

ISSN 0132-344X

Том 49, Номер 12

Декабрь 2023



КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ

www.sciencejournals.ru

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



СОДЕРЖАНИЕ

Том 49, номер 12, 2023

Сольвотермальный синтез, структура и свойства кадмий(II)-органического координационного полимера, содержащего карбоксильные группы <i>Б. Сюй, В. Яо, С. Юй, Д. Г. Самсоненко, В. П. Федин, Э. Гао</i>	731
Исследование возможности переноса насыщения в новом комплексе никеля(II) с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридином <i>Д. Ю. Алешин, И. А. Никовский, Е. А. Хакина, А. А. Даньшина, Ю. В. Нелюбина</i>	737
Синтез и оптические свойства гетерокарбоксилатного комплекса с металлоостовом Zn_2Eu <i>М. А. Уварова, И. В. Тайдаков, М. А. Шмелев, С. Е. Нефедов, И. Л. Еременко</i>	744
Разнолигандный комплекс $[Cu_4(Вру)_4(PO_4)_2(CO_3)(H_2O)_2]$: синтез, кристаллическая структура и биологические свойства <i>К. А. Кошенкова, Н. В. Макаренко, Д. Е. Баравиков, Ф. М. Долгушин, О. Б. Беккер, И. Л. Еременко, И. А. Луценко</i>	752
Реакции хлорида палладия(II) с моноиминоацетонафтенами <i>А. Н. Лукоянов, Н. Ф. Ромашев, В. И. Комлягина, В. В. Коковкин, А. В. Черкасов, А. Л. Гуцин</i>	760
Дихлоро-гексахлоротеллурат(IV) триметиламмония: кристаллическая структура и особенности нековалентных взаимодействий $Cl \cdots Cl$ <i>А. Н. Усольцев, А. А. Сони́на, Н. А. Коробейников, С. А. Адонин</i>	767
Химические превращения $[Pd(OOCMe)_4Mn]$ в реакциях с производными 1,10-фенантролина и пивалиновой кислотой <i>Е. А. Сосунов, А. Д. Максимова, И. А. Якушев, Н. К. Огаркова, М. Н. Варгафтик, А. С. Попова</i>	772
Низкотемпературное поведение теплоемкости и фотолюминесценции биядерного пивалатного комплекса $[Eu_2(Bath)_2(Piv)_6]$ <i>И. Г. Фомина, А. В. Тюрин, Ю. С. Заворотный, И. Л. Еременко</i>	782
Синтез и особенности молекулярного и кристаллического строения кластера $Cr_4Ru_4(\mu_3-CO)_4$ <i>С. В. Осинцева, О. В. Семейкин, Ф. М. Долгушин, Е. Д. Целуковская, И. В. Ананьев</i>	790

УДК 546.04+548.315

СОЛЬВОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КАДМИЙ(II)-ОРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА, СОДЕРЖАЩЕГО КАРБОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

© 2023 г. Б. Сюй¹, В. Яо¹, С. Юй^{2, 3}, Д. Г. Самсоненко², В. П. Федин^{2, 3, *}, Э. Гао^{1, *}

¹Китайско-российский институт химии инженерных материалов, Школа химической инженерии, Университет науки и технологий Ляонин, Аньшань, Китай

²Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

³Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

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

Поступила в редакцию 14.02.2023 г.

После доработки 27.02.2023 г.

Принята к публикации 13.03.2023 г.

В условиях сольвотермального синтеза с высоким выходом получен новый металл-органический координационный полимер состава $\text{Cd}[\text{H}_2\text{L}]$ (I), где $\text{H}_4\text{L} = 4,4'-(1,2,2'\text{-бипиридин})\text{-}6,6'\text{-диил-бис(окси)дифталева}$ кислота). По данным рентгеноструктурного анализа, каждый катион Cd(II) связывает четыре органических лиганда: один посредством координации хелатного бипиридинного фрагмента, два посредством бидентатной координации депротонированных COO- групп и еще один посредством монодентатной координации протонированной карбоксилатной группы. Полученный трехмерный металл-органический каркас не содержит свободного пространства, способного включать гостевые молекулы. Соединение I охарактеризовано методами порошковой рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, элементного (C, H, N) и термогравиметрического анализов, а также для него записаны спектры люминесценции.

Ключевые слова: металл-органические координационные полимеры, синтез, рентгеноструктурный анализ, поликарбоксилатные лиганды, комплексы кадмия(II), люминесценция

DOI: 10.31857/S0132344X23600133, **EDN:** LPTJNX

Растущий интерес к металл-органическим координационным полимерам (МОКП, MOF) в первую очередь обусловлен перспективами их применения для разработки функциональных материалов с уникальными или улучшенными характеристиками, что позволит создать, например новое поколение мембран и сенсоров, гетерогенных катализаторов, протонпроводящих материалов [1, 2]. Очевидно, что свойства МОКП определяются топологией каркаса, а также природой неорганических и органических строительных блоков. Типичными примерами политопных лигандов для получения МОКП являются анионы поликарбоновых кислот, и терефталат является наиболее широко распространенным лигандом в этой химии.

Особое внимание уделяется в последнее время функционализированным МОКП, содержащим в органическом фрагменте свободные функциональные группы такие как -COOH , $\text{-SO}_3\text{H}$,

-NH_2 , -SH [3]. Такие каркасы можно получить или прямым синтезом, или с использованием постсинтетической модификации уже полученного каркаса. Металл-органические координационные полимеры, содержащие свободные карбоксилатные группы (MOF-COOH), демонстрируют значительный прогресс и перспективы в таких приложениях как адсорбция, катализ, протонная проводимость, сенсоры [4–7].

В настоящей работе описаны синтез, строение и свойства нового МОКП $\text{Cd}[\text{H}_2\text{L}]$, построенного на основе Cd(II) и дианионов $4,4'-(1,2,2'\text{-бипиридин})\text{-}6,6'\text{-диил-бис(окси)дифталева}$ кислоты (H_4L). В полученном трехмерном каркасе присутствуют свободные карбоксильные группы, каркас термически и гидролитически стабилен, однако не является пористым. Структурная формула H_4L представлена на схеме 1.

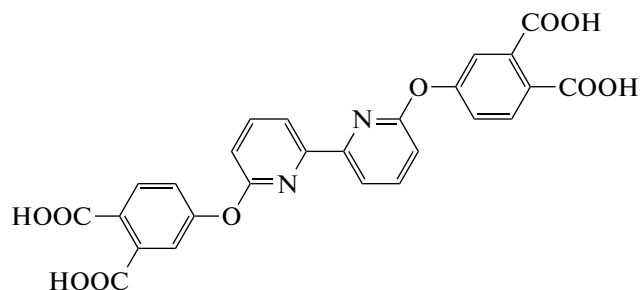


Схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реагенты и растворители были чистоты не ниже “х. ч.” и использовались без дополнительной очистки. Лиганд H_4L ($C_{26}H_{16}N_2O_{10}$) был предоставлен Jinan Henghua Sci. & Tec. Co. Ltd.

ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре Bruker Scimitar FTS 2000 в таблетках KBr в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе VarioMICRO-cube. Данные рентгенофазового анализа (РФА) получали на порошковом дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (CuK_{α} -излучение, $\lambda = 1.54056\text{ \AA}$). Термогравиметрический (ТГ) анализ проводили на термоанализаторе NETZSCH TG 209 F1 Iris при линейном нагревании образцов в диапазоне температур $30\text{--}850^\circ\text{C}$ со скоростью $10^\circ/\text{мин}$ в атмосфере He . Спектры твердотельной люминесценции записывали на спектрометре Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3, оснащенный 450 Вт Хе-лампой и детектором PM-1073 PMT. Электропроводность образцов измеряли методом электрохимической импедансной спектроскопии в двухэлектродной ячейке на приборе Precision LCR Meter IPU-1RLC-1/2008 в диапазоне частот переменного тока $1\text{--}3.3\text{ МГц}$ и Instek (диапазон частот $12\text{ Гц--}200\text{ кГц}$). Измерение электропроводности при температуре 300°C проводили в атмосфере аргона. Электропроводность (σ) рассчитывали по следующему уравнению: $\sigma = lR^{-1}S^{-1}$, где l — толщина; R — сопротивление электролита, S — эффективная площадь электролита.

Синтез 4,4'-([2,2'-бипиридин]-6,6'-диил-бис(окси))дифталат кадмия(II), $Cd[H_4L]$ (I). Смесь $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (30.8 мг, 0.1 ммоль), H_4L (51.6 мг, 0.1 ммоль) и 20 мл смеси ацетонитрил–вода ($v : v = 1 : 3$) обрабатывали 10 мин в ультразвуковой ванне. Полученную смесь переносили в стеклянную ампулу объемом 30 мл, которую запаивали и выдерживали 96 ч при температуре 120°C до образования пластинчатых кристаллов желтого цвета. После охлаждения до комнатной температуры кристаллы отфильтровывали, промывали смесью ацетонитрил–вода (об./об. = $1 : 3$) и высушивали на воздухе. Выход I 73%.

ИК-спектр, (KBr; ν , см^{-1}): $3082\text{ }\nu(C-H)$, $1748\text{ }\nu(COOH)$, $1718\text{ }\nu(COOH)$, $1583\text{ }\nu_{as}(C=O)$, $1541\text{ }\nu_{as}(C=O)$, $1438\text{ }\nu_{as}(COO^-)$, 1143 , 1012 .

Найдено, %: C 49.51; H 2.22; N 4.61.

Для $C_{26}H_{14}N_2O_{10}Cd$

вычислено, %: C 49.82; H 2.25; N 4.47.

РСА для двойникового кристалла соединения I проведен при 150 К на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture, оснащенный двухкоординатным детектором PHOTON III и микрофокусным источником рентгеновского излучения ($\lambda(MoK_{\alpha}) = 0.71073\text{ \AA}$). Учет поглощения проведен с использованием программы SADABS [8]. Структура расшифрована с использованием программы SHELXT [9] и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении (за исключением атомов водорода) с использованием программы SHELXL [10]. Позиции атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника. Кристаллографические данные и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1.

Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2241352; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кислота H_4L содержит четыре карбоксильные группы (схема 1), которые могут координировать катионы металлов и образовывать молекулярные комплексы или координационные полимеры. Кроме того, лиганд содержит бипиридинный фрагмент, который может связывать атомы переходных металлов и эфирные группировки, обеспечивающие конформационную лабильность лиганда. Такой интересный, на наш взгляд, лиганд коммерчески доступен, однако в литературе отсутствуют сведения о каких-либо его молекулярных комплексах или МОКП.

Пластинчатые кристаллы желтого цвета соединения I получены с высоким выходом в условиях сольвотермального синтеза при нагревании стехиометрических количеств нитрата кадмия(II) и кислоты H_4L в смеси ацетонитрила и воды. При изменении экспериментальных условий (соотношение реагентов, температура, растворитель, время синтеза) не удастся получить I или же его выход уменьшается.

Строение I установлено методом РСА. По данным РСА, независимая часть структуры I содержит катион кадмия(II) и дианион H_2L^{2-} . Координационное окружение $Cd(II)$ состоит из двух атомов

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры утонения структуры I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{26}H_{14}N_2O_{10}Cd$
<i>M</i>	626.79
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/c$
<i>a</i> , Å	14.3665(9)
<i>b</i> , Å	17.9515(12)
<i>c</i> , Å	8.6639(6)
β , град	93.248(2)
<i>V</i> , Å ³	17.9515(12)
<i>Z</i>	4
ρ (выч.), г/см ³	1.866
μ , мм ⁻¹	1.049
<i>F</i> (000)	1248
Размер кристалла, мм	$0.14 \times 0.13 \times 0.03$
Область сканирования по θ , град	2.61–27.48
Диапазон индексов <i>hkl</i>	$0 \leq h \leq 18, -23 \leq k \leq 0, -11 \leq l \leq 11$
<i>N_{hkl}</i> измеренных/независимых	56796/5141
<i>R_{int}</i>	0.0638
<i>N_{hkl}</i> с $I > 2\sigma(I)$	4777
Добротность по <i>F</i> ²	1.199
<i>R</i> -факторы ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0329, wR_2 = 0.0750$
<i>R</i> -факторы (по всем отражениям)	$R_1 = 0.0434, wR_2 = 0.0791$
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0.547/–0.708

азота бипиридилного фрагмента и пяти атомов кислорода трех СОО-групп, две из которых координированы бидентатно (О(1), О(2) и О(9), О(10)), а одна — монодентатно (О(7)). Бидентатно связанные СОО-группы координированы несимметрично, что выражается в образовании двух коротких (О(1) и О(10)) и двух удлиненных (О(2) и О(9)) связей Cd–О (рис. 1). Короткие расстояния Cd–О составляют 2.296(4) и 2.206(3) Å, удлиненные расстояния Cd–О равны 2.732(4) и 2.768(4) Å. Расстояние Cd–О для монодентатно координированной СОО-группы составляет 2.447(3) Å. Расстояния Cd–N равны 2.298(3) и 2.302(4) Å. Таким образом, координационное число Cd(II) можно описать как 5 + 2. Согласно данным расчетов в программе SHAPE [11], координационный полиэдр катиона кадмия(II) лучше всего описывается как искаженный одношапочный октаэдр (СОС-7). Органический лиганд содержит четыре карбоксилатные группы, две из которых протонированы (О(3) и О(8)), образуя дианион H_2L^{2-} . При этом образуются две внутримолекулярные водородные связи между протонированной и депротонированной карбоксилатными группами (рис. 1). Расстояния

О...О составляют 2.458(5) и 2.454(6) Å. Катионы Cd(II) связываются органическими дианионами в зигзагообразные полимерные цепи, простирающиеся параллельно кристаллографической оси *a*. При этом в связывании участвуют только атомы азота (N(1) и N(2)) бипиридилного фрагмента и депротонированные СОО-группы (О(1), О(2) и О(9), О(10)). Полимерные цепи связываются друг с другом посредством координации атома кислорода (О(7)) одной из протонированных карбоксилатных групп одной цепи к катиону Cd(II) соседней цепи, образуя при этом металл-органический каркас (рис. 2). Топологическое представление металл-органического каркаса показано на рис. 3. Полимерные цепи чередуются вдоль кристаллографических осей *b* и *c* в шахматном порядке, при этом каждая цепь связана с четырьмя соседними вдоль направления оси *b*. Каждый органический лиганд связывает четыре катиона Cd(II) посредством атомов азота бипиридилного фрагмента и атомов кислорода трех из четырех карбоксилатных групп (две депротонированные и одна протонированная). Одна протонированная карбоксилатная группа остается незадействованной в координации.

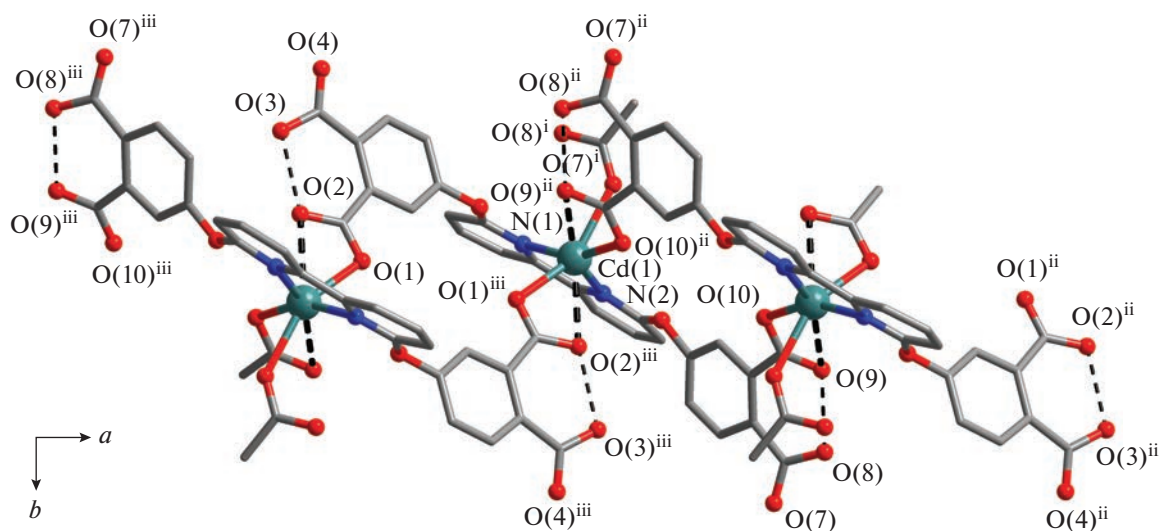


Рис. 1. Фрагмент цепи в структуре I (атомы водорода не показаны). Удлиненные связи Cd—O показаны толстым пунктиром, водородные связи — тонким пунктиром. Позиции зависимых атомов получены следующими операциями симметрии: i) $2 - x, y - 1/2, 3/2 - z$; ii) $2 - x, 1 - y, 1 - z$; iii) $1 - x, 1 - y, 1 - z$.

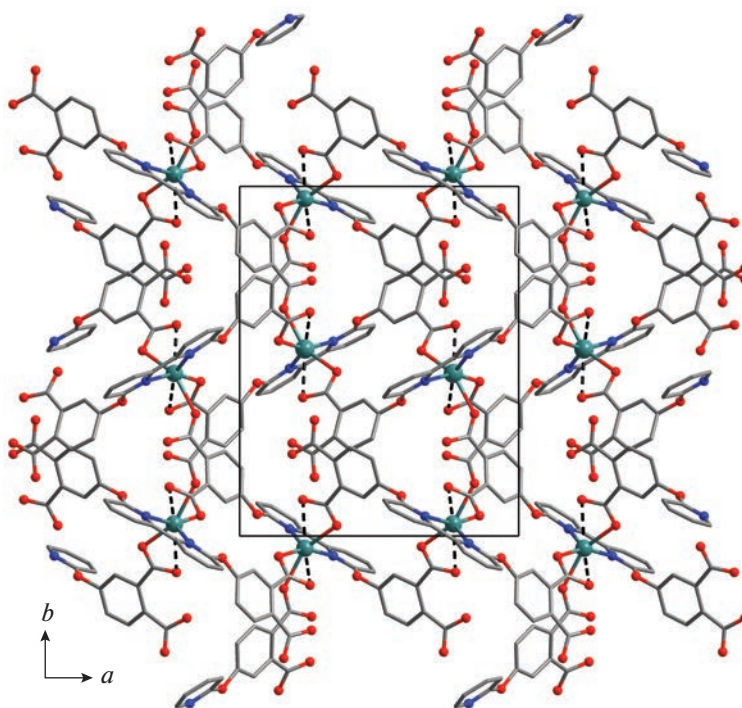


Рис. 2. Фрагмент металл-органического каркаса в структуре I (проекция на плоскость ab ; атомы водорода не показаны). Позиции атомов металла показаны крупными шарами. Удлиненные связи Cd—O показаны пунктиром.

Каждый катион Cd(II) связывает четыре органических лагинда: один посредством координации хелатного бипиридилного фрагмента, два посредством бидентатной координации депротонированных СОО-групп и еще один посредством монодентатной координации протонированной карбоксилатной группы. Получающийся металл-

органический каркас не содержит свободного пространства, способного включать гостевые молекулы.

Соединение I охарактеризовано методами рентгеновской дифракции на порошке, ИК-спектроскопии, ТГ- и элементного анализа. Было показано, что порошкограмма образца I полностью соответ-

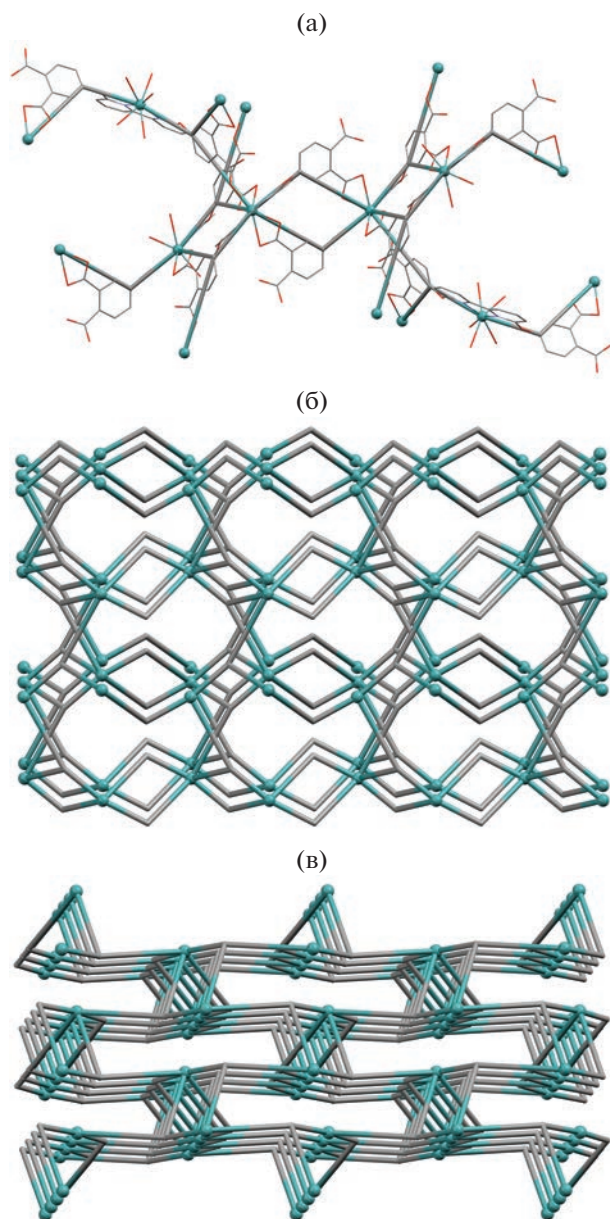


Рис. 3. Представление топологии металл-органического каркаса в структуре I: выбор узлов и ребер топологической сетки (а), вид вдоль кристаллографической оси *c* (б), вид вдоль кристаллографической оси *a* (в). Позиции атомов металла показаны шарами.

