительных ионов регистрировали при энергии ионизирующих электронов 70 эВ в диапазоне массовых чисел 50–700. Температуру образца изменяли по следующей программе: мгновенный нагрев до $50^\circ C$, изотерма в течение 1 мин, нагрев со скоростью $100^\circ C\ min^{-1}$ до $450^\circ C$. Температура ионного источника составляла $230^\circ C$.

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) выполняли на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA II. Микрорельеф исследовали при увеличениях от $500\times$ до $50000\times$. Съемку проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 2–8 мм, использовали детекторы вторичных электронов (SE) и обратно рассеянных электронов (BSE).

РСА соединения VIII проведен на дифрактометре Oxford Xcalibur Eos (графитовый монохроматор, MoK_α -излучение, ω -сканирование, $\lambda = 0.71073\ \text{\AA}$) при 298(2) К. Экспериментальные наборы интенсивностей интегрированы с помощью программы CrysAlisPro [11]. Поправки на поглощение введены с использованием алгоритма масштабирования SCALE3 ABSPACK, реализованного в программе CrysAlisPro. Структура решена с использованием программы SHELXT [12] и уточнена полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с помощью программы SHELXL [13]. Атомы водорода H(1)–H(4) локализованы объективно из разностного Фурье-синтеза и уточнены в изотропном приближении. Остальные атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в изотропном приближении с использованием модели “наездника” ($U_{iso}(H) = 1.2\ U_{eqv}(C)$). Основные кристаллографические характеристики комплекса VIII приведены в табл. 1.



Иначе ведет себя *тетраakis*(триэтиламиниевая) соль ЭДТА. В реакции с $\text{Zn}[\text{ZnL}]$ образуется не ожидаемый этилендиаминтетраацетатозинк бис(триэтиламиния) $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}\}_2[\text{ZnL}]$, а этилендиаминтетраацетатозинк моно(триэтиламиния).



После сушки при 110°C соединение удерживает в своем составе одну молекулу воды и представляет собой моногидрат $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}\}[\text{ZnL}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (VII). Его ИК-спектр существенным образом отличается от производных первичных аминов V и VI. На рис. 1 показаны ИК-спектры VII и VI. Известно, что соли третичных аминов поглощают при $2700\text{--}2250\text{ см}^{-1}$. В спектре VII в этой области присутствует широкая интенсивная полоса поглощения. Соли первичных аминов поглощают в еще более широком диапазоне от 3300 до 2200 см^{-1} , как это видно из спектра производного гексаметилен-1,6-диаминия VI. Существенная разница в спектрах этих соединений наблюдается

в области валентных ($3600\text{--}3250\text{ см}^{-1}$) и деформационных ($1750\text{--}1550\text{ см}^{-1}$) колебаний связей N—H и O—H. Характерная особенность ИК-спектра соединения VII заключается в наличии двух интенсивных острых полос поглощения 3583 и 3476 см^{-1} . Отнести их к колебаниям связи N—H не представляется возможным. Следовательно, они могут быть обусловлены валентными колебаниями связей O—H в молекуле координационно связанной воды и свободной группы $-\text{COO}-\text{H}$ кислоты. Наличие группы $-\text{COO}-\text{H}$ подтверждается полосой поглощения при 1715 см^{-1} в области деформационных колебаний O—H. Поглощение в области 1600 см^{-1} обусловлено валентными колебаниями связи C=O карбоксилатного аниона $-\text{COO}^-$, свободной группы $-\text{COOH}$ и деформационных колебаний связи N—H.

Попытка произвести перекристаллизацию $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}\}[\text{ZnL}]$ из пересыщенного водного раствора неожиданно привела к получению нового соединения — этилендиаминтетраацетата цинка $\text{H}_2[\text{ZnL}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

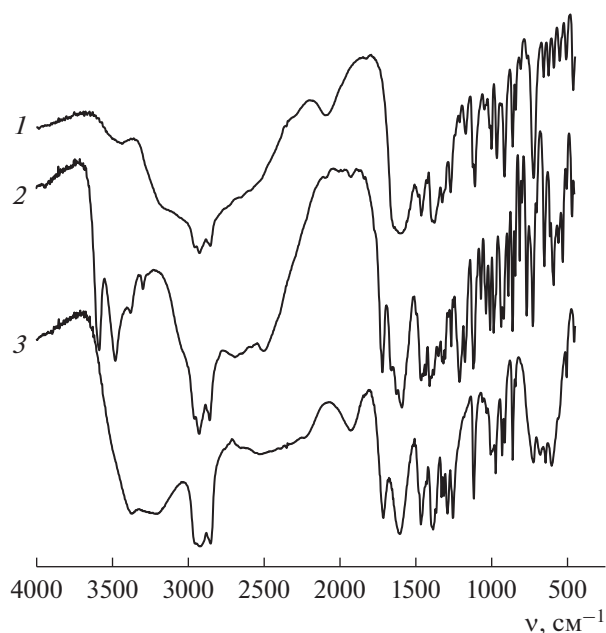
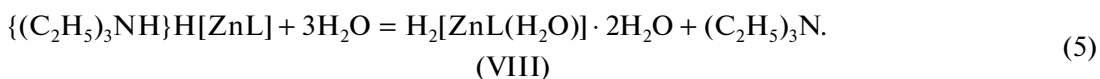


Рис. 1. ИК-спектры соединений VI (1), VII (2), VIII (3).

Комплекс цинка VIII выпал в осадок в виде крупных кристаллов кубической формы (рис. 2) и связал три молекулы воды. ИК-спектр VIII (рис. 1) характеризуется очень интенсивным поглощением в области валентных колебаний связей O—H трех кристаллизационных молекул воды и фрагмента $-\text{COO}-\text{H}$. Наличие последнего отчетливо проявляется в диапазоне деформационных колебаний O—H при 1712 см^{-1} .

Формирование кристаллической структуры представляет собой сложный процесс, как это следует из данных СЭМ (рис. 3). Процесс начинается с появления в растворе нано- и микрокристаллов, которые слипаются до крупных “глыб”. В “глыбы” впечатаны (рис. 3а) успевшие вырасти до крупных размеров кристаллы. Из данных РФА следует, что выпавший осадок практически не содержит аморфной составляющей (рис. 4, 3), которая могла бы выступить в качестве связующего при образовании крупных агломератов из мелких кристаллов. По-видимому, в качестве связующего выступают образования нанометрового размера. Выпадение из матрицы микрокристаллов приводит к образованию нерегулярной ячеистой струк-

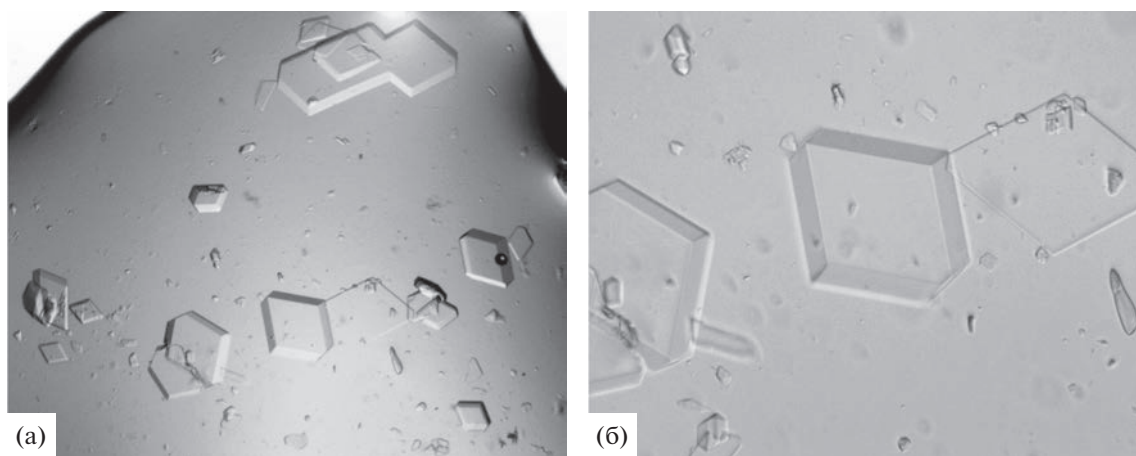


Рис. 2. Оптическое изображение кристаллов VIII. Увеличение $\times 40$ (а), увеличение $\times 100$ (б).

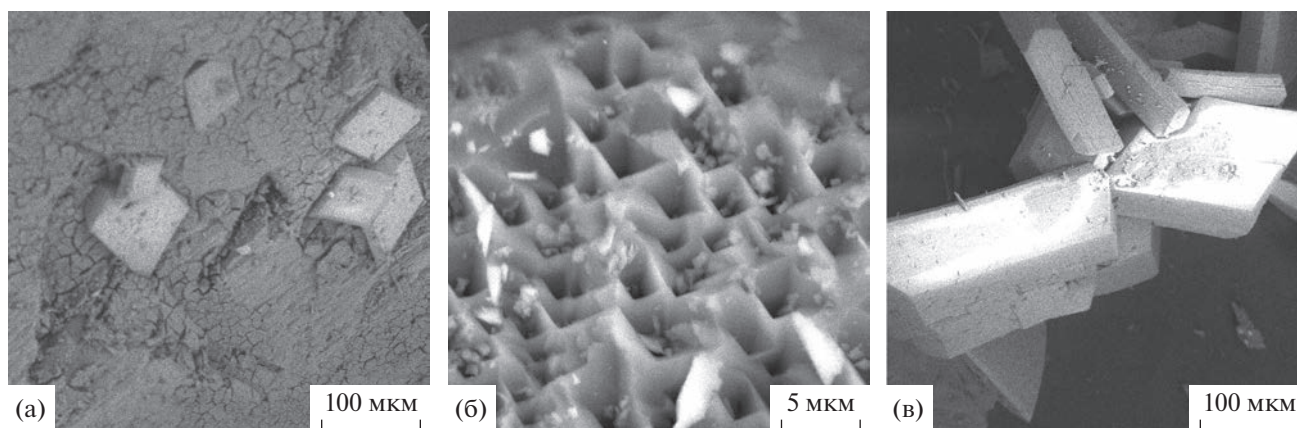


Рис. 3. СЭМ изображение (а–в) кристаллов VIII.

туры (рис. 3б) с размером ячейки 1.5–2.5 мкм. Благоприятным фактором, способствующим удачному проведению рентгеноструктурного эксперимента, является наличие “свободных” достаточно крупных кристаллов. При большом увеличении видно, что они не монолитны (рис. 3в). На их поверхности можно заметить параллельно расположенные нанотрещины.

Для соединений III–VIII был выполнен рентгенофазовый анализ. Производное 2-аминоэтанола V оказалось аморфным, в то время как остальные – кристаллическими. Аморфный характер V проявился во внешнем поведении. После синтеза оно представляло собой воскоподобное вещество, которое вспучивалось при нагревании в вакууме. На рис. 4 представлены рентгенограммы комплексов VI–VIII, из которых следует, что они кристаллизуются в различных кристаллографических формах. Аморфная составляющая практически отсутствовала. Соединение VI, несмотря на его высококристаллический характер, не удалось перекристаллизовать

(переосадить) из концентрированного водного раствора смешиванием с диоксаном или метанолом. Насыщения также не удалось достигнуть. Очень высокая растворимость в водной среде выразилась в получении вязкого раствора, переходящего в смолу. Аналогичными качествами обладало также производное 2-аминоэтанола V. Чрезвычайно высокой оказалась и растворимость соединения VII (10.4 г в 10 мл H_2O). Однако насыщенный раствор не был стабильным и генерировал осаждение нового соединения VIII.

Водные растворы комплексов цинка не окрашены. В ЭСП отсутствовали явно выраженные полосы в диапазоне 250–400 нм (рис. 5). Только раствор соединения VI имел слабый желтый оттенок. В ЭСП присутствовала полоса поглощения с максимумом при 280 нм, простирающаяся с убывающей интенсивностью до 400 нм (рис. 5, 3).

Как было сказано выше, ион цинка не имеет полос поглощения в УФ-области спектра, поскольку электронные переходы в 3d-конфигура-

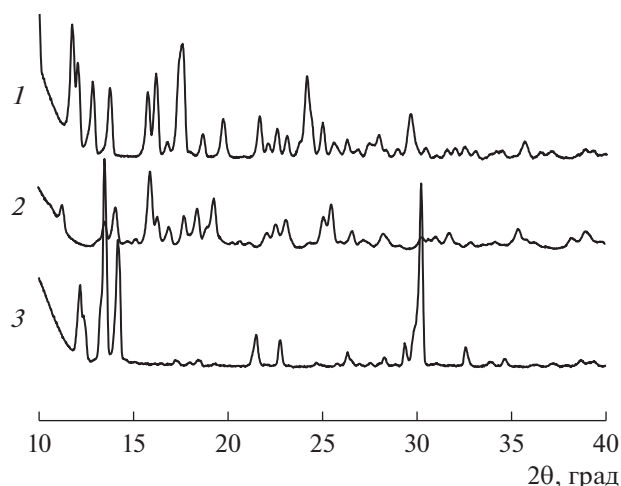


Рис. 4. Рентгенограммы комплексов VI (1), VII (2), VIII (3).

ции для иона цинка не характерны. Положение спектральных полос в исследованных комплексах определяется полем лигандов и зависит от характера лигандов. В целом тенденция сдвига имеет гипсохромный характер, причем этот сдвиг не зависит от природы центрального атома. По этой причине отнесение полосы 280 нм в спектре соединения VI к переходу лиганд–металл маловероятно. Возможная причина появления серии полос в этой области — фото- или термохимические изменения в лиганде, которые могут инициировать появление примесей в процессе очистки комплекса. Общеизвестна склонность аминов при действии света и тепла приобретать желтый цвет из-за появления полос поглощения в ближней УФ-области спектра. Сплошное поглощение до 270 нм появляется также (рис. 5, 2) и у раствора производного 2-аминоэтанола V.

По данным термогравиметрического анализа, соединения IV–VI начинают быстро терять вес только при температуре 290–300°C (рис. 6). Производное триэтиламина VII и продукт его дезаминирования VIII менее устойчивы. Массы положительно заряженной части (NH_4^+ , $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+$) комплексов в соединениях IV, V, VI, VII составляют соответственно 13, 25, 25, 25% (для IV и VII вместе с H_2O). Полное удаление этой наиболее летучей части происходит при достижении 300, 370, 360, 260°C. В низкотемпературной области (до 150°C) соединение VIII наименее устойчиво. В диапазоне 100–140°C происходит быстрая потеря 14% массы. Данная ступень на кривой ТГА отражает удаление трех молекул воды. Комплекс VII интенсивно разлагается с образованием летучих продуктов в две стадии: при 220–280 и 350–400°C. Из всех ис-

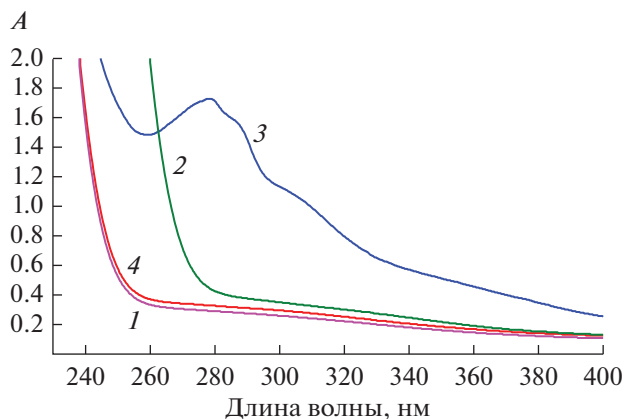


Рис. 5. ЭСП комплексов цинка с ЭДТА: IV (1), V (2), VI (3), VII (4), где c , моль л^{-1} = 1.2×10^{-1} , 4.8×10^{-2} , 9.2×10^{-2} , 8.2×10^{-2} соответственно.

следованных комплексов он теряет наибольшее количество массы (74%) при достижении 500°C.

Структурное родство серии соединений вытекает при анализе их масс-спектров. Обычно наблюдается наличие достаточно большой серии осколочных ионов, характерных для каждого соединения [3]. Полной аналогии не наблюдается, особенно относительно интенсивностей. В настоящей работе мы наблюдали полную аналогию масс-спектров для всех изученных соединений I–VIII. На рис. 7 в качестве примера показаны три масс-спектра для существенно различающихся по химическому составу соединений III, V и VIII. Абсолютное совпадение спектров возможно в том случае, когда в результате электронной бомбардировки положительно заряженная часть комплекса превращается в нейтральную молекулу (или атом для I–III) и не регистрируется. Ионизации с получением положительно заряженных осколков подвергается “ядро”, одинаковое для всего ряда соединений, т.е. $[\text{ZnL}]^{2-}$, вследствие чего и наблюдается практически полное совпадение спектров исследованных комплексов. Молекулярный ион был зарегистрирован только для комплекса VIII, однако его интенсивность невелика. Интересно, что для комплекса III при отсутствии молекулярного иона были зарегистрированы осколочные ионы $[\text{K}_2[\text{ZnL}]]^+$ и $[\text{K}[\text{ZnL}] \cdot \text{H}_2\text{O}]^+$, однако их интенсивность также мала. Для других комплексов подобных осколочных ионов зарегистрировано не было.

Комплекс VIII изоструктурен ранее опубликованному аналогу $\text{H}_2[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [15]. В независимой области ячейки находится половина молекулы комплекса и одна сольватная молекула воды. Дианион этилендиаминтетрауксусной кислоты связан с атомом цинка четырьмя атомами кислорода и двумя атомами азота. Кроме того, од-

на молекула воды координирована на атом цинка (рис. 8). Таким образом, координационное число атома цинка равно семи, а координационное окружение представляет собой пентагональную бипирамиду. Расстояния Zn–O до двух независимых карбоксильных групп лиганда существенно отличаются (табл. 2). Связи C(1)–O(1) (1.2034(16) Å) и C(3)–O(4) (1.2381(14) Å) существенно короче по сравнению со связями C(1)–O(2) (1.3045(15) Å) и C(3)–O(3) (1.2728(13) Å).

Таким образом, связь Zn(1)–O(1) (2.4273(12) Å) является координационной в отличие от связи Zn(1)–O(3) (2.0311(8) Å). Подобная тенденция распределения длин связей в координационной сфере атома металла наблюдалась и в родственном комплексе железа [15].

Атомы водорода карбоксильных групп C(1)O(1)O(2)H(1) комплекса VIII в кристалле направлены на атомы кислорода сольватных молекул воды. Расстояние H(1)...O(6) 1.77(3) Å свидетельствует о наличии сильного межмолекулярного специфического взаимодействия [16]. В свою очередь, атомы водорода молекул воды принимают участие в формировании межмолекулярных взаимодействий O–H...O с другими молекулами комплекса (табл. 3). Расстояния H...O варьируются в интервале 1.96(2)–2.06(2) Å, что также позволяет отнести данные межмолекулярные взаимодействия к сокращенным контактам [16]. В результате формируется 3D-сеть водородных связей (рис. 9).

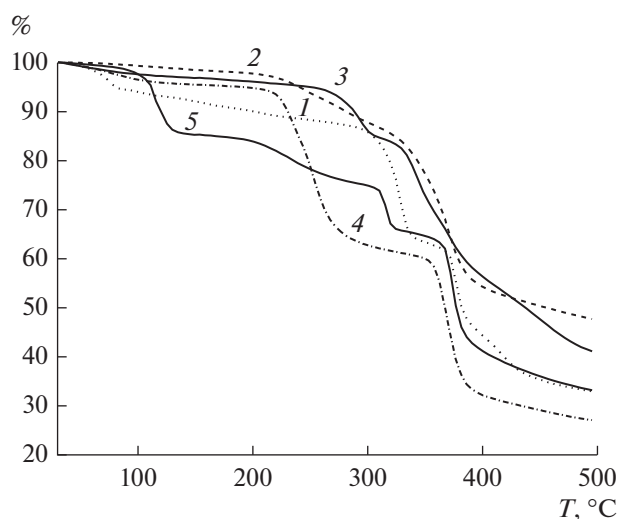


Рис. 6. Термогравиметрический анализ соединений: IV (1), V (2), VI (3), VII (4), VIII (5).

Необычное поведение VII в сравнении с производными $M_2[ZnL]$ (M = калий, аммоний, моноэтаноламиний, гексаметилен-1,6-диаминий), возможно, объясняется присутствием в его молекуле свободной (не анионной) группой –COOH, создающей в водном растворе слабую кислотную среду. Проверка на соединении калия показала, что подкисление его водного раствора не привело к образованию этилендиаминтетраацетата цинка.

Таблица 2. Избранные длины связей (Å) и углы (град) в комплексе VIII

Связь, Å	VIII	Угол, град	VIII
Zn(1)–O(3)	2.0311(8)	O(3)Zn(1)O(3A)	165.95(5)
Zn(1)–O(5)	2.0376(13)	O(3)Zn(1)O(5)	97.02(2)
Zn(1)–N(1)	2.2715(9)	O(3)Zn(1)N(1)	79.97(3)
Zn(1)–O(1)	2.4273(12)	O(3A)Zn(1)N(1)	89.18(3)
O(1)–C(1)	1.2034(16)	O(5)Zn(1)N(1)	140.38(2)
O(2)–C(1)	1.3045(15)	O(3)Zn(1)N(1A)	89.18(3)
O(3)–C(3)	1.2728(13)	O(3A)Zn(1)N(1A)	79.97(3)
O(4)–C(3)	1.2381(14)	N(1)Zn(1)N(1A)	79.24(5)
N(1)–C(4)	1.4756(14)	O(3)Zn(1)O(1)	89.59(5)
N(1)–C(2)	1.4696(14)	O(3A)Zn(1)O(1)	94.66(5)
N(1)–C(5)	1.4781(15)	O(5)Zn(1)O(1)	72.34(3)
C(1)–C(2)	1.5021(18)	N(1)Zn(1)O(1)	68.16(4)
C(3)–C(4)	1.5251(15)	N(1A)Zn(1)O(1)	147.07(4)
C(5)–C(5A*)	1.519(2)	N(1A)Zn(1)O(1A)	68.16(4)
		O(1)Zn(1)O(1A)	144.69(5)

* Операция симметрии, используемая для генерации эквивалентных атомов в комплексе VIII: (A) $-x + 2, y, -z + 1/2$.

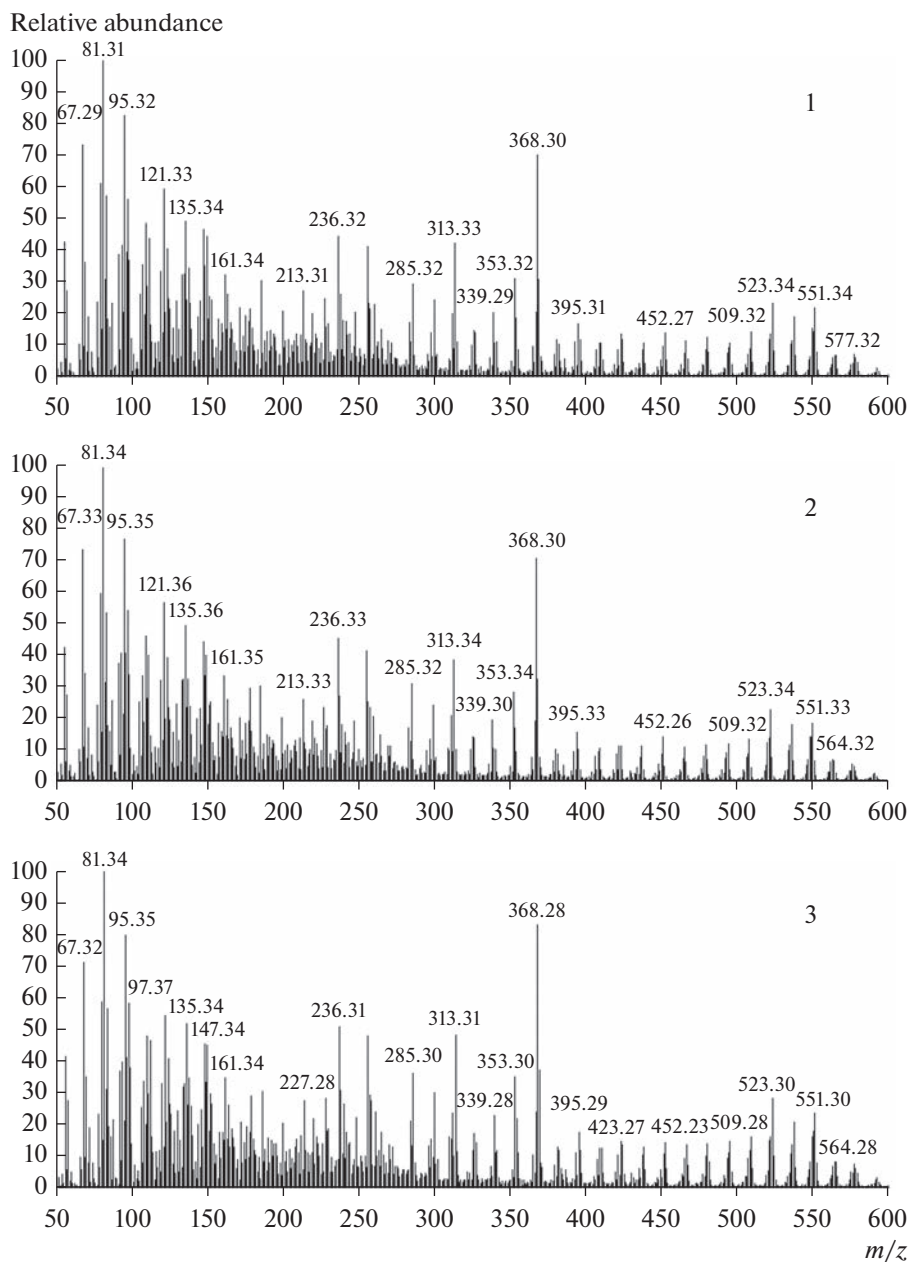


Рис. 7. Масс-спектры $K_2[ZnL]$ (1), $(H_3NCH_2CH_2OH)_2[ZnL]$ (2), $H_2[ZnL(H_2O)] \cdot 2H_2O$ (3).

Таблица 3. Геометрические характеристики, соответствующие взаимодействиям O—H...O в кристалле VIII

D—H...O	Расстояние, Å			Угол DHO, град
	D—H	H...O	D...O	
O(2)—H(1)...O(6)	0.83(3)	1.77(3)	2.5803(18)	166(3)
O(5)—H(2)...O(4B*)	0.83(2)	1.98(2)	2.7938(12)	169(2)
O(6)—H(3)...O(4B)	0.83(2)	2.06(2)	2.8620(15)	161(2)
O(6)—H(4)...O(3C*)	0.78(2)	1.96(2)	2.7208(13)	167(2)

* Операции симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов в кристалле VIII: (B) $-x + 3/2, y + 1/2, -z + 1/2$; (C) $x, -y + 2, z + 1/2$.