ствуется порошковой диаграмме, рассчитанной из данных монокристаллического РСА (рис. 4). Более того, соединение показало высокую гидролитическую стабильность и сохраняет свою структуру при выдерживании в воде в течение 24 ч. По данным термического анализа была доказана высокая термическая стабильность I. При нагревании до температуры 320°C не происходит изменение массы образца. При более высокой температуре наблюдается значительное уменьшение массы образца за счет разложения органического лиганда.

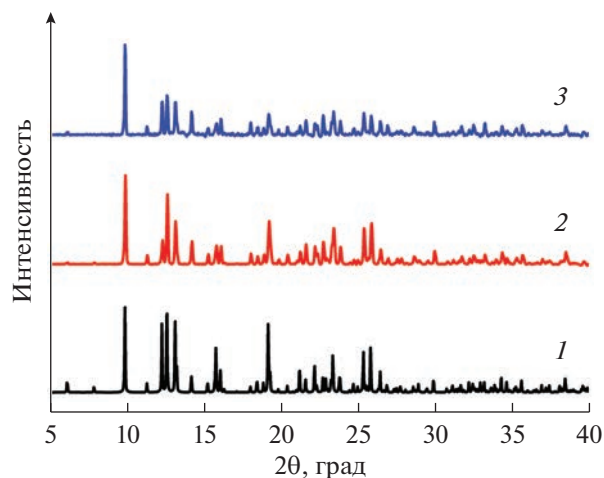


Рис. 4. Рентгенограмма I: рассчитанная из данных РСА (1) и экспериментальная для образца после синтеза (2) и для образца, выдержанного в воде в течение 24 ч (3).

Для комплекса I и H_4L исследованы фотофизические свойства. В спектре возбуждения тетракарбоновой кислоты наблюдаются широкие полосы с максимумами 340, 380 и 410 нм, а в спектре эмиссии образец демонстрирует синее излучение с широкой полосой с максимумом 482 нм (рис. 5). Комплексы $Cd(II)$ с электронной конфигурацией d^{10} не являются редокс-активными, для них не реализуется механизм переноса заряда от металла к лиганду (MLCT) или от лиганда к металлу (LMCT). В нашем случае для МОКП I реализуется лиганд-центрированная люминесценция, и наблюдаемая эмиссия с максимумом полосы 486 нм может быть отнесена к внутрилигандным переходам $\pi^* \rightarrow \pi$ и/или $\pi^* \rightarrow n$ в органическом лиганде. Затухание люминесценции металл-органического каркаса I подчиняется биэкспоненциальному закону с временами жизни возбужденного состояния 1.72 и 5.33 нс. Малые времена жизни в возбужденном состоянии подтверждают, что люминесценция каркаса является лиганд-центрированной флуоресценцией.

МОФ- $COOH$ могут быть потенциальными материалами для протонной проводимости. Интересными особенностями I является высокая термическая стабильность, присутствие протонированных карбоксилатных групп и отсутствие пористости. Протонная проводимость здесь, в принципе, возможна при повышенной температуре, так как $COOH$ -группы могут быть источниками протонов. Образцы I были спрессованы при комнатной температуре, а также горячим прессованием при 150°C. Измерения проводимости проводили как на воздухе, так и в инертной атмосфере аргона. Образцы были прогреты до 300°C и выдержаны около часа при этой температуре. К сожалению,

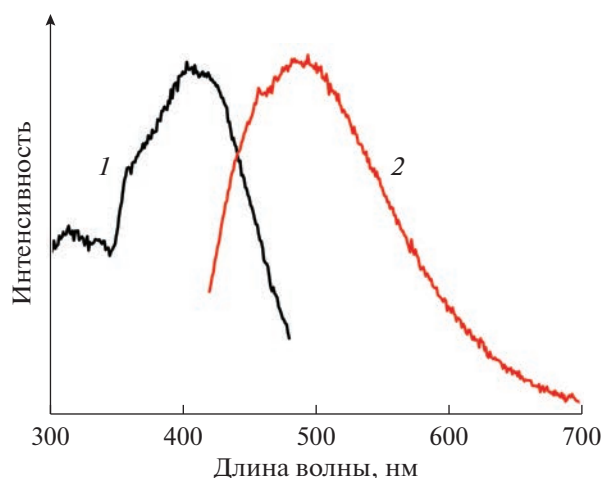


Рис. 5. Спектры твердотельного возбуждения (1) и твердотельной эмиссии (2) для I.

проводимость образца при 300°C оказалась низкой и не превышала 10^{-7} См/см.

Пористые каркасные структуры со свободными COOH-группами рассматриваются как перспективные для разработки материалов с суперпротонной проводимостью. Однако в известных в литературе примерах [12–16] поры MOF-COOH заполнены молекулами воды, которые и являются переносчиками протонов уже при относительно невысокой температуре. Таким образом, дальнейшие исследования с целью получения соединений с суперпротонной проводимостью будут направлены на синтез новых гидролитически стабильных и пористых МОКП на основе H_4L .

Таким образом, в настоящей работе в условиях сольвотермального синтеза с высоким выходом получен новый металл-органический координационный полимер состава $Cd[H_2L]$ (I, $H_4L = 4,4'$ -(2,2'-бипиридин)-6,6'-диил-*бис*(окси))дифталевая кислота). Это первый пример координационного соединения на основе этого тетракарбоксилатного лиганда. Полученный 3D-металл-органический каркас не содержит свободного пространства, способного включать гостевые молекулы, демонстрирует высокую гидролитическую и термическую стабильность, а также лиганд-центрированную флуоресценцию.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят В.Г. Пономареву (ИХТТМ СО РАН) за измерение протонной проводимости. Сюй Баотун и Юй Сяолинь выражают благодарность Стипендиальному совету Китая (China Scholarship Council, CSC) за финансовую поддержку (грант № 202110340003 и № 202008090088).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Аналитическая характеристика полученных соединений проводилась при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700321-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Agafonov M.A., Alexandrov E.V., Artyukhova N.A. et al. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. P. 671.
2. Kirchon A., Feng L., Drake H.F. et al. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 8611.
3. Bhadra B.N., Ahmed I., Lee H.J., Jhung S.H. // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 450. Art. 214237.
4. Yin H.-Q., X.-B. Yin // Acc. Chem. Res. 2020. V. 53. P. 485.
5. Ji Z., Wang H., Canossa S. et al. // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. Art. 2000238.
6. Mandal S., Natarajan S., Mani P., Pankajakshan A. // Adv. Funct. Mater. 2021. V. 31. Art. 2006291.
7. Razavi S.A.A., Morsali A. // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 399. Art. 213023.
8. Bruker Apex3 Software Suite: Apex3, SADABS-2016/2 and SAINT. Version 2018.7-2. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2017.
9. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
10. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
11. Llunell M., Casanova D., Cirera J. et al. SHAPE. Version 2.1. Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools. Barcelona: Universitat de Barcelona, 2013.
12. Shigematsu A., Yamada T., Kitagawa H. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 2034.
13. He T., Zhang Y.Z., Wu H. et al. // ChemPhysChem. 2017. V. 18. P. 3245.
14. Sun Z., Yu S., Zhao L. et al. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. № 2018. P. 10829.
15. Qin Y., Xue M.-H., Dou B.-H. et al. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 2741.
16. Su J., He W., Li X.-M. et al. // Matter. 2020. V. 2. P. 711.

УДК 546,9

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕНОСА НАСЫЩЕНИЯ В НОВОМ КОМПЛЕКСЕ НИКЕЛЯ(II) С 2,6-бис(ПИРАЗОЛ-3-ИЛ)ПИРИДИНОМ

© 2023 г. Д. Ю. Алешин¹, И. А. Никовский¹, Е. А. Хакина^{1, 2},
А. А. Даньшина^{1, 3}, Ю. В. Нелюбина^{1, 4, *}

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

²Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

³Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

⁴Московский государственный технический университет им. Баумана, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 11.12.2022 г.

После доработки 30.03.2023 г.

Принята к публикации 03.04.2023 г.

При взаимодействии N,N'-дизамещенного 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда (L) с солью двухвалентного никеля получен новый комплекс никеля(II) $[\text{Ni}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{THF})\text{Cl}]\text{BPh}_4$ (I), который выделен в индивидуальном виде и охарактеризован при помощи элементного анализа, масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР и рентгеновской дифракции (CCDC № 2221412). Согласно данным спектроскопии ЯМР, в сочетании с результатами квантовохимических расчетов, комплекс I в растворе не проявляет эффекта переноса насыщения.

Ключевые слова: бис(пиразол-3-ил)пиридин, спектроскопия ЯМР, комплексы никеля(II), рентгено-структурный анализ, CEST-эффект

DOI: 10.31857/S0132344X22600552, **EDN:** FIJWIJ

Ионы переходных металлов играют важнейшую роль в биологических процессах, начиная от функции переноса и хранения кислорода и заканчивая каталитическими центрами в металлоэнзимах. Нарушение процессов, связанных с их регуляцией, может вызывать такие заболевания, как гемохроматоз, болезнь Паркинсона и железодефицитная анемия [1]. Комплексы переходных металлов применяются как в медицине в качестве лекарственных препаратов, так и в медицинской диагностике, например в качестве контрастных агентов в магнитно-резонансной томографии (МРТ), которые помогают увеличить контрастность получающихся томограмм. Как правило, такие контрастные агенты можно разделить на два типа, отличных по механизму своего действия: агенты, влияющие на времена спин-решеточной T_1 или спин-спиновой T_2 релаксаций, и агенты, основанные на эффекте переноса насыщения химическим обменом (от англ. *chemical exchange saturation transfer agents*, CEST agents) [2].

Контрастные агенты первого типа — это парамагнитные соединения, которые уменьшают время релаксации протонов в тканях и тем самым влияют на интенсивность сигнала в T_1/T_2 -взвешенных томограммах. Как правило, они включают

комплексы гадолиния, хотя для некоторых специфических задач, например для МРТ печени, подходят комплексы железа. Подобные контрастные агенты широко доступны на рынке и используются в клинической практике, однако ими очень сложно управлять, что является их главным недостатком [2].

Контрастные агенты второго типа основаны на переносе насыщения между протонами свободной воды и лабильными протонами в составе таких агентов за счет химического обмена [3, 4]. Особенностью CEST-агентов является возможность управляемо включать и выключать лабильный протон при облучении радиочастотным сигналом, а также смещать его сигнал в спектре ЯМР в область химических сдвигов, отличных от сигнала свободной воды. Это позволяет селективно работать со “сдвинутым” сигналом и исключить подавление сигналов протонов, не контактирующих с контрастным агентом. В отличие от агентов первого типа роль CEST-агентов могут выполнять как диамагнитные, так и парамагнитные соединения. Парамагнитные CEST-агенты (paraCEST) имеют одно неоспоримое преимущество. Химический сдвиг протонов в спектрах ЯМР парамагнитных соединений имеет гораздо большую величину (порядка десятка миллионных долей, м.д.) по срав-

нению с областью, характерной для диамагнитных сдвигов (0–12 м.д.), что исключает перекрытие сигналов лабильных протонов с сигналами воды.

К paraCEST-агентам предъявляют два главных требования [4]. Во-первых, они должны содержать функциональные группы (ОН, NH₂, COOH и т.д.), способные к обмену протонами, или молекулу воды, координированную ионом металла. Второе требование касается скорости протонного обмена $k_{ex} < \Delta\omega$, где k_{ex} — скорость обмена, $\Delta\omega$ — разность частот сигнала свободной воды и лабильного протона. По своей сути оно определяет возможность различить сигнал функциональной группы и сигнал свободной воды в спектре ЯМР. Разность частот между сигналами в первую очередь пропорциональна изотропной и анизотропной частям тензора магнитной восприимчивости [5], поэтому второе требование также подразумевает собой определенные требования к магнитным характеристикам изучаемых соединений [6, 7].

На данный момент в литературе представлено большое количество комплексов редкоземельных металлов, в том числе успешно протестированных *in vivo* [8] в качестве контрастных агентов. Однако комплексы переходных металлов имеют более многообразную координационную химию

и более широкие возможности переключения под действием внешних условий: температуры [9], рН среды [10–12], а также редокс-превращений [13–15].

Большинство paraCEST-агентов с ионами переходных металлов — это комплексы никеля(II) [16], железа(II) [17], кобальта(II) [18] и марганца(II) [19] с производными азокраунов [20] или циклических аминов [17]. Лишь в некоторых случаях немакроциклические лиганды использовались для создания новых paraCEST-агентов [21, 22]. Такими лигандами могут стать замещенные бис(пиразолил)пиридины, отличающиеся широкими возможностями функционализации пиразолильного фрагмента, а также различной лигандной координации в зависимости от ионного радиуса металла [23].

В настоящей работе мы синтезировали новый комплекс никеля(II) [Ni(L)(H₂O)(THF)Cl]BPh₄ (I) с N,N-дизамещенным бис(пиразолил)пиридином L (схема 1), детально охарактеризованный при помощи рентгеноструктурного анализа (PCA), спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии. Возможность переноса насыщения (CEST-эффект) в растворе данного комплекса изучена при помощи спектроскопии ЯМР с привлечением методов квантовой химии.

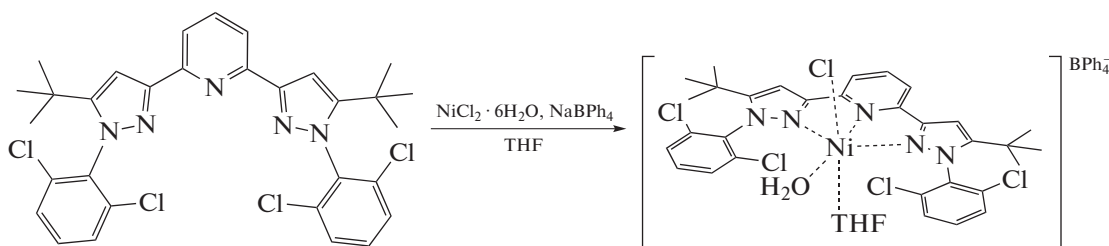


Схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом комплексов, выполняли на воздухе с использованием коммерчески доступных органических растворителей и реагентов. Анализ на содержание углерода, азота и водорода проводили на микроанализаторе CarloErba, модель 1106. Лиганд (2,6-бис(5-(*трет*-бутил)-1-(2,6-дихлорфенил)-1H-пиразол-3-ил)пиридин) (L) получали по ранее описанной методике [24].

Синтез [Ni(L)(H₂O)(THF)Cl]BPh₄ (I). В 20 мл виале перемешивали NiCl₂ · 6H₂O (0.023 г, 0.098 ммоль) и L (0.06 г, 0.098 ммоль) в 10 мл ТГФ в течение 1 ч, в результате образовался розовый осадок. К полученной суспензии добавляли NaBPh₄ (0.033 г, 0.098 ммоль) и ее перемешивали дополнительные 30 мин. Затем полученный раствор концентрировали (~2 мл) и к нему прикапы-

вали диэтиловый эфир до появления осадка. Смесь выдерживали в течение 12 ч при температуре –10°C. Осадок отфильтровывали и высушивали в вакууме. Выход 82 мг (89%).

Масс-спектр (ESI+). *m/z* рассчитано/найдено: [NiL(CH₃CN)₃]²⁺ 397.07/397.1; [NiL(CH₃CN)₂]²⁺ 375.5/376.6; [NiL(CH₃CN)Cl]⁺ 748.05/748.0; [NiL(C₄H₈O)₂Cl]⁺ 848.14/848.0. ЯМР ¹H (CD₃CN; 300 МГц; δ, м.д.): 1.77 (с.ш., 18H, *трет*-Bu), 6.9 (с.ш., 2H, *n*-Ph), 7.3 (с.ш., 4H, *n*-Ph), 17.2 (с.ш., 1H, *n*-Py), 46.4 (с.ш., 2H, Pz), 61.4 (с.ш., 2H, *м*-Py).

Найдено, %: C 64.02; H 5.21; N 4.64.

Для C₆₀H₆₀BN₄O₂Cl₅Ni

вычислено, %: C 64.58; H 5.42; N 5.02.

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для комплекса [Ni(L)(H₂O)(THF)Cl]BPh₄(I)

Параметр	Значение
Брутто-формула	C ₆₃ H ₆₇ BN ₅ O ₃ Cl ₅ Ni
<i>M</i>	1188.98
<i>T</i> , К	120
Кристаллическая система	Моноклинная
Пр. группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Z</i>	4
<i>a</i> , Å	11.0406(5)
<i>b</i> , Å	14.6902(7)
<i>c</i> , Å	36.7458(17)
α, град	90
β, град	90.8340(10)
γ, град	90
<i>V</i> , Å ³	5959.1(5)
ρ(выч.), г см ⁻³	1.325
μ, см ⁻¹	5.99
<i>F</i> (000)	2488
2θ _{max} , град	56
Число измеренных отражений	68 162
Число независимых отражений	14 397
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	9591
Количество уточняемых параметров	737
<i>R</i> ₁	0.0490
<i>wR</i> ₂	0.1094
GOOF	1.003
Остаточная электронная плотность (min/max), e Å ⁻³	−0.529/0.427

РСА монокристаллов комплекса **I** проведен при 120 К на дифрактометре Bruker Quest D8 (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, ω-сканирование). Структура расшифрована с использованием программы ShelXT [25] и уточнена в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [26] в анизотропном приближении по F_{hkl}^2 . Атомы водорода молекулы воды локализованы в разностном Фурье-синтеза, положения остальных атомов водорода рассчитаны геометрически, и все они уточнены в изотропном приближении по модели наездника. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1.

Полный набор рентгеноструктурных параметров для комплекса [Ni(L)(H₂O)(THF)Cl]BPh₄ депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2221412; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

Масс-спектрометрический анализ комплекса **I**, перекристаллизованного из ацетонитрила, выполняли с использованием жидкостного хромато-масс-спектрометра модели LCMS-2020 (Шимадзу, Япония) с ионизацией электрораспылением и квадрупольным детектором (регистрация положительных и отрицательных ионов с *m/z* в диапазоне 50–2000). Температуры линии десольватирования и нагревательного блока составляли 250 и 400°C соответственно. В качестве распылительного и осушающего газа использовали азот (99.5%), а в качестве подвижной фазы — ацетонитрил (99.9+%, Chem-Lab) со скоростью потока 0.4 мл/мин. Объем анализируемой пробы — 3 мкл (концентрация 0.2 мг/мл, растворитель — ацетонитрил).

Спектры ЯМР ¹H регистрировали в ацетонитриле-d₃ на спектрометре Bruker AVANCE 300 с рабочей частотой 300.15 МГц. Значения химических

сдвигов (δ , м.д.) в спектрах определяли относительно остаточного сигнала растворителя (1.94 м.д. для ацетонитрила- d_3). Спектры регистрировали с использованием следующих параметров: диапазон спектра — 250 м.д., время регистрации — 0.1 с, длительность релаксационной задержки — 0.1 с, количество накоплений — 1024. Спектры с насыщением воды регистрировали с использованием стандартной методики zgpg из библиотеки Bruker и параметрами, совпадающими с описанными выше. Используемая мощность радиочастотного излучения — 0.02 Вт.

Квантовохимические расчеты проводили в программном пакете ORCA 5.0.3 [27] с использованием функционала B3LYP и базиса def2-TZVP. Для ускорения вычислений кулоновских и обменных интегралов использовали приближение RIJCOSX с вспомогательным базисом def2/J. Влияние растворителя учитывали при помощи модели поляризуемого континуума CPCM, а дисперсионные взаимодействия — при помощи поправки Гримме D3BJ. Расчет химических сдвигов (формула 1) проводили на основе тензоров сверхтонкого взаимодействия, полученных для оптимизированной структуры комплекса:

$$\delta_i = \frac{1}{3} \text{Tr} \left(R(\alpha, \beta, \gamma) \chi R^{-1}(\alpha, \beta, \gamma) A_i \right) + \delta_i^{\text{диа}}, \quad (1)$$

где χ — тензор магнитной восприимчивости, A_i — тензор сверхтонкого взаимодействия i -го протона,

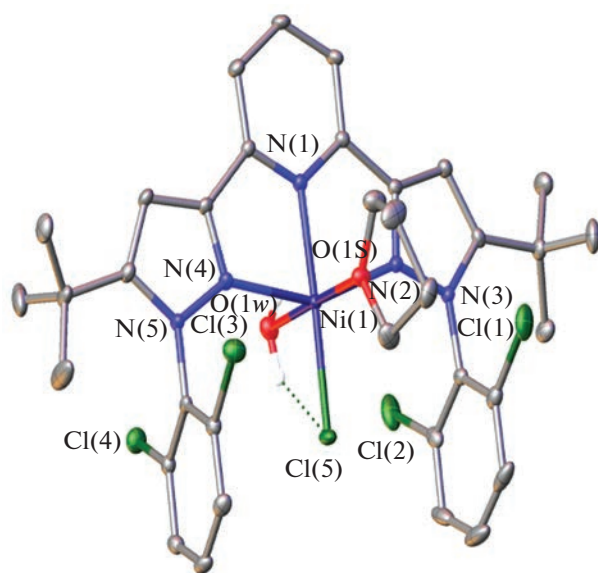


Рис. 1. Общий вид катионов $[\text{NiL}]^+$ в кристалле комплекса $[\text{Ni}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{THF})\text{Cl}]\text{BPh}_4$ в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 30\%$). Атомы водорода (за исключением принадлежащих молекуле воды), минорные компоненты разупорядоченных лигандов, молекулы растворителя (ТГФ) и противоион BPh_4^- не показаны. Нумерация приведена только для иона металла и гетероатомов.