№ 0094-2016-0012) с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (уникальный идентификатор RF—2296.61321X0017, соглашение № 075-15-2021-670). Монокристалльные рентгеноструктурные исследования соединений проведены в рамках госзадания (тема № 44.2, рег. № АААА-А16-116122110053-1). Эксперименты с использованием сканирующей электронной микроскопии выполнены в рамках государственного задания Института прикладной физики РАН на проведение фундаментальных научных исследований на 2021–2023 гг. по теме № 0030-2021-0025.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
2. Семенов В.В., Золотарева Н.В., Петров Б.И. Патент РФ 2015110362/04 (016255) // БИ. 2017. № 4.
3. Семенов В.В., Золотарева Н.В., Новикова О.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2022. № 5. С. 980.
4. Леонтьева М.В., Дятлова Н.М. // Коорд. химия. 1990. Т. 16. С. 823.
5. Lakshminarayanan R. // J. Electrochem. Soc. India. 1997. V. 46. P. 45.
6. Borowiec M., Hoffmann K., Hoffmann J. // Intern. J. Environmen. Anal. Chem. 2009. V. 89. P. 717. <https://doi.org/10.1080/03067310802691672>
7. Jervis R.E., Krishnan S.S. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. V. 29. P. 97. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(67\)80149-0](https://doi.org/10.1016/0022-1902(67)80149-0)
8. Bampidis V., Azimonti G., de Lourdes Bastos M. et al. // Eur. Food Safety Authority. 2020. V. 18. e06145. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2020.6024>
9. Collins R.N., Merrington G., McLaughlin M.J., Knudsen C. // Environ. Toxicol. Chem. 2002. V. 21. P. 1940. <https://doi.org/10.1002/etc.5620210923>
10. Soulages O.E., Acebal S.G., Grassi R.L., Vuano B.M. // Anales de la Asociacion Quimica Argentina. 1997. V. 85. P. 261.
11. Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlis Pro Software System. Version 1.171.41.122a. Wroclaw (Poland): Rigaku Corporation, 2021.
12. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
13. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
14. Фридман А.Я., Леонтьева М.В., Дятлова Н.М. // Коорд. химия. 1986. Т. 12. С. 736.
15. Mizuta T., Wang J., Miyoshi K. // Inorg. Chim. Acta. 1995. V. 230. P. 119. [https://doi.org/10.1016/0020-1693\(94\)04311-I](https://doi.org/10.1016/0020-1693(94)04311-I)
16. Зефирюв Ю.В., Зоркий П.М. // Успехи химии. 1995. Т. 64. С. 446 (Zefirov Yu.V., Zorky P.M. // Russ. Chem. Rev. 1995. V. 64. P. 415). <https://doi.org/10.1070/RC1995v064n05ABEH000157>

УДК 546.183:547.79:661.693

КАТИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ 3а,6а-ДИАЗА-1,4-ДИФОСФАПЕНТАЛЕНОВ

© 2023 г. В. В. Сушев¹, Ю. С. Панова¹, А. В. Христолюбова¹, Н. В. Золотарева¹,
М. Д. Гришин¹, Е. В. Баранов¹, Г. К. Фукин¹, А. Н. Корнев¹, *

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

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

Поступила в редакцию 05.07.2022 г.

После доработки 27.07.2022 г.

Принята к публикации 02.08.2022 г.

Взаимодействие аннелированных 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенов (DDPCl_2) с 1 экв. триметилсилитрифлата (TMSOTf) приводит к замещению одного атома хлора на трифлатную группу и образованию диазидифосфапенталенов катионного типа $[\text{ClDDP}]^+[\text{TfO}]^-$. В присутствии 2 экв. TMSOTf и 2 экв. 4-диметиламинопиридина (DMAP) образуется дикатион DDP , стабилизированный двумя молекулами DMAP — $[\text{DDP}(\text{DMAP})_2]^{2+}[(\text{CF}_3\text{SO}_3)^-]_2$. Молекулы DMAP располагаются с одной стороны DDP -каркаса и лежат в параллельных плоскостях. В растворах $[\text{DDP}(\text{DMAP})_2]^{2+}[(\text{CF}_3\text{SO}_3)^-]_2$ в CH_2Cl_2 методами ЭСП и ЦВА обнаружено присутствие свободного диазидифосфапенталена, что предполагает его диспропорционирование в данных условиях. В разбавленных растворах соединение неустойчиво и распадается с количественным образованием $[\text{DMAP} \cdot \text{HOTf}]$. Кристаллографическая информация для полученных структур: CCDC № 2182881–2182883).

Ключевые слова: диазидифосфапенталены, диазафосфолы, двухкоординированный фосфор, катионы фосфения

DOI: 10.31857/S0132344X23700214, **EDN:** CXIBGQ

3а,6а-Диаза-1,4-дифосфапенталены (DDP) относятся к молодому классу фосфорорганических гетероциклов, проявляющих свойства скрытых (маскированных) фосфиниденов [1, 2]. Двойственная реакционная способность DDP обусловлена изменением электронной конфигурации атома фосфора под действием поляризующих факторов, в роли которых обычно выступают ионы металлов и кислоты Льюиса (схема 1) [3, 4].

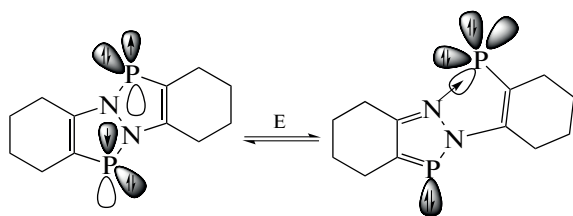


Схема 1.

Благодаря такой мобилизации электронной плотности к одному атому фосфора диазидифосфапенталены способны координировать от одного ($\text{E} = \text{Ph}_3\text{B}$, InI_3 , $[\text{SbCl}_4]^-$, GeCl_2 , HgCl_2 , схема 2А) [1, 3, 5] до двух электрофильных центров ($\text{E} = \text{Ph}_2\text{BCl}$, схема 2В) [4]. При координации одного электрофильного центра он располагается над плоскостью гетероцикла.

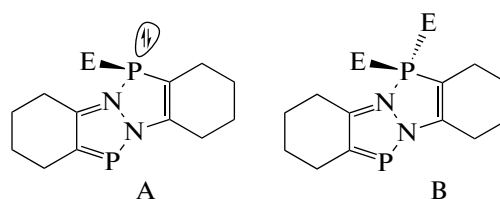


Схема 2.

Всестороннее изучение координационной активности диазидифосфапенталенов показало, что атомы фосфора в данных гетероциклах могут служить не только донорами свободных электронных пар, но и сами становятся электрофильными координационными центрами в условиях дефицита электронной плотности.

В настоящей работе изучено взаимодействие дихлоридов DDP с триметилсилитрифлатом, приводящее к катионным производным диазидифосфапенталенов, которые могут быть стабилизированы донорными лигандами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтезы соединений проводили в условиях вакуума и атмосфере высокочистого аргона. Тетрагидрофуран (ТГФ) очищали кипячением и перегонкой над натрием в присутствии бензофенона

(кетил-Na). Хлористый метилен и толуол перегоняли над P_2O_5 . Пиридин кипятили и перегоняли над KOH. 4-Диметиламинопиридин (DMAP) ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) и триметилсилилтрифлат ($Me_3SiOSO_2CF_3$, TMSOTf) ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) использовали без предварительной очистки и хранили в ампулах под аргоном.

Синтез [(DDP)(DMAP)₂](OTf)₂ (II). К раствору циклогексан-аннелированного 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфепенталена (I, [6]) (0.32 г, 1.0 ммоль) в 15 мл хлористого метилена последовательно добавляли при 0°C раствор триметилсилилтрифлата (0.44 г, 2.0 ммоль) и 4-диметиламинопиридина (0.24 г, 2.0 ммоль) в том же растворителе (по 10 мл). Реакционную смесь выдерживали 1 ч при комнатной температуре и концентрировали. Выпавшие бесцветные кристаллы продукта перекристаллизовывали из ацетонитрила. Выход II 0.72 г (92%).

Найдено, %: C 42.37; H 4.63; N 10.56; P 7.84.

Для $C_{28}H_{36}F_6N_6O_6P_2S_2$ ($M = 792.69$)

вычислено, %: C 42.43; H 4.58; N 10.60; P 7.81.

Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 7.80 (с.уш., 4 H, Py); 6.95 (д., $^3J_{H,H} = 6$ Гц, 4 H, Py), 3.25 (с., 12H, CH_3), 3.10–1.40 (м., 16 H, сHex). Спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$; δ , м.д.): 72.3 (с.). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$; δ , м.д.): –78.4 (с.).

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1788 ср, 1533 сл, 1460 ср, 1400 ср, 1382 ср, 1318 сл, 1265 с, 1219 ср, 1146 с, 1028 с, 996 ср, 920 ср, 856 сл, 833 ср, 801 с, 767 с, 752 ср, 719 сл, 636 ос, 574 ос.

Синтез [(DDP)Cl](OTf) (III). К раствору циклогексан-аннелированного 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфепенталена (I, [6]) (0.32 г, 1.0 ммоль) в 15 мл хлористого метилена добавляли при 0°C раствор триметилсилилтрифлата (0.22 г, 1.0 ммоль) в том же растворителе (10 мл). Реакционную смесь выдерживали 1 ч при комнатной температуре, летучие компоненты удаляли в вакууме, твердый остаток перекристаллизовывали из толуола. Выход III 0.31 г (73%).

Найдено, %: C 34.87; H 3.75; N 6.40; P 14.19.

Для $C_{13}H_{16}ClF_3N_2O_3P_2S$ ($M = 434.74$)

вычислено, %: C 35.92; H 3.71; N 6.44; P 14.25.

Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$; δ , м.д.): 3.05–1.43 (м., 16 H, сHex). Спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$; 223 К; δ , м.д.): 228.4 (д., $^3J_{P,P} = 20$ Гц), 98.3 (д., $^3J_{P,P} = 20$ Гц). ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$; δ , м.д.): –78.0 (с.).

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1626 ср, 1251 ср. уш., 1148 ср.уш., 1024 с, 910 ср, 854 ср, 816 сл, 800 ср, 726 ср,

636 с, 590 сл, 571 ср, 548 ср, 515 с, 493 сл, 479 ср, 462 с.

Синтез [(DDP*)Cl](OTf) (V). К раствору тетрагидронафталин-аннелированного 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфепенталена (IV, [1]) (0.42 г, 1.0 ммоль) в 15 мл хлористого метилена добавляли при 0°C раствор триметилсилилтрифлата (0.44 г, 2.0 ммоль) в том же растворителе (10 мл). Реакционную смесь выдерживали 1 ч при комнатной температуре и концентрировали. Выпавшие желтые кристаллы продукта перекристаллизовывали из хлористого метилена. Выход V 0.36 г (69%).

Найдено, %: C 47.49; H 3.08; N 5.32; P 11.63.

Для $C_{21}H_{16}ClF_3N_2O_3P_2S$ ($M = 530.82$)

вычислено, %: C 47.52; H 3.04; N 5.28; P 11.67.

Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$; δ , м.д.): 8.5–7.0 (м., 8H, aryl), 3.0–1.8 (м., 8H, $-CH_2-$). Спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$; δ , м.д.): 230.0 (с.уш.), 110.0 (с.уш.). ^{19}F ($CDCl_3$; δ , м.д.): –81.0 (с.).

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1604 ср, 1335 сл, 1300 сл, 1275 ср, 1238 ср, 1159 ср, 1087 ср, 1027 с, 903 сл, 887 сл, 805 ср, 775 ср, 764 ср, 726 ср, 693 сл, 673 сл, 653 сл, 635 с, 608 сл, 573 сл, 540 сл, 518 ср, 493 ср, 458 сл.

Спектры ЯМР 1H , ^{31}P , ^{19}F регистрировали на приборе Bruker AV400 (400 МГц). Электронные спектры поглощения (ЭСП) записывали на Perkin-Elmer Lambda UV-Vis-спектрометре. ИК-спектры полученных соединений в виде суспензий в вазелиновом масле регистрировали на ИК Фурье-спектрометре “ФСМ 1201” в диапазоне от 4000 до 400 cm^{-1} . Элементный анализ выполняли с использованием элементного анализатора “Elementar vario EL cube”, позволяющего определять содержание H, C, N. Анализ на P проводили по сухому остатку в ходе пиролиза с гравиметрическим окончанием. Измерение окислительно-восстановительных потенциалов соединений II, III, DMAP и трифлата диметил(1H-пиридин-4-илиден)аммония ($c = 5$ мМ) проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в стандартной трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата-гальваностата “Corrtest CS300” (Китай) в среде аргона. Рабочий электрод – стеклоуглеродный электрод (1 мм), вспомогательный – платиновая проволока, электрод сравнения – Ag/AgCl/NaCl. Скорость развертки потенциала 100 мВ/с. Фоновый электролит – 0.1 М nBu_4NPF_6 ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich). Компенсацию потери омического напряжения проводили методом положительной обратной связи, а численное значение сопротивления определяли методом прерывания электрохимической цепи.

РСА II, III и V. Кристаллографические данные собраны на автоматических монокристалльных

дифрактометрах Bruker D8 Quest (для II и III) и Agilent Xcalibur E (для V) (MoK_α -излучение, φ - и ω -сканирование, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Сбор дифракционных данных, начальное индентирование отражений и уточнение параметров элементарной ячейки произведен с использованием программ APEX3 [7] (для II и III) и CrysAlisPro (для V) [8]. Экспериментальные наборы интенсивностей интегрированы с помощью программ SAINT [9, 10] (для II и III) и CrysAlisPro (для V) [8]. Структуры расшифрованы прямыми методами по “dual-space” алгоритму в программе SHELXT [11]. Неводородные атомы уточнены полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении с помощью программного пакета SHELXTL [12, 13]. Учет поглощения произведен в программах SADABS [14] и SCALE3 ABSPACK [15] для II, III и V соответственно. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экр}}(\text{C})$ для CH_3 -групп, $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экр}}(\text{C})$ для остальных групп). Су-фрагменты в комплексах II, V и один трифлат-анион в II разупорядочены соответственно по двум и трем положениям. Основные кристаллографические характеристики и параметры уточнения для II, III и V представлены в

табл. 1, основные длины связей и валентные углы — в табл. 2.

Кристаллографическая информация для структур депонирована в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2182881 (II), 2182882 (III) и 2182883 (V); deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дефицит электронной плотности в гетеропенталеновом каркасе можно создать, заменив ковалентно связанный атом галогена в дихлориде DDP трифлат-анионом, что реализуется действием триметилсилилтрифлата на соответствующий дихлорид диазидифосфапенталена.

Анализ реакционной смеси циклогексан-ангелированного 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена (I) с TMSOTf (1 : 2) в хлористом метиле методом ЯМР ^{31}P продемонстрировал отсутствие каких-либо сигналов при комнатной температуре. Между тем добавление к данной реакционной смеси 2 экв. DMAP привело к появлению синглета при 72.3 м.д. Удаление растворителя и летучих продуктов в вакууме дало высокий выход комплексной соли II (схема 3), которую удалось охарактеризовать методом PCA.

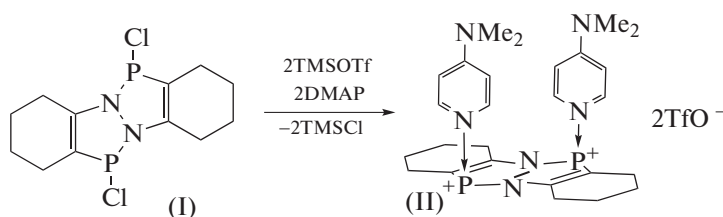


Схема 3.

Молекулярная и кристаллическая структуры дикатионной части комплекса II представлены на рис. 1, 2.

Асимметричная часть ячейки II содержит дикатион $[\text{DDP}(\text{DMAP})_2]^{2+}$ (рис. 1) и два трифлат-аниона. В кристалле II дикатион $[\text{DDP}(\text{DMAP})_2]^{2+}$ присутствует в двух энантиомерных формах, отличающихся расположением 4-диметиламинопиридиновых заместителей относительно плоскости DDP фрагмента (рис. 2а). Пятичленные гетероциклы имеют строение, близкое к планарному. Среднее отклонение атомов от плоскостей $\text{N}(1)\text{N}(2)\text{P}(1)\text{C}(2)\text{C}(1)$ и $\text{N}(2)\text{N}(1)\text{P}(2)\text{C}(8)\text{C}(7)$ не превышает 0.029 и 0.049 $\text{\AA}$ соответственно. Сумма валентных углов при атомах азота гетеропенталенового каркаса составляет 359.09° для $\text{N}(1)$ и 358.41° для $\text{N}(2)$. Молекулы DMAP координируются на атомах $\text{P}(1)$ и $\text{P}(2)$ с одной стороны DDP-каркаса, образуя углы 105.26° и 104.25° со-

ответственно с плоскостями пятичленных гетероциклов. Значения длин координационных связей $\text{P}(1)-\text{N}(3)$ 1.815(2) и $\text{P}(2)-\text{N}(5)$ 1.813(2) $\text{\AA}$ близки к сумме ковалентных радиусов соответствующих элементов (1.82 $\text{\AA}$) [16]. Примечательно то, что DMAP-лиганды являются плоскими, что свидетельствует о sp^2 -гибридизации атомов азота групп Me_2N и о значительном переносе положительного заряда с атомов фосфора на эти фрагменты. Интересно также, что молекулы DMAP расположены во взаимно параллельных плоскостях.

Анализ кристаллической упаковки II показывает, что каждый стереоизомер $[\text{DDP}(\text{DMAP})_2]^{2+}$ укладывается в одномерные цепочки вдоль оси c (рис. 2б). Цепочки изомеров чередуются вдоль оси a . Отметим, что в цепочках вдоль оси c молекулы $[\text{DDP}(\text{DMAP})_2]^{2+}$ выстраиваются попарно,

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения для II, III и V

Параметр	Значение		
	II	III	V
Брутто-формула	C ₂₈ H ₃₆ F ₆ N ₆ O ₆ P ₂ S ₂	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₃ F ₃ P ₂ SCl	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O ₃ F ₃ P ₂ SCl
<i>M</i>	792.69	434.73	530.81
Температура, К	200(2)	100(2)	100(2)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	20.3575(7)	12.1776(4)	8.3692(5)
<i>b</i> , Å	18.3048(6)	14.9308(5)	21.0036(11)
<i>c</i> , Å	19.3626(7)	9.5362(3)	13.1038(7)
α, град	90	90	90
β, град	104.411(1)	92.860(1)	105.481(6)
γ, град	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	6988.2(4)	1731.72(10)	2219.9(2)
<i>Z</i>	8	4	4
ρ, мг м ⁻³	1.507	1.667	1.588
μ, мм ⁻¹	0.326	0.573	0.464
<i>F</i> (000)	3280	888	1080
Размер кристалла, мм	0.43 × 0.30 × 0.12	0.44 × 0.19 × 0.15	0.36 × 0.21 × 0.13
Область сбора данных по θ, град	2.17–26.73	2.54–30.12	3.19–30.00
Интервалы индексов отражений	–25 ≤ <i>h</i> ≤ 25, –23 ≤ <i>k</i> ≤ 23, –24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, –21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, –13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 10, –25 ≤ <i>k</i> ≤ 29, –18 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Измерено отражений	53 162	39 494	12 888
Независимых отражений	7423	5080	6466
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	6154	4240	4600
<i>R</i> _{int}	0.0281	0.0297	0.0419
Число параметров уточнения	520	234	298
GOOF (<i>F</i> ²)	1.005	1.037	1.017
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0396, 0.1124	0.0486, 0.1082	0.0536, 0.1204
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (по <i>F</i> ² для всех отражений)	0.0506, 0.1211	0.0616, 0.1147	0.0860, 0.1313
Остаточная электронная плотность (ρ _{min} /ρ _{max}), е Å ⁻³	0.510/–0.378	0.968/–0.985	0.736/–0.538

ориентируясь друг к другу гетеропенталеновыми основаниями на расстоянии около 3.5 Å.

4-Диметиламинопиридин известен своими донорными свойствами, что используется, в частности, и для стабилизации фосфор-центрированных катионов, например [(DMAP)PPh₂]⁺ [17], [(DMAP)-(P^tBu)₃-Me]⁺ [18], [P₃N₃(DMAP)₆]⁶⁺ [19].

Кристаллы комплекса II бесцветны, однако растворы имеют все признаки сольватохромии. В хлористом метиле вместе с интенсивной полосой 280 нм, принадлежащей комплексу, появляется полоса 439 нм (рис. 3). Эта полоса может принадлежать свободному диазидифосфатентану (438 нм/ТГФ [5]), образовавшемуся в растворе при равновесном диспропорционировании II (схема 4).

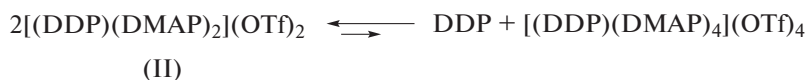


Схема 4.

Таблица 2. Основные длины связей (Å) и валентные углы (град) в комплексах II, III и V

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град
II			
P(1)–N(1)	1.703(2)	N(1)P(1)C(1)	87.80(8)
P(1)–N(3)	1.815(2)	N(1)P(1)N(3)	105.03(7)
P(1)–C(1)	1.800(2)	C(1)P(1)N(3)	99.67(8)
C(1)–C(2)	1.349(3)		
N(1)–N(2)	1.425(2)	P(1)N(1)N(2)	115.35(11)
N(1)–C(8)	1.382(2)	P(2)N(2)N(1)	115.02(11)
N(2)–C(2)	1.386(2)		
C(7)–C(8)	1.352(3)	N(2)P(2)C(7)	88.10(8)
C(7)–P(2)	1.791(2)	N(2)P(2)N(5)	104.36(7)
N(2)–P(2)	1.700(2)	C(7)P(2)N(5)	100.78(8)
N(5)–P(2)	1.813(2)		
III			
Cl(1)–P(1)	2.080(1)	N(1)P(1)C(1)	86.90(10)
P(1)–N(1)	1.775(2)	N(1)P(1)Cl(1)	97.33(7)
P(1)–C(1)	1.811(2)	C(1)P(1)Cl(1)	98.51(8)
P(2)–N(2)	1.685(3)		
P(2)–C(7)	1.739(3)	N(2)P(2)C(7)	89.28(10)
N(1)–C(8)	1.351(3)		
N(1)–N(2)	1.363(3)	N(2)N(1)P(1)	114.88(15)
N(2)–C(2)	1.414(3)	N(1)N(2)P(2)	114.50(15)
C(1)–C(2)	1.342(3)		
C(7)–C(8)	1.392(3)		
V			
Cl(1)–P(1)	2.096(1)	N(1)P(1)C(1)	87.62(10)
P(1)–N(1)	1.771(2)	N(1)P(1)Cl(1)	101.24(7)
P(1)–C(1)	1.798(2)	C(1)P(1)Cl(1)	98.75(8)
P(2)–N(2)	1.691(2)		
P(2)–C(7)	1.727(2)	N(2)P(2)C(7)	89.47(10)
N(1)–C(8)	1.352(3)		
N(1)–N(2)	1.385(3)	N(2)N(1)P(1)	113.88(14)
N(2)–C(2)	1.411(3)	N(1)N(2)P(2)	115.05(14)
C(1)–C(2)	1.347(3)		
C(7)–C(8)	1.397(3)		

Свободный 4-диметиламинопиридин имеет в электронном спектре поглощения интенсивную полосу при 258 нм (CH₂Cl₂) [20]; в растворе II данная полоса не наблюдается.

Подобные процессы диспропорционирования мы наблюдали в растворах дихлоридов DDP в донорных растворителях [21]. Изучение растворов II методом циклической вольтамперометрии показало наличие потенциалов пиков окисления 0.32, 0.50 В, что подтверждает присутствие в растворе молекул DDP, способных легко окисляться (рис. 4). Значение потенциалов первого и второго

пиков окисления свободного циклогексан-аннелированного DDP составляет 0.15 и 0.39 В в хлористом метиле [4]. 4-Диметиламинопиридин в тех же условиях окисляется при более высоком потенциале (1.36 В, рис. 5а). Восстановление трифлата диметил(1*H*-пиридин-4-илиден)аммония происходит при достаточно высоком потенциале – 1.9 В (рис. 5б).

Важно заметить, что разбавленные растворы соединения II в эфирных растворителях (ТГФ) неустойчивы, очевидно, из-за конкурирующего процесса замещения лиганда DMAP молекулами

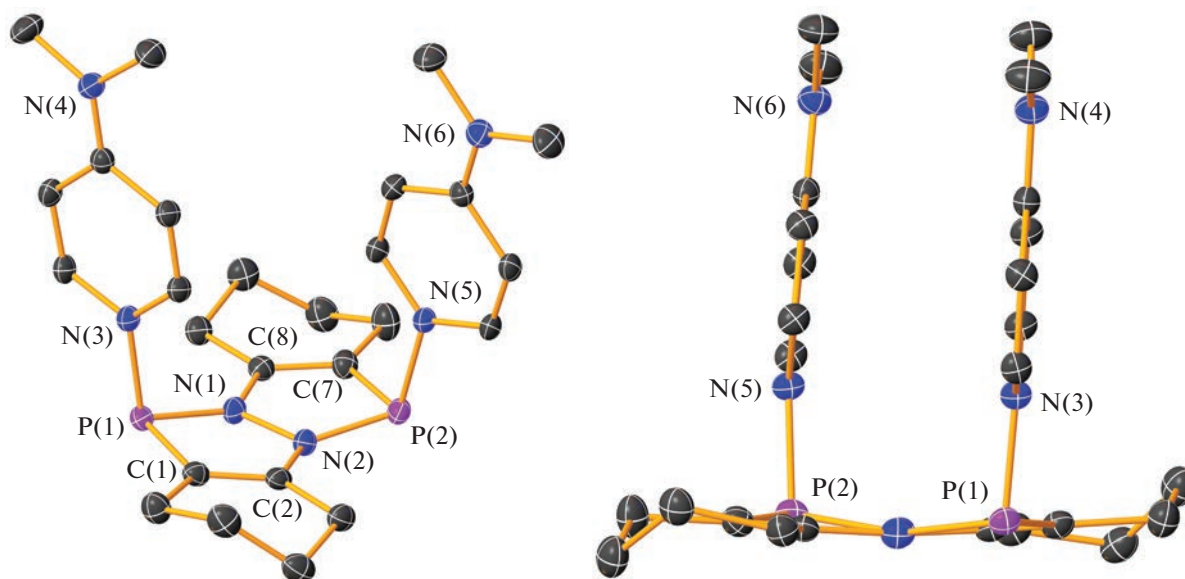


Рис. 1. Молекулярная структура катионной части комплекса II с тепловыми эллипсоидами 30%-ной вероятности в двух проекциях. Атомы водорода опущены для ясности.