$R(\alpha, \beta, \gamma)$ — матрица эйлеровых углов, δ_i — химический сдвиг i -го протона, $\delta_i^{\text{диа}}$ — диамагнитный химический сдвиг i -го протона, полученный из спектра чистого лиганда. Для уменьшения количества параметров при расчете химических сдвигов в спектре ЯМР направление тензора магнитной восприимчивости принималось совпадающим с рассчитанным методом теории функционала плотности g -тензором, поэтому в качестве неизвестных параметров использовали только три собственных значения тензора магнитной восприимчивости. Энтальпии и энтропии при расчете равновесия в растворе ацетонитрила учитывали колебания молекул. Вращательный и поступательный вклады в данные величины принимались равными идеальному газу.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплекс $[\text{Ni}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{THF})\text{Cl}]\text{BPh}_4$ (I) получали реакцией 2,6-бис(5-(*трет*-бутил)-1-(2,6-дихлорфенил)-1*H*-пиразол-3-ил)пиридина (L) с хлоридом никеля(II) в присутствии NaBPh_4 . Использование NaBPh_4 необходимо для увеличения растворимости промежуточного хлоридного комплекса, который не растворяется даже в таких растворителях, как ДМФА и ДМСО. Однако после замены одного хлорид-аниона на тетрафенилборат-анион полученный комплекс способен растворяться в метаноле, ацетонитриле и ТГФ, проявляя сольватохромный эффект, что связано с изменением лигандного окружения иона никеля(II).

Строение полученного комплекса I подтверждено данными элементного анализа, масс-спектрометрии и РСА (рис. 1). Согласно результатам последнего, координационное окружение иона никеля(II) образовано тремя атомами азота лиганда L ($\text{Ni}-\text{N}$ 2.043(2)–2.1704(19) Å), двумя атомами кислорода координированных молекул растворителя: воды ($\text{Ni}-\text{O}$ 2.0908(18) Å) и ТГФ ($\text{Ni}-\text{O}$ 2.1450(18) Å) и хлорид-анионом ($\text{Ni}-\text{Cl}$ 2.294(1) Å). Анион BPh_4^- располагается на внешней координационной сфере. Близость формы полиэдра иона никеля(II) к октаэдру подтверждают так называемые “меры симметрии” [28], описывающие ее отклонение от идеального октаэдра (ОС-6). Чем эти значения меньше, тем лучше форма полиэдра описывается соответствующим многогранником. Для иона никеля(II) в комплексе I значение октаэдрической “меры симметрии” ($S(\text{ОС-6})$), оцененной на основе рентгенодифракционных данных при помощи программы Shape 2.1 [28], составляет всего 1.791 (табл. 2). Для сравнения “мера симметрии”, характеризующая отклонение формы его полиэдра от еще одного идеального многогранника с шестью вершинами — тригональной призмы (ТР-6) — принимает заметно более высокое значение, равное 13.922.

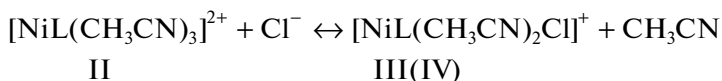
Таблица 2. Основные геометрические параметры* для комплекса I по данным рентгеноструктурного исследования при 120 К

Параметр	<i>d</i> , Å (или мера симметрии)
Ni–N(L-Pz), Å	2.146(2)–2.1704(19)
Ni–N(L-Py), Å	2.043(2)
Ni–O(H ₂ O), Å	2.0908(18)
Ni–O(THF), Å	2.1450(18)
Ni–Cl, Å	2.294(1)
S(ТР-6)	13.922
S(ОС-6)	1.791

* Атомы N(L-Pz), N(L-Py), O(H₂O) и O(THF) соответствуют атомам азота пиразолильных и пиридиновых колец лиганда L и атомам кислорода воды и ТГФ соответственно. S(ТР-6) и S(ОС-6) – отклонения формы полиэдра иона никеля(II) от идеальной тригональной призмы (ТР-6) и идеального октаэдра (ОС-6) соответственно.

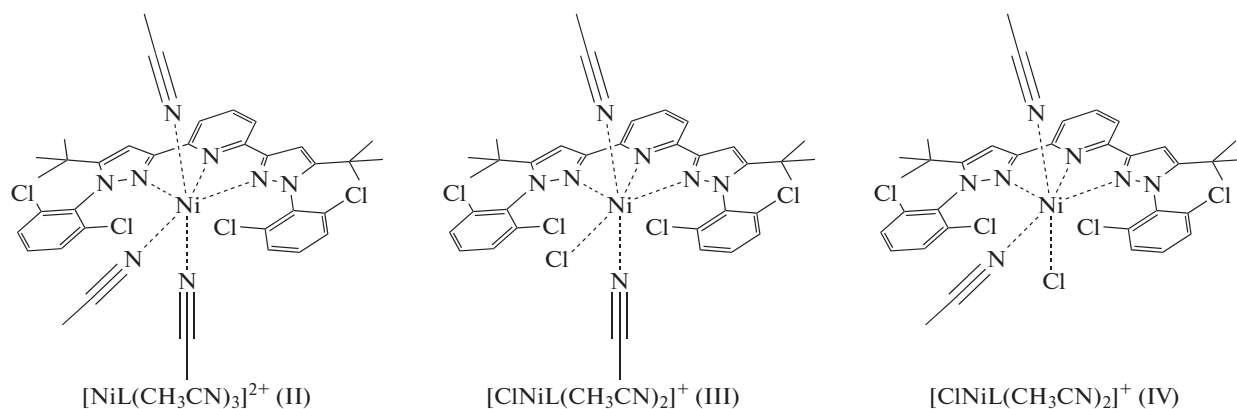
Хотя комплексы с незамещенным бис(пиразол-3-ил)пиридином являются водорастворимыми [29], попытки растворить комплекс I в воде или ее смеси с ДМСО оказались безуспешными. По этой причине для наблюдения CEST-эффекта комплекс растворили в ацетонитриле-d₃ с добавлением 1% воды. Однако насыщение сигнала свободной воды не привело к сколько-нибудь значимому снижению интенсивности сигналов в спектре ЯМР, что может быть связано с присутствием избытка ацетонитрила, который вытесняет молекулу воды из внутренней координационной сферы иона никеля(II).

В масс-спектре комплекса I в ацетонитриле (концентрация 0.2 мг/мл) содержатся сигналы от четырех возможных молекулярных ионов: [Ni(L)(CH₃CN)₃]²⁺, [Ni(L)(CH₃CN)₂]²⁺, [Ni(L)(CH₃CN)Cl]⁺, [Ni(L)(THF)₂Cl]⁺. Предположительно, структурам с неполностью насыщенным координационным окружением в растворе ацетонитрила-d₃ в концентрации, используемой для регистрации спектров ЯМР (6.6 мг/мл), соответствуют формы с координированным ацетонитрилом, что согласуется с термодинамическими соображениями о равновесии при наличии избытка одного из компонентов (схема 2):

**Схема 2.**

Данные спектроскопии ЯМР ¹H свидетельствуют о наличии в таком растворе ионов [Ni(L)(CH₃CN)₃]²⁺ (форма II, схема 3) и [Ni(L)(CH₃CN)₂Cl]⁺ (формы III и IV), но

не [Ni(L)(THF)₂Cl]⁺. Предполагаемые структуры комплекса I в растворе ацетонитрила (концентрация 6.6 мг/мл) представлены на схеме 3.

**Схема 3.**

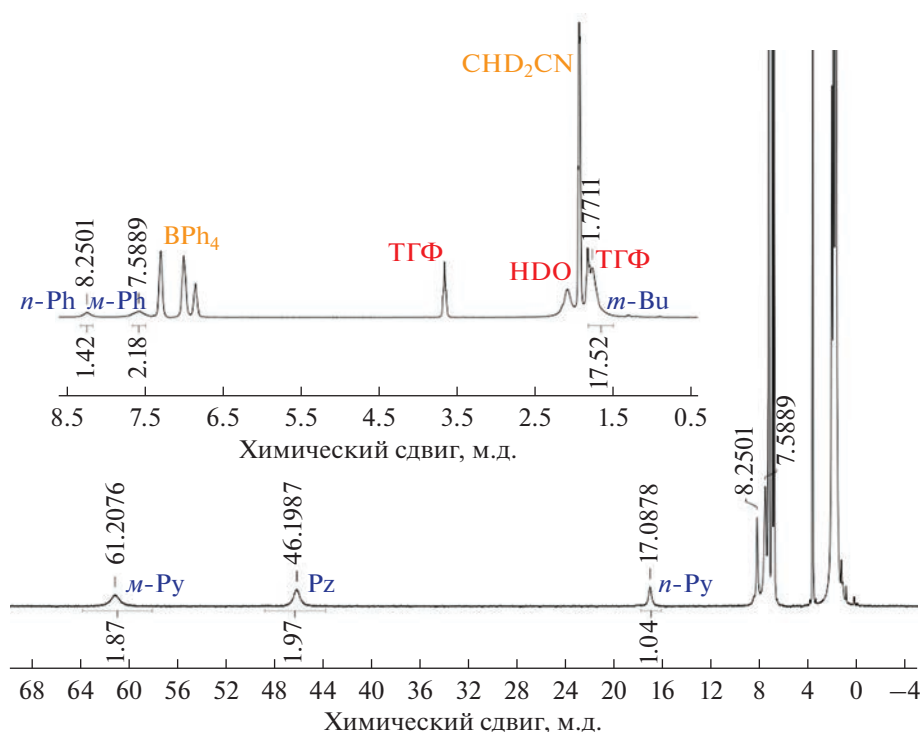


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H комплекса $[\text{Ni}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{THF})\text{Cl}]\text{BPh}_4$ в ацетонитриле- d_3 (концентрация 6.6 мг/мл).

Поскольку сигналы ТГФ и воды находятся в диамагнитном диапазоне спектра ЯМР (рис. 2), это указывает на отсутствие координации таких молекул к иону никеля или же очень малую долю ионов $[\text{Ni}(\text{L})(\text{THF})_2\text{Cl}]^+$. Квантовохимические расчеты для соответствующего равновесия (схема 2) показывают, что формы III и IV термодинамически более стабильны (табл. 3). Однако при большом избытке ацетонитрила, что хорошо описывает условия эксперимента в спектроскопии ЯМР, их концентрациями в растворе можно пренебречь.

Химический сдвиг в спектре ЯМР зависит от равновесных долей этих форм. Поскольку доля формы II в растворе превалирует, то наблюдаемые химические сдвиги (рис. 3) определяются только формой II. Действительно, наблюдаемые для комплекса $[\text{Ni}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{THF})\text{Cl}]\text{BPh}_4$ (I) значения химических сдвигов практически совпадают с таковыми, рассчитанными для формы II в рамках теории функционала плотности (растворитель — ацетонитрил). Тензор магнитной восприимчивости ($\chi_{xx} = 5.6$, $\chi_{yy} = 6.2$, $\chi_{zz} = 6.3 \times 10^{-32} \text{ м}^3$), оцененный

на основе данных такого расчета, позволяет ожидать большой контактный сдвиг (порядка десятков м.д. для изотропной константы сверхтонкого взаимодействия 0.2–0.8 МГц) для сигнала воды в первой координационной сфере иона никеля(II).

Таким образом, мы синтезировали и охарактеризовали новый комплекс никеля(II) $[\text{Ni}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{THF})\text{Cl}]\text{BPh}_4$ (I) с N,N'-дизамещенным 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда (L). Данный комплекс не растворяется в воде, а попытки наблюдения для него CEST-эффекта в ацетонитриле с добавлением небольшого количества воды оказались безуспешными вследствие вытеснения воды из координационной сферы иона металла и замещения их молекулами ацетонитрила. Однако полученные данные о магнитной восприимчивости комплекса I позволяют предполагать, что аналогичные, но водорастворимые комплексы никеля(II) с другими 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами могут потенциально использоваться как paraCEST-агенты для медицинской диагностики при помощи МРТ.

Таблица 3. Термодинамические параметры для реакций обмена в растворе комплекса I в ацетонитриле (концентрация 6.6 мг/мл) при стандартных условиях

Продукт	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль К)	ΔG , кДж/моль	K	η
III	–19.36	–53.54	–3.41	3.96	0.997
IV	–21.49	–55.29	–5.00	7.54	0.995

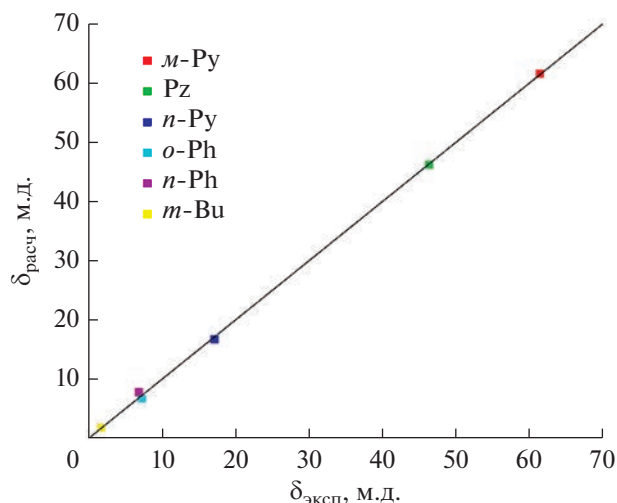


Рис. 3. Зависимость рассчитанных химических сдвигов от экспериментальных для комплекса $[\text{Ni}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{THF})\text{Cl}]\text{BPh}_4$ в ацетонитриле- d_3 (концентрация 6.6 мг/мл).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенодифракционные исследования проведены с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (гос. задание № 075-00697-22-00).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета при Президенте Российской Федерации (стипендия молодым ученым и аспирантам СП-3215.2022.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bleackley M.R., MacGillivray R.T.A. // *Biometals*. 2011. V. 24. № 5. P. 785.
2. Wahsner J., Gale E.M., Rodriguez-Rodriguez A. et al. // *Chem. Rev.* 2019. V. 119. № 2. P. 957.
3. Jones K.M., Pollard A.C., Pagel M.D. // *J. Magnetic Resonance Imaging*. 2018. V. 47. № 1. P. 11.
4. Hancu I., Dixon W.T., Woods M. et al. // *Acta Radiologica*. 2010. V. 51. № 8. P. 910.
5. Parigi G., Ravera E., Luchinat C. // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 2019. V. 114. P. 211.
6. Dorazio S.J., Olatunde A.O., Tsitovich P.B. et al. // *J. Biol. Inorg. Chem.* 2014. V. 19. № 2. P. 191.
7. Dorazio S.J., Morrow J.R. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012. V. 2012. № 12. P. 2006.
8. Ferrauto G., Castelli D.D., Terreno E. et al. // *Magn. Reson. Med.* 2013. V. 69. № 6. P. 1703.
9. Jeon I.-R., Park J.G., Haney C.R. et al. // *Chem. Sci.* 2014. V. 5. № 6. P. 2461.
10. Wang H., Wong A., Lewis L.C. et al. // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. № 23. P. 17712.
11. Thorarinsdottir A.E., Du K., Collins J.H. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. № 44. P. 15836.
12. Bond C.J., Cineus R., Nazarenko A.Y. et al. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. № 2. P. 279.
13. Morrow J.R., Raymond J.J., Chowdhury S.I. et al. // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. № 37. P. 14487.
14. Tsitovich P.B., Burns P.J., McKay A.M. et al. // *J. Inorg. Biochem.* 2014. V. 133. P. 143.
15. Wang H., Jordan V.C., Ramsay I.A. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. № 14. P. 5916.
16. Olatunde A.O., Dorazio S.J., Sperryak J.A. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. № 45. P. 18503.
17. Dorazio S.J., Tsitovich P.B., Sifers K.E. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. № 36. P. 14154.
18. Dorazio S.J., Olatunde A.O., Sperryak J.A. et al. // *Chem. Commun.* 2013. V. 49. № 85. P. 10025.
19. Botár R., Molnar E., Trencsenyi G. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. № 4. P. 1662.
20. Burns P.J., Cox J.M., Morrow J.R. // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 8. P. 4545.
21. Scepaniak J.J., Kang E.B., John M. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 2019. № 19. P. 2404.
22. Xue S.S., Pan Y., Pan W. et al. // *Chem. Sci.* 2022. V. 13. № 33. P. 9468.
23. Halcrow M.A. // *Coord. Chem. Rev.* 2005. V. 249. № 24. P. 2880.
24. Melnikova E.K., Aleshin D.Yu., Nikovskiy I.A. et al. // *Crystals*. 2020. V. 10. № 9. P. 793.
25. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A*. 2008. V. 64. P. 112.
26. Sheldrick G., Dolomanov O.V., Bourhis L.J. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. P. 339.
27. Neese F., Wennmohs F., Becker U. et al. // *J. Chem. Phys.* 2020. V. 152. № 22. P. 224108.
28. Alvarez S. // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. № 24. P. 13447.
29. Barrett S.A., Kilner C.A., Halcrow M.A. // *Dalton Trans.* 2011. V. 40. № 45. P. 12021.

УДК 546.4+546.05+546.55+546.43+547.7+ 547.8+579.8

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОКАРБОКСИЛАТНОГО КОМПЛЕКСА С МЕТАЛЛООСТОВОМ Zn_2Eu

© 2023 г. М. А. Уварова^{1, *}, И. В. Тайдаков^{2, 3}, М. А. Шмелев¹, С. Е. Нефедов¹, И. Л. Еременко¹

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

² Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

³ Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

*e-mail: yak_marin@mail.ru

Поступила в редакцию 25.01.2023 г.

После доработки 30.05.2023 г.

Принята к публикации 31.05.2023 г.

Показано, что кипячение водного ацетата европия(III) с трифторуксусной кислотой в смеси диоксан-ацетонитрил приводит к образованию полимера $\{[Eu(\mu-OOCF_3)_3(OH_2)_2]\}_n$ (I), содержащего сольватные молекулы диоксана. При взаимодействии I с $[Phen_2Zn_2(\mu-OOC^tBu)_2(OOC^tBu)_2]$ (II) (Phen = 1,10-фенантролин) в CH_2Cl_2 при комнатной температуре образуется осадок, перекристаллизация которого из ацетонитрила дает необычный трехъядерный гетерометаллический гетероанионный комплекс $Phen_2Zn_2Eu(\mu^3-OH)(OOC^tBu)_4(OOCF_3)_2$ (III). Строение полученных соединений установлено по данным PCA (CCDC № 2235937–2235939). Для комплекса III исследованы оптические свойства.

Ключевые слова: трифторацетаты, гетерометаллические комплексы, европий, люминесценция, фосфоресценция, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0132344X23700329, **EDN:** HQGFDW

Комплексы лантаноидов привлекают внимание, в первую очередь, из-за их уникальных люминесцентных свойств [1, 2]. Однако бывает сложно получить эффективное фотовозбуждение ионов лантаноидов из-за запрещенных $f-f$ -переходов, что приводит к низким коэффициентам экстинкции [3–5]. Одним из способов усиления люминесценции является получение гетерометаллических $d-f$ -комплексов, в которых переходный металл/лиганд (d -блок) может действовать как донор энергии для сенсibilизации люминесценции ионов лантаноидов [6–10]. Поэтому разработка простых методов синтеза гетерометаллических комплексов, содержащих ионы как $3d$ -, так и $4f$ -металлов, привлекают все большее внимание [11–18].

Соединения редкоземельных металлов (РЗМ), содержащие анионы сильных кислот, вытеснение которых на внешнюю сферу приводит к появлению вакантных орбиталей, могут быть использованы в качестве потенциальных строительных блоков для получения сложных гетерометаллических комплексов и кластеров в реакциях с различными основаниями. В качестве донорных оснований могут быть использованы металлсодержащие молекулы $Phen/DipyM(OOCR)_2$ ($M = Zn, Co, R = Ph, Me, ^tBu$, Phen = 1,10-фенантролин, Dipy = 2,2'-дипиридил), основность которых определяется

природой заместителя R в карбоксилат-анионе. Трифторацетаты РЗМ хорошо известны, однако их основным недостатком, как исходных для данных реакций, является наличие координированных молекул воды [19–26].

Цель настоящей работы — получение трифторацетатов европия в присутствии донорных молекул диоксана и ацетонитрила в жестких условиях (кипячение в течение 5 ч) и использование их для получения гетерометаллического комплекса с металлоостовом Zn_2Eu , а также изучение оптических свойств полученного гетерометаллического комплекса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексов проводили на воздухе с использованием растворителей без дополнительной очистки: ацетонитрил (“ос. ч.”, Химмед), диоксан (“ч. д. а.”, Химмед), дихлорметан (“х. ч.” Химмед). Для синтеза использовали коммерчески доступные реактивы: ацетат европия гидрат (Acros), 1,10-фенантролин (99%, Acros), $[Zn(OOC^tBu)_2]_n$ синтезировали по известной методике [27].

Элементный анализ выполняли на автоматическом C,H,N-анализаторе Carlo Erba EA 1108. ИК-спектры соединения регистрировали на ИК-

спектрофотометре с Фурье преобразованием Perkin-Elmer Spectrum 65 методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 400–4000 см⁻¹.