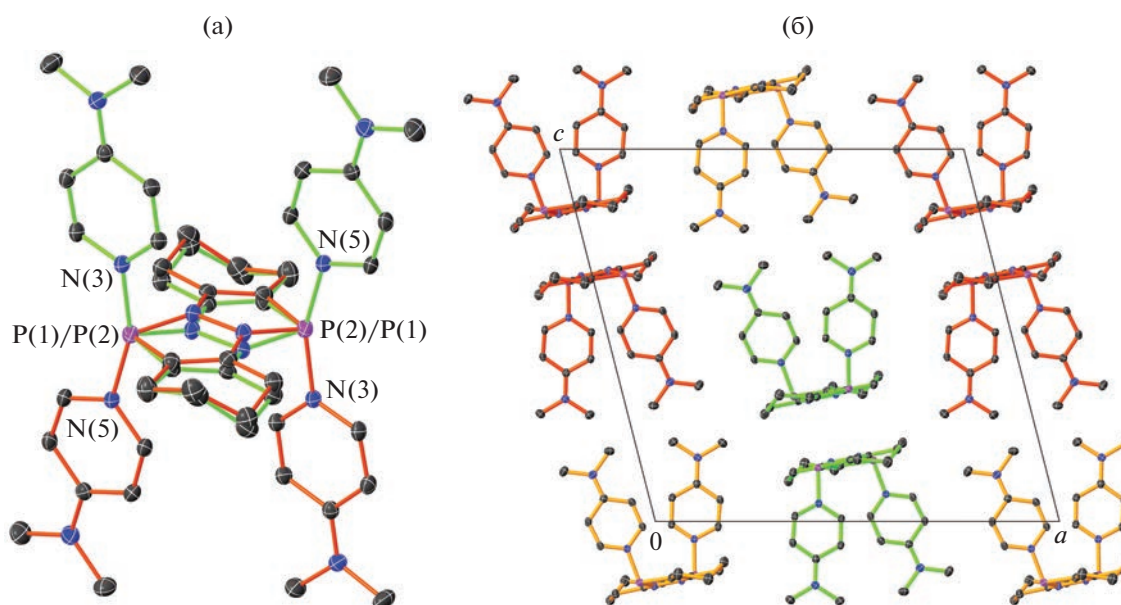


Рис. 2. Суперпозиция двух стереоизомерных форм $[\text{DDP}(\text{DMAP})_2]^{2+}$ комплекса II (а); фрагмент упаковки молекул $[\text{DDP}(\text{DMAP})_2]^{2+}$ в кристалле II (б).

растворителя с последующими превращениями продуктов замещения. Так, при разбавлении растворов II в ТГФ до концентрации ~ 1 мг/мл происходит разрушение комплекса с количественным образованием трифлата диметил(1*H*-пиридин-4-илиден)аммония $[(\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH})^+(\text{CF}_3\text{SO}_3)^-]$ и смолообразного неидентифицированного продукта. Растворение комплекса II в дейтерированном тетрагидрофуране привело к образованию кристал-

лического осадка, который также оказался трифлатом диметил(1*H*-пиридин-4-илиден)аммония (но не трифлатом диметил(1*D*-пиридин-4-илиден)аммония судя по ИК-спектру), что свидетельствует о том, что источником протона являются циклогексильные фрагменты комплекса (схема 5). Молекулярная структура трифлата диметил(1*H*-пиридин-4-илиден)аммония была изучена методом РСА и полностью соответствовала изученной ранее [22].

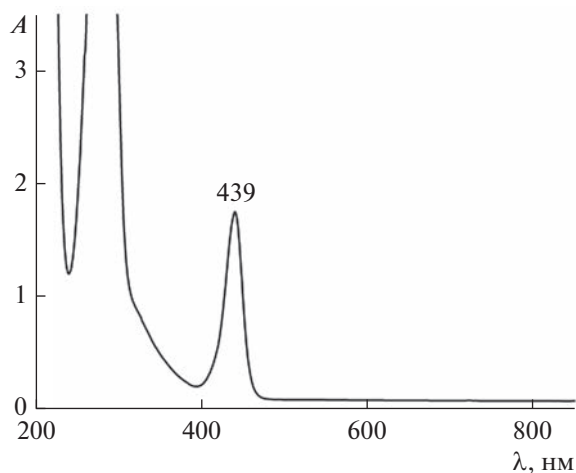


Рис. 3. Электронный спектр поглощения II в CH_2Cl_2 .

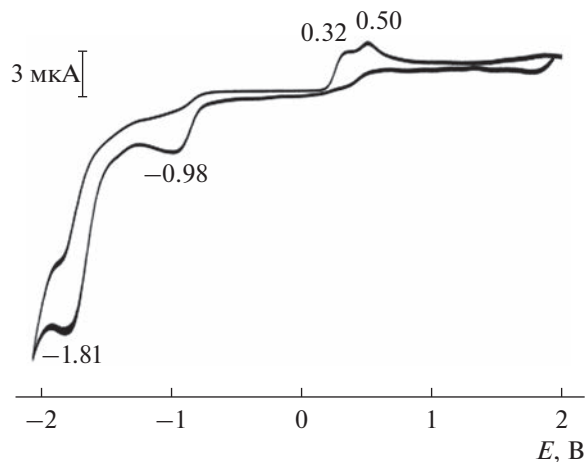


Рис. 4. ЦВА соединения II в $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1 M), скорость сканирования 100 мВ/с, отн. Ag/AgCl.

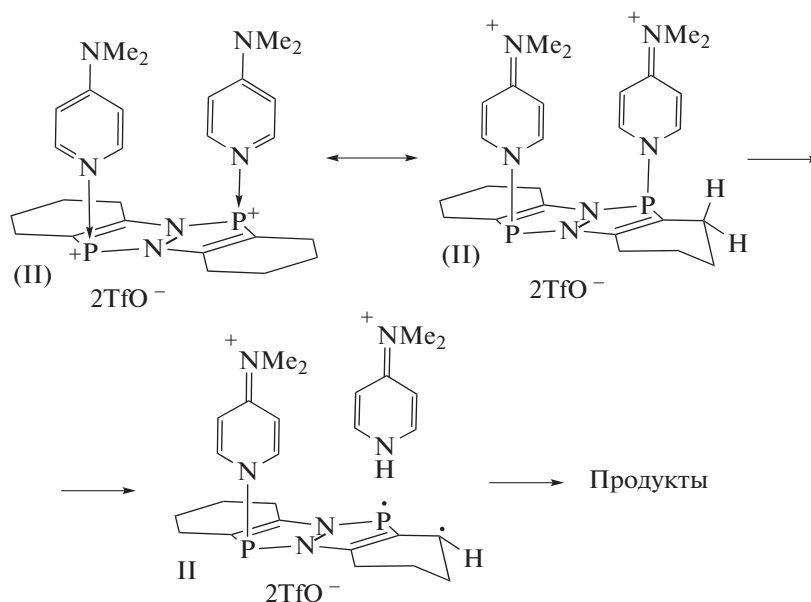


Схема 5.

Отметим, что использование незамещенного пиридина вместо DMAP в реакции с TMSOTf не дает устойчивого комплекса.

Спектры ЯМР ^{31}P комплекса II при комнатной температуре в CD_2Cl_2 , CDCl_3 представлены широкими синглетами, что предполагает динамическое поведение в растворе. Мы провели оптимизацию геометрии методом DFT/B3LYP в базе 6-31G(d) возможных изомерных дикатионов, содержащих лиганды DMAP в различных положениях (рис. 6). 1,4-*Цис*- (а) и 1,4-*транс* (б) изомеры имеют достаточно близкие значения общих энергий, различающиеся на 2.2 ккал/моль. Однако наиболее

устойчивый 1,4-изомер (б) в кристаллическом состоянии экспериментально не наблюдается, очевидно, вследствие менее выгодной упаковки по сравнению с 1,4-*цис*-изомером. 1,1-Изомеры (в, г) имеют более высокие значения общей энергии.

Детальное изучение системы дихлорид DDP–TMSOTf показало, что при их соотношении 1 : 1 образуются индивидуальные соединения, представляющие собой продукты замещения одного атома хлора на трифлатную группу. Такие реакции мы наблюдали с дихлоридами диазадифосфапенталенов I и IV (схема 6).

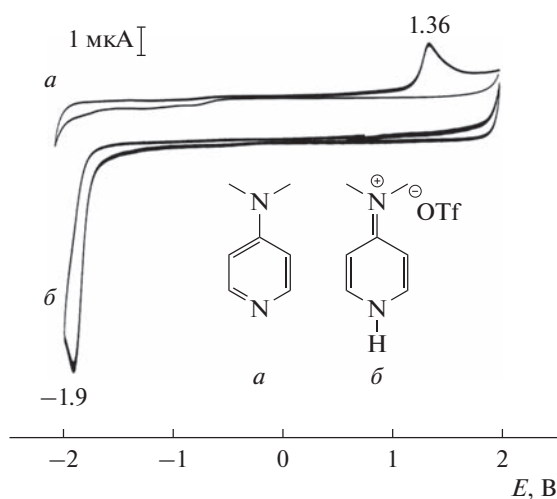


Рис. 5. ЦВА 4-диметиламинопиридина (*а*) и трифлата диметил(1*H*-пиридин-4-илиден)аммония (*б*) в $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1 M), скорость сканирования 100 мВ/с, отн. Ag/AgCl.

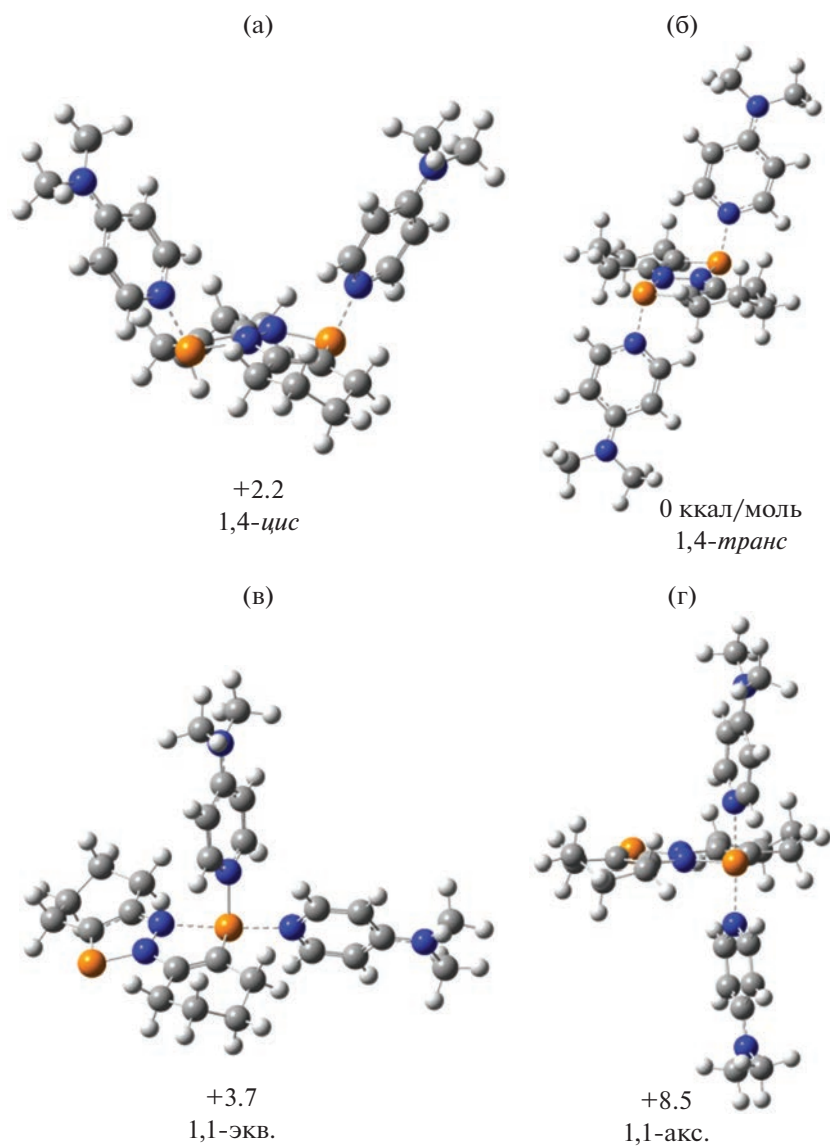


Рис. 6. DFT/B3LYP/6-31G(d)-оптимизированные структуры изомерных дикатионов $[\text{DDP}(\text{DMAP})_2]^{2+}$ и их относительные общие энергии (ккал/моль).

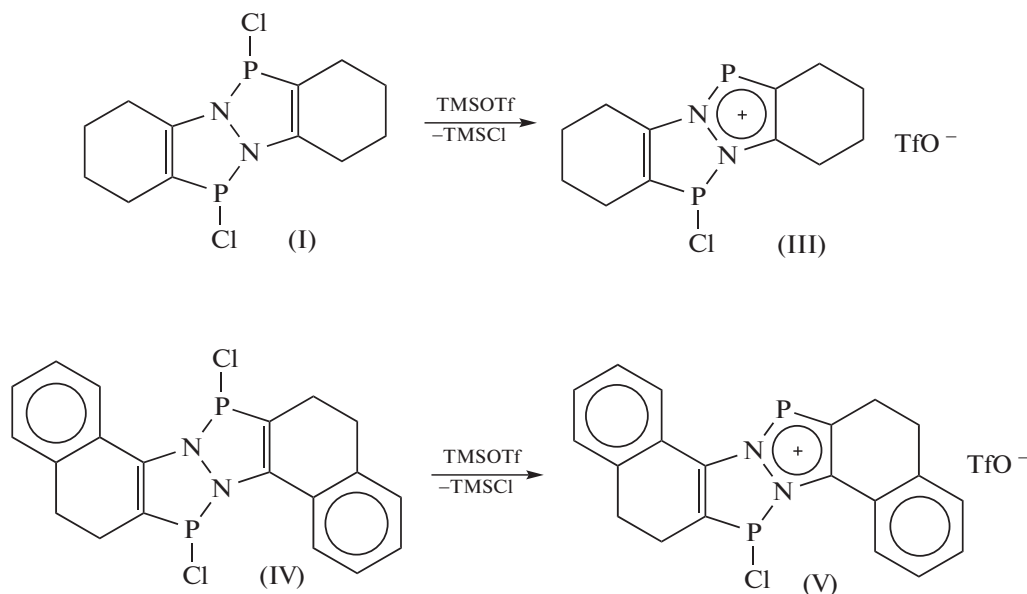


Схема 6.

Монокристаллы соединений III и V были получены перекристаллизацией из толуола и хлористого метилена соответственно. Молекулярные структуры катионных частей комплексов III и V изображены на рис. 7а, 7б.

Согласно данным РСА, комплексы III и V состоят из разделенных ионов $[\text{ClDDP}]^+$ и $[\text{TfO}]^-$. В кристаллах III и V (как и в II) содержатся пары геометрических изомеров $[\text{ClDDP}]^+$ (рис. 7в, 7г). Несмотря на близость структурных параметров, строение DDP-каркасов в комплексах III и V различаются (рис. 7а, 7б). Геометрия DDP-каркаса III близка к планарной со средним отклонением атомов от плоскости в 0.02 Å. В то же время молекула V имеет изгиб по связи N–N, что заметно из значений торсионных углов $\text{P}(1)\text{N}(1)\text{N}(2)\text{P}(2)$ 157.5(1)°, $\text{C}(2)\text{N}(2)\text{N}(1)\text{C}(8)$ 165.1(2)° (для III аналогичные величины близки к 180° и составляют 176.1(1)° и 175.7(2)°).

Пятичленные гетероциклы, содержащие двух- и трехкоординированные атомы фосфора, различаются по структурным параметрам. Длины связей в пятичленных гетероциклах, включающих двухкоординированный атом фосфора, соответствуют таковым в ароматических диазафосфолах [23]. В частности, кратные (полуторные) связи углерод–углерод $\text{C}(7)–\text{C}(8)$ 1.397(3) Å (V) и 1.392(3) Å (III) заметно длиннее таковых в соседних циклах $\text{C}(1)–\text{C}(2)$ 1.347(3) Å (V) и 1.342(3) Å (III), типичных для алкенов. Связи $\text{P}(1)–\text{Cl}(1)$ 2.080(1) Å (III) и 2.096(1) Å (V) несколько укорочены по сравнению с исходным дихлоридом I (2.1762(6)), что соответствует сумме ковалентных радиусов элементов P и Cl (2.10 Å) [16].

В кристалле III трифлат-анионы образуют короткие контакты $\text{P} \cdots \text{O}$ с двухкоординированным

($\text{P}(2) \cdots \text{O}(1)$ 2.881(2) Å) и трехкоординированным ($\text{P}(1) \cdots \text{O}(2)$ 2.874(2) Å) атомами фосфора, образуя цепочки комплексов вдоль оси *a* (рис. 8а). Аналогичные контакты $\text{P} \cdots \text{O}$ в кристалле V с расстояниями 2.886(2) Å ($\text{P}(1) \cdots \text{O}(1)$) и 2.958(2) Å ($\text{P}(2) \cdots \text{O}(2)$) приводят к образованию димерных мотивов комплекса V (рис. 8б).

Интересно, что в кристаллической структуре комплекса II контакты $\text{P} \cdots \text{O}$ отсутствуют вовсе, что, очевидно, связано со значительным перемещением положительного заряда к атомам азота групп Me_2N . С другой стороны, в структуре II имеются укороченные контакты $\text{O} \cdots \text{H}$ с участием атомов водорода пиридинного фрагмента (~2.2 Å).

Поведение соединения III в растворе изучено методами ЯМР, циклической вольтамперометрии (ЦВА) и электронной спектроскопии поглощения (ЭСП). При комнатной температуре спектр ЯМР ^{31}P в хлороформе представляет собой два очень широких синглета при 230.1 и 100.5 м.д., которые при понижении температуры до 223 К переходят в два дублета (228.4 и 98.3 м.д.) с константой спин-спинового взаимодействия $^3J_{\text{P,P}} = 20$ Гц. В хлористом метиле, толуоле и ТГФ сигнал ^{31}P в спектре ЯМР при 295 К не проявляется, что мы связываем с ассоциативным динамическим поведением соединения III в растворе. В ЭСП (рис. 9) наблюдаются полосы поглощения при 357, 291 нм, в диапазоне, характерном для дихлоридов диазидифосфопенталенов [21].

В сравнении со стабилизированным дикатионом II соединение III заметно легче как восстанавливается, так и окисляется. Пик восстановления наблюдается при 0.16 В (отн. Ag/AgCl, рис. 10). Пиковые потенциалы окисления III составляют 1.53

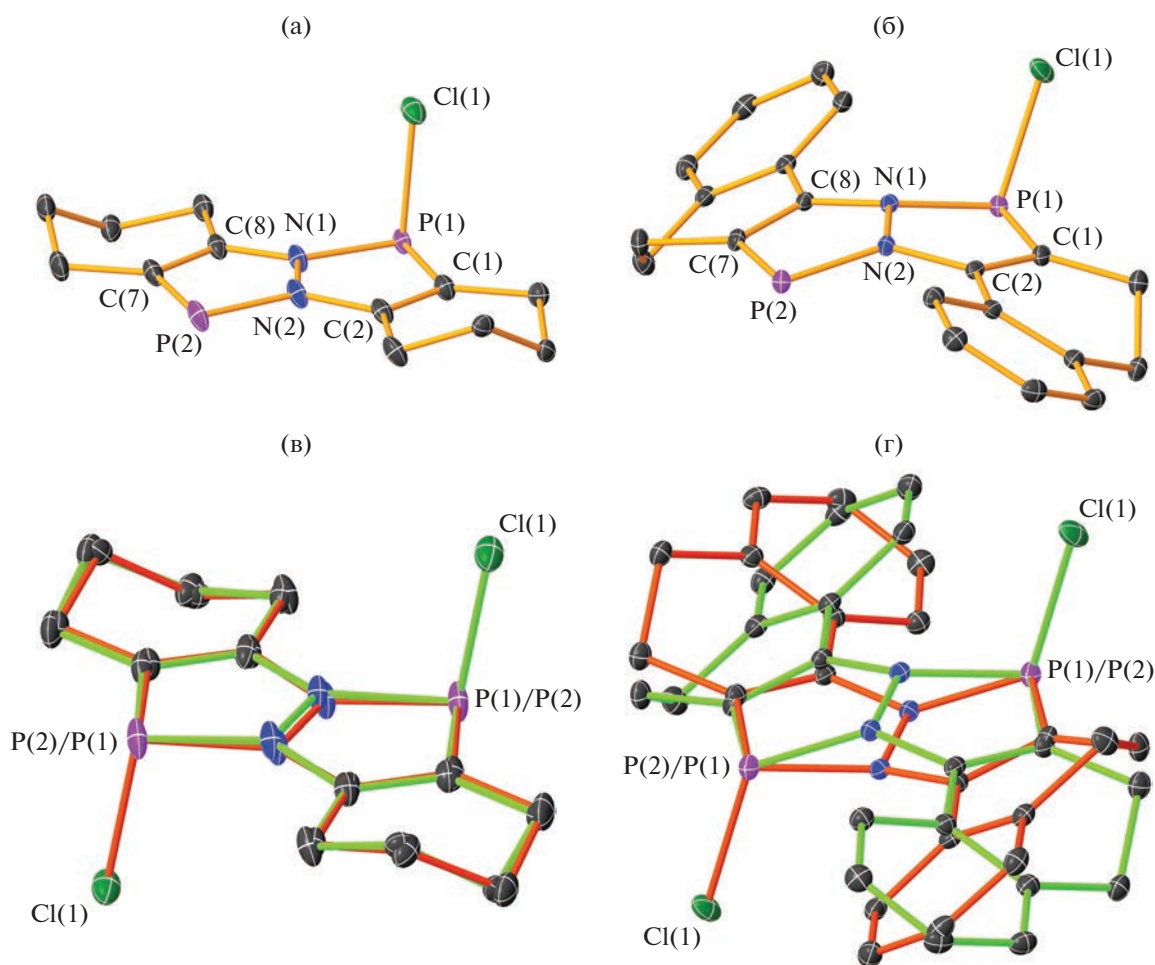


Рис. 7. Молекулярные структуры катионных фрагментов комплексов III (а) и V (б) с тепловыми эллипсоидами 30%-ной вероятности (атомы водорода не представлены для ясности); суперпозиция двух стереоизомерных форм $[\text{ClDDP}]^+$ комплексов III (в) и V (г).

и 1.84 В, в то время как соединение II в условиях эксперимента в хлористом метиле (рис. 4) не окисляется.

Известно, что борсодержащие кислоты Льюиса, в частности BCl_3 , способны активно присоединять галогенид-анионы с образованием устойчивых комплексных анионов. Нами было изучено взаимодействие дихлорида DDP (I) с трихлоридом бора, которое показало, что смесь этих реагентов является равновесной и не приводит к индивидуальным соединениям. Тем не менее стоит упомянуть о спектрах ЯМР ^{31}P , в которых наблюдаются интересные закономерности. Сигнал ЯМР ^{31}P исходного дихлорида I (106.0 м.д., синглет) смещается в область слабого поля (155.5 м.д.) при добавлении 2 экв. BCl_3 в толуоле. Кроме того, при охлаждении образца от 293 до 233 К происходит существенное уширение сигнала и снижение его интенсивности. Это говорит о том, что точка коалесценции находится ниже температуры эксперимента (233 К). Замена растворителя (толуола)

на донорный тетрагидрофуран приводит к исходному дихлориду I и $\text{BCl}_3 \cdot \text{THF}$.

Таким образом, в результате проведенной работы было показано, что в 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфепенталенах в отсутствие координирующих агентов можно заместить лишь один атом хлора на трифлат-анион с образованием DDP катионного типа $[\text{ClDDP}]^+[\text{TfO}]^-$. Замещение двух атомов хлора на трифлат-анионы возможно лишь в условиях стабилизации дикатиона DDP донорными молекулами, в частности, 4-диметиламинопиридином с образованием комплексной соли $[\text{DDP}(\text{DMAP})_2]^{2+}[(\text{CF}_3\text{SO}_3)^-]_2$ (II). В разбавленных растворах соединение II распадается с образованием трифлата диметил(1*H*-пиридин-4-илиден)аммония и неидентифицированных фосфорсодержащих продуктов.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

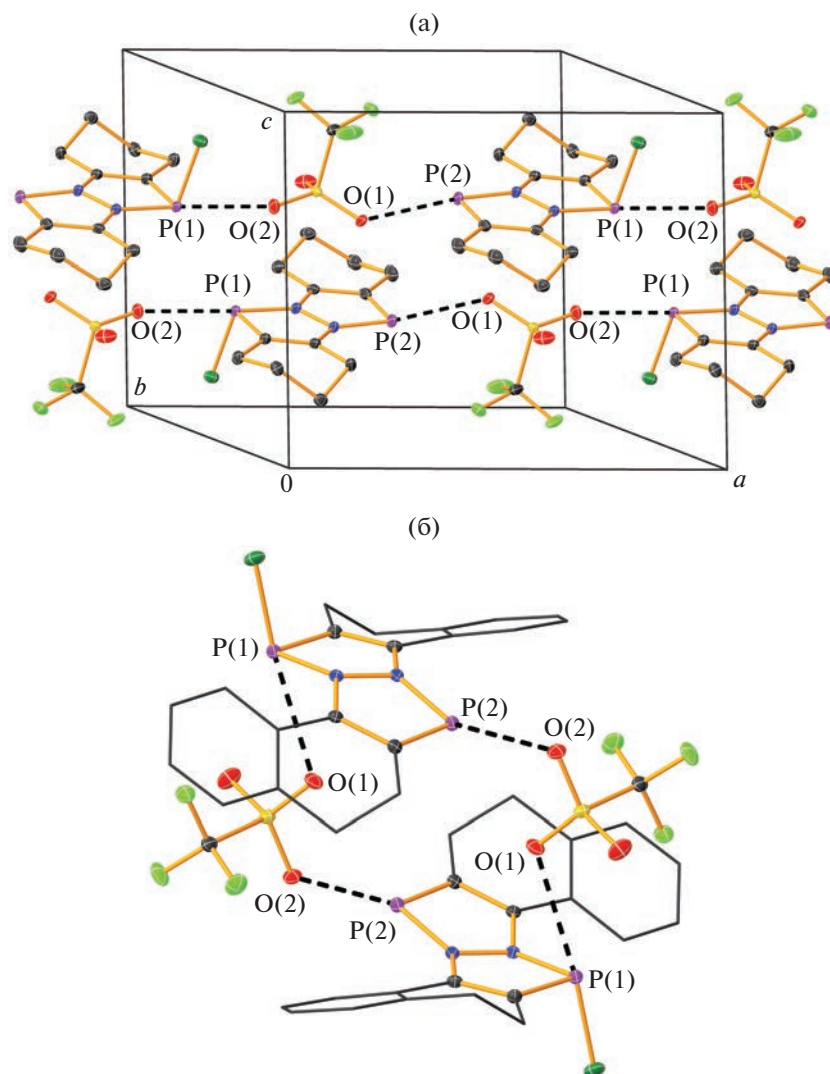
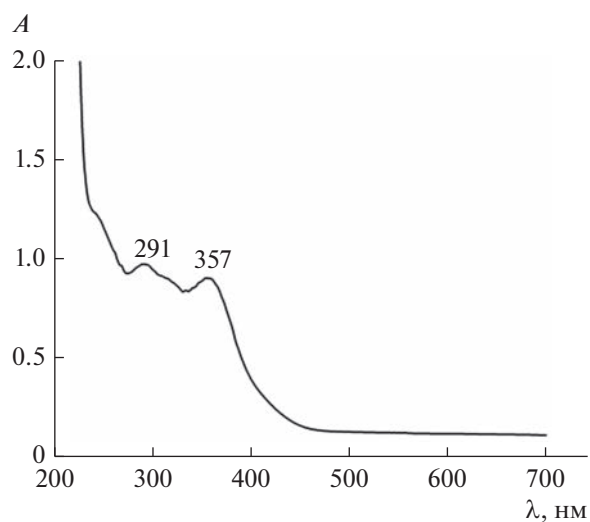
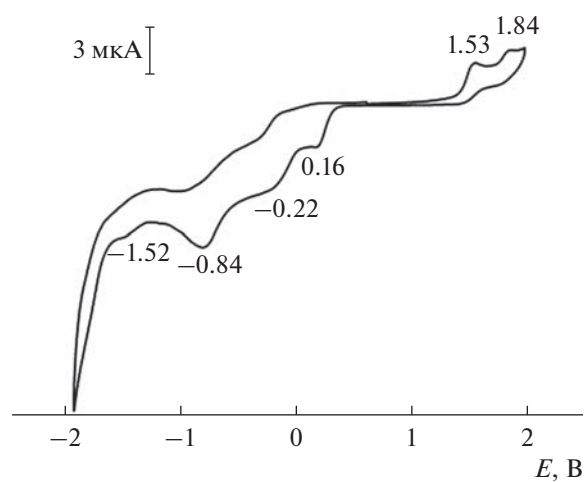


Рис. 8. Укороченные контакты P...O в кристаллах III (а) и V (б).

Рис. 9. Электронный спектр поглощения III в CH_2Cl_2 .Рис. 10. ЦВА соединения III в $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1 M), скорость сканирования 100 мВ/с, отн. Ag/AgCl.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00400-П) с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (Соглашение 13.ЦКП.21.0017 (075-15-2021-670), RF 2296.61321X0017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kornev A.N., Panova Y.S., Sushev V.V. et al.* // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 16144.
2. *Kornev A.N., Panova Y.S., Sushev V.V.* // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2020. V. 195. P. 905.
3. *Корнев А.Н., Панова Ю.С., Суцев В.В. и др.* // Ко-орд. химия. 2020. Т. 46. № 2. С. 91 (*Kornev A.N., Panova Y.S., Sushev V.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 2. P. 98). <https://link.springer.com/article/10.1134/S1070328420020050>.
4. *Panova Yu., Khristolyubova A., Zolotareva N. et al.* // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 5890.
5. *Kornev A.N., Sushev V.V., Panova Yu.S. et al.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 3243.
6. *Kornev A.N., Gorak O.Y., Lukoyanova O.V. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2012. V. 638. № 7–8. P. 1173.
7. APEX3. Bruker Molecular Analysis Research Too. Version 2016.9. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2016.
8. Data Collection, Reduction and Correction Program. CrysAlisPro 1.171.38.46. Software Package, Rigaku OD, 2015.
9. SAINT Data Reduction and Correction Program. Version 8.37A. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2012.
10. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G. M., Stalke D.* // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
11. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
12. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
13. *Sheldrick G.M.* SHELXTL. Version 6.14. Structure Determination Software Suite. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2003.
14. *Sheldrick G.M.* SADABS. Version 2016/2. Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2016.
15. SCALE3 ABSPACK: Empirical Absorption orrection. CrysAlisPro 1.171.38.46. Software Package, Rigaku OD, 2015.
16. *Pyykkö P., Atsumi, M.* // Chem. Eur. J. 2009. V. 15. № 1. P. 186.
17. *Burford N., Losier P., Phillips A.D. et al.* // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 1087.
18. *Robertson A.P.M., Dyker C.A., Gray P.A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 14941.
19. *Boomishankar R., Ledger J., Guilbaud J.-B. et al.* // Chem. Commun. 2007. P. 5152.
20. *Huang C.H., Wen M., Wang C.Y. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 4. № 5. P. 1413.
21. *Панова Ю.С., Христоролюбова А.В., Суцев В.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2021. Т. 10. С. 1973 (*Panova Yu.S., Khristolyubova A.V., Sushev V.V. et al.* // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2021. V. 70. № 10. P. 1973). <https://link.springer.com/article/10.1007/s11172-021-3305-1>.
22. *Bock H., Nather C., John A. et al.* // CSD Communication (Private Communication), 2007. CCDC 228884.
23. *Nyulaszi L., Veszpremi T., Reffy J. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 23. P. 9080.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АРОМАТИЧЕСКОГО ЛИГАНДА И УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ ПЕНТАФТОРБЕНЗОАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ

© 2023 г. В. В. Ковалев¹, М. А. Шмелев¹*, Г. Н. Кузнецова¹, В. И. Ерахтина², Г. А. Разгоняева¹,
Т. М. Иванова¹, М. А. Кискин¹, А. А. Сидоров¹, И. Л. Еременко¹

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

²Школа № 1449 им. Героя Советского Союза М.В. Водопьянова, Москва, Россия

*e-mail: shmelevma@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.11.2022 г.

После доработки 11.01.2023 г.

Принята к публикации 12.01.2023 г.

Разработаны методы синтеза и охарактеризованы новые пентафторбензоатные (Pfb) комплексы меди с 2,3- и 3,5-лутидином (2,3- и 3,5-Lut соответственно), хинолином (Quin), 1,10-фенантролином (Phen) состава $[\text{Cu}_2(\text{MeCN})_2(\text{Pfb})_4]$ (I), $[\text{Cu}(2,3\text{-Lut})_2(\text{Pfb})_2]$ (II), $[\text{Cu}(3,5\text{-Lut})_4(\text{Pfb})_2]$ (III), $[\text{Cu}(\text{Quin})_2(\text{Pfb})_2]$ (IV), $[\text{Cu}_2(\text{Phen})_2(\text{Pfb})_4]$ (V). Также получено необычное гетероанионное пентафторбензоат-бензоатное (Bnz) ионное соединение $[\text{Cu}_2(\text{Phen})_2(\text{Pfb})_3]^+(\text{Pnz})^-$ (VI). Показано, что четырехмостиковый биядерный металлоостов комплекса I в реакциях с различными производными пиридина не сохраняется, а в случае таких α -замещенных пиридинов, как 2,3-лутидин и хинолин, состав и строение конечных продуктов взаимодействия с пентафторбензоатом меди не зависит от исходного соотношения реагентов и условий кристаллизации. С использованием анализа поверхности Хиршфельда выявлено, что основной вклад в стабилизацию кристаллических упаковок полученных комплексов вносят взаимодействия $\pi\cdots\pi$, $\text{C}-\text{F}\cdots\pi$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ и $\text{F}\cdots\text{F}$.

Ключевые слова: пентафторбензоаты меди, гетероанионные комплексы, нековалентные взаимодействия, поверхность Хиршфельда

DOI: 10.31857/S0132344X22600503, **EDN:** FZBNGP

Изучение новых подходов направленного синтеза полиядерных координационных соединений заданного состава и строения лежит в основе многих исследований, ориентированных на получение функциональных материалов на их основе [1–5]. Развитие новых эффективных методологий является необходимым условием для поиска координационных соединений с нужным набором физико-химических свойств, перспективных для решения различных практических задач, в том числе включающих создание новых фотоактивных молекул и материалов на их основе [6, 7]. Как правило, пошаговое изменение состава, геометрии молекулы и кристаллической упаковки соединений позволяет выявить влияние ряда факторов на физико-химические свойства новых соединений и таким образом установить корреляции структура–свойство [8–13]. Использование сочетаний ароматических лигандов с донорными и акцепторными заместителями, для которых характерно формирование сильных нековалентных взаимодействий, могут обеспечивать управление геометрией молекул и физико-химиче-

скими свойствами за счет различных внутри- и межмолекулярных нековалентных взаимодействий ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{Hal}$, $\text{Hal}\cdots\text{Hal}$, $\text{Hal}\cdots\pi$, $\pi\cdots\pi$, $\text{N}-\text{O}\cdots\pi$, $\text{NO}_2\cdots\text{NO}_2$, водородные связи и др.) [14–16]. Например, совмещение в составе одной молекулы аниона пентафторбензойной кислоты с различными нефторированными ароматическими лигандами может оказаться удобным и эффективным инструментом для направленного формирования соединений заданного молекулярного и кристаллического строения [17–22].

Наш интерес к пентафторбензоатным комплексам меди также связан с разнообразием поведения ее соединений в зависимости от типа координационного окружения [23]. Так, находясь в октаэдрическом окружении, ионы меди способны образовывать такие же комплексы, как ионы марганца и кадмия. К примеру, медь и марганец образуют трифторацетатный координационный полимер $\{\text{M}_2(\text{Phen})_2(\text{OOC}\text{CF}_3)_4\}_n$ [24, 25]. Это оказывается возможным благодаря Ян-Теллеровскому искажению координационного полиэдра атома Cu(II) и наличию двух связей, которые мо-

гут достигать 2.6 Å [26]. С другой стороны, ион меди легко переходит в квадратное окружение и формирует карбоксилатные комплексы, типичные для палладия [27–31].

Поскольку в случае пентафторбензоатов кадмия нами были получены координационные полимеры с 2,3-лутидином и изохинолином [32], то можно было ожидать в случае октаэдрического окружения иона меди формирования аналогичных координационных полимеров на основе сильно искаженного биядерного четырехмостикового фрагмента. Анализ имеющихся литературных данных показал, что для пентафторбензоатов меди известны биядерные четырехмостиковые фрагменты со структурой “китайского фонарика”, но во всех этих известных примерах [33, 34] в роли нейтрального аксиального лиганда была координирована неароматическая молекула. Пентафторбензоаты меди с координированными производными пиридина или другими ароматическими гетероциклическими лигандами также известны [35–40], но среди них нет ни одного биядерного комплекса со структурой “китайского фонарика”. Следует обратить внимание, что четырехмостиковые карбоксилатные комплексы со структурой “китайского фонарика” наиболее типичны именно для меди, поэтому существовавшая для известных пентафторбензоатов меди ситуация представляется крайне необычной.

Ясно, что при очень большом количестве исследований, посвященных карбоксилатам меди, такое положение дел не может быть случайным. Эту ситуацию, несомненно, прояснит исследование продуктов реакций пентафторбензоата меди с α -замещенными пиридинами. Как известно, использование таких лигандов в очень большом количестве случаев обеспечивало формирование карбоксилатных комплексов со структурой “китайского фонарика”, причем в подавляющем большинстве случаев эти комплексы были единственным продуктом реакции, а избыток, даже очень значительный, α -замещенного пиридина никакой роли не играл [40].

Цель нашей работы — установить, какие молекулы будут формироваться в случае пентафторбензоатов меди при взаимодействии с 2,4-лутидином и хинолином. Для выяснения наличия или отсутствия специфической роли α -замещенных пиридинов было целесообразно сравнить результат взаимодействия пентафторбензоата меди и с 3,5-лутидином. Как будет показано ниже, результаты исследования оказались достаточно неожиданными, поэтому был расширен круг исследуемых пентафторбензоатных комплексов меди, что в итоге себя полностью оправдало.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом комплексов, выполняли на воздухе с использованием MeCN (99%), EtOH (96%), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (“х. ч.”), $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, Ланхит), пентафторбензойной кислоты (**HPfb**, 98%, P&M-Invest), бензойной кислоты (**HBnz**, “х. ч.”) KOH (“х. ч.”), 2,3-лутидина (**2,3-Lut**, 98%, Aldrich), 3,5-лутидина (**3,5-Lut**, 98%, Aldrich), хинолина (**Quin**, 98%, Sigma-Aldrich), 1,10-фенантролина (**Phen**, 99%, Alfa Aesar). ИК-спектры соединений регистрировали на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Spectrum 65 (Perkin Elmer) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 4000–400 см^{-1} . Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе EuroEA-3000 (EuroVector).

Синтез $[\text{Cu}_2(\text{MeCN})_2(\text{Pfb})_4]$ (I). К 0.392 г (7.000 ммоль) KOH в 50 мл метанола прибавляли 1.484 г (7.000 ммоль) HPfb и перемешивали при 50°C до полного растворения исходных продуктов. К полученному раствору добавляли 0.962 г (3.500 ммоль) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и перемешивали при 50°C в течение 20 мин. Образовавшийся при перемешивании осадок KNO_3 отфильтровывали, а полученный голубой раствор упаривали при комнатной температуре до полного удаления растворителя. Образовавшийся синий осадок растворяли в 20 мл ацетонитрила и выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении. Синие кристаллы, пригодные для РСА, получали через 7 сут. Кристаллы I отфильтровывали, промывали холодным ацетонитрилом и высушивали на воздухе. Выход I 1.520 г (82.5% в расчете на $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Найдено, %: C 36.7; H 0.4; N 2.9.

Для $\text{C}_{32}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_8\text{F}_{20}\text{Cu}_2$

вычислено, %: C 36.5; H 0.6; N 2.7.

ИК-спектр (НПВО; ν , см^{-1}): 3649 сл, 3610 сл, 3510 сл, 2415 сл, 1649 с, 1578 с, 1491 с, 1374 с, 1255 сл, 1111 ср, 992 с, 902 сл, 889 ср, 758 с, 521 ср, 452 ср, 428 ср, 405 ср.

Синтез $[\text{Cu}(\text{2,3-Lut})_2(\text{Pfb})_2]$ (II). К 0.079 г (1.410 ммоль) KOH в 10 мл метанола прибавляли 0.300 г (1.410 ммоль) HPfb и перемешивали при 50°C до полного растворения исходных продуктов. К полученному раствору добавляли 0.210 г (0.705 ммоль) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и перемешивали при 50°C в течение 15 мин. Образовавшийся при перемешивании осадок KNO_3 отфильтровывали, а к полученному голубому раствору прибавляли 0.388 мл (2.820 ммоль, Cu : 2,3-Lut = 1 : 4) 2,3-лутидина. Полученный раствор выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении. Малиновые кристаллы, пригодные для РСА, по-

лучали через 5 сут. Кристаллы II отфильтровывали, промывали холодным ацетонитрилом и высушивали на воздухе. Выход II 0.202 г (40.9% в расчете на $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Найдено, %: C 48.2; H 2.4; N 4.3.

Для $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{F}_{10}\text{Cu}$

вычислено, %: C 48.0; H 2.6; N 4.0.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 3426 сл, 3095 сл, 2974 сл, 2925 сл, 2626 сл, 2392 сл, 1625 с, 1516 с, 1482 с, 1354 с, 1279 с, 1214 ср, 1198 ср, 1137 ср, 1105 ср, 989 с, 924 сл, 802 ср, 754 с, 717 ср, 612 ср, 585 ср, 517 ср, 441 сл.

Синтез $[\text{Cu}(3,5\text{-Lut})_4(\text{Pfb})_2]$ (III) выполняли по методике, аналогичной для II, с использованием 0.388 мл (2.820 ммоль, Cu : 3,5-Lut = 1 : 4) 3,5-лутидина вместо 2,3-лутидина. Получить кристаллы, пригодные для РСА, не удалось вплоть до полного удаления растворителя. Полученный поликристаллический осадок перерастворяли в 8 мл EtOH и медленно упаривали при комнатной температуре. Синие кристаллы, пригодные для РСА, получали через 7 сут. Кристаллы III отфильтровывали, промывали холодной водой и высушивали на воздухе. Выход составил III 0.532 г (43.2% в расчете на $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Найдено, %: C 50.9; H 4.2; N 5.9.

Для $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4\text{F}_{10}\text{Cu}$

вычислено, %: C 51.2; H 4.0; N 6.1.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 3425 сл, 3099 сл, 2976 сл, 2929 сл, 2627 сл, 2254 сл, 1652 с, 1607 с, 1497 с, 1389 с, 1351 с, 1275 ср, 1186 ср, 1155 ср, 1091 с, 986 с, 921 ср, 870 ср, 829 ср, 747 с, 698 с, 582 ср, 522 ср.

Синтез $[\text{Cu}(\text{Quin})_2(\text{Pfb})_2]$ (IV). К раствору 0.100 г (0.095 ммоль) комплекса I в 10 мл MeCN прибавляли 0.024 мл (0.190 ммоль, Cu : Quin = 1 : 1) хинолина. Полученный раствор выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении. Фиолетовые кристаллы, пригодные для РСА, получали через 3 сут. Кристаллы IV отфильтровывали, промывали холодным ацетонитрилом и высушивали на воздухе. Выход IV составил 0.023 г (36.2% в расчете на Quin).

Найдено, %: C 51.8; H 1.7; N 3.6.

Для $\text{C}_{32}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{F}_{10}\text{Cu}$

вычислено, %: C 51.7; H 1.9; N 3.7.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 3459 сл, 3091 сл, 2997 сл, 2325 сл, 2254 сл, 1907 сл, 1618 ср, 1511 с, 1485 с, 1365 с, 1318 ср, 1284 ср, 1232 сл, 1134 сл, 1104 ср, 1052 сл, 991 с, 928 ср, 808 с, 762 с, 739 ср, 703 ср, 637 ср, 617 ср, 584 сл, 524 ср, 498 ср, 463 ср.

Синтез $[\text{Cu}_2(\text{Phen})_2(\text{Pfb})_4]$ (V). К 0.019 г (0.336 ммоль) KOH в 10 мл этанола прибавляли 0.041 г (0.336 ммоль) HBNz и перемешивали при 50°C до полного растворения исходных продуктов. К полученному раствору добавляли навеску 0.048 г (0.112 ммоль) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и перемешивали при 50°C в течение 15 мин. Образовавшийся при перемешивании осадок KNO_3 отфильтровывали, а к полученному раствору прибавляли 0.060 г (0.056 ммоль) комплекса I и 0.020 г (0.112 ммоль) 1,10-фенантролина. Полученный раствор перемешивали при 50°C в течение 2 ч и выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении. Голубые кристаллы, пригодные для РСА, получали через 6 сут. Кристаллы V отфильтровывали, промывали холодным ацетонитрилом и высушивали на воздухе. Выход V 0.016 г (21.3% в расчете на комплекс I).

Найдено, %: C 47.1; H 1.4; N 4.3.

Для $\text{C}_{52}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_8\text{F}_{20}\text{Cu}_2$

вычислено, %: C 46.9; H 1.2; N 4.2.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 3425 сл, 3070 сл, 2287 сл, 1632 ср, 1532 с, 1491 с, 1390 с, 1331 ср, 1284 ср, 1232 сл, 1170 ср, 1122 ср, 1089 сл, 990 с, 945 с, 807 ср, 760 ср, 709 сл, 639 ср, 619 сл, 589 сл, 549 сл, 490 сл, 469 ср.

Синтез $[\text{Cu}_2(\text{Phen})_2(\text{Pfb})_3] \cdot \text{Bnz}$ (VI). К 0.019 г (0.336 ммоль) KOH в 10 мл этанола прибавляли 0.041 г (0.336 ммоль) HBNz и перемешивали при 50°C до полного растворения исходных продуктов. К полученному раствору добавляли навеску 0.050 г (0.168 ммоль) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и перемешивали при 50°C в течение 15 мин. Образовавшийся при перемешивании осадок KNO_3 отфильтровывали, а к полученному голубому раствору прибавляли 0.089 г (0.084 ммоль) комплекса I и 0.061 г (0.336 ммоль) 1,10-фенантролина. Полученный раствор перемешивали при 50°C в течение 30 мин и выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении. Синие кристаллы, пригодные для РСА, получали через 10 сут. Кристаллы VI отфильтровывали, промывали холодным ацетонитрилом и высушивали на воздухе. Выход VI 0.037 г (35.8% в расчете на комплекс I).

Найдено, %: C 50.4; H 1.9; N 4.4.

Для $\text{C}_{52}\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_8\text{F}_{15}\text{Cu}_2$

вычислено, %: C 50.3; H 1.7; N 4.5.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 3070 ср.о.ш, 2551 ср, 1070 с, 1651 ср, 1558 ср, 1489 ср, 1404 ср, 1323 с, 1285 с, 1180 ср, 1111 ср, 1072 сл, 997 с, 931 с, 806 ср, 760 ср, 712 с, 689 с, 556 ср, 543 ср, 454 ср, 420 ср.

РСА монокристаллов выполнен на дифрактометре Bruker Apex II, оборудованном CCD-детек-

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

Параметр	Значение		
	I	II	III
Брутто-формула	$C_{32}H_6N_2O_8F_{20}Cu_2$	$C_{28}H_{18}N_2O_4F_{10}Cu$	$C_{42}H_{36}N_4O_4F_{10}Cu$
<i>M</i>	1053.47	699.98	914.29
<i>T</i> , К	296(2)	100(2)	100(2)
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>C2/c</i>	<i>P1</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> , Å	13.776(3)	7.5374(5)	12.8343(10)
<i>b</i> , Å	17.410(4)	8.8184(7)	9.0410(7)
<i>c</i> , Å	14.837(3)	10.3150(7)	17.6667(14)
α , град	90	85.157(3)	90
β , град	91.08(3)	84.742(3)	104.398(3)
γ , град	90	75.366(3)	90
<i>V</i> , Å ³	3557.8(12)	659.25(8)	1985.6(3)
<i>Z</i>	4	1	2
ρ (выч.), г/см ³	1.967	1.763	1.529
μ , мм ^{−1}	1.356	0.940	0.646
$\theta_{\max}$, град	25.999	25.995	25.998
Число измеренных рефлексов	8757	5608	11466
Число независимых рефлексов	3409	2489	3884
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	2679	2224	3088
<i>R</i> _{int}	0.0565	0.0647	0.0402
Число уточняемых параметров	3519	3435	3815
GOOF	1.114	1.036	1.027
<i>R</i> ₁ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0610	0.0467	0.0374
<i>wR</i> ₂ ($I > 2\sigma(I)$)	0.1150	0.1190	0.0861
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, e Å ^{−3}	−0.713/0.430	−0.961/0.726	−0.405/0.308

тором (MoK $_{\alpha}$ -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор) [41]. Введена полуэмпирическая поправка на поглощение по программе SADABS [42]. Структуры решены прямым методом и уточнены МНК сначала в изотропном, а затем в анизотропном приближении по F_{hkl}^2 . Позиции атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в изотропном приближении по модели наездника. Все расчеты проведены с помощью комплекса программ SHELXL-2018/3 [43] с ис-

пользованием Olex2 [44]. В структуре I пентафторфенильные фрагменты разупорядочены по двум позициям с заселенностями 0.642/0.358. В структуре V атом кислорода O(4) карбоксильной группы разупорядочен по двум позициям с заселенностями 0.72/0.28. Геометрия полиэдров атомов металлов определена с использованием программы SHAPE 2.1 [45]. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур I–VI приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 2. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур IV–VI

Параметр	Значение		
	IV	V	VI
Брутто-формула	$C_{32}H_{14}CuF_{10}N_2O_4$	$C_{52}H_{16}Cu_2F_{20}N_4O_8$	$C_{52}H_{21}Cu_2F_{15}N_4O_8$
<i>M</i>	743.99	1331.77	1241.81
<i>T</i> , К	150(2)	296(2)	100(2)
Сингония	Триклинная	Триклинная	Ромбическая
Пр. группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$Pnna$
<i>a</i> , Å	7.3250(5)	9.5223(10)	25.0562(19)
<i>b</i> , Å	9.4595(6)	10.6768(12)	13.8791(10)
<i>c</i> , Å	10.3994(6)	12.7802(12)	15.6130(13)
α , град	84.816(2)	81.280(4)	90
β , град	82.975(2)	71.143(5)	90
γ , град	78.030(2)	81.832(5)	90
<i>V</i> , Å ³	698.05(8)	1209.4(2)	5429.5(7)
<i>Z</i>	1	1	4
ρ (выч.), г/см ³	1.770	1.829	1.519
μ , мм ^{−1}	0.894	1.020	0.890
$\theta_{\max}$, град	30.597	30.509	24.713
Число измеренных рефлексов	7805	15098	36099
Число независимых рефлексов	4218	7320	4643
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	3843	5801	3309
R_{int}	0.0166	0.0279	0.1041
Число уточняемых параметров	4822	856	4137
GOOF	0.936	1.051	1.039
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0305	0.0496	0.0634
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.1151	0.1005	0.1580
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, e Å ^{−3}	−0.418/0.428	−0.370/0.330	−1.135/1.053

Структурные данные соединений I–VI депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2214307 (I), 2214304 (II), 2214305 (III), 2214306 (IV), 2218311 (V), 2217785 (VI)) и доступны по адресу deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Для оценки вклада различных нековалентных взаимодействий в кристаллические упаковки полученных комплексов мы проанализировали поверхность Хиршфельда с помощью программы Crystal Explorer 17 [46, 47].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии нитрата меди с калиевой солью пентафторбензойной кислоты (полученной без выделения при взаимодействии гидроксида калия с пентафторбензойной кислотой) в смеси метанол–ацетонитрил образуются кристаллы соединения $[Cu_2(MeCN)_2(Pfb)_4]$ (I, схема 1) со структурой “китайского фонарика”, типичной для биядерных комплексов меди. Однако сохранить четырехмостиковый биядерный

металлоостов комплекса I в реакциях с различными производными пиридина не удалось.

Общая схема синтеза комплексов I–VI представлена на схеме 1.