Спектры поглощения растворов комплекса и сходной соли в ацетонитриле регистрировали на приборе Jasco V-770 в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Спектры люминесценции и фосфоресценции образцов регистрировали на спектрофлуориметре Perkin-Elmer SL-45, снабженном волоконно-оптической приставкой для твердых образцов. Твердые образцы помещали в кварцевые кюветы диаметром 6 мм. В качестве источника возбуждения использовали импульсную ксеноновую лампу. При регистрации спектров фосфоресценции использовали задержку регистрации после импульса лампы 100 мкс, после чего данные интегрировали в течение 1 мс.

Синтез $\{[\text{Eu}(\mu\text{-OOC}^t\text{Bu})_3(\text{OH})_2] \cdot \text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8\}_n$ (I). К суспензии 0.2 г (0.5 ммоль) $\text{Eu}(\text{OOCMe})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 10 мл смеси ацетонитрил–диоксан (1 : 1) добавляли избыток 0.5 мл (6 ммоль) трифторуксусной кислоты и кипятили в течение 5 ч. Полученный раствор концентрировали до 3 мл в токе аргона и медленно охлаждали до комнатной температуры. Образовавшиеся крупные бесцветные кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией, промывали гексаном и сушили в токе аргона. Выход I 0.25 г (83%)

Найдено, %:	C 19.04;	H 1.93.
Для $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_{10}\text{F}_9\text{Eu}$		
вычислено, %:	C 19.52;	H 1.97.

ИК-спектр (KBr; ν , см⁻¹: 3409 с.ш, 2945 ср, 2906 сл, 2880 сл, 1712 с, 1651 с, 1658 с, 1479 с, 1454 ср, 1379 сл, 1262 ср, 1209 с, 1149 с, 1115 ср, 1081 ср, 1043 сл, 897 сл, 870 с, 804 сл, 796 с, 725 с, 607 ср, 521 ср, 455 сл.

Синтез $\text{Phen}_2\text{Zn}_2(\mu\text{-OOC}^t\text{Bu})_2(\text{OOC}^t\text{Bu})_2$ (II). К суспензии комплекса $[\text{Zn}(\text{OOC}^t\text{Bu})_2]_n$ (0.1 г, 0.13 ммоль) в 5 мл хлористого метилена добавляли 0.13 ммоль (0.03 г) Phen. Полученный раствор выдерживали при комнатной температуре в течение суток. Образовавшиеся прозрачные кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией, промывали гексаном и сушили в токе аргона. Выход II 0.06 г (50%).

ИК-спектр (KBr; ν , см⁻¹: 3265 ср, 2965 ср, 2955 с, 2933 сл, 2865 сл, 1601 ср, 1558 с, 1485 с, 1433 с, 1404 ср,

1353 ср, 1313 сл, 1221 с, 1155 ср, 1032 ср, 890 ср, 778 с, 734 сл, 615 сл, 471 сл, 416 сл.

Найдено, %:	C 58.04;	H 4.83;	N 13.50.
Для $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_8\text{Zn}_2$			
вычислено, %:	C 59.00;	H 5.85;	N 6.25.

Синтез $[\text{Phen}_2\text{Zn}_2\text{Eu}(\mu\text{-OOC}^t\text{Bu})_4(\mu^3\text{-OH})(\text{OOC}^t\text{CF}_3)_2]$ (III). Раствор 0.1 г (0.11 ммоль) $[\text{Phen}_2\text{Zn}_2(\text{OOC}^t\text{Bu})_4]$ и 0.055 г (0.11 ммоль) комплекса I в 10 мл дихлорметана перемешивали при комнатной температуре в течение 10 мин. Образовавшийся белый осадок фильтровали и растворяли в 10 мл ацетонитрила. Полученный прозрачный раствор оставляли медленно испаряться при комнатной температуре в течение суток. Образовавшиеся прозрачные кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией, промывали последовательно холодным бензолом, гексаном и сушили в токе аргона.

Выход III 0.04 г (28%).

Найдено, %:	C 45.11;	H 4.17;	N 3.89.
Для $\text{C}_{48}\text{H}_{53}\text{N}_4\text{O}_{13}\text{F}_6\text{Zn}_2\text{Eu}$			
вычислено, %:	C 44.67;	H 4.14;	N 4.34.

ИК-спектр (KBr; ν , см⁻¹: 3438 сл.ш, 2963 сл, 1737 с, 1719 с, 1679 с, 1626 сл, 1588 сл, 1520 сл, 1486 сл, 1437 ср, 1428 ср, 1349 сл, 1321 сл, 1224 ср, 1182 с, 1207 с, 1197 с, 1144 с, 1135 с, 1051 сл, 902 сл, 869 сл, 846 ср, 835 ср, 795 с, 773 ср, 722 с, 728 с, 610 сл, 521 сл, 481 сл.

РСА монокристаллов I–III выполнен на дифрактометре Bruker Apex II, оборудованном CCD-детектором (MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) [28]. Введена полуэмпирическая поправка на поглощение по программе SADABS [29]. Структура решена 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 [30] с использованием Olex2 [31]. В структуре II *трет*-бутильные фрагменты разупорядочены по двум с заселенностями 0.827/0.173. В структуре III *трет*-бутильные фрагменты разупорядочены по двум с заселенностями 0.73/0.27 и 0.62/0.38. Геометрия полиэдров атомов металлов определена с использованием программы SHAPE 2.1 [32]. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур I–III приведены в табл. 1. Основные длины связей представлены в табл. 2.

Таблица 1. Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и утонения структур I–III

Параметры	Значение		
	I	II	III
Эмпирическая формула	C ₁₀ H ₁₂ O ₁₀ F ₉ Eu	C ₄₄ H ₅₂ N ₄ O ₈ Zn ₂	C ₄₈ H ₅₃ N ₄ O ₁₃ F ₆ Zn ₂ Eu
Масса	615.16	895.63	1290.64
Сингония	Триклинная	Ромбическая	Моноклинная
Пр. группа	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pccn</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> , Å	9.742(2)	9.91(8)	14.141(7)
<i>b</i> , Å	10.200(2)	14.034(9)	20.762(10)
<i>c</i> , Å	11.206(4)	30.750(11)	20.359(10)
α , град	104.146(4)	90	90
β , град	93.126(3)	90	90.488(7)
γ , град	117.504(2)	90	90
<i>V</i> , Å ³	939.5(4)	4275(36)	5977(5)
<i>Z</i>	2	4	4
ρ (выч.), г/см ³	2.175	1.392	1.434
μ , см ⁻¹	3.472	1.179	1.908
2 $\theta_{\max}$, град	4.726–52.000	5.206–51.988	4.002–48.870
<i>F</i> (000)	592	1872.0	2600.0
Количество отражений	8171	23762	45145
Независимых отражений	3641	4208	9853
<i>R</i> _{int}	0.0313	0.1793	0.1794
Число уточняемых параметров	3464	266	629
GOOF	1.025	0.739	1.016
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0293 <i>wR</i> ₂ = 0.0730	<i>R</i> ₁ = 0.0437 <i>wR</i> ₂ = 0.0743	<i>R</i> ₁ = 0.0767 <i>wR</i> ₂ = 0.1854
$\Delta\rho_{\max}/\rho_{\min}$, е/Å ³	1.14/–1.18	0.31/–0.48	0.84/–0.91

Таблица 2. Основные длины связей (Å) соединений I–III

Длина связей, Å	I	II	III
Zn–O		1.918(3)–2.081(17)	1.988(8)–1.994(9)
Zn–N		2.107(3)–2.202(15)	2.094(11), 2.236(14)
Eu–O(H ₂ O; OH)	2.299(3)–2.430(3)		2.453(7)
Eu–O(OOCR)	2.375(3)–2.555(3)		2.348(11)–2.483(7)
Eu....Eu	4.861(11), 5.031(10)		
Eu....Zn			3.647(2), 3.694(2)
Zn...Zn		4.077(6)	3.500(10)

Полный набор рентгеноструктурных параметров исследованных соединений депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2235937 (I), 2235938 (II), 2235939 (III)) и доступен по адресу: deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Простейшие комплексы РЗМ с трифторацетат-анионами достаточно хорошо изучены. Они представляют собой биядерные комплексы [M₂(μ-OOCCF₃)₄(OOCCF₃)₂(OH₂)_x], содержащие в зависимости от природы РЗМ различное количество молекул воды.

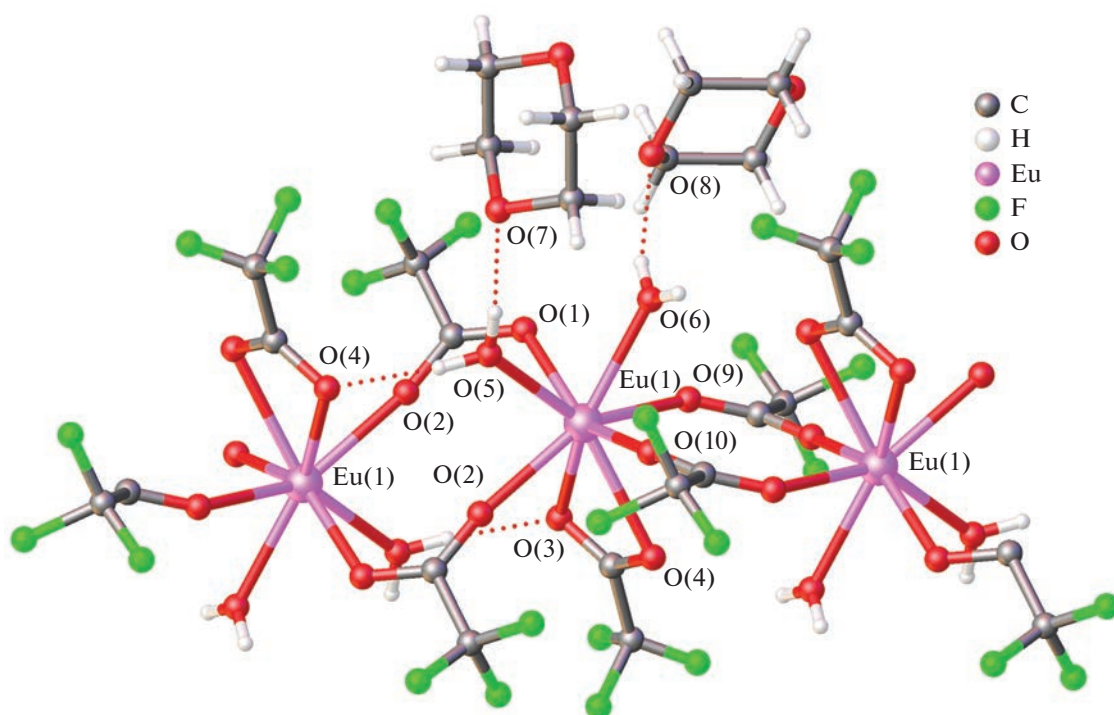


Рис. 1. Фрагмент полимерной цепи I. Пунктирной линией показаны водородные связи.

Было предположено, что использование для синтеза таких соединений диоксана, способного координироваться, при длительном кипячении позволит уменьшить количество молекул воды в комплексе [33, 34]. В результате реакция трифторуксусной кислоты с водным ацетатом европия в ацетонитриле с последующим добавлением диоксана и кипячением в течение 5 ч приводит к образованию полимера $\{[\text{Eu}(\text{OOC}\text{CF}_3)_3(\text{OH}_2)_2] \cdot \text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8\}_n$ (I).

Комплекс I кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ с центром инверсии между двумя ионами европия. В структуре I можно выделить биядерные фрагменты $\{\text{Eu}_2\}$ с расстоянием металл–металл 4.8605(11) Å, где ионы металлов связаны двумя трифторацетатными мостиками (Eu–O 2.354(3), 2.389(2) Å). Формирование

линейной полимерной цепи, направленной вдоль оси *a* происходит за счет связывания биядерных фрагментов двумя OOCCF_3 -мостиками (рис. 1, Eu–O 2.399(3), 2.375(4) Å, Eu...Eu 5.0131(10) Å, угол EuEuEu составляет 160.00(1)°). Каждый ион европия дополнительно координирует хелатно-связанный анион трифторуксусной кислоты (Eu–O 2.524(3), 2.555(3) Å), а также две молекулы воды (Eu–O 2.373(3), 2.430(3) Å), достраивая свое окружение до квадратной антипризмы ($S_q(\text{Eu}) = 1.856$). Координированные молекулы воды задействованы в формировании системы водородных связей с атомами кислорода сольватных молекул диоксана и координированных трифторацетатных анионов, что приводит к стабилизации супрамолекулярного слоя (табл. 3).

Таблица 3. π – π -Взаимодействия в кристаллической упаковке комплексов II, III*

Взаимодействие	Cg...Cg, Å	Код симметрии	Cg...П, Å	α, град
II				
Phen...Phen	3.70(3)	5/2 − x, 1/2 − y, z	3.4918(16)	6.61(19)
Phen...Phen	3.62(3)		3.3954(19)	6.8(2)
III				
Phen...Phen	3.570(9)	1 − x, 2 − y, −z	3.496(6)	1.0(7)
Phen...Phen	3.567(10)		3.479(7)	3.3(8)

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

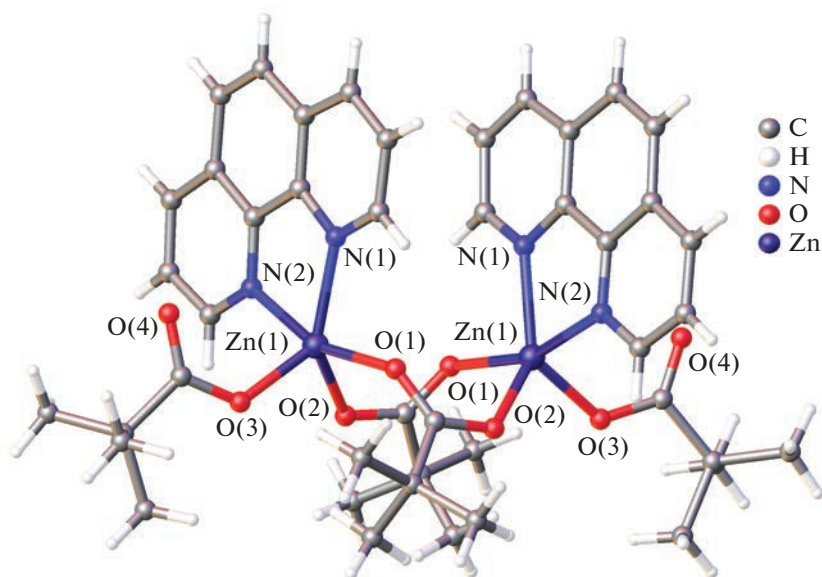


Рис. 2. Структура комплекса II.

Для получения гетерометаллического соединения в реакции пивалата цинка с 1,10-фенантролином в дихлорметане был синтезирован комплекс $[\text{Phen}_2\text{Zn}_2(\mu\text{-OOC'Bu})_2(\text{OOCCF}_3)_2]$ (II, рис. 2). В биядерном комплексе II ионы цинка связаны двумя мостиковыми пивалат-анионами ($\text{Zn}-\text{O}$ 1.982(3), 2.082(16) Å) и находятся на несвязывающем расстоянии 4.077(6) Å. Каждый ион цинка достраивает свое окружение до искаженной квадратной пирамиды ($S_q(\text{Zn}) = 2.753$) за счет координации монодентатно координированного OOC'Bu -аниона ($\text{Zn}-\text{O}$ 1.918(3) Å) и хелатно-связанной молекулы Phen ($\text{Zn}-\text{N}$ 2.107(3), 2.201(15) Å). Координированные молекулы Phen задействованы во внутри- и межмолекулярных $\pi-\pi$ -взаимодействиях с формированием супрамолекулярных цепей, направленных вдоль оси *b* (табл. 3). Также в стабилизации кристаллической упаковки участвуют взаимодействия $\text{C}-\text{O}\cdots\pi$ и $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$. Биядерные комплексы цинка аналогичного II строения ранее были получены с анионами 5-фтор-2-гидроксibenзойной [35] и 3,5-динитробензойной [36] кислот. Для пивалатных же комплексов цинка с хелатными лигандами наиболее характерна моноядерная структура [14, 17].

Обнаружено, что реакция 2 молей соединения II с одним молем I в ацетонитриле при комнатной температуре приводит к образованию гетерометаллического комплекса $[\text{Phen}_2\text{Zn}_2(\mu^3\text{-OH})(\text{OOC'Bu})_4\text{Eu}(\text{OOCCF}_3)_2]$ (III, рис. 3, выход 28%). По данным PCA, в комплексе III два фрагмента PhenZn ($\text{Zn}-\text{N}$ 2.085(8)–2.223(10) Å, $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$ 3.4995(10) Å) связаны с фрагментом $\text{Eu}(\eta^2\text{-OOCCF}_3)(\text{OOCCF}_3)$ ($\text{Eu}-\text{O}$ 2.362(8)–

2.441(8) Å) за счет тридентатно-мостиковой гидроксильной группы ($\text{Zn}-\text{O}$ 1.993(6), 1.999(6), $\text{Eu}-\text{O}$ 2.457(5) Å), трех мостиковых пивалат-анионов ($\text{Zn}-\text{O}$ 1.986(6)–2.097(8), $\text{Eu}-\text{O}$ 2.372(7)–2.412(7)) и одного мостикового аниона OOCCF_3 ($\text{Zn}\cdots\text{Eu}$ 3.694(2), 3.647(2) Å, $\text{Zn}-\text{O}$ 2.005(9), $\text{Eu}-\text{O}$ 2.411(7) Å). Вероятно, образование тридентатно-мостиковой гидроксильной группы в этой реакции происходит в результате депротонирования координированной на атоме европия(III) в исходном трифторацетате молекулы воды с возникновением слабой пивалиновой кислоты, что приводит к достаточно коротким расстояниям $\text{Eu}-\text{Zn}$ в полученном трехъядерном комплексе III. Фрагмент $\{\text{Zn}_2\text{EuO}\}$ в структуре комплекса III является не плоским и атом кислорода тридентатно-мостиковой гидроксильной группы выступает из плоскости Zn_2Eu на 0.478(8) Å.

Координационное окружение цинка соответствует тригональной бипирамиде ($S_q(\text{Zn}(1)) = 1.705$, $S_q(\text{Zn}(2)) = 0.627$). Каждый ион европия достраивает окружение до додекаэдра с треугольными гранями ($S_q(\text{Eu}) = 1.323$) за счет координации хелатно-связанного OOC'Bu -аниона ($\text{Zn}-\text{O}$ 2.380(11), 2.440(12) Å). Координированная мостиковая гидроксильная группа задействована в водородном связывании с атомом кислорода монодентатно-связанного аниона OOCCF_3 (табл. 3). Молекулы Phen, координированные к ионам Zn, задействованы в формировании внутри- и межмолекулярных $\pi-\pi$ -взаимодействий с формированием супрамолекулярных цепей, направленных вдоль оси *b* (табл. 4).

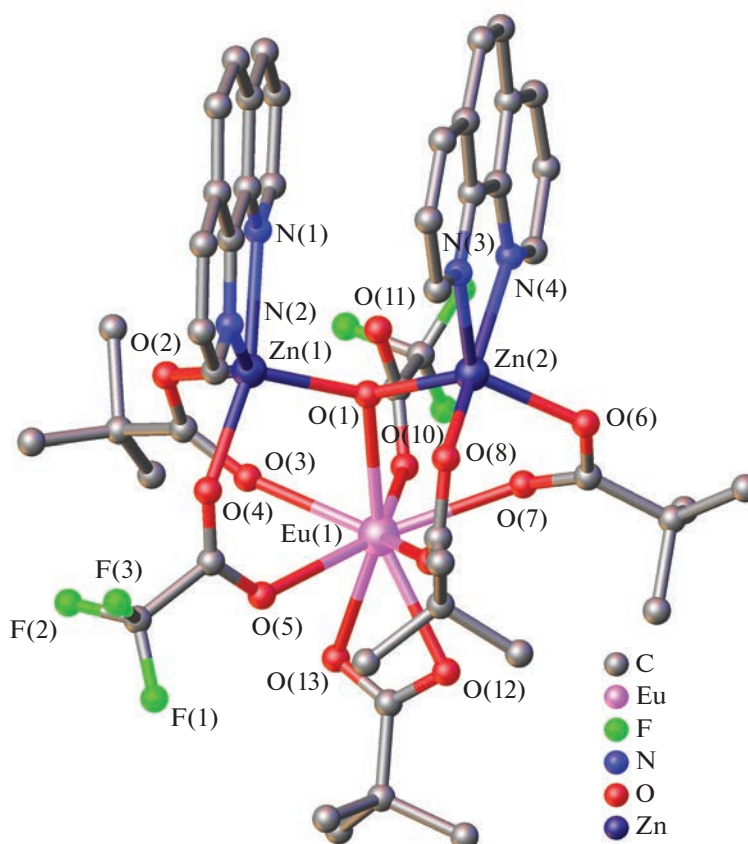


Рис. 3. Строение комплекса III. Атомы водорода не показаны.

Для комплекса III изучены оптические свойства. Спектр поглощения комплексного соединения III представлен на рис. 4. В спектре хорошо заметна характерная для фенантролина линейчатая структура (максимумы при 230 и 270 нм соответственно). Коэффициент экстинкции достаточно высок ($\epsilon = 10^5 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$).

Спектры люминесценции и возбуждения комплекса III представлен на рис. 5. Длинноволновое плечо в спектре эмиссии в данном случае обусловлено собственной люминесценцией фенантролина [37]. Линия при 617 нм, соответствует переходу

$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ в ионе Eu^{3+} , линии соответствующие другим возможным переходам Eu^{3+} имеют низкую интенсивность, и фактически не проявляются. Характерный равномерный вид кривой спектра возбуждения в диапазоне 250–400 нм свидетельствует о наличии достаточно эффективной передачи энергии с органических лигандов на центральный ион европия.