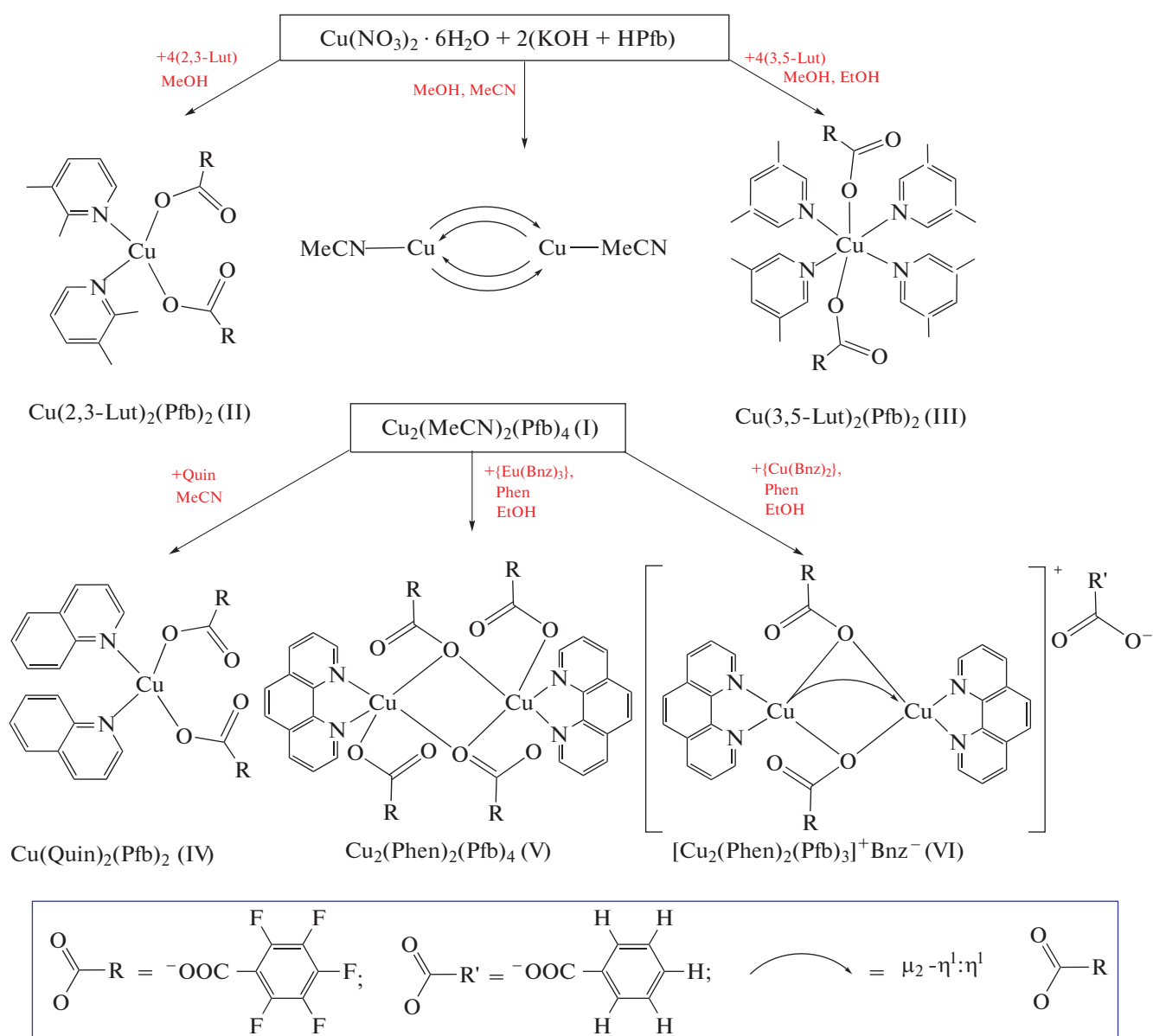


Схема 1.

Реакция пентафторбензоата меди с четырехкратным избытком 2,3-лутидина или 3,5-лутидина приводила к формированию мооядерных комплексов $[\text{Cu}(2,3\text{-Lut})_2(\text{Pfb})_2]$ (II, схема 1) и $[\text{Cu}(3,5\text{-Lut})_2(\text{Pfb})_2]$ (III, схема 1). Четырехкратный избыток 2,3-Lut и 3,5-Lut использовали для увеличения выхода ожидаемого продукта реакции, поскольку наш предыдущий опыт указывал на то, что в случае образования соединений со структурой “китайского фонарика” такой избыток позволял практически количественно получать однофазный комплекс [40].

С учетом состава соединения II, в реакции комплекса I с хинолином соотношение $\text{Cu} : \text{Quin}$ было уменьшено до 1 : 1, а в качестве растворителя использовали ацетонитрил. Это привело к получению аналогичного комплексу II соединения $[\text{Cu}(\text{Quin})_2(\text{Pfb})_2]$ (IV, схема 1), т.е. в случае таких α -замещенных пиридинов как 2,3-лутидин и хинолин состав и строение конечных продуктов взаимодействия с пентафторбензоатом меди был одним и тем же при варьировании исходного соотношения реагентов и состава раствора.

Поскольку для кадмия и цинка описаны гетерометаллические $\{Cd_2Ln_2\}$ и $\{Zn_2Ln_2\}$ пентафторбензоаты [48–51], то для получения более полного представления о пентафторбензоатах меди целесообразно также синтезировать комплексы $Cu(II)-Ln(III)$. Ранее аналогичные комплексы были описаны для анионов других монокарбоновых кислот [52–55]. Неожиданным для нас оказался результат синтеза, в котором мы планировали получить гетерометаллический комплекс $Cu(II)-Ln(III)$ с 1,10-фенантролином, поскольку вместо ожидаемого молекулярного соединения $[Cu_2Eu_2(Phen)_2(Pfb)_6]_{10}$ был выделен гомометаллический комплекс $[Cu_2(Phen)_2(Pfb)_4]$ (V, схема 1), который ранее был зафиксирован в составе сольвата $[Cu_2(Phen)_2(Pfb)_4] \cdot 2HPfb$ [56].

Образование V показывает, что гетерометаллический пентафторбензоат $Cu(II)-Ln(III)$, по-видимому, неустойчив в использованной нами системе. Здесь следует отметить, что одним из результатов действия нековалентных взаимодействий типа арен-перфторарен в исследуемых нами системах является разрушение гетерометаллических фрагментов, которые в случае большинства других карбоксилатных анионов (пивалатных, бензоатных, фураатных) проявляют очень высокую устойчивость. Так, многие гетерометаллические комплексы типа $[M_2Li_2L_2(OOCR)_6]$, $[M_2MgL_2(OOCR)_6]$, $[M_2Ln_2L_2(OOCR)_{10}]$ или $[M_2LnL_2(OOCR)_7]$ ($M = Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II)$, $L =$ монодентатный или хелатирующий N-донорный лиганд) устойчивы к действию многократного избытка монодентатных и хелатирующих производных пиридина [57–62]. Подобную “деструктивную” роль ароматических N-донорных лигандов мы наблюдали в случае пентафторбензоатов кадмия, где при попытках синтеза комплексов с 2,4-лутидином и изохинолином удалось выделить только гомометаллические соединения кадмия [32]. С монодентатным N-донорным лигандом нам удалось получить гетерометаллический комплекс $[Cd_2Ln_2(Py)_4(Pfb)_{10}]$, который, однако, легко разрушался небольшим избытком пиридина до $[Cd(Py)_3(Pfb)_2]$ [32]. При этом с 1,10-фенантролином кадмий формировал устойчивые соединения $Cd(II)-Ln(III)$ [51]. В случае меди мы наблюдаем еще более “деструктивную” роль ароматических лигандов. В данном случае, это проявляется в том, что гетерометаллический комплекс $Cu(II)-Ln(III)$ не удается получить даже с хелатирующим лигандом, хотя в случае других карбоксилатных анионов такие соединения образуются [55, 63].

Столь специфичное поведение меди в пентафторбензоатных системах показывает, что практически невозможно прогнозировать результаты реакций, которые в случае кадмия и цинка мы исследовали детально и можем уверенно планировать. Именно это заставило нас воспроизве-

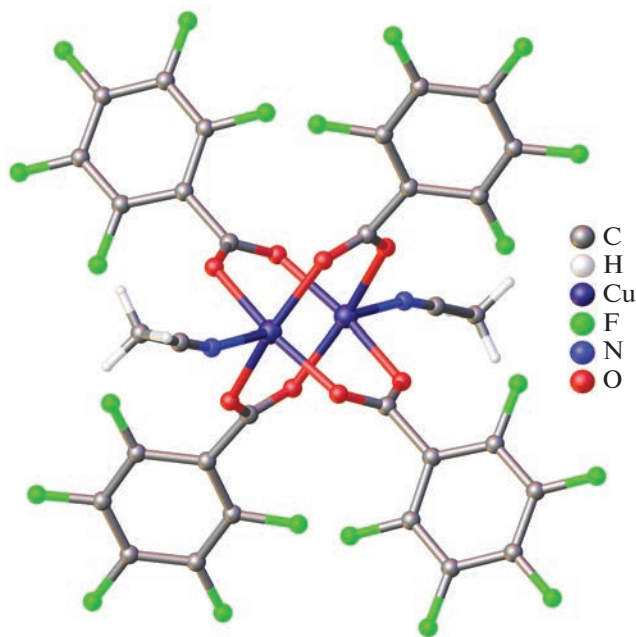


Рис. 1. Строение комплекса I.

сти эксперимент, в котором в случае кадмия не был получен ожидаемый результат. Мы пытались получить гетероанионное соединение кадмия, в котором сочетались бы пентафторбензоатные и бензоатные анионы с 1,10-фенантролином. Вместо этого с высоким выходом были выделены только кристаллы известного координационного полимера $\{Cd(Phen)(Pfb)_2\}_n$ [64]. При взаимодействии бензоата и пентафторбензоата меди с 1,10-фенантролинов в этаноле удалось выделить крайне необычное гетероанионное ионное соединение $[Cu_2(PhenPfb)_3]^+(Bnz)^-$ (VI, схема 1).

Комплекс I кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $C2/c$. Соединение I состоит из двух катионов меди, связанных между собой четырьмя мостиковыми $\mu_2-\eta^1:\eta^1$ Pfb^- анионами (рис. 1, расстояние $Cu \cdots Cu$ 2.724(1) Å; длины связей $Cu-O$ лежат в узком диапазоне 1.971(4)–1.978(3) Å). Каждый ион меди дополнительно координирует атом азота молекулы $MeCN$ ($Cu(1)-N(1)$ 2.147(2) Å). Длины связей $Cu-O$ и $Cu-N$, а также расстояние $Cu \cdots Cu$ для соединения I лежат в диапазоне, характерном для комплексов меди со структурой “китайского фонарика” [65–67]. Также не наблюдается значительного искажения геометрии соединения I по сравнению с бензоатным комплексом меди $[Cu_2(MeCN)_2(Bnz)_4]$ [68]. Геометрия координационного полиэдра CuO_4N проанализирована с помощью программы Shape2.1 и соответствует тетрагональной пирамиде ($S_q(Cu) = 0.323$, ион меди выходит из основания пирамиды O_4 на 0.234(2) Å).

Таблица 3. Взаимодействия $\pi \cdots \pi$ в кристаллической упаковке комплексов I–VI*

Взаимодействие	$Cg \cdots Cg$, Å	Код симметрии	$Cg \cdots Perp$, Å	α , град
I				
Pfb $\cdots$ Pfb	3.650(3)	$2 - x, y, 1/2 - z$	3.541(2)	15.9(2)
Pfb $\cdots$ Pfb	3.621(4)	$1 - x, 1 - y, 1 - z$	3.465(3)	0.0(3)
Pfb $\cdots$ Pfb	3.634(8)	$1 - x, 1 - y, 1 - z$	3.465(3)	7.8(6)
Pfb $\cdots$ Pfb	3.756(10)	$1 - x, 1 - y, 1 - z$	3.357(7)	0.0(8)
II				
2,3-Lut $\cdots$ 2,3-Lut	3.7261(18)	$1 - x, y, 1 - z$	3.4135(12)	0.00(14)
Pfb $\cdots$ Pfb	3.5397(18)	$2 - x, 1 - y, -z$	3.2713(13)	0.00(15)
III				
3,5-Lut $\cdots$ 3,5-Lut	3.7173(11)	$1 - x, 2 - y, 1 - z$	3.3475(8)	0.02(10)
IV				
Pfb $\cdots$ Pfb	3.4921(9)	$-x, 1 - y, 2 - z$	3.3316(6)	0.00(7)
Quin $\cdots$ Quin	3.8262(7)	$1 - x, 1 - y, 2 - z$	3.5040(5)	0.02(4)
V				
Phen $\cdots$ Pfb	3.5860(16)	$1 - x, 1 - y, 1 - z$	3.3622(11)	7.29(13)
Phen $\cdots$ Phen	3.5726(16)	$1 - x, 2 - y, 1 - z$	3.4509(11)	0.00(13)
VI				
Phen $\cdots$ Pfb	3.600(3)	$x, 3/2 - y, 3/2 - z$	3.396(2)	2.2(2)
Phen $\cdots$ Phen	3.592(3)	$1 - x, 1 - y, 2 - z$	3.3958(19)	0.2(2)
Bnz $\cdots$ Pfb	3.629(3)	x, y, z	3.4555(19)	3.1(3)
Pfb $\cdots$ Pfb	3.777(3)	$1 - x, 1 - y, 1 - z$	3.497(2)	0.0(3)

* Cg – центроид ароматических колец, $Perp$ – перпендикуляр к плоскости кольца, α – угол между плоскостями ароматических фрагментов.

В кристаллической упаковке комплекса I наблюдается параллельная ориентация пентафторбензоатных анионов соседних молекул, что может свидетельствовать о наличии взаимодействий $\pi \cdots \pi$ между ароматическими фрагментами (табл. 3). Также можно выделить межмолекулярные нековалентные взаимодействия $C \cdots F$ (табл. 4), $F \cdots F$ (табл. 5), $C \cdots H \cdots F$ и $C \cdots H \cdots O$ (табл. 6), которые приводят к стабилизации супрамолекулярной каркасной структуры. Выявлено, что основной вклад в поверхность Хиршфельда комплекса I вносят взаимодействия $F \cdots F$, $H \cdots F$, $C \cdots F$, $F \cdots O$, $C \cdots C$ (табл. 7).

Комплексы II и IV кристаллизуются в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ с центром инверсии на ионе металла и имеют сходное строение. Ионы меди в структурах II и IV координируют два атома кислорода двух анионов η^1 -Pfb[–] (рис. 2, $Cu(1) \cdots O(1)$ 1.970(2) Å для комплекса II и $Cu(1) \cdots O(2)$ 1.969(1) Å для комплекса IV) и два атома N двух монодентатных лигандов ($Cu(1) \cdots N(1)$ 1.996(2) Å для комплекса II и $Cu(1) \cdots N(1)$ 2.010(2) Å для комплекса IV), формируя квадратное окружение ($S_q(Cu) = 0.010$ для комплекса II; $S_q(Cu) = 0.011$ для комплекса IV). Расстояние

между ионами меди и не участвующими в координации атомами O карбоксильных групп составляет $Cu(1) \cdots O(2)$ 2.767(2) Å для комплекса II и $Cu(1) \cdots O(1)$ 2.628(1) Å для комплекса IV, что может рассматриваться как относительно слабое взаимодействие [29, 31]. Монодентатный тип координации пентафторбензоатного аниона также подтверждается значительным различием в длинах связей $C \cdots O$ карбоксильных групп ($C(1) \cdots O(1)$ 1.227(3); $C(1) \cdots O(2)$ 1.270(3) Å для комплекса II; $C(1) \cdots O(1)$ 1.230(2); $C(1) \cdots O(2)$ 1.269(1) Å для комплекса IV) [31]. Двугранные углы между плоскостями, образованными ароматическими фрагментами пентафторбензоатных анионов и N-донорных лигандов составляют 87.66(10)° для комплекса II и 88.43(10)° для комплекса IV. Близкие значения длин связей и углов в структурах соединений II и IV указывают, что замена молекулы 2,3-Lut на Quin не оказывает существенного влияния на геометрию полученных комплексов.

В кристаллической упаковке II и IV наблюдается формирование взаимодействий $\pi \cdots \pi$ между парами молекул N-донорных лигандов и анионами Pfb, тогда как взаимодействия типа арен-перфторарен отсутствуют (рис. 3, табл. 3). Согласно анализу поверхности Хиршфельда, основной вклад в

Таблица 4. Взаимодействия C—F... π в кристаллической упаковке комплексов I, II, IV–VI*

Взаимодействие	F...Cg, Å	Код симметрии	F...Perp, Å	Угол C—O...Cg, град
I				
C(11A)—F(11A)... π (Pfb)	3.441(7)	$x, 1 - y, 1/2 + z$	3.328	106.8(5)
C(13A)—F(13A)... π (Pfb)	3.211(7)	$1 - x, y, 3/2 - z$	3.068	104.6(4)
C(14A)—F(14A)... π (Pfb)	3.573(10)	$1 - x, 1 - y, 1 - z$	3.130	69.4(4)
C(11B)—F(11B)... π (Pfb)	3.360(9)	$x, 1 - y, 1/2 + z$	2.994	97.0(8)
C(13B)—F(13B)... π (Pfb)	3.492(9)	$1 - x, y, 3/2 - z$	3.025	115.1(8)
C(14B)—F(14B)... π (Pfb)	3.660(16)	$1 - x, y, 3/2 - z$	3.399	69.2(10)
II				
C(4)—F(4)... π (Pfb)	3.491(2)	$2 - x, 1 - y, -z$	3.212	69.31(15)
C(5)—F(5)... π (2,3-Lut)	3.171(2)	$1 + x, y, -1 + z$	3.048	147.79(18)
IV				
C(3)—F(3)... π (Pfb)	3.5189(12)	$1 - x, 1 - y, 1 - z$	3.312	152.47(8)
C(4)—F(4)... π (Pfb)	3.6652(13)	$-x, 1 - y, 2 - z$	3.263	65.62(8)
C(5)—F(5)... π (Quin)	3.3138(13)	$-1 + x, y, 1 + z$	3.174	142.94(10)
V				
C(3)—F(3)... π (Phen)	3.648(2)	$2 - x, 1 - y, 1 - z$	3.441	19.36
C(6)—F(6)... π (Phen)	3.639(2)	$1 - x, 1 - y, 1 - z$	3.277	25.77
C(7)—F(7)... π (Phen)	3.4746(19)	$1 - x, 1 - y, 1 - z$	3.102	26.77
C(10)—F(10)... π (Phen)	3.373(2)	$1 - x, 1 - y, 1 - z$	3.244	15.90
C(13)—F(13)... π (Pfb)	3.249(2)	$2 - x, 1 - y, -z$	3.159	13.54
C(14)—F(14)... π (Pfb)	3.635(2)	$2 - x, 1 - y, 1 - z$	3.209	28.03
VI				
C(4)—F(4)... π (Phen)	3.701(4)	$x, 3/2 - y, 3/2 - z$	3.376	67.0(3)
C(6)—F(6)... π (Phen)	3.536(5)	$x, 3/2 - y, 3/2 - z$	3.312	71.5(3)
C(7)—F(7)... π (Phen)	3.484(5)	$x, 3/2 - y, 3/2 - z$	3.433	91.1(3)
C(10)—F(10)... π (Bnz)	3.773(4)	$3/2 - x, 1/2 + y, 3/2 - z$	3.411	66.5(3)

*Cg — центроид ароматических колец, Perp — перпендикуляр к плоскости кольца, α — угол между плоскостями ароматических фрагментов.

Таблица 5. Взаимодействия F...F в кристаллической упаковке комплексов I, IV, VI

Взаимодействие F...F	d , Å	Код симметрии	% от суммы ван-дер-ваальсовых радиусов
I			
F(3)...F(10B)	2.898(11)		98.5
F(5)...F(10B)	2.711(12)	$x, 1 - y, -1/2 + z$	92.2
F(6)...F(11B)	2.879(9)	$3/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$	97.9
F(6)...F(14A)	2.894(8)	$1/2 + x, 3/2 - y, -1/2 + z$	98.4
F(7)...F(14A)	2.702(8)	$1/2 + x, 3/2 - y, -1/2 + z$	91.9
IV			
F(4)...F(5)	2.880(2)	$2 - x, 2 - y, 1 - z$	97.9
V			
F(3)...F(4)	2.930(3)	$1 - x, 1 - y, 2 - z$	98.6
VI			
F(6)...F(11)	2.738(5)	$-1/2 + x, 3/2 - y, -1/2 + z$	93.1
F(5)...F(5)	2.828(4)	$x, 3/2 - y, 3/2 - z$	95.9
F(12)...F(11)	2.719(4)	$x, 3/2 - y, 3/2 - z$	92.2

Таблица 6. Взаимодействия C—H...F и C—H...O в кристаллической упаковке комплексов I, III–VI

D—H⋯A	Расстояние, Å			Код симметрии	Угол D—H⋯A, град
	D—H	H⋯A	D⋯A		
I					
C(10)—H(10)⋯F(7)	0.95	2.49	3.280(4)	$1 - x, -y, 1 - z$	141
C(11)—H(11)⋯O(2)	0.95	2.49	3.193(4)	$1 + x, y, z$	130
C(13)—H(13C)⋯F(3)	0.98	2.49	3.305(4)	$1 - x, 1 - y, 1 - z$	141
III					
C(8)—H(8)⋯O(1)	0.95	2.25	2.974(3)		152
C(12)—H(12)⋯O(1)	0.95	2.41	3.142(3)	$1 - x, 1 - y, 1 - z$	159
C(14)—H(14C)⋯F(5)	0.95	2.53	3.494(3)	$3/2 - x, -1/2 + y, 3/2 - z$	173
C(15)—H(15)⋯O(1)	0.95	2.43	3.038(3)		158
C(19)—H(19)⋯O(2)	0.95	2.30	3.204(3)	$1 - x, 1 - y, 1 - z$	144
IV					
C(9)—H(9)⋯O(1)	0.95	2.42	3.175(5)	$1 + x, y, z$	136
C(15)—H(15)⋯F(4)	0.95	2.55	3.254(2)	$x, 1 + y, -1 + z$	131
V					
C(25)—H(25)⋯O(2)	0.93	2.39	3.192(3)	$1 - x, 2 - y, 1 - z$	144
C(26)—H(26)⋯O(4B)	0.93	2.38	3.238(10)	$1 - x, 2 - y, 1 - z$	152
VI					
C(5S)—H(5S)⋯F(3)	0.95	2.49	3.236(10)		135
C(13)—H(13)⋯F(10)	0.95	2.39	3.232(6)		148
C(17)—H(17)⋯F(5)	0.95	2.40	3.153(6)	$x, y, 1 + z$	136

Таблица 7. Вклад нековалентных взаимодействий в общую поверхность Хиршфельда комплексов I–VI

Взаимодействие	Соединение					
	I	II	III	IV	V	VI
	%					
C...C	7.1	5.0	2.1	8.3	8.3	10.8
C...F	18.3	14.7	6.6	14.6	7.8	2.8
H...F	23.0	35.7	33.4	36.7	40.4	32.7
F...F	27.9	6.7	2.1	6.0	17.2	11.0
O...F	10.5	3.8	2.0	4.5	4.1	3.0
O...H	3.9	8.4	1.9	6.2	8.8	11.3

стабилизацию кристаллической упаковки вносят взаимодействия C...C, C...F, H...F, F...F, O...H (табл. 4–7), причем замена 2,3-лутидина на хинолин в структуре комплекса не приводит к значительному изменению схемы нековалентных взаимодействий.

Подобных II и IV карбоксилатных соединений меди с квадратным окружением металлоцентра получено намного меньше по сравнению с гораздо более типичными комплексами со структурой “китайского фонарика”. Для сочетаний конкретного карбоксилатного аниона и N-донорного ли-

ганда, способных формировать моноядерные комплексы такого типа, как правило, получены также и биядерные соединения со структурой “китайского фонарика”. Так, известен монохлорацетат с 2-метилпиридином [Cu(L)₂(OOCR)₂] [69] и биядерный комплекс [Cu₂(L)₂(μ-OOCR)₄] [70]. Такая же ситуация с бензоатными комплексами с 2-аминопиридином [71], причем бензоаты образуют биядерные комплексы [Cu₂(L)₂(μ-OOCR)₄] и с другими ароматическими N-донорными лигандами [67, 72, 73].

Комплекс III кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/n$ с центром инверсии на ионе металла. Октаэдрическое окружение ионов меди в структуре III сформировано за счет двух атомов кислорода двух анионов $\eta^1\text{-Pfb}^-$ и четырех атомов азота четырех молекул 3,5-Lut (рис. 4, $S_q(\text{Cu}) = 0.946$). Незначительное искажение полиэдра иона металла также подтверждается валентными углами $\text{N}(1)\text{Cu}(1)\text{N}(2) 89.90(7)^\circ$, $\text{N}(1)\text{Cu}(1)\text{O}(1) 92.49(6)^\circ$. Расстояния $\text{Cu}-\text{N}$ (2.060(2) и 2.030(2) Å) в III типичны для связей $\text{Cu}-\text{N}$, тогда как связь $\text{Cu}(1)-\text{O}(1)$ значительно удлиняется (2.483(4) Å). Атомы $\text{O}(2)$ не задействованы в координации к ионам меди и расстояние $\text{Cu}(1)\cdots\text{O}(2)$ составляет 4.155(2) Å.

Как и в случае комплексов II и IV, в кристаллической упаковке соединения III отсутствуют взаимодействия типа арен–перфторарен, тогда как пары молекул 3,5-Lut формируют взаимодействия $\pi\cdots\pi$ (табл. 3). Также в стабилизацию кристаллической упаковки вносят вклад межмолекулярные нековалентные взаимодействия $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ и $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ (табл. 6), которые приводят к стабилизации супрамолекулярной каркасной структуры. Согласно анализу поверхности Хиршфельда, основной вклад в стабилизацию кристаллической упаковки вносят взаимодействия $\text{C}\cdots\text{F}$, $\text{H}\cdots\text{F}$ (табл. 7), тогда как вклад взаимодействий $\text{C}\cdots\text{C}$, $\text{F}\cdots\text{F}$, $\text{O}\cdots\text{H}$ значительно снижается по сравнению с комплексами II, IV.

Согласно анализу КБСД, в литературе описано только несколько примеров комплексов меди состава $[\text{Cu}(\text{RCOO})_2(\text{L})_4]$, где RCOO – анион карбоновой кислоты, L – монодентатный N-донорный лиганд [74–80]. Также описано незначительное количество подобных III комплексов с ионами 3d-металлов, большинство из которых были получены при кристаллизации безводных карбоксилатов из раствора пиридина [74, 81–87]. Поскольку для синтеза пивалата и ацетата железа $[\text{Fe}(\text{Py})_4(\text{OOCR})_2]$ [84, 85] инертная атмосфера и отсутствие воды были необходимы, то для трифторацетатов марганца [88], меди [79], кобальта [87] такие условия возможно были излишними. Вероятно, в случае сильных карбоновых кислот образование комплексов типа $[\text{M}(\text{Py})_4(\text{OOCR})_2]$ будет происходить и во многих других случаях.

Комплекс V кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ с центром инверсии между двумя ионами меди. В структуре комплекса V ионы металлов связаны между собой двумя анионами $\eta^1\text{-Pfb}^-$ с формированием биядерного металлоостова (рис. 5, $\text{Cu}(1)-\text{O}(1) 1.968(2)$, $\text{Cu}\cdots\text{Cu} 3.3681(3)$ Å, угол $\text{Cu}(1)\text{O}(1)\text{Cu}(1) 100.81(8)^\circ$). Каждый ион меди достраивает свое окружение до квадратной пирамиды за счет координации аниона Pfb^- и хелатно-связанной молекулы Phen

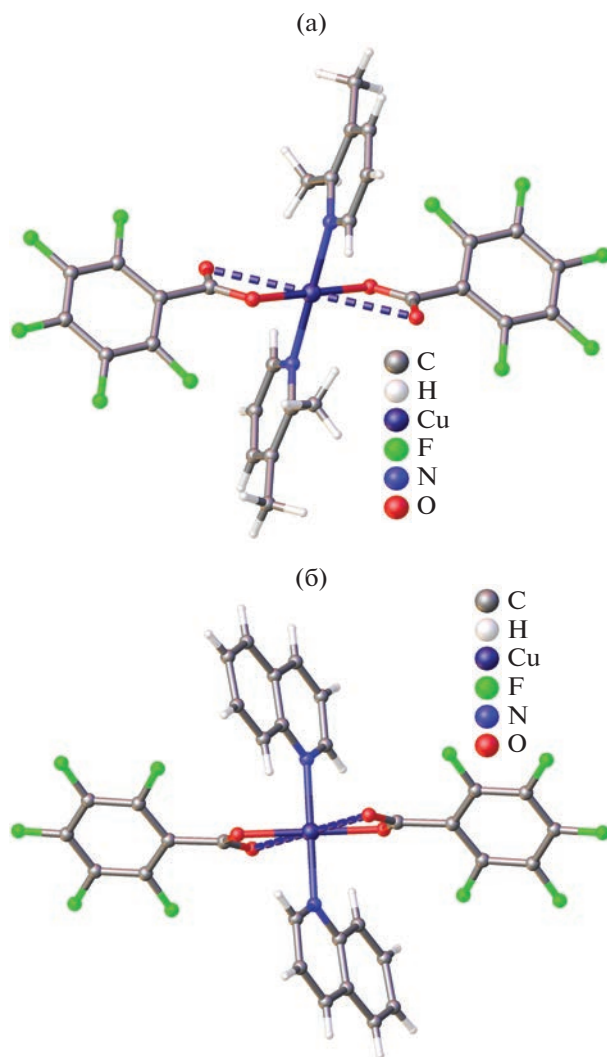


Рис. 2. Строение комплекса II (а) и IV (б). Пунктиром показаны $\text{Cu}\cdots\text{O}$ контакты.

($\text{Cu}(1)-\text{O}(3) 1.939(1)$, $\text{Cu}(1)-\text{N}(1) 2.018(2)$, $\text{Cu}(1)-\text{N}(2) 2.026(2)$ Å, $S_q(\text{Cu}) = 1.667$). Атомы $\text{O}(2)$ и $\text{O}(4)$ не задействованы в координации к ионам меди и расстояние $\text{Cu}(1)\cdots\text{O}(2)$ и $\text{Cu}(1)\cdots\text{O}(4)$ составляет 2.997(4) Å и 3.084(2) Å соответственно, что превышает суммы ван-дер-ваальсовых радиусов.

Ароматические фрагменты анионов Pfb^- в кристаллической упаковке V задействованы в формировании взаимодействий $\pi\cdots\pi$ типа арен–перфторарен с молекулами 1,10-Phen для образования супрамолекулярной цепи, направленной вдоль оси a (рис. 6, табл. 3). Также кристаллическая упаковка стабилизирована взаимодействиями $\text{F}\cdots\text{F}$, $\text{C}-\text{F}\cdots\pi$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ (табл. 4–6) с формированием слоистой супрамолекулярной структуры. Согласно анализу поверхности Хиршфельда основной вклад в стабилизацию кристаллической

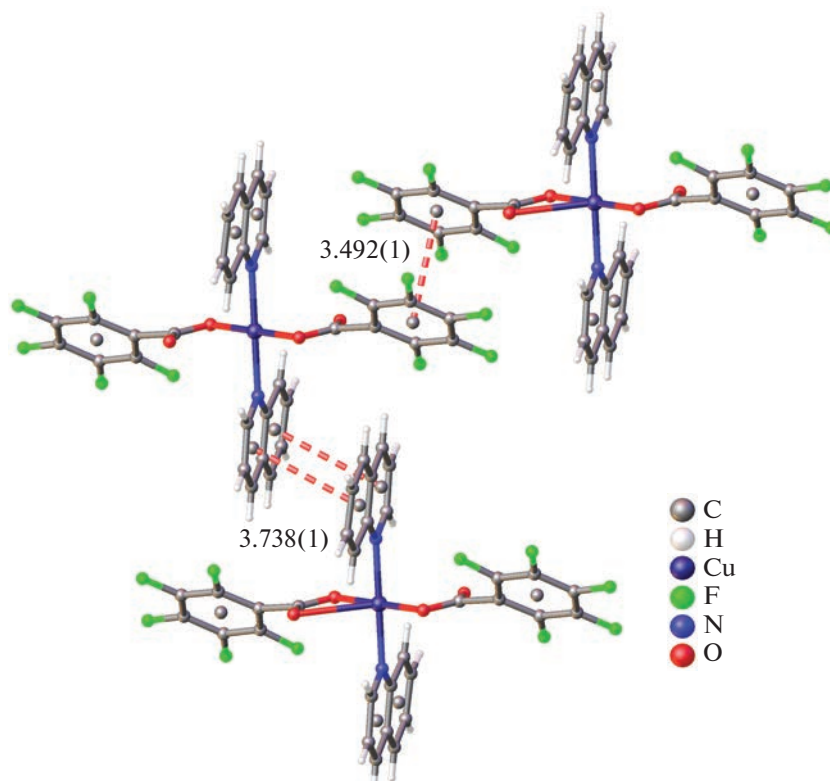


Рис. 3. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса IV. Пунктирной линией связаны ароматические циклы, между которыми реализуются взаимодействия $\pi \cdots \pi$.

структуры вносят взаимодействия $\text{H} \cdots \text{F}$, $\text{F} \cdots \text{F}$, $\text{O} \cdots \text{H}$, $\text{C} \cdots \text{C}$ (табл. 7).

Биядерные комплексы меди, имеющие аналогичное соединению V строение, ранее были получены для ряда моно- [56, 89–97] и дикарбо-

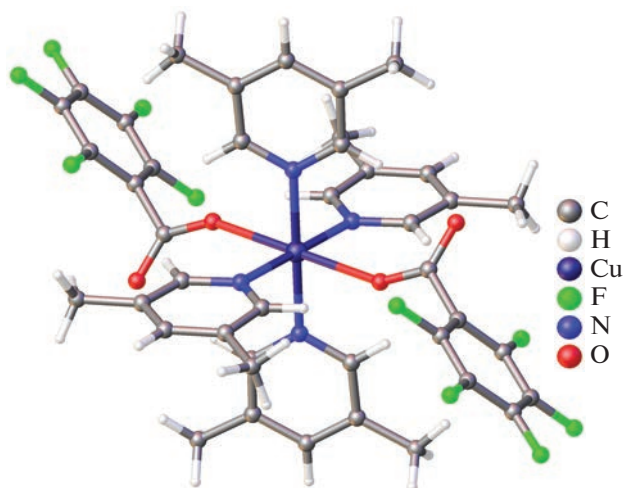


Рис. 4. Строение комплекса III.

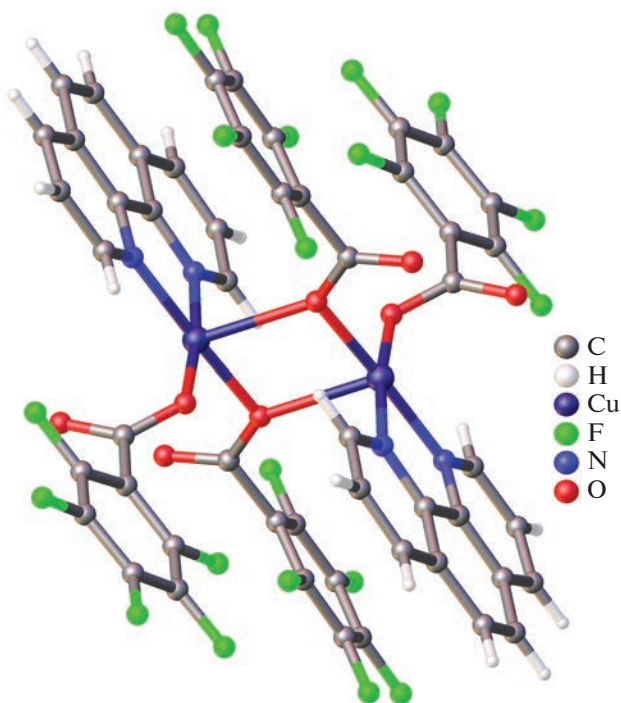


Рис. 5. Строение комплекса V.

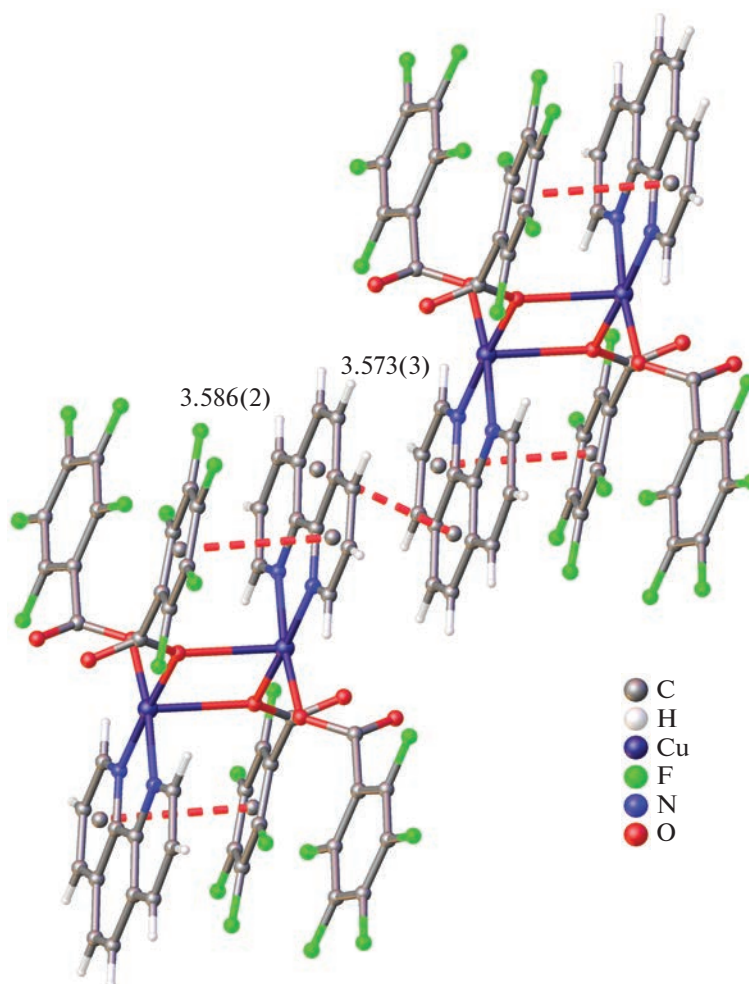


Рис. 6. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса V. Пунктирной линией связаны ароматические циклы, между которыми реализуются взаимодействия $\pi \cdots \pi$.

новых кислот [93, 98–101]. Также ранее были получены аналогичные V биядерные пентафторбензоатные комплексы меди с сольватными молекулами пентафторбензойной кислоты состава $[\text{Cu}_2(\text{Phen})_2(\text{Pfb})_4] \cdot 2\text{HPfb}$ [56] и с 2,2'-дипиридом (**Вру**) в качестве N-донорного лиганда $[\text{Cu}_2(\text{Вру})_2(\text{Pfb})_4]$ [94]. Замена молекулы Вру на Phen в структуре биядерного пентафторбензоатного комплекса меди не приводит к значительному изменению геометрии молекулы, однако наблюдается сближение ароматических циклов пентафторбензоатных анионов и молекул N-донорных лигандов на $\sim 0.3 \text{ \AA}$, что может указывать на усиление нековалентных взаимодействий типа арен–перфторарен. Введение сольватной молекулы кислоты приводит к формированию дополнительных взаимодействий $\pi \cdots \pi$ между ароматическими анионами и сольватными молекулами кислоты, что также не оказывает существенного влияния на геометрию биядерной молекулы.

Особенность комплекса V заключается в том, что он имеет практически такое же строение, как биядерный фрагмент координационного полимера $\{\text{Cd}(\text{Phen})(\text{Pfb})_2\}_n$ [64]. Однако, хотя соединение V имеет структуру, предорганизованную для полимеризации, его молекула весьма устойчива благодаря тому, что атом меди координационно насыщен. И в координационном полимере $\{\text{Cd}(\text{Phen})(\text{Pfb})_2\}_n$, и в биядерном комплексе V реализуются стэкинг-взаимодействия между координированными молекулами Phen и пентафторфенильными заместителями карбоксилатных анионов. Благодаря этому ароматические фрагменты ориентированы параллельно и формируют “сплюснутую” структуру. Если “вырезать” из координационного полимера $\{\text{Cd}(\text{Phen})(\text{Pfb})_2\}_n$ биядерный фрагмент, то он будет иметь разблокированные координационно ненасыщенные металлоцентры. Такая структура в реальных условиях может быть устойчива только будучи частью полимерной цепи или при стабилизации ее за счет

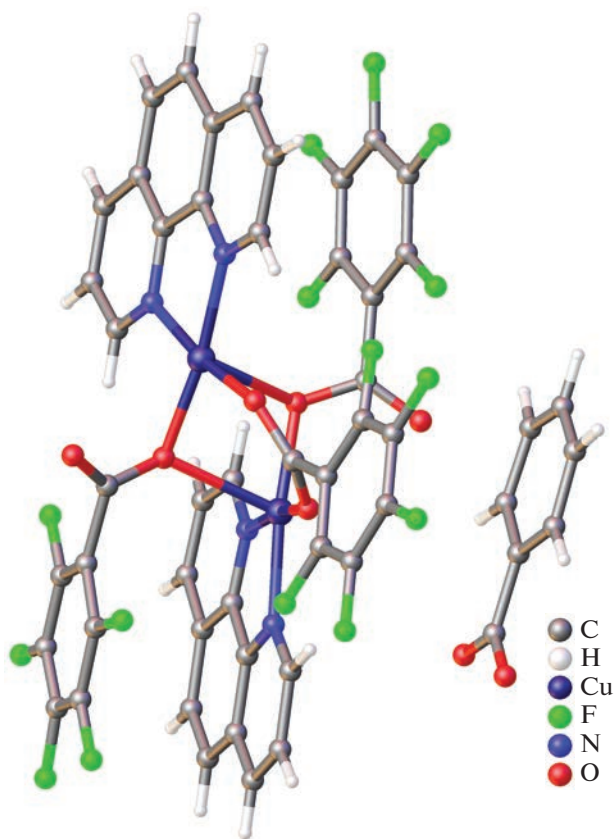


Рис. 7. Строение соединения VI.

координации дополнительных лигандов, как это происходило при образовании необычных биядерных 2,3,4,5-тетрафторбензоатных комплексов $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Phen})_2(\text{OCC}_6\text{F}_4\text{H})_4]$ и $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Quin})_2(\text{OCC}_6\text{F}_4\text{H})_4]$ [64].

Комплекс VI кристаллизуется в ромбической пространственной группе $Pnna$. Соединение VI состоит из биядерного катиона $[\text{Cu}_2(\text{Pfb})_3(\text{Phen})_2]^+$ и внешнесферного аниона бензойной кислоты. Два иона меди в составе биядерного катиона связаны между собой одним $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ Pfb^- и двумя $\eta^1\text{-Pfb}^-$ анионами (рис. 7, $\text{Cu}(1)\text{—O}(1)$ 2.324(3), $\text{Cu}(1\text{A})\text{—O}(1\text{A})$ 1.951(3), $\text{Cu}(1)\text{—O}(3)$ 1.942(3), $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 3.237(1) Å). Каждый анион меди достраивает окружение до тетрагональной пирамиды за счет координации двух атомов азота молекулы Phen ($\text{Cu}(1)\text{—N}(2)$ 1.991(4), $\text{Cu}(1)\text{—N}(1)$ 2.003(5) Å; $S_q(\text{Cu}) = 2.482$). Атом O(2) не участвует в координации к ионам меди и расстояние $\text{Cu}(1)\cdots\text{O}(2)$ составляет 2.991(4) Å.

Необычность соединения VI заключается в том, что координированными оказываются анионы более сильной карбоновой кислоты, а внешнесферным анионом оказывается анион значительно более слабой ($pK_a(\text{HBNz}) = 4.20$; $pK_a(\text{HPfb}) = 1.48$). Как правило, бензоатные анионы в карбоксилат-

ных системах не бывают внешнесферными, тогда как для анионов сильных карбоновых кислот эта функция является достаточно обычной [102–104]. Следует указать, что известно некоторое количество трехмостиковых катионных комплексов меди с анионами монокрбоновых кислот, подобных соединению VI [105–110], однако во всех известных примерах противоионами были анионы более сильных кислот.

Все ароматические фрагменты в соединении VI задействованы во взаимодействиях $\pi\cdots\pi$ (рис. 8). В структуре биядерного катиона наблюдаются стэкинг-взаимодействия между координированными молекулами 1,10-фенантролина и пентафторбензильными заместителями анионов (табл. 3). Один пентафторбензоатный анион не участвует во внутримолекулярном стэкинге, однако задействован во взаимодействиях $\pi\cdots\pi$ с внешнесферным анионом бензойной кислоты, что приводит к формированию супрамолекулярных цепочек, направленных вдоль оси *b*. Также кристаллическая упаковка VI стабилизирована рядом взаимодействий $\text{C—F}\cdots\pi$, $\text{C—H}\cdots\text{F}$ и $\text{F}\cdots\text{F}$ (табл. 4–6). Основной вклад в поверхность Хиршфельда вносят взаимодействия $\text{H}\cdots\text{F}$, $\text{F}\cdots\text{F}$, $\text{O}\cdots\text{H}$, $\text{C}\cdots\text{C}$. Также можно отметить увеличение роли взаимодействий $\text{O}\cdots\text{H}$, $\text{C}\cdots\text{C}$ и значительное снижение роли взаимодействий $\text{H}\cdots\text{F}$, $\text{F}\cdots\text{F}$ при введении бензоатного аниона в структуру гетероанионного комплекса VI по сравнению с пентафторбензоатным комплексом V (табл. 7).

Таким образом, мы показали, что замещение координированных молекул ацетонитрила в комплексе I на ароматические гетероциклические N-донорные лиганды приводит к разрушению биядерного металлоостова и формированию различных мооядерных соединений. Вероятно, именно из-за того что в рассмотренных системах атом меди не образует октаэдрического окружения, никаких аналогов пентафторбензоатных координационных полимеров кадмия с гетероциклическими монодентатными N-донорными лигандами получить не удалось. Устойчивость биядерного комплекса $[\text{Cu}_2(\text{Phen})_2(\text{Pfb})_4]$ определяется тетрагонально-пирамидальным окружением атомов меди, которые в этом комплексе координационно насыщены. На примере гетероанионного бензоатно-пентафторбензоатного комплекса меди было показано, что введение второго типа ароматического аниона приводит к стабилизации ионного соединения нетипичного строения, где в качестве внешнесферного противоиона выступает анион более слабой кислоты.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

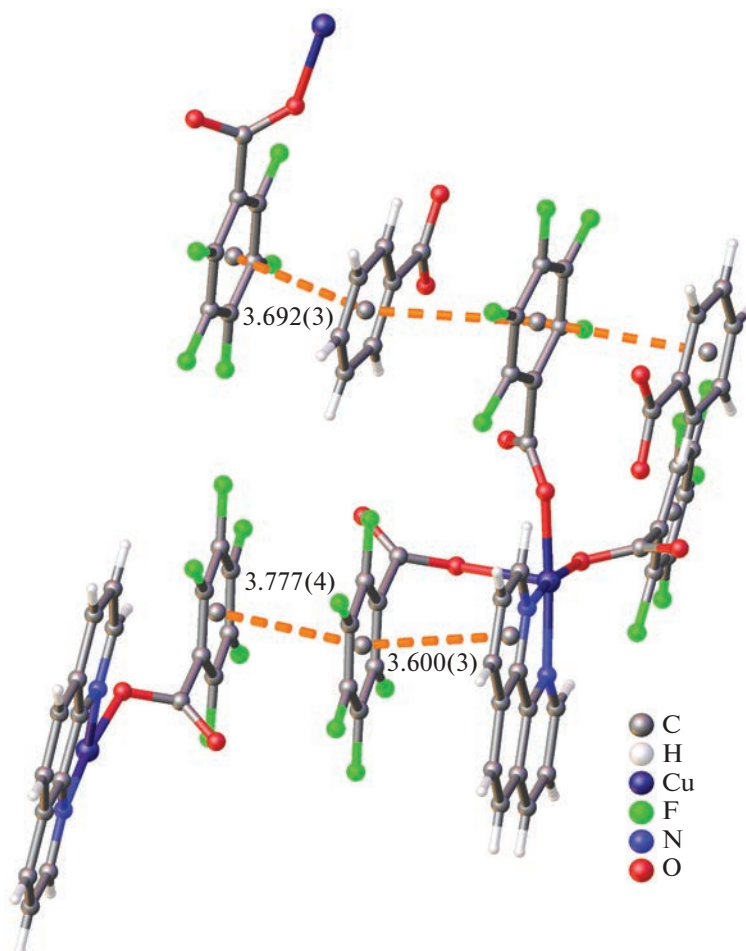


Рис. 8. Схема межмолекулярных контактов в супрамолекулярной цепи соединения VI. Пунктирной линией связаны ароматические циклы, между которыми реализуются взаимодействия $\pi \cdots \pi$.

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА, РФА, ИК-спектроскопия и С,Н,N,S-анализ выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-73-10192.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang Z., Zaworotko M.J. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 5444.
2. Bradberry S.J., Savyasachi A.J., Martinez-Calvo M., Gunnlaugsson T. // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 273–274. P. 226.
3. Chen D.-M., Zhang N.-N., Liu C.-S., Du M. // *J. Mater. Chem. C*. 2017. V. 5. P. 2311.
4. Kohnke F.H., Mathias J.P., Fraser Stoddart J. // *Angew. Chem.* 1989. V. 28. № 8. P. 1103.
5. Bazhina E.S., Bovkunova A.A., Shmelev M.A. et al. // *Polyhedron*. 2022. V. 228. Art. 116174.
6. Barry D.E., Caffreya D.F., Gunnlaugsson T. // *Chem. Soc. Rev.* 2016. V. 45. P. 3244.
7. Su J., Yuan S., Cheng Y.-X. et al. // *Chem. Sci.* 2021. V. 12. P. 14254.
8. Shmelev M.A., Kuznetsova G.N., Gogoleva N.V. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2021. V. 7. № 5. P. 830.
9. Bondarenko M.A., Novikov A.S., Sokolov M.N., Adonin S.A. // *Organics*. 2022. V. 10. № 10. P. 151.
10. Adonin S.A., Bondarenko M.A., Novikov A.S. et al. // *Crystals*. 2020. V. 10. P. 289.
11. Shmelev M.A., Chistyakov A.S., Razgonyaeva G.A. et al. // *Crystals*. 2022. V. 12. P. 508.
12. Zhou W.-L., Chen Y., Lin W., Liu Y. // *Chem. Commun.* 2021. V. 57 P. 11443.
13. Koshevoy I.O., Krause M., Klein A. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 405. P. 213094.
14. Adonin S.A., Novikov A.S., Sokolov M.N., Fedin V.P. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. P. 302.

15. Adonin S.A., Novikov A.S., Fedin V.P. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 37.
16. Shmelev M.A., Voronina J.K., Evtyukhin M.A. et al. // Inorganics. 2022. V. 10. № 11. Art. 194.
17. Sharma R.P., Saini A., Kumar S. et al. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1128. P. 135.
18. Shmelev M.A., Voronina Yu.K., Chekurova S. S. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. P. 551.
19. Kong Y.-J., Han L.-J., Fan L.-T. et al. // J. Fluor. Chem. 2016. V. 186. P. 40.
20. Han L.-J., Kong Y.-J. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2014. V. 640. № 10. P. 2007.
21. Shmelev M.A., Voronina Yu. K. Gogoleva N.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 4. P. 224.
22. Malkerova I.P., Kayumova D.B., Belova E.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 10. P. 608.
23. Pinto C.B., Dos Santos L.H.R., Rodrigues B.L. // J. Appl. Crystallogr. 2020. V. 53. P. 1321.
24. Sen S., Saha M.K., Gupta T. et al. // J. Chem. Crystallogr. 1998. V. 28. P. 771.
25. Andruh M., Roesky H.W., Noltemeyer M., Schmidt H.-G. // Polyhedron. 1993. V. 12. № 23. P. 2901.
26. Harding M.M. // Acta Crystallogr. D. 2000. V. 56. P. 857.
27. Bondarenko M.A., Abramov P.A., Novikov A.S. et al. // Polyhedron. 2022. V. 214. Art. 15644.
28. Li Z., Yuan Y., Zhang Y. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2017. V. 643. № 10. P. 647.
29. Sanchez-Sala M., Pons J., Álvarez-Larena Á. et al. // ChemistrySelect. 2017. V. 2. № 35. P. 11574.
30. Obaleye J.A., Ajibola A.A., Bernardus V.B., Hosten E.C. // J. Mol. Struct. 2020. V. 1203. Art. 127435.
31. Rajakannu P., Kaleeswaran D., Banerjee S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 486. P. 283.
32. Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Kuznetsova G.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 8. P. 557.
33. Larionov S.V., Glinskaya L.A., Klevtsova R.F. et al. // Z. Neorg. Khim. 1991. V. 36. P. 2514.
34. Han L.-J., Kong Y.-J., Huang M.-M. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 514. Art. 120019.
35. Hashim I.I., Scattolin T., Tzouras N.V. et al. // Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 231.
36. Makoto H., Yoshiyuki I., Taku Y. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2009. V. 82. № 10. P. 1277.
37. Han L.-J., Kong Y.-J. // Acta Crystallogr. C. 2014. V. 70. № 11. P. 1017.
38. Sharma R.P., Saini A., Singh S. et al. // J. Fluor. Chem. 2010. V. 131. № 4. P. 456.
39. Ge C., Zhang X., Yu F. et al. // J. Chem. Crystallogr. 2008. V. 38. P. 501.
40. Kuznetsova G.N., Nikolaevskii S.A., Yambulatov D.S. et al. // J. Struct. Chem. V. 62. № 2. P. 184.
41. SMART (control) and SAINT (integration). Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
42. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
43. Spek A.L. // Acta Crystallogr. D. 2009. V. 65. № 2. P. 148.
44. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
45. Casanova D., Llunell M., Alemany P., Alvarez S. // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. P. 1479.
46. Spackman P.R., Turner M.J., McKinnon J.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2021. V. 54. P. 1006.
47. Edwards A.J., Mackenzie C.F., Spackman P.R. et al. // Faraday Discuss. 2017. V. 203. P. 93.
48. Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Ivanov V.K. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 9. P. 539.
49. Shmelev M.A., Polunin R.A. Gogoleva N.V. et al. // Molecules. 2021. V. 26. № 14. P. 4296.
50. Belousov Y.A., Kiskin M.A., Sidoruk A.V. et al. // Aust. J. Chem. 2022. V. 75. № 9. P. 572.
51. Shmelev M.A., Kiskin M.A., Voronina J.K. et al. // Materials. 2020. V. 13. № 24. P. 5689.
52. Sidorov A.A., Gogoleva N.V., Bazhina E.S. et al. // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. № 7. P. 1093.
53. Bovkunova A.A., Bazhina E., Evstifeev I.S. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 12275.
54. Pushikhina O.S., Kozlyakova E.S., Karpova E.V., Tafjenko V.A. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2021. V. 647. № 22. P. 2023.
55. Li Y., Zhang C., Yu J.-W. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2016. V. 445. P. 110.
56. Ge C., Zhang X., Yin J., Zhang R. // Chin. J. Chem. 2010. V. 28. № 10. P. 2083.
57. Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 515. P. 120050.
58. Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al. // ChemSelect. 2020. V. 5. № 28. P. 8475.
59. Shmelev M.A., Voronina Yu.K., Gogoleva N.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. P. 1544.
60. Melnikov S.N., Evstifeev I.S., Nikolavskii S.A. et al. // New J. Chem. 2021. V. 45. P. 13349.
61. Nikolaevskii S.A., Petrov P.A., Sukhikh T.S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 508. P. 119643.
62. Gogoleva N.V., Kuznetsova G.N., Shmelev M.A. et al. // J. Solid State Chem. 2021. V. 294. Art. 121842.
63. Wu B., Lu W., Zheng X. // Transition Met. Chem. 2003. V. 28. P. 323.
64. Shmelev M.A., Kuznetsova G.N., Dolgushin F.M. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. P. 127.
65. Yambulatov D.S., Nikolaevskii S.A., Lutsenko I.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 772.
66. Zeng Z., Cai J., Li F. et al. // RSC Adv. 2021. V. 11. P. 40040.
67. Sharma P., Dutta D., Gomila R.M. et al. // Polyhedron. 2021. V. 208. Art. 115409.
68. Lah N., Giester G., Segedin P., Murn A. et al. // Acta Crystallogr. C. 2001. V. 57. P. 546.
69. Davey G., Stephens F.S. // J. Chem. Soc. A. 1971. P. 1917.
70. Davey G., Stephens F.S. // J. Chem. Soc. A. 1970. P. 2803.
71. Kozlevcar B., Lah N., Zlindra D. et al. // Acta Chim. Slov. 2001. V. 48. P. 363.
72. Kozlevcar B., Murn A., Podlipnik K. et al. // Croat. Chem. Acta. 2004. V. 77. P. 613.