Спектры фосфоресценции комплекса (рис. 6) несколько отличаются от спектров люминесценции. На них хорошо заметна вторая линия фосфоресценции иона европия (при 593 нм), соот-

Таблица 4. Параметры водородных связей в кристалле комплексов I, III

D—H ^{...} A	Расстояние, Å			Угол ДНА, град	Код симметрии
	D—H	H...A	D...A		
I					
O(5)—H(5A) ^{...} O(3)	0.85	2.26	120	2.788(5)	−x, −y, 1 − z
O(5)—H(5B) ^{...} S(8)	0.85	1.94	153	2.728(5)	
O(6)—H(6A) ^{...} O(7)	0.86	1.85	166	2.684(5)	
O(6)—H(6B) ^{...} O(4)	0.86	1.97	157	2.780(5)	1 − x, −y, 1 − z
III					
O(1)—H(1) ^{...} O(11)	0.98	1.89	151	2.786(13)	

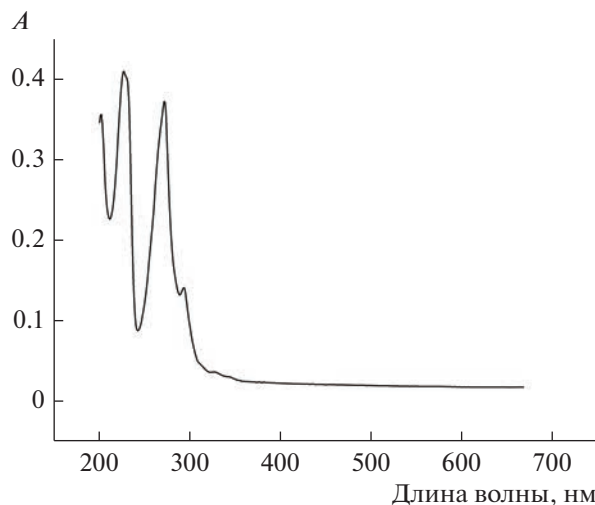


Рис. 4. Спектр поглощения комплекса III $c = 4 \times 10^{-6}$ моль/л в ацетонитриле.

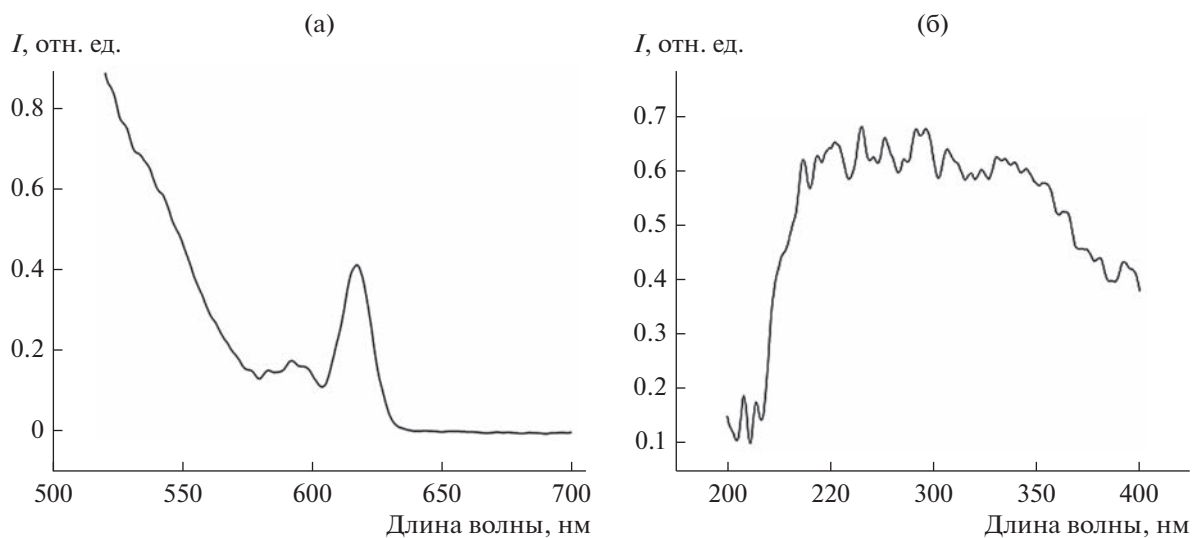


Рис. 5. Спектр люминесценции при $\lambda_{\text{возб}} = 375$ нм (а) и спектр возбуждения при $\lambda_{\text{исп}} = 617$ нм (б) комплекса III.

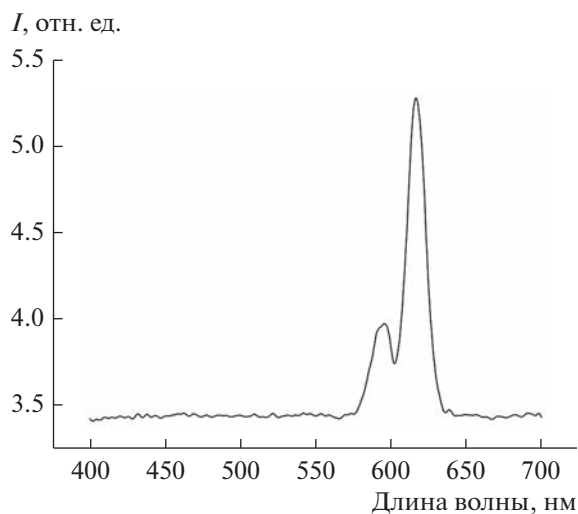


Рис. 6. Спектр фосфоресценции комплекса III.

ветствующая переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, однако ее интенсивность существенно ниже, чем основной линии при 617 нм. Несимметричное сильно искаженное окружение иона европия в комплексе III влияет на соотношение интенсивности полос в спектрах люминесценции и фосфоресценции.

Таким образом, разработана методика синтеза необычного гидроксо-мостикового смешаноанионного комплекса с металлоостовом Zn_2Eu . На спектре люминесценции комплекса преобладает собственная люминесценция лиганда, тогда как линии люминесценции иона европия имеют низкую интенсивность и фактически не проявляются. Спектр фосфоресценции имеет две линии, однако преобладает основная линия фосфоресценции атома европия 617 нм.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенодифракционные исследования, элементный анализ и ИК-спектроскопия выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИОНХ РАН. Исследование оптических свойств выполнено с использованием оборудования ФИАН РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shi Q., Zhang S., Wang Q. et al. // J. Mol. Struct. 2007. V. 837. P. 185.
2. Binnemans K. // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 4283.
3. Lu X.-Q., Feng W.-X., Hui Y.-N. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. V. 18. P. 2714.
4. Yang X., Jones R. A., Wu Q. et al. // Polyhedron. 2006. V. 25. P. 271.
5. Lo W.-K., Wong W.-K., Wong W.-Y. et al. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 9315.
6. Lu X., Bi W., Chai W. et al. // New J. Chem. 2008. V. 32. P. 127.
7. Belousov Y.A., Kiskin M.A., Sidoruk A.V. et al. // Austr. J. Chem. 2022. V. 75. P. 572.
8. Colis J.C.F., Staples R., Tripp C. et al. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 102.
9. Yang X., Jones R.A., Lynch V. et al. // Dalton Trans. 2005. № 5. P. 849.
10. Xu H.-B., Shi L.-X., Ma E. et al. // Chem. Commun. 2006. V. 15. P. 1601.
11. Chietal Y.-X. // J. Luminescence. 2011. V. 131. P. 1707.
12. Xu H. B., Zhong Y. T., Zhang W. X. et al. // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 5676.
13. Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2021. 515. P. 120050.
14. Николаевский С.А., Ямбулатов Д.С., Старикова А.А. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 4. С. 241 (Nikolaevskii S.A., Yambulatov D.S., Starikova A.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 4. P. 260). <https://doi.org/10.1134/S1070328420040053>
15. Kiskin M.A., Varaksina E.A., Taydakov I.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 482. P. 85. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.05.037>
16. Егоров Е.Н., Михалева Е.А., Кискин М.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 10. С. 2141 (Egorov E.N., Kiskin M.A., Sidorov A.A. et al. // Rus. Chem. Bull. 2013. V. 62. № 10. P. 2141.) <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0313-9>
17. Nikolaevskii S.A., Evstifeev I.S., Kiskin M.A. et al. // Polyhedron. 2018. V. 152. P. 61. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.06.021>
18. Kiskin M.A., Dobrokhotova Zh.V., Bogomyakov A.S. et al. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. P. 1488. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1475-z>
19. Rastorguev A.A., Remova A.A., Romanenko G.V. et al. // J. Struct. Chem. 2001. V. 42. P. 907
20. Munasinghe H.N., Szlag R.G., Imer M.R., Rabuffetti F.A. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. P. 5588. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00196>
21. Соколова Н.П., Варанд В.Л., Романенко Г.В. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29. № 5. С. 387 (Sokolova N.P., Varand V.L., Romanenko G.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2003. V. 29. P. 362). <https://doi.org/10.1023/A:1023636120532>
22. Belyi V.I., Rastorguev A.A., Remov A.A. et al. // J. Struct. Chem. 2004. V. 45. P. 130.
23. Уварова М.А., Неведов С.Е. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 12. С. 1713 (Uvarova M.A., Nefedov S.E. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 12. P. 1837). <https://doi.org/10.1134/S0036023621120202>
24. Boyle T.J., Yonemoto D.T., Sears J.M., Treadwell L.J. // Polyhedron. 2017. V. 131. P. 59.
25. Barja B., Baggio R., Garland M.T., Aramendia P.F. // Inorg. Chim. Acta. 2003. V. 346. P. 187.
26. Уварова М.А., Неведов С.Е. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 6. С. 737 (Uvarova M.A., Nefedov S.E. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 6. P. 839). <https://doi.org/10.1134/S0036023621060206>
27. Golubnichaya M.A., Sidorov A.A., Fomina I.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 1999. V. 48. P. 1751.
28. SMART (control) and SAINT (integration). Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997
29. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
30. Spek A.L. // Acta Crystallogr. 2009. V. D65(2). P. 148.
31. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
32. Casanova D., Llunell M., Alemany P., Alvarez S. // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. P. 1479.
33. Уварова М.А., Луценко И.А., Нукифорова М.Е. и др. // Коорд. химия. 2022. № 8. С. 451 (Uvarova M.A., Lutsenko I.A., Nikiforova M.E. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. P. 457). <https://doi.org/10.1134/S1070328422080073>
34. Уварова М.А., Неведов С.Е. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 9. С. 530 (Uvarova M.A., Nefedov S.E. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. T. 46. № 9. C. 608). <https://doi.org/10.1134/S1070328420090079>
35. Xiao Y., Huang P., Wang W. // J. Clust. Sci. 2015. V. 26. I. 4. P. 1091.
36. Dey D., Roy S., Purkayastha R.D. et al. // J. Molec. Struct. 2013. V. 1053. P. 127.
37. Бочкарев М.Н., Витухновский А.Г., Каткова М.А. Органические светоизлучающие диоды (OLED). Н. Новгород.: Деком., 2011. 359 с.

УДК 54.546.56+546.562+546.02+548.31+579.8+579.83

РАЗНОЛИГАНДНЫЙ КОМПЛЕКС $[\text{Cu}_4(\text{Вру})_4(\text{PO}_4)_2(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. К. А. Кошенкова¹, Н. В. Макаренко², *, Д. Е. Баравиков¹, Ф. М. Долгушин¹,
О. Б. Беккер³, И. Л. Еременко¹, И. А. Луценко¹, **

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

²Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

³Институт общей генетики им. Н.И. Вавилова РАН, Москва, Россия

*e-mail: makarenko@ich.dvo.ru

**e-mail: irinalu05@rambler.ru

Поступила в редакцию 19.05.2023 г.

После доработки 23.07.2023 г.

Принята к публикации 24.07.2023 г.

Взаимодействие в системе $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ —фитиновая кислота—2,2'-бипиридин (Вру) в водно-метанольном растворе привело к формированию молекулярного разнолигандного тетраядерного комплекса $[\text{Cu}_4(\text{Вру})_4(\text{PO}_4)_2(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (I), строение которого было установлено по результатам РСА (CCDC № 2262998). В состав молекулы комплекса I входят четыре неэквивалентных катиона Cu^{2+} , которые координируют по два фосфат аниона (PO_4^{3-} , оставшиеся в результате трансформации фитатного цикла), четыре нейтральных Вру, две молекулы воды и один фрагмент карбонат-аниона (CO_3^{2-}). Наличие большого количества сольватных молекул воды во внешней координационной сфере создало водородно-связанный каркас, участвующий в стабилизации кристаллической упаковки. Исследование антимикобактериальной активности I в отношении непатогенного штамма *Mycolicibacterium smegmatis* показало его высокую биоэффективность.

Ключевые слова: медь(II), координационное соединение, синтез, кристаллическая структура, биологическая активность, *Mycolicibacterium smegmatis*

DOI: 10.31857/S0132344X23600455, EDN: LQRIPR

Координационные соединения на основе эссенциальных (жизненно необходимых) металлов находятся в актуальном поле исследований медицинской, бионеорганической, фармацевтической химии и связаны с возможностью формировать структуры, проявляющие различную биологическую активность. Так, комплексы платины обладают антипролиферативной активностью, золото входит в состав противоартритных препаратов, соединения цинка, серебра, ртути проявляют противомикробные свойства [1–6]. Перспективным комплексообразователем (возможно, и альтернативным платине) является медь, выполняющая ряд жизненно важных окислительно-восстановительных функций в клетке, например транспорт электронов дыхательной цепи, окислительное фосфорилирование, удаление супероксидных радикалов и др. [7–9]. Ряд научно-исследовательских работ свидетельствует о проявлении различных видов биоактивности комплексов меди(II) — антибластической (антипролиферативной), противомикробной, антимикобактериальной и др. [10–19].

В качестве основных лигандов при формировании биоактивных комплексов выступают чаще всего различные карбоксилатные лиганды (обуславливающие еще и растворимость соединений), а для повышения биоэффективности используют олиго- и полипиридиновые фрагменты — фенантролины, бипиридины, терпиридины [20–24].

В представляемой работе в качестве кислотной молекулы была выбрана фитиновая (инозитгексафосфорная, $\text{C}_6\text{H}_6[\text{OPO}(\text{OH})_2]_6$) кислота, являющаяся типичным продуктом растительного происхождения [25–28], фармакофорный фрагмент которой представляет витамин В8, синтезирующийся клетками кишечника. Реакционная способность фитиновой кислоты обусловлена присутствием в структуре подвижных протонов (схема 1), а наличие шестичленного цикла делает возможным ее существование в различных изомерных формах [29–31].

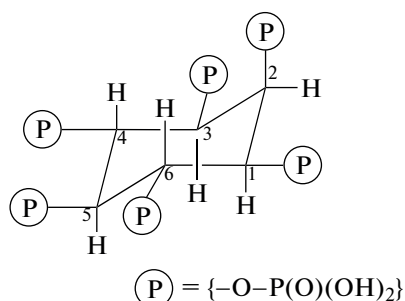


Схема 1.

Фитиновая кислота особенно активно хелатирует ионы двухвалентных металлов (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}) [32–35]. Так, в системах Cu(II) –фитинат–L (L = терпиридин, 1,10-фенантролин), по данным РСА каждый катион меди(II) би- и тридентатно координирует N-донорные лиганды, а фитинат-анион связывается через один или пару фрагментов PO_4^{3-} [32].

Цель настоящей работы – разработка методики синтеза в системе Cu(II) – $\text{C}_6\text{H}_6[\text{ОРО}(\text{ОН})_2]_6$ –Вру (Вру = 2,2'-бипиридин), установление строения методом РСА и определение биологической активности в отношении модельного непатогенного штамма *Mycolicobacterium smegmatis*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплекса I проводили на воздухе с использованием дистиллированной воды, метанола (“х. ч.”, Химмед) и этанола (“х. ч.”, Химмед), а также коммерчески доступные реактивы: гидрат фитината натрия $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6 \cdot x\text{Na} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), моногидрат ацетата меди(II) ($\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (95%, Acros), Вру (“х. ч.”, Химмед), гидроксид тетра-*n*-бутиламмония (Bu_4NOH 40%-ный водный раствор, Alfa Aesar).

Элементный анализ выполняли на автоматическом С,Н,N-анализаторе Carlo Erba EA 1108.

ИК-спектры соединения регистрировали на ИК-спектрофотометре с Фурье преобразованием Perkin-Elmer Spectrum 65 методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 400–4000 см^{-1} .

Биологическую активность I определяли в тест-системе *M. smegmatis* mc^2 155 диффузно-дисковым методом. Фиксировали величину зоны подавления роста штамма, засеянного газонном на агаризованной среде, вокруг бумажных дисков, содержащих вещество в различных концентрациях. Бактерии, смытые с чашек Петри со средой Триптон-соевый агар М-290 (Himedia), выращивали в течение ночи в жидкой среде Lemco-TW (Lab Lemco' Powder 5 г л^{-1} (Oxoid), Peptone special 5 г л^{-1} (Oxoid), NaCl 5 г л^{-1} , Tween-80) при +37°C до среднелогарифмической фазы роста при опти-

ческой плотности OD600 = 1.5 смешивали с расплавленной агаризованной средой М-290 в соотношении 1 : 9 : 10 (культура: Lemco-TW: М-290). Культуру инкубировали в течение 24 ч при +37°C. За минимальную ингибирующую концентрацию (МИК) считали концентрацию вещества, при которой зона подавления роста микобактерий была минимальна.

Синтез $[\text{Cu}_4(\text{Вру})_4(\text{PO}_4)_2(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (I). Навеску соли фитината натрия $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6 \cdot x\text{Na} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (0.165 г, 0.25 ммоль) растворяли в 10 мл H_2O , добавляли 2 мл Bu_4NOH и выдерживали при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем к полученному раствору добавляли $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.100 г, 0.5 ммоль) и Вру (0.078 г, 0.5 ммоль), растворенные в 15 мл MeOH. Реакционную смесь выдерживали при 60°C в течение 90 мин, затем полученный голубой раствор отфильтровывали. Через неделю на дне колбы образовывалась поликристаллическая масса голубого цвета, которую отделяли от маточного раствора декантацией. Для получения кристаллов, пригодных для РСА, проводили перекристаллизацию полученного вещества из смеси EtOH : H_2O (1 : 1). Выход I 0.079 г (45%).

Найдено, %: C 35.22; H 4.33; N 7.89.

Для $\text{C}_{41}\text{H}_{62}\text{N}_8\text{O}_{26}\text{P}_2\text{Cu}_4$ (I)

вычислено, %: C 35.20; H 4.47; N 8.01.

ИК (ν , см^{-1}): 3205 уш.ср, 3111 ср, 3078 уш.ср, 2346 сл, 2041 о.сл, 1907 о.сл, 1604 ср, 1551 ср, 1489 ср, 1473 ср, 1442 с, 1317 ср, 1251 ср, 1159 ср, 1070 с, 993 о.с, 857 с, 767 о.с, 727 с, 586 о.с, 547 о.с, 414 о.с.

РСА комплекса I проведен при 100 К на дифрактометре Bruker Apex II (CCD-детектор, MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Структура расшифрована с использованием программы ShelXT [36] и уточнена в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [37] в анизотропном приближении для неводородных атомов. Для некоординированных с комплексом кристаллизационных молекул воды в разностном синтезе локализованы 19 позиций, часть из которых имеет неполную заселенность. При этом суммарная заселенность для кристаллизационных молекул воды равна 13 по данным РСА. Атомы водорода молекул воды локализованы из разностных Фурье-синтезов, а положения остальных атомов водорода рассчитаны геометрически. Все они уточнены в изотропном приближении в модели “наездника”. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения следующие: $\text{C}_{41}\text{H}_{62}\text{N}_8\text{O}_{26}\text{P}_2\text{Cu}_4$, $M = 1388.08 \text{ г/моль}$, моноклинная пространственная группа $P2_1/c$, $a = 14.1175(6)$, $b = 18.5107(8)$, $c = 21.5449(9) \text{ \AA}$, $\beta = 94.404(2)$, $V = 5546.2(4) \text{ \AA}^3$, $\rho(\text{выч.}) = 1.666 \text{ г/см}^3$, $Z = 4$, угол сканирования

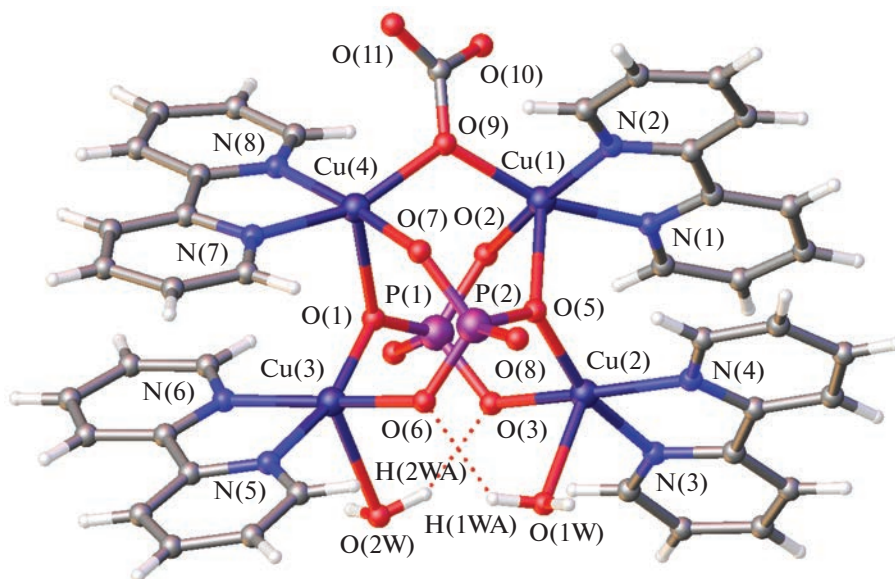


Рис. 1. Молекулярная структура I. Пунктирами обозначены водородные связи. Неводородные атомы представлены эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 50\%$).