73. *Buijs W., Comba P., Corneli D. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2001. P. 3143.
74. *Li L.-M., Guo H.-M., Li Y.-F.* // Z. Krist. New – Cryst. Struct. 2012. V. 227. P. 257.
75. *Dickie D.A., Schatte G., Jennings M.C. et al.* // Inorg. Chem. 2006. V. 45. № 4. P. 1646.
76. *Pradilla S.J., Chen H.W., Koknat F.W., Fackler J.P., Jr.* // Inorg. Chem. 1979. V. 18. № 12. P. 3519.
77. *Gajewska M.J., Ching W.-M., Wen Y.-S., Hung C.-H.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 14726.
78. *Ghosh S.K., Bharadwaj P.K.* // Inorg. Chem. 2004. V. 43. № 22. P. 6887.
79. *Pretorius J.A., Boeyens J.C.A.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1978. V. 40. № 10. P. 1745.
80. *Baruah J.B., Singh W., Karmakar A.* // J. Mol. Struct. 2008. V. 892. № 1–3. P. 84.
81. *Neary M.C., Parkin G.* // Polyhedron. 2016. V. 116. P. 189.
82. *Edema J.J.H., Hao S., Gambarotta S., Bensimon C.* // Inorg. Chem. 1991. V. 30. № 12. P. 2584.
83. *Li L.-M., Jian F.-F., Ren X.-Y.* // Acta Crystallogr. E. V. 65. P. m1041.
84. *Çelenligil-Çetin R., Staples R. J., Stavropoulos P.* // Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 25. P. 5838.
85. *Singh B., Long J. R., Papaefthymiou G.C., Stavropoulos P.* // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 24. P. 5824.
86. *Tapper A.E., Long J.R., Staples R.J., Stavropoulos P.* // Angew. Chem. 2000. V. 39. № 13. P. 2343.
87. *Morozov I.V., Karpova E.V., Glazunova T.Yu. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. P. 647.
88. *Hubner K., Roesky H.W., Noltemeyer M., Bohra R.* // Chem. Ber. 1991. V. 124. P. 515.
89. *He X., Chen F., Zhang D. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2019. V. 645. № 23. P. 1341.
90. *Sánchez-Férez F., Bayés L., Font-Bardia M., Pons J.* // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 494. P. 112.
91. *Iqbala M., Sirajuddin M., Ali S. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2016. V. 440. P. 129.
92. *Iqbal M., Ali S., Tahir M.N.* // J. Struct. Chem. 2018. V. 59. P. 1619.
93. *Ghosh D., Dhibar S., Dey A. et al.* // ChemSelect. 2020. V. 5. № 1. P. 75.
94. *Han L.-J., Kong Y.-J., Yan T.-J. et al.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 18566.
95. *Baur A., Bustin K. A., Aguilera E. et al.* // Org. Chem. Front. 2017. V. 4. P. 5194.
96. *Eremina J.A., Lider E.V., Sukhikh T.S. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 510. № 119778.
97. *Mushtaq A., Ali S., Nawaz Tahir M., Haider A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1365.
98. *Wang K.-H., Gao E.-J.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 482. P. 221.
99. *Zhao X., Liang D., Liu S. et al.* // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 16. P. 7133.
100. *Zhang H.-R., Gu J.-Z., Kirillova M.V., Kirillov A.M.* // Inorg. Chem. Front. 2021. V. 8. P. 4209.
101. *Jiang X., Xia H., Zhu Y.-F. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2011. V. 637. № 14–15. P. 2273.
102. *Mehrani A., Morsali A., Ebrahimpour P.* // J. Coord. Chem. 2013. V. 66. № 5. P. 856.
103. *Revathi P., Mohan J.S., Balakrishnan T. et al.* // Acta Crystallogr. E. 2019. V. 75. P. 134.
104. *Orts-Arroyo M., Castro I., Lloreta F., Martínez-Lillo J.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 9155.
105. *Lazarou K.N., Chadjistamatis I., Terzis A. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2010. V. 363. № 1. P. 107.
106. *Le X.-Y., Zhou X.-H., Yu K.-B., Ji L.-N.* // Chin. J. Chem. 2000. V. 18. P. 638.
107. *Lazarou K.N., Chadjistamatis I., Terzis A.* // Polyhedron. 2010. V. 29. № 2. P. 833.
108. *Li D.-P., Liang X.-Q., Xu Y. et al.* // Chin. J. Struct. Chem. 2013. V. 32. P. 1724.
109. *Tian Y.-P., Zhang X.-J., Wu J.-Y. et al.* // New J. Chem. 2002. V. 26. P. 1468.
110. *Ghosh A.K., Ghoshal D., Zangrando E. et al.* // Inorg. Chem. 2007. V. 46. № 8. P. 3057.

УДК 548.31

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ РОЛЬ БЕНЗОАТ- И ФЕНИЛАЦЕТАТ-ИОНОВ В СТРУКТУРАХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ 3d-МЕТАЛЛОВ

© 2023 г. М. О. Карасев¹, *, В. А. Фомина¹, И. Н. Карасева², Д. В. Пушкин¹

¹Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

²Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

*e-mail: maxkarasev@inbox.ru

Поступила в редакцию 20.07.2022 г.

После доработки 18.09.2022 г.

Принята к публикации 25.10.2022 г.

В рамках стереоатомной модели строения кристаллов с использованием характеристик полиэдров Вороного–Дирихле осуществлен кристаллохимический анализ бензоат- и фенилацетатсодержащих соединений 3d-металлов. Рассмотрены типы координации бензоат- и фенилацетат-анионов по отношению к переходным металлам от Ti до Zn. Выявлено влияние типа координации на характеристики связей М–О в структурах кристаллов. Осуществлена количественная оценка электронодонорной способности бензоат- и фенилацетат-анионов по отношению к 3d-металлам, базирующаяся на правиле 18 электронов.

Ключевые слова: полиэдры Вороного–Дирихле, кристаллохимический анализ, кристаллохимические формулы, типы координации, бензоаты, фенилацетаты, правило 18 электронов, электронодонорная способность

DOI: 10.31857/S0132344X23700226, EDN: FZCIBQ

В последние десятилетия карбоксилатные комплексы металлов привлекают внимание исследователей в качестве перспективных прекурсоров в дизайне кристаллов и, в частности, в создании металлоорганических каркасов [1]. Основное внимание уделяется полифункциональным соединениям, например авторами [2, 3] описываются металлоорганические каркасы, построенные на основе производных бензойной кислоты и способные осуществлять сорбцию углекислого газа, а также ионов радиоактивных элементов. В базе структурных данных [4] содержатся сведения более чем о 2500 структурах, содержащих в своем составе одновременно бензоат-ионы и 3d-металлы и около 100 структурах, включающих в себя ионы 3d-металлов и фенилацетат-ионы.

Поскольку бензойную и фенилуксусную кислоты следует рассматривать в качестве родоначальников ряда ароматических карбоновых кислот, было интересно установить особенности основных типов координации, которые анионы данных кислот проявляют по отношению к ионам переходных металлов 4 периода, а также установить их электронодонорную способность.

МЕТОДИКА КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сведения о строении бензоат- и фенилацетатсодержащих комплексов 3d-металлов были отобраны из базы кристаллоструктурных данных [4] с использованием комплекса программ TOPOS [5]. Данные о структуре рассматривали лишь в том случае, если они удовлетворяли следующим требованиям: структура решена с ненулевым фактором недостоверности $R < 0.1$ и в ней отсутствует статистическое разупорядочение атомов 3d-металлов и бензоат- или фенилацетат-ионов. Указанным требованиям удовлетворяли 778 структур, содержащих в своем составе 1840 кристаллографически неэквивалентных бензоат-ионов, а также 60 структур, включающих 130 кристаллографически разных фенилацетат-анионов. Полный перечень всех изученных соединений можно получить у авторов по адресу: maxkarasev@inbox.ru.

Кристаллохимический анализ проводили в рамках стереоатомной модели строения кристаллов с использованием характеристик полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) [6–8].

Для определения координационных чисел атомов 3d-металлов использовали метод пересекающихся сфер [9].

Таблица 1. Типы координации бензоат- и фенилацетат-ионов атомами 3d-металлов в структурах кристаллов*

Тип координации	Бензоат-ионы		Фенилацетат-ионы	
	<i>N</i>	<i>n</i> , %	<i>N</i>	<i>n</i> , %
<i>M</i> ¹	358	19.5	27	20.8
<i>M</i> ²			2	1.5
<i>B</i> ²	1168	63.5	77	59.2
<i>B</i> ³	18	1.0	2	1.5
<i>B</i> ⁴	2	0.1		
<i>B</i> ⁰¹	184	10.0	15	11.5
<i>B</i> ¹¹	39	2.1	6	4.6
<i>B</i> ²¹	10	0.5		
<i>H</i> ⁰⁰⁰⁰⁰¹	61	3.3	1	0.8
Всего	1840	100	130	100

* *N* — число кристаллографических сортов ионов; *n* — содержание в выборке.

ТИПЫ КООРДИНАЦИИ БЕНЗОАТ- И ФЕНИЛАЦЕТАТ-ИОНОВ

Согласно данным табл. 1, бензоат-анионы по отношению к 3d-металлам способны проявлять восемь различных типов координации, при этом в связывании могут участвовать как атомы кислорода карбоксильной группы, несущие неподеленные электронные пары, так и бензольное кольцо благодаря наличию в нем π-электронной плотности. Обозначение типов координации в табл. 1 дано в соответствии с методикой [10]. Координация атомов металла посредством карбоксильной группы делает бензоат-ион либо монодентатным (когда в связывании металла участвует один атом О), либо бидентатным (когда в связывании металла участвуют оба атома О) лигандом. Благодаря двум неподеленным электронным парам на каждом из атомов кислорода карбоксильной группы ионы PhCOO[−] могут образовывать от одной до четырех химических связей М—О.

Как видно из приведенных в табл. 1 данных, бензоат-анион способен выступать в качестве монодентатного лиганда, проявляя тип координации *M*¹ в 19.5% случаев (358 бензоат-ионов из 1840). В этом случае ион PhCOO[−] образует одну химическую связь с атомом металла, как это показано на рис. 1а. Подобный тип координации ионов PhCOO[−] встречается для всех 3d-металлов за исключением скандия (табл. 2). Следует отметить, что информация о комплексных соединениях скандия, атомы которого координируют бензоат-ионы, в базе данных [4] отсутствует.

Тип координации *B*² для бензоат-ионов оказывается самым распространенным — 1168 комплексов из 1840, что составляет ~63.5% (табл. 1). В

этом случае ионы PhCOO[−] координируются каждым атомом О по одному атому металла (рис. 1б), благодаря чему могут образовываться многоядерные комплексы. Например, структура тригидрата бензоата кобальта(II) Co(PhCOO)₂ · 3H₂O {WIJCAW} [11] включает в себя бензоат-анион, проявляющий тип координации *B*² и связывающий по два атома кобальта, в результате структура кристалла включает в себя бесконечные цепи, повторяющееся звено которых имеет состав [Co₂(PhCOO)₂(H₂O₄)] (рис. 2). Здесь и далее в фигурных скобках, стоящих за формулой соединения, указан буквенный код, под которым кристаллоструктурные и библиографические данные для вещества зарегистрированы в базе данных [4]. Как и в случае типа координации *M*¹, тип координации *B*² для ионов PhCOO[−] встречается для всех 3d-металлов от Ti до Zn (табл. 2).

Тип координации бензоат-анионов, при котором PhCOO[−] связывает три или четыре атома металла проявляется достаточно редко. Так, тип *B*³ встречается всего для 18 бензоат-анионов из 1840, что составляет около 1% от всей выборки (табл. 1). В этом случае один из атомов кислорода карбоксильной группы PhCOO[−] образует одну химическую связь М—О, в то время как другой атом О использует обе неподеленные электронные пары для связывания с атомом металла, в результате чего он участвует в реализации сразу двух химических связей М—О, как это показано на рис. 1в. Согласно данным табл. 2, такой тип координации реализуется в случае связывания ионов *M*²⁺ (*M* = Mn, Ni и Zn) и *M*³⁺ (*M* = Mn и Fe). Образование четырех связей М—О в случае типа координации *B*⁴ (рис. 1г) проявляется всего в одной структуре Zn₄(Hfac)₂L₂(PhCOO)₂ {LEKMEV} [12] (Hfac = гексафторацетилацетонат-анион, L = 2,2'-(этан-1,2-диил-бис((метилимино)метиле))бис(4,6-диметилфенолят)), в которой бензоат-ионы, связывая атомы цинка, реализуют островной четырехъядерный комплекс.

Третьим по частоте реализации типом координации бензоат-анионов является бидентатно-циклический способ связывания *B*⁰¹, при котором оба атома кислорода карбоксильной группы образуют связи с одним и тем же атомом металла (рис. 1д). Такой тип координации встречается для 184 ионов PhCOO[−] и реализуется для всех металлов от Ti до Zn.

Бензоат-ионы, реализующие типы координации *B*¹¹ (39 PhCOO[−] ионов) и *B*²¹ и (10 PhCOO[−] ионов), одновременно связывают два или три атома металла (рис. 1е и 1ж), соответственно, при этом такие бензоат-анионы одновременно выполняют роль как бидентатно-циклических, так и бидентатно-мостиковых лигандов. Например, в структуре Zn(C₉H₁₇N₂O)(PhCOO) · 2CH₂Cl₂ {BAQLEN} [13]

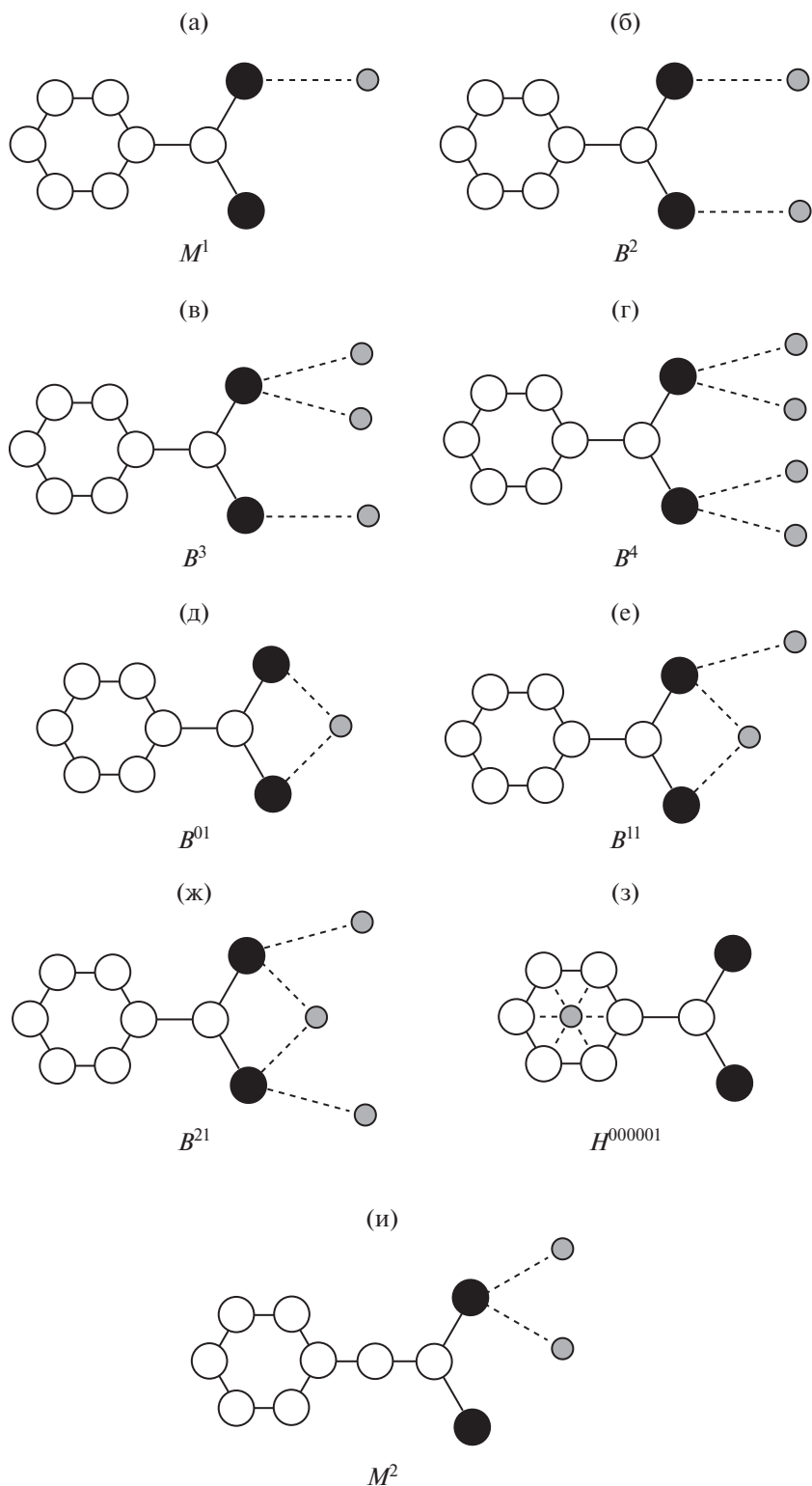


Рис. 1. Типы координации бензоат- (а–з) и фенилацетат-ионов (а–и). Белые кружки — атомы С, черные — атомы О, серые — ионы координированных металлов. Для упрощения рисунка атомы Н не показаны.

бензоат-анион проявляет тип координации B^{11} , связывая два атома цинка, с образованием островного двухъядерного комплекса (рис. 3), в то

время как проявление бензоат-анионом типа координации B^{21} приводит к формированию бесконечных цепей, как это наблюдается в структуре

Таблица 2. Электронодонорная способность бензоат- и фенилацетат-ионов по отношению к атомам *3d*-металлов в структурах кристаллов*

Бензоат-анион						
Металл	k	μ	M—O, Å		$E_i, \bar{e}$	$E_L, \bar{e}$
			диапазон	среднее		
Тип координации M^1						
Ti ⁴⁺	6	6	1.91—2.02	1.96(5)	3.1(2)	3.1(2)
V ⁴⁺	2	2	1.98—1.99	1.99(1)	2.91(9)	2.91(9)
Cr ²⁺	1	1	1.97	1.97	2.57	2.57
Cr ³⁺	6	6	1.93—2.30	2.02(14)	2.6(3)	2.6(3)
Cr ⁵⁺	1	1	1.86	1.86	3.62	3.62
Cr ⁶⁺	2	2	1.92—1.93	1.93(1)	3.6(3)	3.6(3)
Mn ⁺	3	3	2.05—2.10	2.08(2)	1.92(2)	1.92(2)
Mn ²⁺	42	42	1.90—2.20	2.11(6)	2.4(2)	2.4(2)
Mn ³⁺	8	8	1.90—2.23	2.12(11)	2.1(2)	2.1(2)
Fe ²⁺	6	6	1.95—2.15	2.05(8)	2.1(2)	2.1(2)
Fe ³⁺	17	17	1.95—2.17	2.00(5)	2.2(2)	2.2(2)
Co ⁺	1	1	1.96	1.96	2.21	2.21
Co ²⁺	53	53	1.92—2.16	2.05(6)	1.9(3)	1.9(3)
Ni ²⁺	49	49	1.91—2.20	2.06(5)	1.6(1)	1.6(1)
Cu ⁺	5	5	1.93—2.09	2.00(7)	1.54(8)	1.54(8)
Cu ²⁺	98	98	1.89—2.68	2.01(15)	1.6(2)	1.6(2)
Zn ²⁺	58	58	1.91—2.22	1.97(5)	1.6(1)	1.6(1)
Тип координации B^2						
Ti ⁴⁺	24	48	1.93—2.19	2.05(6)	2.7(3)	5.5(4)
V ³⁺	12	24	1.99—2.06	2.01(2)	2.66(5)	5.31(7)
V ⁴⁺	8	16	1.96—2.04	2.00(2)	2.79(5)	5.6(1)
Cr ³⁺	14	28	1.94—2.04	1.98(2)	2.53(9)	5.1(2)
Mn ²⁺	64	128	1.94—2.23	2.12(4)	2.3(1)	4.6(2)
Mn ³⁺	91	182	1.91—2.60	2.07(12)	2.3(3)	4.6(4)
Mn ⁴⁺	6	12	2.00—2.17	2.10(6)	2.4(1)	4.9(2)
Fe ²⁺	34	68	1.96—2.34	2.07(6)	2.2(2)	4.4(4)
Fe ³⁺	274	548	1.89—2.72	2.03(5)	2.2(1)	4.3(2)
Co ²⁺	55	110	1.92—2.21	2.03(5)	2.0(2)	4.0(2)
Co ³⁺	7	14	1.90—1.95	1.92(1)	1.97(4)	3.94(8)
Ni ²⁺	44	88	1.92—2.16	2.03(4)	1.7(1)	3.4(2)
Cu ⁺	39	78	1.81—2.25	1.90(7)	1.8(1)	3.7(3)
Cu ²⁺	342	684	1.78—2.81	1.99(11)	1.6(1)	3.3(2)
Zn ²⁺	154	308	1.92—2.21	2.01(5)	1.5(2)	3.1(3)
Тип координации B^3						
Mn ²⁺	3	9	2.13—2.35	2.23(7)	2.6(2)	7.8(4)
Mn ³⁺	9	27	1.98—2.60	2.24(13)	1.9(3)	5.8(1)

Таблица 2. Продолжение

Бензоат-анион						
Металл	k	μ	M—O, Å		$E_i, \bar{e}$	$E_L, \bar{e}$
			диапазон	среднее		
Fe ³⁺	1	3	2.02—2.36	2.19(17)	1.8(3)	5.3
Ni ²⁺	3	9	2.04—2.18	2.10(5)	1.64(9)	4.93(3)
Zn ²⁺	2	4	1.98—2.10	2.05(6)	1.6(1)	4.71(1)
Тип координации B^4						
Zn ²⁺	2	4	2.19—2.25	2.20(3)	1.16(4)	4.65(8)
Тип координации B^{01}						
Ti ³⁺	2	4	2.14—2.16	2.5(1)	2.42(3)	4.85(5)
Ti ⁴⁺	3	6	2.10—2.21	2.15(4)	2.2(2)	4.30(7)
V ⁴⁺	1	2	2.15—2.39	2.27(2)	1.9(5)	3.73
Cr ³⁺	1	2	2.05—2.06	2.06(1)	2.36(1)	4.71
Mn ⁺	1	2	2.01—2.10	2.09(2)	1.67(1)	3.34
Mn ²⁺	13	26	2.16—2.41	2.27(6)	1.8(2)	3.6(2)
Mn ³⁺	5	10	1.95—2.51	2.23(24)	1.8(4)	3.5(2)
Fe ²⁺	7	14	2.04—2.36	2.19(9)	1.7(2)	3.3(1)
Fe ³⁺	4	8	2.06—2.20	2.13(6)	1.8(2)	3.62(8)
Co ²⁺	29	58	1.97—2.77	2.19(17)	1.6(3)	3.2(2)
Ni ²⁺	8	16	1.93—2.12	2.09(8)	1.5(2)	3.0(2)
Cu ⁺	1	2	2.16—2.25	2.21(7)	1.27(9)	2.55
Cu ²⁺	55	110	1.93—2.83	2.30(34)	1.2(4)	2.4(2)
Zn ²⁺	54	108	1.92—2.88	2.27(30)	1.1(4)	2.3(1)
Тип координации B^{11}						
Mn ²⁺	9	27	2.12—2.54	2.27(7)	1.9(2)	5.6(1)
Fe ²⁺	3	9	2.18—2.28	2.22(3)	1.8(1)	5.25(3)
Co ²⁺	5	15	2.01—2.56	2.20(19)	1.6(4)	4.9(3)
Ni ²⁺	3	9	2.03—2.20	2.13(6)	1.5(1)	4.4(4)
Cu ²⁺	9	27	1.94—2.87	2.31(31)	1.3(4)	3.75(8)
Zn ²⁺	10	30	2.00—2.78	2.21(19)	1.2(3)	3.6(2)
Тип координации B^{21}						
Mn ²⁺	7	28	2.12—2.56	2.26(9)	1.9(3)	7.6(6)
Co ²⁺	3	12	1.97—2.73	2.26(26)	1.6(6)	6.2(2)
Металл	k	μ	M—C, Å		$E_i, \bar{e}$	$E_L, \bar{e}$
			диапазон	среднее		
Тип координации H^{000001}						
Cr ⁰	57	342	2.08—2.31	2.21(3)	0.88(6)	5.3(2)
Cr ⁺	4	24	2.10—2.16	2.13(2)	1.08(1)	6.50(1)

Таблица 2. Окончание

Фенилацетат-анион						
Металл	k	μ	M—O, Å		$E_i, \bar{e}$	$E_L, \bar{e}$
			диапазон	среднее		
Тип координации M^1						
Mn ²⁺	4	4	2.10—2.19	2.16(3)	2.3(2)	2.3(2)
Mn ³⁺	2	2	2.13—2.14	2.14(1)	2.19(6)	2.19(6)
Co ²⁺	4	4	1.98—2.13	2.08(7)	1.9(2)	1.9(2)
Ni ²⁺	5	5	2.01—2.05	2.02(2)	1.75(3)	1.75(3)
Cu ²⁺	5	5	1.95—1.98	1.96(1)	1.63(2)	1.63(2)
Zn ²⁺	7	7	1.91—2.20	2.00(11)	1.6(2)	1.6(2)
Тип координации M^2						
Cu ²⁺	2	4	1.98—2.55	2.22(28)	1.4(3)	2.7(2)
Тип координации B^2						
Ti ³⁺	3	6	2.06—2.08	2.07(1)	2.51(4)	5.02(6)
Mn ³⁺	1	2	2.11—2.13	2.12(1)	2.31(2)	4.62
Fe ³⁺	5	10	1.99—2.06	2.03(2)	2.14(6)	4.27(7)
Co ²⁺	14	28	1.97—2.11	2.04(4)	2.0(1)	4.0(2)
Ni ²⁺	9	18	2.02—2.10	2.06(3)	1.71(4)	3.41(6)
Cu ²⁺	37	74	1.93—2.32	1.97(5)	1.63(6)	3.26(8)
Zn ²⁺	8	16	1.94—2.93	2.11(26)	1.4(3)	2.9(3)
Тип координации B^3						
Cu ²⁺	2	6	1.95—2.21	2.06(12)	1.5(1)	4.62(1)
Тип координации B^{01}						
Ti ⁴⁺	2	4	2.12—2.16	2.14(2)	2.41(3)	4.83(2)
Fe ²⁺	1	2	2.16—2.33	2.24(12)	1.7(3)	3.37
Co ²⁺	4	8	1.98—2.36	2.12(13)	1.8(3)	3.5(3)
Ni ²⁺	1	2	2.10—2.13	2.11(2)	1.47(2)	2.94
Cu ²⁺	4	8	1.96—2.82	2.34(39)	1.1(5)	2.3(1)
Zn ²⁺	3	6	1.94—2.72	2.24(31)	1.2(5)	2.35(8)
Тип координации B^{11}						
Co ²⁺	1	3	2.10—2.21	2.15(6)	1.7(1)	4.98
Cu ²⁺	2	3	1.95—2.73	2.27(35)	1.3(4)	3.9(3)
Zn ²⁺	3	6	2.16—2.24	2.20(3)	1.18(8)	2.4(2)
Металл	k	μ	M—C, Å		$E_i, \bar{e}$	$E_L, \bar{e}$
			диапазон	среднее		
Тип координации H^{000001}						
Cr ⁰	1	6	2.21—2.23	2.22(1)	0.86(4)	5.17

* k — число бензоат- или фенилацетат-анионов; μ — количество химических связей M—O или M—C; E_i — электронодонорная способность бензоат- или фенилацетат-аниона, приходящаяся на один донорный атом; E_L — электронодонорная способность одного бензоат- или фенилацетат-аниона.