$3.664^\circ < 2\theta < 50.5^\circ$, $\mu(\text{Mo}) = 1.662 \text{ мм}^{-1}$, измерено 91 398 отражений, 10 027 независимых, 7755 из которых с $I > 2\sigma(I)$, $R_{\text{int}} = 0.1046$, $R_1 = 0.0562$ и $wR_2 = 0.1349$ по наблюдаемым рефлексам с $I > 2\sigma(I)$ и $R_1 = 0.0778$ и $wR_2 = 0.1502$ по всем отражениям, число уточняемых параметров – 790.

Полный набор рентгеноструктурных параметров депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2262998; deposit@ccdc.cam.ac.uk).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение I кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/c$ моноклинной сингонии и представляет собой сольватированный разнолигандный тетраэдерный молекулярный комплекс $[(\text{Cu}_4(\text{Вру})_4(\text{PO}_4)_2(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2) \cdot 13\text{H}_2\text{O}]$ (рис. 1). В отличие от ранее опубликованных [33, 34] комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ с фитиновой кислотой, в которых пара инозитных фрагментов координируется через анионы PO_4^{3-} к комплексообразователям, в нашем случае в состав молекулы входят четыре неэквивалентных катиона Cu^{2+} , которые координируют по два фосфат аниона (PO_4^{3-} , оставшиеся в результате трансформации фитатного цикла), четыре нейтральных Вру, две молекулы воды и один фрагмент карбонат-аниона (CO_3^{2-}). Все атомы меди находятся в квадратно-пирамидальном окружении атомов азота и кислорода $\{\text{CuN}_2\text{O}_3\}$ (КЧ 5). По координационному окружению ком-

плексообразователи можно разделить на две группы: первая ($\text{Cu}(1)$, $\text{Cu}(4)$) – хелатно связаны с Вру ($\text{Cu}-\text{N}$ 1.996(5)–2.024(5) Å), карбонат-анионом ($\text{Cu}-\text{O}$ 1.945(4); 1.951(4) Å) и двумя фосфат-анионами ($\text{Cu}-\text{O}$ 1.923(4)–2.288(4) Å); вторая ($\text{Cu}(2)$, $\text{Cu}(3)$) – хелатно связаны с Вру ($\text{Cu}-\text{N}$ 2.000(6)–2.022(5) Å), двумя фосфат-анионами ($\text{Cu}-\text{O}$ 1.927(4)–1.942(4) Å) и молекулами воды ($\text{Cu}(2)-\text{O}(1\text{w})$ 2.294(4), $\text{Cu}(3)-\text{O}(2\text{w})$ 2.328(4) Å (табл. 1).

Также в I присутствуют внутримолекулярные водородные связи между координированными молекулами воды и остатками фосфорной кислоты ($\text{O}(1\text{w})-\text{H}(1\text{wA})\dots\text{O}(6)$ 2.057 Å, $\text{O}(1\text{w})\dots\text{O}(6)$ 2.719(5) Å; $\text{O}(2\text{w})-\text{H}(2\text{wA})\dots\text{O}(3)$ 1.985 Å и $\text{O}(2\text{w})\dots\text{O}(3)$ 2.785(5) Å (рис. 1).

Кристаллическая упаковка стабилизирована многочисленными водородными связями с участием внешнесферных молекул воды (в независимой части элементарной ячейки выявлены 13 позиций молекул воды), которые можно выделить в структурообразующий водородно-связанный слой (рис. 2, табл. 2). Наличие большого числа гидратных молекул в кристаллической упаковке обуславливает хорошую растворимость соединения в воде, что является необходимым условием при создании кандидатов в лекарственные препараты.

Между бипиридиновыми фрагментами соседних молекул наблюдаются слабые π -стэкинг-взаимодействия (кольца 1: $\text{N}(1)\text{C}(1)\text{C}(2)\text{C}(3)\text{C}(4)\text{C}(5)$; 2: $\text{N}(2)\text{C}(6)\text{C}(7)\text{C}(8)\text{C}(9)\text{C}(10)$; 3: $\text{N}(1)\text{C}(1)\text{C}(2)\text{C}(3)\text{C}(4)\text{C}(5)_{1-x, 1-y, 1-z}$;

Таблица 1. Основные длины связей (d , Å) в I

Связь	d , Å	Связь	d , Å
Bpy			
Cu(1)–N(1)	2.024(5)	Cu(3)–N(5)	2.004(4)
Cu(1)–N(2)	1.996(5)	Cu(3)–N(6)	2.002(5)
Cu(2)–N(3)	2.008(4)	Cu(4)–N(7)	2.022(5)
Cu(2)–N(4)	2.007(4)	Cu(4)–N(8)	2.000(6)
PO_4^{3-}			
Cu(1)–O(2)	1.929(4)	Cu(3)–O(1)	1.942(4)
Cu(1)–O(5)	2.283(4)	Cu(3)–O(6)	1.927(4)
Cu(2)–O(3)	1.941(4)	Cu(4)–O(1)	2.288(4)
Cu(2)–O(5)	1.942(3)	Cu(4)–O(7)	1.923(4)
CO_3^{2-}			
Cu(1)–O(9)	1.951(4)	Cu(4)–O(9)	1.945(4)
H_2O			
Cu(2)–O(1)	2.294(4)	Cu(3)–O(2w)	2.328(4)
Cu...Cu			
Cu(1)...Cu(4)	3.328(1)	Cu(1)...Cu(2)	3.301(2)
Cu(2)...Cu(3)	4.295(3)	Cu(3)...Cu(4)	3.252(2)

4: N(2)C(6)C(7)C(8)C(9)C(10) $_{1-x, 1-y, 1-z}$;
 5: N(7)C(31)C(32)C(33)C(34)C(35);
 6: N(8)C(36)C(37)C(38)C(39)C(40);
 7: N(7)C(31)C(32)C(33)C(34)C(35) $_{1-x, -y, 1-z}$;
 8: N(8)C(36)C(37)C(38)C(39)C(40) $_{1-x, -y, 1-z}$; 1–4,
 2–3 = 3.613 Å; 5–8, 6–7 = 3.690 Å), в конечном
 итоге связывающие слои в единую 3D-структуру
 (рис. 3).

Антибактериальная активность соединения I
 была определена в отношении непатогенного

штамма *M. smegmatis*, который является модельным
 для вирулентного *Mycobacterium tuberculosis*. Известно,
 что устойчивость микобактерий к химиотерапевтическим
 агентам во многом связана с низкой проницаемостью
 микобактериальной клеточной стенки, с ее необычной
 структурой. *M. smegmatis* являются быстрорастущими
 непатогенными бактериями и поэтому используются
 в качестве модельного организма для медленно-
 растущих бактерий *M. tuberculosis*, а также для
 первичного скрининга противотуберкулезных
 препаратов [38]. Тест-си-

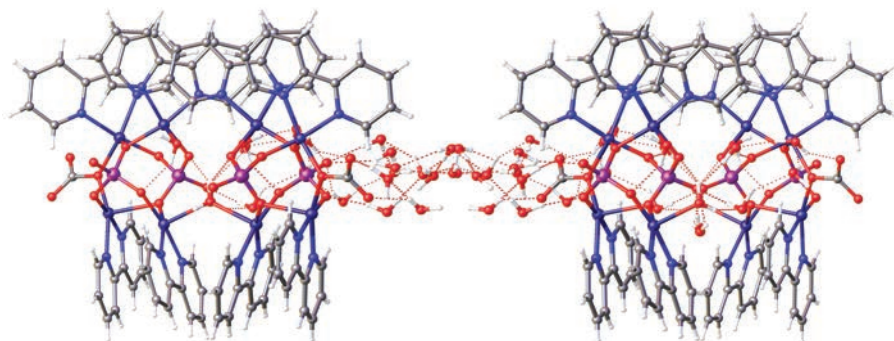


Рис. 2. Формирование водородно-связанного каркаса.

Таблица 2. Геометрические параметры водородных связей в I*

D—H...A	Расстояние, Å			Угол D—H...A, град
	D—H	H...A	D...A	
O(1w)—H(1wA)...O(6)	0.87	2.06	2.719(5)	132.3
O(1w)—H(1wB)...O(11w)	0.87	1.92	2.742(6)	156.6
O(2w)—H(2wA)...O(3)	0.87	1.99	2.785(5)	152.2
O(2w)—H(2wB)...O(3w)	0.87	1.94	2.796(6)	166.6
O(3w)—H(3wA)...O(4)	0.87	1.87	2.718(6)	164.5
O(3w)—H(3wB)...O(4w)	0.86	1.90	2.698(7)	154.4
O(4w)—H(4wA)...O(5w)	0.87	1.99	2.778(8)	149.4
O(4w)—H(4wB)...O(18w)	0.87	1.86	2.661(8)	151.5
O(5w)—H(5wA)...O(7w)	0.87	1.90	2.724(10)	157.5
O(5w)—H(5wB)...O(4)	0.87	1.97	2.775(6)	153.8
O(6w)—H(6wB)...O(4)	0.87	1.77	2.621(9)	165.6
O(7w)—H(7wA)...O(16w)	0.87	1.96	2.725(10)	146.0
O(7w)—H(7wB)...O(8w) ^{1#}	0.87	2.13	2.764(17)	128.8
O(7w)—H(7wB)...O(8w)	0.87	2.04	2.865(16)	159.2
O(8w)—H(8wB)...O(9w)	0.94	2.14	2.748(16)	121.5
O(9w)—H(9wA)...O(19w)	0.87	1.83	2.555(17)	140.1
O(9w)—H(9wB)...O(6w)	0.87	1.89	2.676(15)	150.4
O(10w)—H(10A)...O(9w)	0.87	1.82	2.685(10)	175.8
O(10w)—H(10B)...O(2)	0.87	1.87	2.730(6)	169.4
O(11w)—H(11A)...O(8)	0.87	1.84	2.694(6)	169.2
O(11w)—H(11B)...O(4w) ^{2#}	0.87	2.03	2.712(8)	134.9
O(12w)—H(12A)...O(8)	0.87	1.91	2.774(6)	174.8
O(12w)—H(12B)...O(7) ^{3#}	0.87	1.95	2.795(6)	162.3
O(13w)—H(13A)...O(8)	0.87	1.96	2.805(5)	164.2
O(13w)—H(13B)...O(83)	0.87	2.09	2.805(5)	138.7
O(14w)—H(14A)...O(10)	0.87	1.82	2.494(16)	132.7
O(14w)—H(14A)...O(15w) ^{4#}	0.87	1.89	2.76(2)	173.1
O(15w)—H(15B)...O(11) ^{5#}	0.87	1.04	1.88(2)	157.5
O(16w)—H(16A)...O(15w)	0.87	1.38	2.20(2)	155.4
O(18w)—H(18A)...O(11) ^{5#}	0.87	1.84	2.645(10)	152.8
O(18w)—H(18B)...O(12w) ^{2#}	0.87	1.86	2.697(8)	162.2
O(19w)—H(19A)...O(16w) ^{1#}	0.87	2.14	2.839(15)	137.1
O(19w)—H(19B)...O(17w) ^{6#}	0.83	1.63	2.44(3)	167.0
O(21w)—H(21B)...O(4)	0.87	2.15	2.85(3)	136.9

* Коды симметрии: ^{1#}—x, y, 3/2—z; ^{2#}—x, y, 1/2—z; ^{3#}1—x, y, 1/2—z; ^{4#}1+x, y, z; ^{5#}—1+x, y, z; ^{6#}1—x, y, 3/2—z.

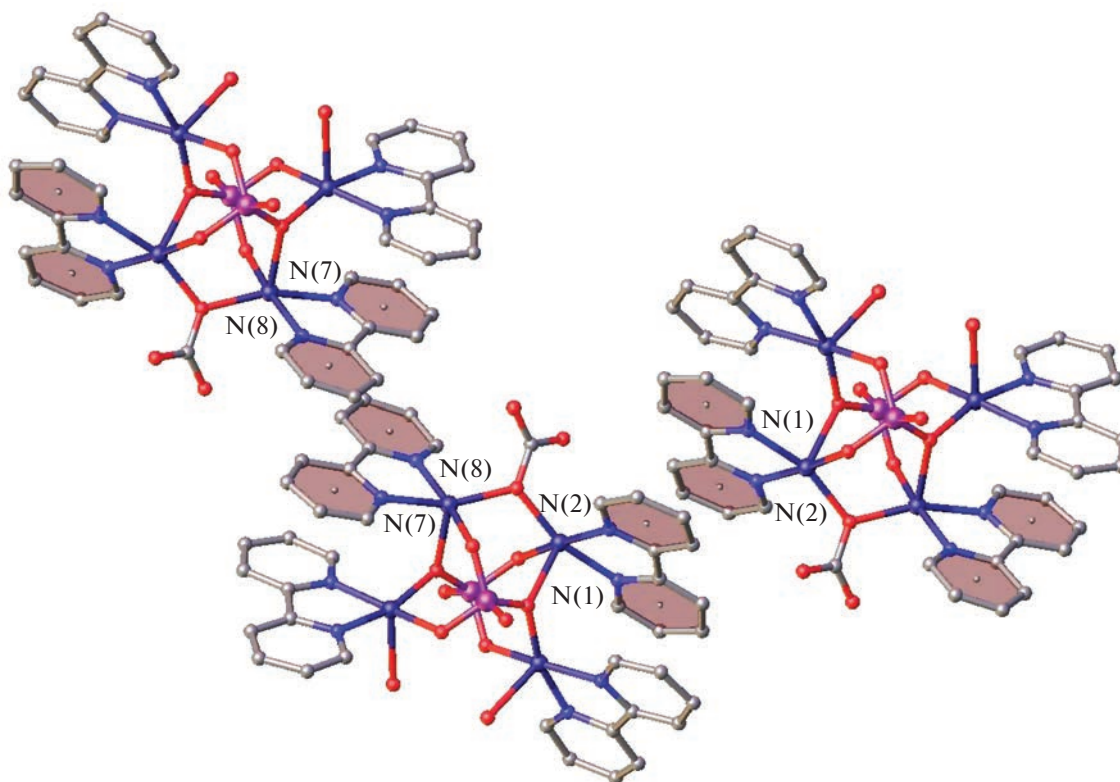


Рис. 3. π -Стэкинг-взаимодействия между Вру-фрагментами в I.

система *M. smegmatis* проявляет более высокую степень устойчивости к антибиотикам и противотуберкулезным агентам, чем *M. tuberculosis*, поэтому критерием отбора является концентрация вещества <100 нмоль/диск [39]. Все полученные результаты биоактивности *in vitro* исследованных соединений соотносились с активностью препаратов первого ряда противотуберкулезной терапии — изониазида (INH) и рифампицина (Rif) в данных условиях эксперимента.

Результаты антибактериальной активности в тестовой системе *M. smegmatis* mc^2 155 и ее изменение с течением времени для I приведены в табл. 3.

Значение МИК полученного медного комплекса в десятки раз превосходит активность исходных лигандов (в >10 раз $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6 \cdot x\text{Na} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ и в 20 раз Вру) и в 4 раза изониазида, однако уступает рифампицину. Как следует из табл. 3 биоактивность свободных органических лигандов, с одной стороны, невысокая, а с другой — кратковременная (зона подавления роста микобактерий зарастает в течение первых суток). При комплексообразовании этот эффект становится более пролонгированным — область ингибирования сохраняется практически в течение 5 сут. При сопоставлении с ранее полученными фуранкарбоксилатными комплексами

меди(II) I можно поставить в ряд по увеличению биоактивности между пиридиновыми и фенантролиновыми соединениями [15, 16, 18, 19, 40–42]. Если же сравнивать бипиридиновые комплексы с различными металлами (меди(II), цинка(II), никеля(II), кобальта(II)), I является одним из наиболее эффективных после $[\text{Cu}_2(\text{Nfur})_4(\text{Вру})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [19] (МИК = 20 нмоль/диск; табл. 3). Интересная особенность была отмечена для I в процессе выполнения эксперимента, в отличие от ранее полученного биядерного комплекса [19], I обладает бактерицидным эффектом, т.е. зона ингибирования роста бактерий не зарастает через 120 ч.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и программ Российской академии наук

Таблица 3. Результаты антибактериальной активности *in vitro* для I в отношении *Mycolicibacterium smegmatis*

Соединение*	МИК, нмоль/диск	Зона ингибирования, мм		Литература
	24 ч	24 ч	120 ч	
I	25	6.6 ± 0.1	6.5 ± 0.1	Настоящая работа
[Cu(Fur) ₂ (Phen ¹)]	5	7 ± 0.5	7 ± 0.5	[15]
[Cu ₂ (Fur) ₄ (Py) ₂]	200	7 ± 0.5	7 ± 0.5**	[15]
[Cu(Fur) ₂ (Py) ₂ (H ₂ O)]	400	7 ± 0.5	7 ± 0.5**	[15]
[Cu(Fur) ₂ (Bpy)(H ₂ O)]	100	7.0 ± 0.5	7.0 ± 0.5**	[16]
[Cu(Fur) ₂ (Phpy) ₂ (H ₂ O)] · Phpy	250	7.0 ± 0.5	7.0 ± 0.5**	[40]
[Cu(Fur) ₂ (NH ₂ -Py) ₂]	1000	7.0 ± 0.5	7.0 ± 0.5**	[40]
[Cu ₂ (Fur) ₄ (CH ₃ CN) ₂]	187	7.0 ± 0.5	7.0 ± 0.5**	[41]
[Cu(Fur) ₂ Neoc ⁴ (H ₂ O)]	25	6.7 ± 0.3	6.6 ± 0.1	[18]
[Cu(Nfur) ₂ (H ₂ O) ₂] · 2H ₂ O	1000	6.7 ± 0.1	6.4 ± 0.1**	[19]
[Cu(Nfur) ₂ (Py) ₂ (H ₂ O)]	800	6.8 ± 0.3	6.6 ± 0**	[19]
[Cu ₂ (Nfur) ₄ (Bpy) ₂] · H ₂ O	20	7.0 ± 0.0	6.9 ± 0.1**	[19]
[Zn(Fur) ₂ (Bpy)]	100	6.5 ± 0.0	0	[16]
[Co(Fur) ₂ (Bpy)]	400	6.5 ± 0.2	6.5 ± 0.2**	[16]
[Ni(Fur) ₂ (Bpy)]	>2000	6.6 ± 0.12	6.5 ± 0.1**	[42]
C ₆ H ₁₈ O ₂₄ P ₆ · xNa · yH ₂ O	>250	0	0	Настоящая работа
2HFur	1000	6.5 ± 0.2	0	[15]
HNfur	>1000	0	0	[19]
Phen	45	7.5 ± 0.5	0	[18]
Neoc	100	6.46 ± 0.06	0	[18]
Bpy	500	0	0	[16]
INH	100	7 ± 0.5	6.5 ± 0.5	Настоящая работа
Rif	5	7.2 ± 0.3	7.0 ± 0	Настоящая работа

* Phen – 1,10-фенантролин, Phpy – 4-фенилпиридин, NH₂-Py – 3-аминопиридин, Neoc – 2,9-диметил-1,10-фенантролин (неокупроин), C₆H₁₈O₂₄P₆ · xNa · yH₂O – гидрат фитината натрия, Bpy – 2,2'-бипиридин, INH – изониазид, Rif – рифампицин HFur и Nfur – 2-фурановая и 5-нитро-2-фурановая кислоты.

** Зона ингибирования роста культуры бактерий, изначально возникшая после нескольких часов роста, начинает зарастать по всей поверхности зоны.

0 – зона ингибирования роста отсутствует.

и государственного задания ИХ ДВО РАН
FWFN(0205)-2022-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Barry N., Sadler P. // Chem. Commun. 2013. V. 49. P. 5106.
- Chan W., Wong W. // Polyhedron. 2014. V. 83. P. 150.
- Medici S., Peana M., Nurchi V. et al. // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 284. P. 329.
- Che C.-M., Siu F.-M. // Curr. Opin. Chem. Biol. 2010. V. 14. P. 255.
- Dilruba S., Kalayda G.V. // Cancer Chemother. Pharmacol. 2016. V. 77. P. 1103.
- Porchia M., Pellei M., Del Bello F. et al. // Molecules. 2020. V. 25. P. 5814.
- Linder M. C., Hazegh-Azam M. // Am. J. Clin. Nutr. 1996. V. 63. P. 797.
- Kaim W., Rall J. // Angew. Chem. Int. Ed. 1996. V. 35. P. 43.
- Crichton R.R., Pierre J.-L. // Biometals. 2001. V. 14. P. 99.
- Climova A., Pivovarov E., Szczesio M. et al. // J. Inorg. Biochem. 2023. V. 240. P. 112108.
- Gordon A. T., Abosede O., Ntsimango S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 510. P. 119744.
- Bravo-Gómez M., Campero-Peredo C., García-Conde D. et al. // Polyhedron. 2015. V. 102. P. 530.
- Davila-Manzanilla S., Figueroa-de-Paz Y., Mejia C. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2017. V. 129. P. 266.
- Correia I., Borovic S., Cavaco I. et al. // J. Inorg. Biochem. 2017. V. 175. P. 284.

15. Луценко И.А., Баравиков Д.Е., Кискин М.А. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 6. С. 366 (Lutsenko I.A., Baravikov D.E., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 6. P. 411).
<https://doi.org/10.1134/S1070328420060056>
16. Луценко И.А., Ямбулатов Д.С., Кискин М.А. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 12. С. 715 (Lutsenko I.A., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 12. P. 787).
<https://doi.org/10.1134/S1070328420120040>
17. Lutsenko I.A., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et al. // Chem. Select. 2020. V. 5. P. 11837.
18. Lutsenko I.A., Baravikov D.E., Koshenskova K.A. et al. // RSC Advances. 2022. V. 12, P. 5173.
19. Кошенкова К.А., Луценко И.А., Нелюбина Ю.В. и др. // Журн. неорганич. химии. 2022. Т. 67. С. 1398 (Koshenskova K.A., Lutsenko I.A., Nelyubina Yu.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1545).
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22700106>
20. Naletova I., Satriano K., Cursi A. et al. // Oncotarget. 2018. V. 9. P. 36289.
21. Pivetta T., Trudu F., Valletta E. et al. // J. Inorg. Biochem. 2014. V. 141. P. 103.
22. Кошенкова К.А., Баравиков Д.Е., Нелюбина Ю.В. и др. // Коорд. химия. 2023. Т. 49. № 10. С. 582 (Koshenskova K.A., Baravikov D.E., Nelyubina Yu.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2023. V. 49. № 10. P. 660).
<https://doi.org/10.1134/S1070328423600730>
23. Eremina J.A., Lider E.V., Kuratieva N.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 516. P. 120169.
24. Eremina J.A., Smirnova K.S., Berezin A.S. et al. // J. Mol. Struct. 2021. V. 1245. P. 131024.
25. Saburov K.A., Kamilov Kh.M. // Chem. Nat. Compd. 1989. V. 25. № 6. P. 695.
26. Barrientos L.G., Murthy P.P.N. // Carbohydr. Res. 1996. V. 296. P. 39.
27. Raboy V. // Phytochem. 2003. V. 64. № 6. P. 1033.
28. Vasca E., Materazzi S., Caruso T. et al. // Anal. Bioanal. Chem. Res. 2002. V. 374. № 1. P. 173.
29. Stefano C.De, Giuffre O., Milea D. et al. // Chem. Spec. Bioavail. 2002. V. 15. № 2. P. 29.
30. Yu S., Cowieson A., Gilbert C. et al. // J. Anim. Sci. 2012. V. 90. P. 1824.
31. Nielsen A.V.F., Tetens I., Meyer A.S. // Nutrients. 2013. V. 5. P. 3074.
32. Veiga N., Torres J., Bazzicalupi C. et al. // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 14971.
33. Quiñone D., Veiga N., Torres J. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 12156.
34. Quiñone D., Veiga N., Torres J. et al. // ChemPlus-Chem. 2017. V. 82. № 5. P. 721.
35. Cai K., Sun F., Liang. X. et al. // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. P. 12943.
36. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
37. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
38. Ramon-García S., Ng C., Anderson H. et al. // Antimikrob. Agen. Chemother. 2011. V. 8. P. 3861.
39. Bekker O.B., Sokolov D.N., Luzina O.A. et al. // Med. Chem. Res. 2015. V. 24. P. 2926.
40. Луценко И.А., Кискин М.А., Кошенкова К.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2021. Т. 3. С. 463 (Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Koshenskova K.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. № 3. P. 463).
<https://doi.org/10.1007/s11172-021-3109-3>
41. Луценко И.А., Никифорова М.Е., Кошенкова К.А. и др. // Коорд. химия. 2022. Т. 48. С. 83 (Lutsenko I.A., Nikiiforova M.E., Koshenskova K.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 12 P. 879).
<https://doi.org/10.31857/S0132344X22020049>
42. Uvarova M.A., Lutsenko I.A., Kiskin M.A. et al. // Polyhedron. 2021. V. 203. P. 115241.

УДК 546.98

РЕАКЦИИ ХЛОРИДА ПАЛЛАДИЯ(II) С МОНОИМИНОАЦЕНАФТЕНОНАМИ

© 2023 г. А. Н. Лукоянов¹, Н. Ф. Ромашев^{2, *}, В. И. Комлягина^{2, 3},
В. В. Коковкин², А. В. Черкасов¹, А. Л. Гушин^{2, **}

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

² Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

³ Новосибирский научно-исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: nikolaj.romashev75@gmail.com

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

Поступила в редакцию 14.07.2023 г.

После доработки 29.07.2023 г.

Принята к публикации 03.08.2023 г.

При взаимодействии PdCl_2 с [2,6-диизопропилфенил]иминоаценафтенонем (Dpp-mian) в дихлорметане образуется соединение $[\text{Pd}(\text{Dpp-mian})\text{Cl}_2]_2$ (I). Комплекс I содержит в своем составе две структурные единицы: $[\text{Pd}(\text{Dpp-mian})\text{Cl}_2]$, в котором Dpp-mian координируется к Pd(II) бидентатно-хелатным способом атомами азота и кислорода, и $[\text{Pd}(\text{Dpp-mian})_2\text{Cl}_2]$, где две молекулы Dpp-mian связаны с палладием только через атом азота. С другой стороны, при взаимодействии PdCl_2 с [4-метоксифенил]иминоаценафтенонем (4-MeOPh-mian) в дихлорметане происходит перестройка структуры лиганда с последующим образованием ранее описанного в литературе комплекса Pd(II) с 1,2-бис-[4-метоксифенил]иминоаценафтенонем (4-MeOPh-bian) состава $[\text{Pd}(4\text{-MeOPh-bian})\text{Cl}_2]$ (II) (CCDC № 2280529). Соединение I получено впервые и охарактеризовано методами рентгеноструктурного (CCDC № 2280528 (I)), рентгенофазового и элементного анализов, а также с помощью ИК-спектроскопии и циклической вольтамперометрии.

Ключевые слова: палладий, иминоаценафтеноны, рентгеноструктурный анализ, комплексы, синтез, циклическая вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0132344X23600595, EDN: LGNPMA

Моноиминоаценафтеноны (mian) относятся к классу редокс-активных лигандов. Они представляют собой продукт частичной конденсации аценафтенхинона одним эквивалентом ароматического амина [1–4] и являются промежуточными продуктами при получении бис-иминоаценафтенон (bian) — хорошо известного класса редокс-активных лигандов, комплексы на основе которых нашли широкое применение в таких областях, как катализ, бионеорганическая химия, магнето-

химия и др. [5–11]. Моноиминоаценафтеноны содержат в своем составе как карбонильные, так и иминные функциональные группы, сопряженные с нафталиновым остовом, что приводит к уникальным координационным [12] и окислительно-восстановительным свойствам [1, 4].

Получение моноиминоаценафтенонов (mian) и бис-иминоаценафтенон (bian) представлена на схеме 1.

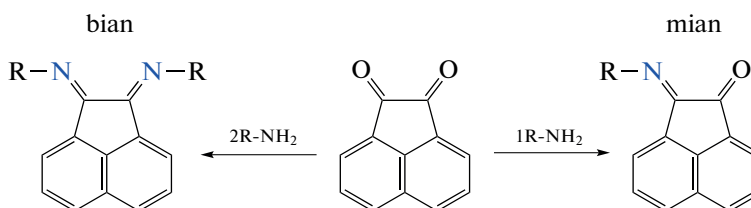


Схема 1.

На сегодняшний день, металлокомплексы с *mian* изучены крайне фрагментарно. Так, по данным Кембриджской базы структурных данных, известно 17 примеров структурно охарактеризованных комплексов с *d*-элементами [12–20]. Исследования свойств комплексов переходных металлов с лигандами этого класса были инициированы группой профессора Т. Панда [13, 16, 21]. В данной серии работ была показана возможность использования комплексов цинка в реакциях гуанилирования карбодиимидов и изоцианатов анилинами. С другой стороны, комплексы платиновых металлов с *mian* практически не известны. Описаны только два комплекса рутения состава $[\text{Ru}(\text{Ph-mian})(\text{Tpm})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ [22] и $[\text{Ru}(\text{Ph-mian})(\text{Tpm})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ [19]. В этих работах было проведено сравнительное исследование комплексов Ru/bian и Ru/mian в реакциях окисления спиртов и эпексидирования олефинов. Реакционная способность моноиминоаценафтенон по отношению к палладию не исследовалась. Имеется только упоминание о комплексе Pd(II) с 2-((2,6-диизопропилфенил)имино)-1-метил-1,2-дигидроаценафтилен-1-олом, который образуется в результате метилирования моно-(2,6-диизопропилфенил)аценафтенона (**Dpp-mian**) по карбонильному атому углерода с последующей координацией α -гидроксиимина к PdCl_2 [23].

В настоящей работе проводили реакции PdCl_2 с [2,6-диизопропилфенил]иминоаценафтенон и [4-метоксифенил]иминоаценафтенон. В результате было получено и структурно охарактеризовано новое координационное соединение состава $[\text{Pd}(\text{Dpp-mian})\text{Cl}_2]_2[\text{Pd}(\text{Dpp-mian})_2\text{Cl}_2]$, которое является первым примером координации моноиминоаценафтенона (в данном случае **Dpp-mian**) к палладию. С помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА) изучены его окислительно-восстановительные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения **Dpp-mian** и 4-MeOPh-mian синтезировали по методикам [1, 14] соответственно. Аценафтенхинон (Sigma Aldrich, 99%), PdCl_2 (Красцветмет) использовали без предварительной очистки. Растворители очищали по стандартным методикам. ИК-спектры в области 4000–400 см^{-1} записывали на спектрометре Scimitar FTS 2000 с образцов, запрессованных в таблетки KBr. Элементный анализ на C, H, N, S выполняли на приборе Euro EA 3000. Электрохимические измерения проводили с использованием потенциостат-гальваностата Р-45Х (Элинс, Россия) при комнатной температуре в ацетонитриле с 0.10 М Bu_4NPF_6 в качестве фонового электролита. Использовали трехэлектродную ячейку, которая включала ин-

дикаторный пастовый электрод, хлорсеребряный электрод сравнения, заполненный насыщенным раствором KCl, и вспомогательный Pt-электрод. Подробное описание ячейки приведено в [24–26]. В составе пасты использовали смесь угольного порошка, 10% водной дисперсии Нафийон и электроактивного вещества. Соотношение компонентов в расчете на сухую смесь было 100 : 6 : 3–7 мг. Скорость развертки потенциала – 10 мВ/с. В качестве внутреннего стандарта использовался ферроцен с потенциалом $E_{1/2} = 0.43$ В (отн. Ag/AgCl).

Синтез $[\text{Pd}(\text{Dpp-mian})\text{Cl}_2]_2[\text{Pd}(\text{Dpp-mian})_2\text{Cl}_2]$ (I). К раствору 0.34 г (1.0 ммоль) **Dpp-mian** в дихлорметане (10 мл) приливали раствор 0.19 г (0.75 ммоль) $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ в CH_2Cl_2 (10 мл). Полученный раствор оставляли при комнатной температуре на сутки. В результате образовался красно-коричневый кристаллический продукт комплекса I. Выход продукта 0.48 г (93%). $T_{\text{разл}} > 207^\circ\text{C}$.

Кристаллы, пригодные для РСА, получали следующим образом: в Н-образной пробирке (диаметр 4 мм) в одно колено помещали 0.05 г $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, затем трубку заполняли дихлорметаном так, чтобы в пробирке не оставалось пузырьков воздуха, и во второе колено добавляли 0.1 г кристаллического **Dpp-mian**. Пробирку плотно закрывали и вещества медленно смешивали при комнатной температуре. При этом в средней части реакционной пробирки в течение 3 нед формировались кристаллы комплекса I, пригодные для РСА.

Найдено, %:	C 57.2;	H 4.87;	N 2.9.
Для $\text{C}_{98}\text{H}_{96}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}\text{Pd}_3$			
вычислено, %:	C 56.93;	H 4.68;	N 2.71.

ИК (KBr; ν , см^{-1}): 3061 сл, 2958 ср, 2926 ср, 2900 ср, 2866 ср, 1732 с, 1662 сл, 1635 с, 1622 с, 1604 с, 1579 о.с, 1489 ср, 1465 ср, 1435 ср, 1419 ср, 1384 ср, 1363 ср, 1328 сл, 1300 ср, 1274 ср, 1265(ср, 1219 ср, 1178 сл, 1151 сл, 1120 ср, 1099 сл, 1072 сл, 1056 сл, 1045 сл, 1029 ср, 989 сл, 956 сл, 937 сл, 916 ср, 831 ср, 800 ср, 783 ср, 773 с, 738 с, 715 ср, 675 сл, 634 сл, 592 сл, 568 сл, 536 ср, 516 сл, 489 сл, 466 сл, 418 сл, 405 сл.

Синтез $[\text{Pd}(4\text{-MeOPh-bian})\text{Cl}_2]$ (II). В дальнее колено h-образной трубки помещали 0.05 г PdCl_2 (0.28 ммоль), затем трубку полностью заполняли ацетонитрилом. После этого добавляли 0.16 г кристаллического 4-MeOPh-mian (0.56 ммоль) и трубку запаивали. Полученный таким образом образец выдерживали без перемешивания при комнатной температуре в течение месяца. За это время в средней части Н-образной трубки обра-

зовались красные кристаллы комплекса II, пригодные для РСА. Выход продукта 0.09 г (56%).

Найдено, %: C 54.5; H 3.50; N 5.0.
Для $C_{26}H_{20}N_2O_2PdCl_2$
вычислено, %: C 54.8; H 3.54; N 4.9.

ИК (KBr; ν , cm^{-1}): 3444 ш, 3192 ср, 3120 ср, 3055 сл, 3018 сл, 3003 сл, 2960 сл, 2945 сл, 2897 сл, 2833 сл, 1635 ср, 1598 с, 1502 о.с, 1463 ср, 1436 ср, 1423 ср, 1298 ср, 1278 ср, 1251 о.с, 1176 ср, 1166 ср, 1151 ср, 1105 ср, 1080 сл, 1033 с, 960 сл, 920 сл, 829 с, 806 сл, 779 с, 761 (сл), 736 сл, 723 сл, 692 сл, 651 сл, 632 сл, 559 сл, 530 ср, 493 сл, 457 сл, 428 сл.

РСА монокристаллических образцов соединений I ($0.36 \times 0.24 \times 0.08$ мм) и II ($0.21 \times 0.10 \times 0.06$ мм) проведен на дифрактометре Bruker D8 Quest (MoK_{α} -излучение, ω -сканирование, $\lambda = 0.71073$ Å) при $T = 100.0(2)$ К. Измерение и интегрирование экспериментальных наборов интенсивностей, учет поглощения и уточнение структур проведены с использованием программных пакетов APEX3 [27], SADABS [28] и SHELX [29].

Соединение I ($C_{48}H_{46}Cl_2N_2O_2Pd$, $2C_{24}H_{23}Cl_2NOPd$, $2CH_2Cl_2$) кристаллизуется в пространственной группе $P\bar{1}$ ($a = 8.5740(5)$, $b = 15.6553(9)$, $c = 17.4131(10)$ Å, $\alpha = 73.323(2)^\circ$, $\beta = 82.933(2)^\circ$, $\gamma = 87.795(2)^\circ$, $V = 2222.0(2)$ Å³, $Z = 1$, $\rho(\text{выч.}) = 1.545$ г/см³, $\mu = 0.957$ мм⁻¹). Измерено 53731 отражение ($\theta_{\text{макс}} = 26.06^\circ$), из них 8783 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0.0459$) использованы для решения структуры с помощью алгоритма dual-space [30] и последующего уточнения 575 параметров полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. После финального уточнения $wR_2 = 0.0599$ и $S(F^2) = 1.054$ для всех отражений ($R_1 = 0.0301$ для всех 7358 отражений, удовлетворяющих условию $F^2 > 2\sigma(F^2)$). Остаточные максимум и минимум электронной плотности составили $0.50/-0.64$ е/Å³.

Соединение II ($C_{26}H_{20}Cl_2N_2O_2Pd$, C_2H_3N) кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/n$ ($a = 12.0587(4)$, $b = 13.3433(5)$, $c = 15.9962(6)$ Å, $\beta = 106.2820(10)^\circ$, $V = 2470.61(15)$ Å³, $Z = 4$, $\rho(\text{выч.}) = 1.642$ г/см³, $\mu = 1.000$ мм⁻¹). Измерено 127767 отражений ($\theta_{\text{макс}} = 30.11^\circ$), из них 7258 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0.0506$) использованы для решения структуры с помощью алгоритма dual-space [30] и последующего уточнения 328 параметров полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. После финального уточнения $wR_2 = 0.0759$ и $S(F^2) = 1.051$ для всех отражений ($R_1 = 0.0348$ для всех 6017 отражений, удовлетворяющих условию $F^2 > 2\sigma(F^2)$).

Остаточные максимум и минимум электронной плотности составили $1.46/-0.73$ е/Å³.

Все водородные атомы в I и II были помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно с фиксированными тепловыми параметрами $U(H)_{\text{изо}} = 1.2U(C)_{\text{экр}} (U(H)_{\text{изо}} = 1.5U(C)_{\text{экр}}$ для метильных групп).

Структуры I и II зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2280528 (I), 2280529 (II) и доступны по адресу ccdc.cam.ac.uk/structures.

Рентгенофазовый анализ соединения I проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_{α} -излучение, Ni-фильтр, линейный детектор One-Sight, диапазон $3-40$ 2θ , шаг $0.03^\circ 2\theta$, накопление 1 с в точке). Образцы для исследования готовили следующим образом: поликристаллы истирали в агатовой ступке в присутствии гептана; полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы; после высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина ~ 100 мкм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие $PdCl_2$ с избытком ацетонитрила с последующей обработкой полученного осадка $[Pd(CH_3CN)_2Cl_2]$ раствором Dpp-mian в дихлорметане приводит к соединению $[Pd(Dpp-mian)Cl_2]_2$ (I) с выходом 93%. При взаимодействии $PdCl_2$ с 4-MeOPh-mian в ацетонитриле происходит диспропорционирование 4-MeOPh-mian на 4-MeOPh-bian и аценафтенхинон, и вместо ожидаемого комплекса с иминоаценафтененом образуется комплекс с бис-иминоаценафтененом $[Pd(4-MeOPh-bian)Cl_2]$ (II) (схема 2), что было подтверждено с помощью РСА. Данный комплекс был описан ранее; он был получен в результате прямого взаимодействия $PdCl_2$ с 4-MeOPh-bian в бензонитриле и закристаллизован в виде $II \cdot 1/2C_7H_5N$ [31]. Подобное диспропорционирование иминоаценафтенена известно в литературе. В частности, в одной из недавних работ сообщалось об образовании димерного комплекса ванадия с 3,5-(CF₃)₂-bian, $\{VOCl(3,5-(CF_3)_2-Ph-bian)(H_2O)\}\{VOCl_3(3,5-(CF_3)_2-Ph-bian)\}$, в реакции $[VO(CH_3CN)_2(H_2O)Cl_2]$ с 3,5-(CF₃)₂-Ph-mian [14]. В рамках настоящего исследования соединение II было получено в виде кристаллов состава $II \cdot C_2H_3N$. Синтез соединений I и II представлен на схеме 2.

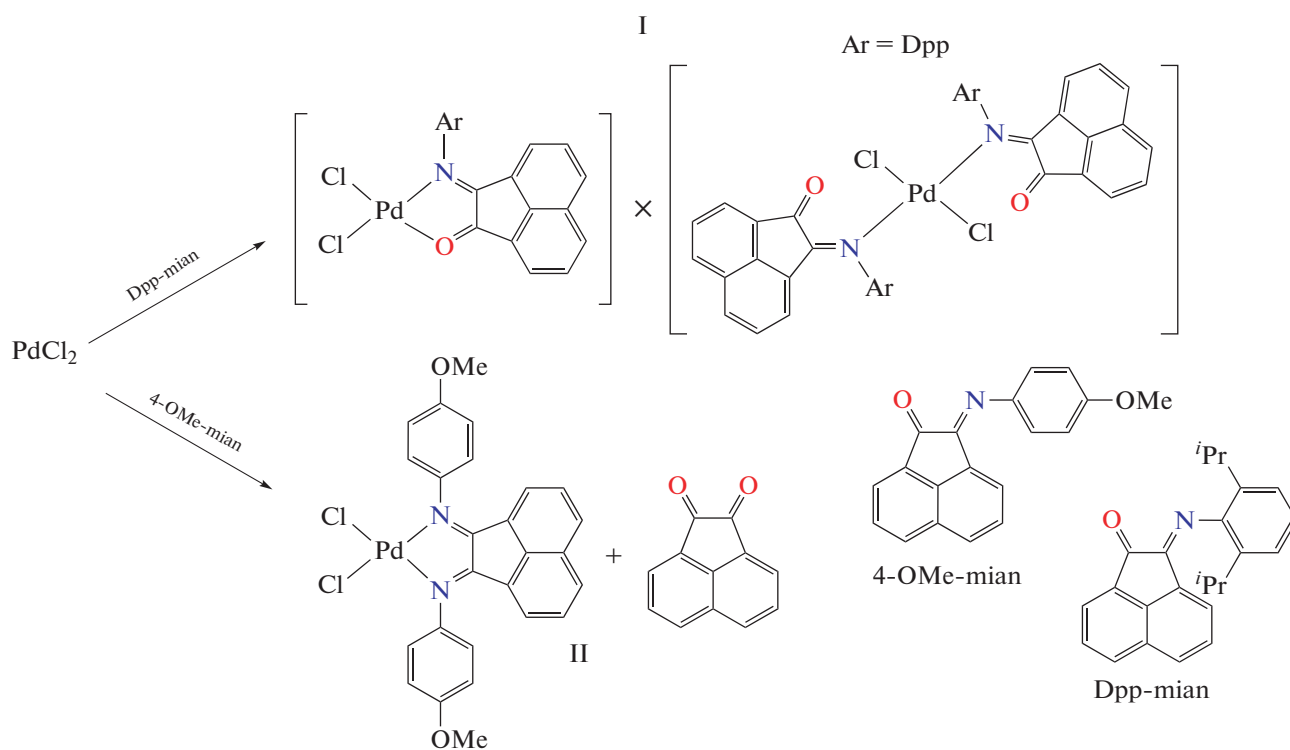


Схема 2.