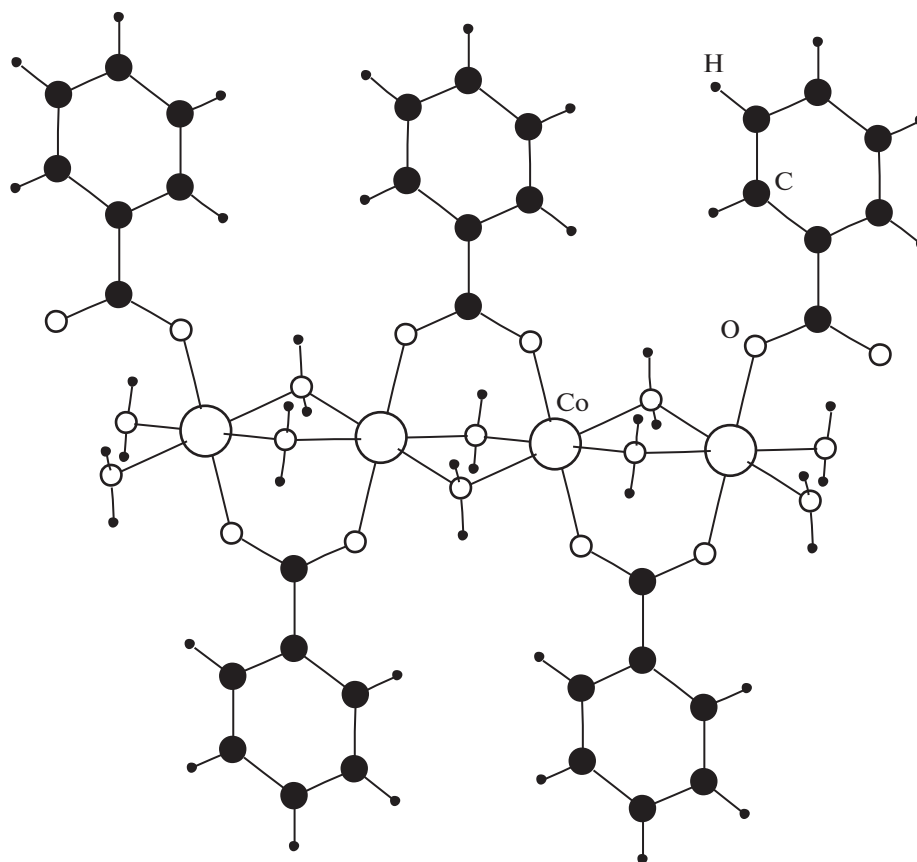


Рис. 2. Фрагмент структуры $\text{Co}(\text{PhCOO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ {WJCAW} [11].

$\text{Co}(\text{PhCOO})_2$ {FOXHIJ10} [14], построенной на основании чередования бензоат-ионов с типами координации B^2 и B^{21} . Бензоат-ионы проявляют тип координации B^{11} по отношению к двухзарядным ионам M^{2+} , где $M = \text{Mn} - \text{Zn}$, в то время как тип координации B^{21} встречается лишь в комплексах $\text{Mn}(\text{II})$ и $\text{Co}(\text{II})$.

Только образованием химических связей $M-O$ валентные возможности бензоат-анионов не исчерпываются. В изученной выборке присутствует 37 структур, характеризующихся тем, что в них связывание металла осуществляется не за счет атомов кислорода карбоксильной группы ионов PhCOO^- , а за счет π -электронной плотности бензольного фрагмента. Общей особенностью такого связывания является использование всех шести атомов углерода бензольного ядра, благодаря чему обсуждаемые ионы могут быть охарактеризованы как η^6 -лиганды. В результате образуются комплексы, в которых бензоат-анионы проявляют тип координации H^{000001} (рис. 13). Отметим, что в качестве исключения в рассмотрение были добавлены шесть структур, в которых остаток бензойной кислоты находится не в виде анионов, а в виде метилового эфира, а также четыре структу-

ры, в которых присутствуют неионизированные молекулы бензойной кислоты. Таким образом, тип координации H^{000001} проявляют шесть молекул PhCOOMe ({CACVIL} [15], {COSCOC} [16], {CRMEBZ01} [17], {FLPHCR} [18], {MBZCRP} [19], {MBZCRC} [20]), семь молекул PhCOOH ({FABQEF} [21], {FABQOP} [21], {FABQOP01} [21], {GOYNIL} [22]) и 48 ионов PhCOO^- . Исключительной особенностью типа координации H^{000001} является тот факт, что он проявляется лишь по отношению к атомам низковалентного хрома — 34 структуры включают в свой состав атомы $\text{Cr}(0)$ и три структуры — атомы $\text{Cr}(I)$.

Как видно из табл. 2, содержание ионов $\text{Ph-CH}_2\text{-COO}^-$ и координирующих атомов $3d$ -металлов на порядок меньше (60 структур, 130 фенилацетат-ионов), чем рассмотренных бензоатсодержащих комплексов.

Монодентатный тип связывания встречается для 29 ионов $\text{Ph-CH}_2\text{-COO}^-$ (табл. 1) и, как и в случае PhCOO^- , располагается на втором месте по распространенности среди остальных типов координации. При этом 27 ионов $\text{Ph-CH}_2\text{-COO}^-$ реализуют тип координации M^1 . Согласно данным табл. 2, тип координации M^1 фенилацетат-анионы

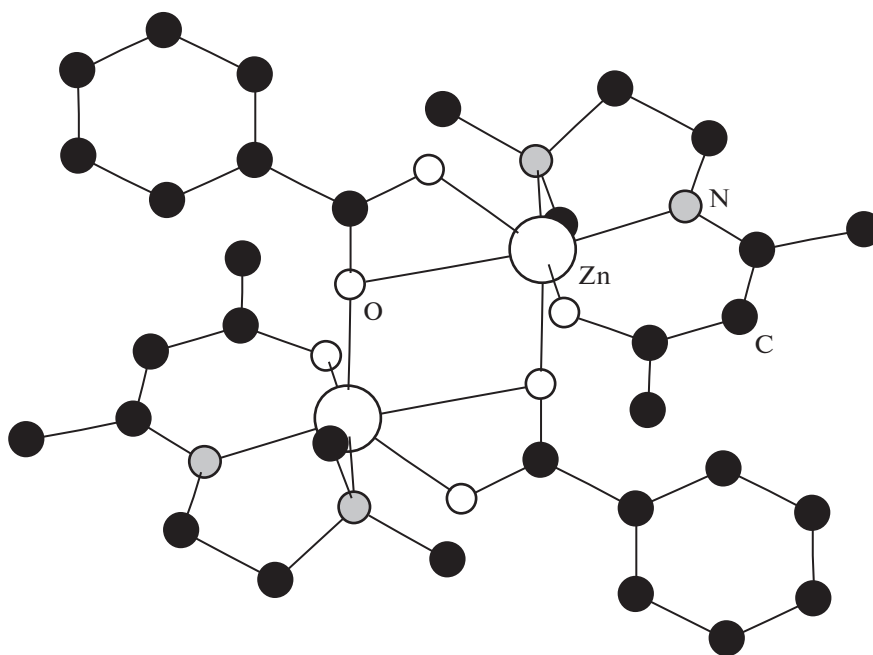


Рис. 3. Фрагмент структуры $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O})(\text{PhCOO}) \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ {BAQLEN} [13]. Для упрощения рисунка атомы водорода не показаны.

проявляют по отношению к Mn^{3+} и двухзарядным катионам M^{2+} ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co-Zn}$). Оставшиеся два фенилацетат-иона посредством одного атома О связывают сразу два атома металла, проявляя не встречающийся в случае бензоат-анионов тип координации — монодентатно-мостиковый M^2 . Обсуждаемый тип координации обнаружен в двух родственных структурах $\text{Cu}(\text{Bpy})_2(\text{Ph-CH}_2\text{-COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ {AZINED} [23] и $\text{Cu}(\text{Im})_4(\text{Ph-CH}_2\text{-COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ {CEKZAV} [24], в которых ионы $\text{Ph-CH}_2\text{-COO}^-$, связывая по два атома меди, образуют островные двухъядерные комплексы (рис. 1и).

Как и в случае бензоат-ионов, наиболее характерным типом координации фенилацетатогрупп является B^2 . Из 130 ионов $\text{Ph-CH}_2\text{-COO}^-$ тип координации B^2 проявляют 77 (59.2%). Обсуждаемый тип координации фенилацетат-ионы проявляют по отношению к двухзарядным M^{2+} ($\text{M} = \text{Co-Zn}$) и трехзарядным катионам M^{3+} ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Fe}$).

Тип координации B^3 реализуется в двух структурах фенилацетата меди(II) {AFENOK} [25] и {AFENOK01} [26].

Тип связывания B^{01} для фенилацетатогрупп располагается на третьем месте по распространенности — 15 ионов $\text{Ph-CH}_2\text{-COO}^-$ из 130. При этом в роли катионов выступают как двухзарядные ионы M^{2+} ($\text{M} = \text{Fe-Zn}$), так и четырехзарядный ионы Ti^{4+} (табл. 2).

Для шести ионов $\text{Ph-CH}_2\text{-COO}^-$, содержащихся в составе комплексов $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$, наблюдается тип координации B^{11} (табл. 2).

Единственным примером, в котором фенилацетат-анионы проявляют тип координации H^{000001} , используя при этом π -электронную плотность бензольного кольца, является структура $(\eta^6\text{-фенилуксусная кислота})\text{трикарбонилхрома}$ $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{-(PhCH}_2\text{COOH)}$ {ISANUM} [27], содержащая атом Cr (КЧ 9), благодаря координации молекул СО посредством атомов С и шести атомов С бензольного кольца. Заметим, что для бензоат-ионов тип координации H^{000001} обнаружен только для соединений хрома.

Согласно данным табл. 1, фенилацетат-анионы не проявляют типов координации, в которых они одновременно бы образовывали четыре связи М—О посредством атомов кислорода карбоксильной группы, в отличие от бензоат-ионов, для которых реализуются типы координации B^4 и B^{21} (два и 10 ионов PhCOO^- соответственно). На наш взгляд, это связано с отсутствием у фенилацетат-аниона сопряжения π -электронных облаков бензольного ядра и карбоксильной группы благодаря наличию между ними метиленового звена. Следствием этого является понижение электронной плотности на атомах кислорода карбоксильной группы, в результате чего образование четырех химических связей М—О для фенилацетат-иона, в отличие от бензоат-ионов, становится невозможным.

Выбор того или иного типа координации как бензоат-, так и фенилацетат-ионами обусловлен как природой металла, с которым обсуждаемые анионы образуют химические связи, так и природой дополнительных лигандов, координированных атомом металла, а также наличием каких-либо внешнесферных молекул, способных образовывать слабые взаимодействия с бензоат- и фенилацетат-анионами. Из приведенных в табл. 2 данных следует, что типы координации M^1 , B^2 и B^{01} в случае бензоатогрупп, являясь наиболее распространенными (на их долю суммарно приходится 1710 бензоат-ионов из 1840, что соответствует 93% от всей выборки), реализуются для всех $3d$ -металлов за исключением скандия. В то же время более сложные типы координации, такие как B^3 , B^4 , B^{11} или B^{21} , проявляются реже и встречаются исключительно для более тяжелых $3d$ -металлов начиная с марганца. Например, в по отношению к ионам Mn^{2+} бензоат-анионы реализуют типы координации M^1 , B^2 , B^3 , B^{01} , B^{11} и B^{21} (табл. 2), при этом наиболее характерными типами координации оказываются B^2 (64 иона) и M^1 (42 иона).

ЭЛЕКТРОНОДОНОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ БЕНЗОАТ- И ФЕНИЛАЦЕТАТ-ИОНОВ

Согласно данным табл. 2, длина связи М—О в случае бензоат-ионов, проявляющих типы координации M^1 , B^2 , B^3 и B^4 , меняется достаточно в широком диапазоне — от 1.78 до 2.81 Å. При переходе к типам координации B^{01} , B^{11} и B^{21} , характеризующимся образованием металлоциклов, в случае бензоат-ионов длина связи М—О лежит в диапазоне значений 1.92–2.88 Å (табл. 2). Например, для бензоатных комплексов Ti(IV) изменение типа координации бензоат-иона в ряду M^1 , B^2 , B^{01} сопровождается изменением длины связи Ti—О, которая принимает значения 1.965(5), 2.05(6) и 2.15(4) Å соответственно. Аналогичные закономерности наблюдаются и в случае фенилацетат-анионов.

Подобные изменения длин связей в структурах обсуждаемых карбоксилатов отражают изменение донорно-акцепторного взаимодействия, возникающего между атомами кислорода карбоксильных групп бензоат- и фенилацетат-ионов и атомами $3d$ -металлов. Количественно такие изменения удастся охарактеризовать в рамках стереоатомной модели строения кристаллов [6–8] с использованием характеристик полиэдров Вороного—Дирихле [28]. В [29] показано, что электронодонорную способность одного донорного атома некоего лиганда можно охарактеризовать как количество электронов (E_i), которые донорный атом лиганда предоставляет атому комплексообразователю. При этом количество таких электронов можно установить по уравнению (1):

$$E_i = (18 - n)\Omega_i/100, \quad (1)$$

где n — количество электронов, располагающихся на валентном уровне иона-комплексообразователя, а Ω_i — телесный угол грани ПВД, выраженный в процентах от полного телесного угла, равного 4π -стерадиан, отвечающий связи М—Х (Х — донорный атом лиганда). Например, в уравнении (1) в случае ионов Mn^{2+} , Mn^{2+} и Mn^{3+} $n = 6$, 5 и 4 соответственно.

С помощью комплекса компьютерных топологических программ TOPOS [5] были рассчитаны ПВД всех атомов $3d$ -металлов, входящих в состав исследованной выборки и по уравнению (1) установлены значения E_i атомов кислорода карбоксильных групп бензоат- и фенилацетат-ионов, а также атомов углерода бензольных фрагментов, входящих в состав этих анионов, в зависимости от типа координации последних. Согласно полученным данным (табл. 2), чаще всего по отношению к ионам $3d$ -металлов атомы кислорода карбоксильных групп ионов $PhCH_2COO^-$ и $PhCOO^-$ выступают в роли донора примерно двух электронов. Как видно из представленных в табл. 2 значений, на электронодонорную способность бензоат- и фенилацетат-анионов оказывает влияние их тип координации по отношению к ионам $3d$ -металлов, а также химическая природа связанного $3d$ -металла и его степень окисления. В пределах одного и того же типа координации электронодонорная способность рассматриваемых кислотных остатков в целом закономерно уменьшается при переходе от Ti к Zn, что связано с заполнением $3d$ -орбиталей при движении по периоду слева направо. Например, электронодонорная способность бензоат-анионов с типом координации B^2 по отношению к двухзарядным ионам в ряду $Mn^{2+}-Fe^{2+}-Co^{2+}-Ni^{2+}-Cu^{2+}-Zn^{2+}$ закономерно уменьшается и принимает значения 2.3(1), 2.2(2), 2.0(2), 1.7(1), 1.6(1) и 1.5(2) е соответственно. В том случае, если бензоат- и фенилацетат-ионы не образуют металлоцикла (типы координации M^1 , M^2 , B^2 и B^3), их электронодонорная способность по отношению к одному и тому же иону $3d$ -металла в пределах погрешности не изменяется. Например, в случае бензоат-аниона с типом координации M^1 , B^2 и B^3 его электронодонорная способность по отношению к ионам Mn^{2+} принимает значения 2.4(2), 2.3(1) и 2.6(2) е соответственно. Переход к типам координации B^{01} , B^{11} и B^{21} приводит к тому, что ион Mn^{2+} становится частью четырехчленного металлоцикла, и электронодонорная способность бензоат-иона несколько уменьшается, принимая значения 1.8(2), 1.9(2) и 1.9(3) е соответственно. Понижение значения E_i бензоат-ионов по отношению к Zn^{2+} при переходе от типа координации B^3 к B^4 , по всей видимости, связано со стерическим фактором, обуславливающим

размещение одновременно четырех ионов Zn^{2+} относительно одной карбоксильной группы.

Изменение степени окисления металла комплексообразователя сказывается на изменении электронодонорной способности рассматриваемых карбоксилат-анионов. Например, $PhCOO^-$ способен монодентатно связывать ионы хрома, степень окисления которых изменяется от +2 до +6, исключая +4. Как видно из представленных в табл. 2 данных, увеличение степени окисления ионов хрома сопровождается закономерным ростом электронодонорной способности от 2.57 для Cr^{2+} до 3.6(3) $\bar{e}$ для Cr^{6+} . Следует отметить, что только бензоат-ионы по отношению к некоторым металлам, находящимся в высоких степенях окисления (Ti^{4+} , V^{4+} , Cr^{5+} и Cr^{6+}), проявляют электронодонорную способность в 3 $\bar{e}$ и выше, что можно объяснить повышенной электронной плотностью на атомах кислорода за счет существования сопряжения между бензольным ядром и карбоксильной группой. В случае фенилуксусной кислоты такое сопряжение невозможно ввиду наличия sp^3 -гибридного атома углерода между фенил-радикалом и карбоксильным атомом углерода.

Используя уравнение (1), можно определить электронодонорную способность (E_L) бензоат- и фенилацетат-ионов как единых полидентатных лигандов (табл. 2). Таким образом, E_L представляет собой суммарный электронодонорный вклад всех координированных атомов кислорода/углерода одного бензоат- или фенилацетат-иона. Например, в структуре $Mn_2(Bipy)_2(PhCOO)_3NO_3 \cdot MeOH$ [30] {ZARZIB} присутствуют бензоат-ионы, проявляющие тип координации B^{11} , реализуя три связи $Mn-O$, образующиеся за счет предоставления атомами кислорода 2.60, 2.64 и 1.64 $\bar{e}$. При этом в среднем каждый атом O предоставляет на связь $Mn-O$ 2.3(6) $\bar{e}$, а электронодонорная способность всего лиганда как целого определяется суммой $E_L = 2.60 + 2.64 + 1.64 = 6.89 \bar{e}$. Из данных табл. 2 следует, что бензоат-анион посредством атомов кислорода карбоксильных групп может выступать в качестве донора 1.6(1)–7.8(4) $\bar{e}$, в то время как фенилацетат-анион проявляет суммарную электронодонорную способность E_L , лежащую в диапазоне 1.6(2)–5.02(6) $\bar{e}$. Причиной, по которой значение E_L в случае $PhCOO^-$ больше, нежели у $PhCH_2COO^-$, служит сопряжение карбоксильной группы и бензольного ядра в бензоат-анионе.

В том случае, когда бензоат- и фенилацетат-ионы проявляют тип координации H^{000001} , донорными атомами служат атомы углерода, формирующие шестичленную ароматическую систему. По отношению к атомам $Cr(0)$ такие лиганды выступают в роли донора примерно пяти электронов

(табл. 2). Связывая ионы Cr^+ , бензоат-анион увеличивает свою электронодонорную способность E_L до 6.50(1) $\bar{e}$.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-10250).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов / Науч. ред. Алдошин С.М. М.: Физматлит, 2009. 400 с.
2. Agarwal R.A., Gupta. N.K. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 332. P. 100.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.11.002>
3. Jin K., Lee B., Park. J. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 427. P. 213473.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213473>
4. Cambridge Structural Database System. Version 5.32. Cambridge: Crystallographic Data Centre, 2022.
5. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Serezhkin V.N. // Russ. J. Coord. Chem. 1999. V. 25. № 7. P. 453 (Блатов В.А., Шевченко А.П., Серезжкин В.Н. // Коорд. химия. 1999. Т. 25. № 7. С. 483).
6. Серезжкин В.Н., Блатов В.А., Шевченко А.П. // Коорд. химия. 1995. Т. 21. № 3. С. 163.
7. Серезжкин В.Н., Буслаев Ю.А. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 7. С. 1180 (Serezhkin V.N., Byslaev Yu.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 1997. V. 42. № 7. P. 1064).
8. Серезжкин В.Н., Серезжкина Л.Б. // Коорд. химия. 1999. Т. 25. № 3. С. 182.
9. Серезжкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036 (Serezhkin V.N., Mikhailov Yu.N., Byslaev Yu.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 1997. V. 42. № 12. P. 1871).
10. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. // Acta Crystallogr. B. 2009. V. 65. № 1. P. 45.
<https://doi.org/10.1107/S0108768108038846>
11. Vrablova A., Cernak J., Rajnak C. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 43. P. 15523.
<https://doi.org/10.1039/C8DT03610A>
12. Abtab S.M.T., Audhya A., Kundu N. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 5. P. 1848.
<https://doi.org/10.1039/C2DT30347G>
13. Scheiper C., Wolper C., Blaser D. // Z. Naturforsch. B. 2014. V. 69. № 11/12. P. 1365.
<https://doi.org/10.5560/ZNB.2014-4133>
14. Spohn M., Strahle J. // Z. Naturforsch. B. 1988. V. 43. P. 540.
15. Harris G.W., Albers M.O., Boeyens J.C.A., Coville N.J. // Organometallics. 1983. V. 2. № 12. P. 609.
<https://doi.org/10.1021/om00077a007>
16. Van Rooyen P.H., Dillen J.L.M., Lotz S., Schindehutte M. // J. Organomet. Chem. 1984. V. 273. № 1. P. 61.
[https://doi.org/10.1016/0022-328X\(84\)80506-9](https://doi.org/10.1016/0022-328X(84)80506-9)

17. *Saillard J.Y., Grandjean D.* // *Acta Crystallogr. B.* 1976. V. 32. № 8. P. 2285.
<https://doi.org/10.1107/S0567740876007607>
18. *Saillard J.Y., Grandjean D., Le Beuze A., Simonneaux G.* // *J. Organomet. Chem.* 1981. V. 204. № 2. P. 197.
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)84585-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)84585-4)
19. *Andrianov V.G., Struchkov Yu.T., Baranetzskaya N.K. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 1975. V. 101. № 2. P. 209.
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)86404-9](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)86404-9)
20. *Saillard J.Y., le Borgne G., Grandjean D.* // *J. Organomet. Chem.* 1975. V. 94. № 3. P. 409.
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)86950-8](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)86950-8)
21. *Braga D., Maini L., Grepioni F.* // *Organometallics.* 2001. V. 20. № 9. P. 1875
<https://doi.org/10.1021/om0010722>
22. *Atencio R., Brammer L., Fang S.Y., Pigge F.C.* // *New J. Chem.* 1999. V. 23. № 5. P. 461.
<https://doi.org/10.1039/A901925A>
23. *Xu W., Jin L., Liu B.B.* // *Acta. Crystallogr. E.* 2011. V. 67. № 10. P. m1334.
<https://doi.org/10.1107/S1600536811035483>
24. *Zhu H.L., Xu W., Lin J.L. et al.* // *J. Coord. Chem.* 2012. V. 65. № 22. P. 3983.
<https://doi.org/10.1080/00958972.2012.730145>
25. *Benslimane M., Redjel Y.K., Merazig H., Daran J.C.* // *Acta. Crystallogr. E.* 2013. V. 67. № 7. P. m397.
<https://doi.org/10.1107/S160053681301581X>
26. *Iqbal M., Ali S., Tahir M.N.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2018. V. 644. № 3. P. 172.
<https://doi.org/10.1002/zaac.201700375>
27. *Murugesapandian B., Roesky P.W.* // *Heteroat. Chem.* 2011. V. 22. № 3–4. P. 294.
<https://doi.org/10.1002/hc.20679>
28. *Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденко В.Л.* Современная кристаллография в 4-х томах. М.: Наука, 1979. Т. 1. С. 161.
29. *Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н.* // *Журн. неорганической химии.* 1996. Т. 41. № 3. С. 438.
30. *Matsushima H., Ishiwa E., Koikawa M. et al.* // *Chem. Lett.* 1995. V. 24. № 2. P. 129.