Чистота соединения I была подтверждена с помощью элементного и рентгенофазового анализа (рис. 1). Чистота комплекса II подтверждена с помощью элементного анализа.

В ИК-спектре соединения I наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 1732 и 1622–1579 см^{-1} , относящиеся к колебаниям связей C=O и C=N лиганда Dpp-mian соответственно, а также полосы колебаний связей C–H изопропильных заместителей в области 2958–2926 см^{-1} . В ИК-

спектре комплекса II наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 1635–1502 см^{-1} , относящиеся к колебаниям связи C=N лиганда 4pMeOPh-bian, а также полосы колебаний связей C–H в области 2960–2833 см^{-1} .

Молекулярное строение соединения I было установлено с помощью РСА. Согласно полученным данным, I кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ и представляет собой сокристаллизат двух нейтральных комплексов палладия(II) $[\text{Pd}(\text{Dpp-mian})\text{Cl}_2]$ и $[\text{Pd}(\text{Dpp-mian})_2\text{Cl}_2]$. В независимой области кристаллической ячейки I содержатся одна молекула комплекса $[\text{Pd}(\text{Dpp-mian})_2\text{Cl}_2]$, располагающаяся в частном положении на центре инверсии, а также одна молекула комплекса $[\text{Pd}(\text{Dpp-mian})\text{Cl}_2]$ и одна сольватная молекула CH_2Cl_2 , лежащие в общем положении. Таким образом, соединение I кристаллизуется в виде $[\text{Pd}(\text{Dpp-mian})\text{Cl}_2]_2[\text{Pd}(\text{Dpp-mian})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Молекулярное строение I изображено на рис. 2, а избранные длины связей и углы приведены в табл. 1.

Катионы палладия в I имеют типичное плоскоквадратное окружение. Атом Pd(1) в $[\text{Pd}(\text{Dpp-mian})\text{Cl}_2]$ связан с атомами кислорода и азота Dpp-mian лиганда и двумя атомами хлора. Длины связей Pd(1)–N(1) и Pd(1)–O(1) составляют 2.047(2) и 2.096(2) Å соответственно, а расстояния C(1)=N(1), C(1')=O(1) и C(1)–C(1') составляют 1.293(3), 1.239(3) и 1.509(3) Å соответственно, что указывает

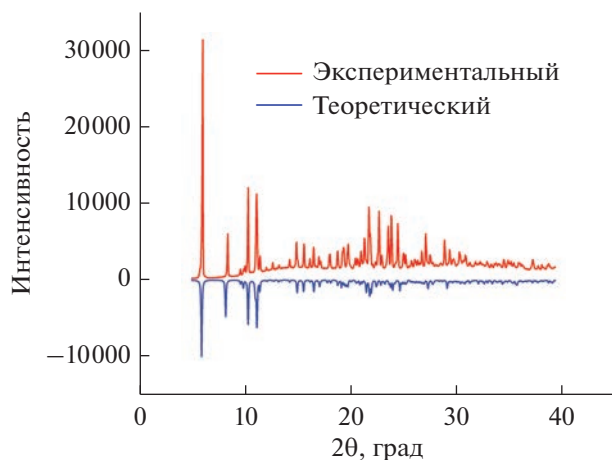


Рис. 1. Порошковая дифрактограмма комплекса I: синяя — теоретическая, красная — экспериментальная.

на нейтральное состояние бидентатно координированного Dpp-mian лиганда. Координационное окружение Pd(2) сформировано двумя атомами хлора и двумя атомами азота двух Dpp-mian лигандов. В этом случае Dpp-mian выступает в качестве монодентатного лиганда. Длина связи Pd(2)–N(2) равна 2.054(2) Å, а расстояния C(2)=O(2), C(2')=O(2) и C(2)–C(2') составляют 1.286(3), 1.207(3) и 1.564(3) Å соответственно, что также указывает на то, что лиганд Dpp-mian находится в нейтральной форме [13]

Моноиминоаценафтеноны, как и родственные им *бис*-иминоаценафтенны, являются редокс-активными соединениями. В более ранних работах для данного типа лигандов продемонстрирована возможность последовательного восстановления с образованием анион-радикальной и дианионной форм соответственно [1, 14]. Кроме того, в электрохимических условиях было обнаружено протекание процессов более глубокого восстановления за счет нафталиновой системы при потенциалах, значительно смещенных в катодную область [1]. Редокс-

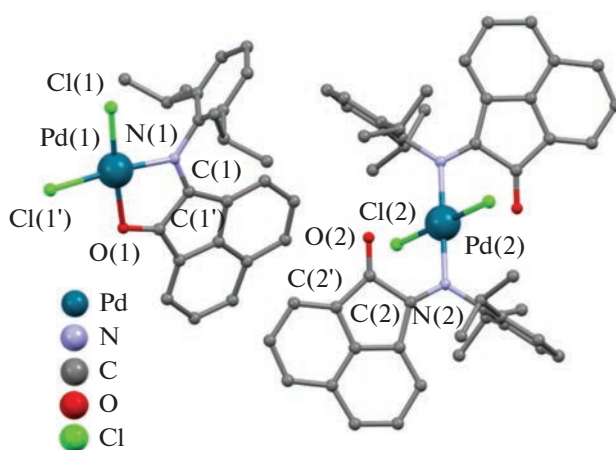


Рис. 2. Молекулярное строение соединения I. Атомы водорода и сольватные молекулы CH₂Cl₂ не изображены.

превращения моноиминоаценафтенонов представлены на схеме 3.

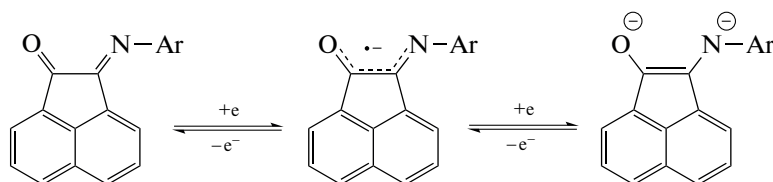


Схема 3.

Окислительно-восстановительные свойства соединений I и II исследовались методом ЦВА с использованием пастового рабочего электрода ввиду их низкой растворимости в обычных орга-

нических растворителях. Соответствующие циклические вольтамперограммы представлены на рис. 3, потенциалы приведены в табл. 2. Для соединения I вольтамперограмма имеет более

Таблица 1. Избранные длины связей и валентные углы в кристаллической структуре соединения I · 2CH₂Cl₂

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	град
Pd(1)–N(1)	2.047(2)	N(1)Pd(1)O(1)	82.05(7)
Pd(1)–O(1)	2.096(2)		
Pd(2)–N(2)	2.054(2)		
Pd(2)–N(3)	2.054(2)		
Pd(1)–Cl(1)	2.2466(7)	N(1)Pd(1)Cl(1)	94.73(6)
Pd(1)–Cl(1')	2.2656(7)	N(1)Pd(1)Cl(1')	173.93(6)
Pd(2)–Cl(2)	2.3093(6)	N(2)Pd(2)Cl(2)	89.96(6)
C(1)–N(1)	1.293(3)		
C(2)–N(2)	1.286(3)		
C(1')–O(1)	1.239(3)		
C(2')–O(2)	1.207(3)		
C(1)–C(1')	1.509(3)		
C(2)–C(2')	1.564(3)		

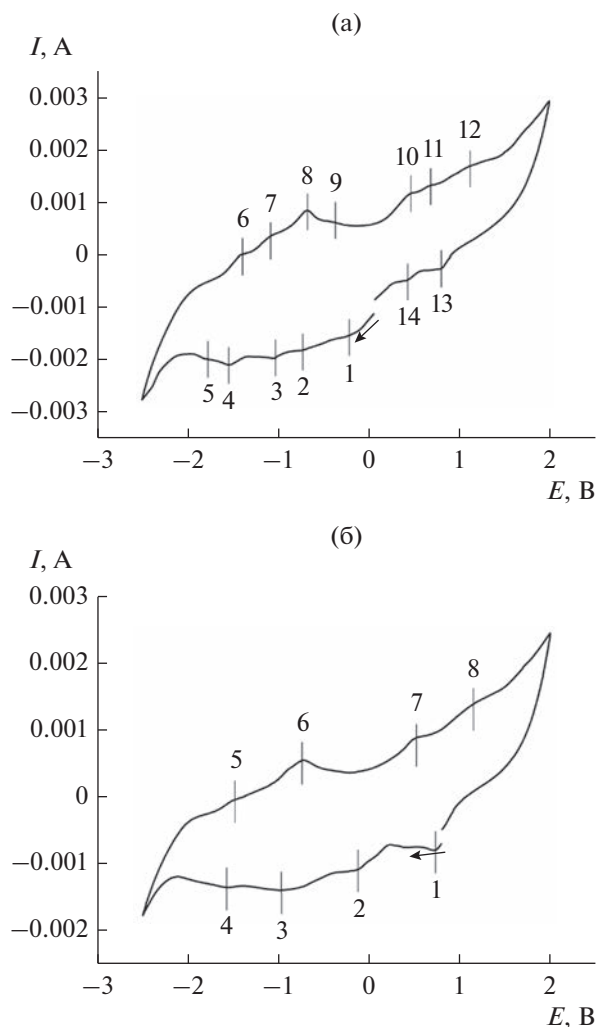


Рис. 3. ЦВА пастового электрода с соединениями I (а) и II (б) (второй цикл) в ацетонитриле с 0.10 М Bu_4NPF_6 в качестве фонового электролита при скорости развертки 10 мВ/с (направление развертки – катодное).

сложный вид из-за большого набора катодных и анодных пиков. Это обусловлено присутствием в составе I сразу трех моноиминоаценафтоновых лигандов. Согласно структурным данным, в состав соединения входит два монодентатно-связанных и один бидентатно-связанный Dpp-mian, каждый из которых может восстанавливаться в указанном диапазоне потенциалов с образованием анион-радикальной или дианионной формы. Подобное поведение подтверждается появлением в катодной области пяти пиков (1–5), в диапазоне от -0.22 до -1.78 В (отн. Ag/AgCl), отвечающих изменению состояния окисления лиганда. Данные процессы восстановления могут протекать с элиминированием одного или двух хлорид-

ных лигандов в каждом из фрагментов $[\text{Pd}(\text{Dpp-mian})\text{Cl}_2]_2$ $[\text{Pd}(\text{Dpp-mian})_2\text{Cl}_2]$. Это предположение основано на появлении анодного пика 12 при 1.12 В, характерного для окисления свободного хлорид-иона [32]. В литературе также имеются сведения о необратимом восстановлении схожего комплекса $[\text{Pd}(\text{Dpp-bian})\text{Cl}_2]$, сопровождаемом элиминированием хлоридных лигандов [33].

ЦВА соединения II характеризуется меньшим набором редокс-процессов ввиду присутствия в его составе только одного иминоаценафтонового фрагмента. Так, в катодной области можно выделить два основных пика при -0.96 и -1.52 В (пики 3 и 4), наиболее вероятно, соответствующие последовательному двухэлектронному восстановлению 4-MeOPh-bian. Восстановление, по-видимому, сопровождается элиминированием хлоридных лигандов, что выражается в появлении на анодной ветке пика 8 при 1.14 В, как и в случае ЦВА соединения I. Из литературных данных известно, что схожий по составу и строению комплекс $[\text{Pd}(\text{Dpp-bian})\text{Cl}_2]$ восстанавливается при -0.34 и -1.39 В (отн. Ag/AgCl) [33]. Для комплекса индия с 4-MeOPh-bian состава $[\text{In}(4\text{-MeOPh-bian})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ сообщается о лиганд-центрированном восстановлении при -1.08 В (отн. Fc^+/Fc) [34].

Таким образом, в результате данного исследования показано, что взаимодействие PdCl_2 с иминоаценафтонами протекает по-разному. В случае [2,6-диизопропилфенил]иминоаценафтонона образуется соединение $[\text{Pd}(\text{Dpp-mian})\text{Cl}_2]_2$ $[\text{Pd}(\text{Ddpp-mian})_2\text{Cl}_2]$ (I), содержащее в своем составе две структурные единицы с разным способом координации Dpp-mian к палладию. Напротив, реакция PdCl_2 с [4-метоксифенил]иминоаценафтоном приводит к его диспропорционированию на 1,2-бис-[4-метоксифенил]иминоаценафтен и аценафтенхинон с дальнейшим образованием комплекса $[\text{Pd}(4\text{-MeOPh-bian})\text{Cl}_2]$ (II). Соединение I является первым примером координации лиганда типа mian к иону палладия. Установлено, что оба соединения склонны к многоэлектронному восстановлению, обусловленному присутствием редокс-активного лиганда.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгеноструктурное исследование соединений I и II выполнено с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН”. Авторы выражают благодарность Министерству науки и высшего образования Российской

Таблица 2. Значения потенциалов процессов, протекающих на электроде с участием соединений I и II

Соединение I		Соединение II	
Процесс	Потенциал, В	Процесс	Потенциал, В
Анодные процессы			
6	–1.40	5	–1.48
7	–1.08	6	–0.75
8	–0.67	7	0.53
9	–0.36	8	1.14
10	0.47		
11	0.69		
12	1.12		
Катодные процессы			
13	0.80	1	0.73
14	0.43	2	–0.13
1	–0.22	3	–0.96
2	–0.73	4	–1.52
3	–1.03		
4	–1.53		
5	–1.78		

Федерации и Центру коллективного пользования ИНХ СО РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00092).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khrizanforova V.V., Fayzullin R.R., Gerasimova T.P. et al. // Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. № 10. P. 8667.
2. *Razborov D.A., Lukoyanov A.N., Baranov E.V. et al. // Dalton Trans.* 2015. V. 44. № 47. P. 20532.
3. *Lukoyanov, A. N., Zvereva, Y. V., Parshina, D. A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 2022. № 27. Art. e202200348
4. *Lukoyanov A.N., Ulivanova E.A., Razborov D.A. et al. // Chem. Eur. J.* 2019. V. 25. № 15. P. 3858.
5. *Koptseva T.S., Moskalev M.V., Skatova A.A. et al. // Inorg. Chem.* 2022. V. 61. № 1. P. 206.
6. *Bernauer J., Pölker J., von Wangelin J. // Chem-CatChem.* 2022. V. 14. № 1. Art. e202101182
7. *Yambulatov D.S., Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A. et al. // Molecules.* 2020. V. 25. № 9. P. 2054.
8. *Romashev N.F., Bakaev I.V., Komlyagina V.I. et al. // J. Struct. Chem.* 2022. V. 63. № 8. P. 1304.
9. *Romashev N.F., Mirzaeva I.V., Bakaev I.V. et al. // J. Struct. Chem.* 2022. V. 63. № 2. P. 242.
10. *Romashev N.F., Bakaev I.V., Komlyagina V.I. et al. // Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. № 13. P. 10457.
11. *Komlyagina V.I., Romashev N.F., Besprozvannykh V.K. et al. // Inorg. Chem.* 2023. V. 62. № 29. P. 11541.
12. *Razborov D.A., Lukoyanov A.N., Makarov V.M. et al. // Russ. Chem. Bull.* 2015. V. 64. № 10. P. 2377.
13. *Anga S., Paul M., Naktode K. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem.* 2012. V. 638. № 9. P. 13115.
14. *Lukoyanov A.N., Fomenko I.S., Gongola M.I. et al. // Molecules.* 2021. V. 26. № 18. P. 5706.
15. *Anga S., Pal T., Kottalanka R.K. et al. // Can. Chem. Trans.* 2013. V. 1. № 2. P. 105.
16. *Anga S., Rej S., Naktode K. et al. // J. Chem. Sci.* 2015. V. 127. № 1. P. 103.
17. *Gao B., Gao W., Wu Q. et al. // Organometallics.* 2011. V. 30. № 20. P. 5480.
18. *Carrington S.J., Chakraborty I., Mascharak P.K. // Dalton Trans.* 2015. V. 44. № 31. P. 13828.
19. *Hazari A.S., Das A., Ray R. et al. // Inorg. Chem.* 2015. V. 54. № 10. P. 4998.
20. *Visentin L.C., Ferreira L.C., Bordinhão J. et al. // J. Braz. Chem. Soc.* 2010. V. 21. № 7. P. 1187.
21. *Bhattacharjee J., Sachdeva M., Banerjee I. et al. // J. Chem. Sci.* 2016. V. 128. № 6. P. 875.
22. *Singha Hazari A., Ray R., Hoque M.A. et al. // Inorg. Chem.* 2016. V. 55. № 16. P. 8160.
23. *Tang X., Huang Y.T., Liu H. et al. // J. Organomet. Chem.* 2013. V. 729. P. 95.
24. *Фоменко Я.С., Надолинный В.А., Ефимов Н.Н. и др. // Коорд. Химия.* 2019. V. 45. № 11. P. 672 (*Fomenko I.S., Nadolinsky V.A., Efimov N.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem.* 2019. V. 45. P. 776).
<https://doi.org/10.1134/S1070328419110022>
25. *Komlyagina V.I., Romashev N.F., Kokovkin V.V. et al. // Molecules.* 2022. V. 27. № 20. P. 6961.
26. *Kuznetsova A.A., Volchek V.V., Yanshole V.V. et al. // Inorg. Chem.* 2022. V. 61. № 37. P. 14560.
27. APEX3. SAINT. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2018.
28. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Crystallogr.* 2015. V. 48. № 1. P. 3.
29. *Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
30. *Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
31. *Coventry D.N., Batsanov A.S., Goeta A.E. et al. // Polyhedron.* 2004. V. 23. № 17. P. 2789.
32. *Romashev N.F., Gushchin A.L., Fomenko I.S. et al. // Polyhedron.* 2019. V. 173. P. 114110.
33. *Romashev N.F., Abramov P.A., Bakaev I.V. et al. // Inorg. Chem.* 2022. V. 61. № 4. P. 2105.
34. *Wang J., Ganguly R., Yongxin L. et al. // Dalton Trans.* 2016. V. 45. № 19. P. 7941.

УДК 546.24

ДИХЛОРО-ГЕКСАХЛОРОТЕЛЛУРАТ(IV) ТРИМЕТИЛАММОНИЯ: КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ОСОБЕННОСТИ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ Cl...Cl

© 2023 г. А. Н. Усольцев^{1, *}, А. А. Сони́на², Н. А. Коробейников^{1, 3}, С. А. Адонин^{1, 4}

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

² Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия

³ Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

⁴ Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

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

Поступила в редакцию 13.01.2023 г.

После доработки 31.01.2023 г.

Принята к публикации 15.02.2023 г.

Реакцией оксида теллура(IV) с хлоридом триметиламмония в присутствии газообразного хлора в концентрированной соляной кислоте получен супрамолекулярный дихлоро-гексахлоротеллурад $(\text{Me}_3\text{NH})_2\{[\text{TeCl}_6](\text{Cl}_2)\}$ (I), структура которого определена методом РСА (CCDC № 2217752). На основании данных элементного и рентгенофазового анализов сделано заключение об ограниченной стабильности полученного соединения. Особенности нековалентных взаимодействий Cl...Cl в кристаллической структуре соединения I изучены методом спектроскопии комбинационного рассеяния.

Ключевые слова: теллур, галогенидные комплексы, рентгеноструктурный анализ, галогенная связь, нековалентные взаимодействия

DOI: 10.31857/S0132344X23600030, **EDN:** LOZEVL

Хотя с момента описания первого полигалогенидного соединения прошло более двухсот лет [1], данная область продолжает привлекать внимание исследователей и поныне [2–7]. Наибольший объем данных при этом накоплен по полииодидам [8–13], заметно меньший – по полибромидам, в то время как полигалогениды хлора и фтора остаются изученными слабо. В последние годы наблюдается всплеск интереса к данной области, сопровождающийся получением ряда интересных экспериментальных результатов. Так, в [14–18] была синтезирована и охарактеризована серия полихлоридов с анионами состава от $\{\text{Cl}_3\}^-$ до $\{\text{Cl}_{20}\}^{2-}$.

С другой стороны, в последние годы был получен ряд важных результатов, касающихся супрамолекулярных гибридов анионных галогенметаллатов (ГМ) [19–21] и полигалогенидных фрагментов. Так, в [22–24] было показано, что полииодид-иодометаллаты представляют собой класс соединений, отличающийся большим разнообразием структурных типов. Эти комплексы демонстрируют оптические свойства, которые делают их привлекательными с точки зрения возможного использования в фотовольтаике. Как правило, особенности связывания между ГМ и полигалогенидными фрагментами в

данных соединениях описываются в рамках концепции галогенной связи (ГС) [25–28].

Первый и до недавнего времени единственный пример супрамолекулярного дихлоро-хлорометаллата был представлен около 30 лет назад [29] $(\text{Me}_4\text{N})_2\{[\text{MCl}_6](\text{Cl}_2)_x\}$, где $\text{M} = \text{Sn}, \text{Pd}$, $x \leq 1$. За последние три года нами получены структурно родственные комплексы других элементов – Te(IV) [30], Pb(IV) [31], а впоследствии было показано, что могут образовываться дихлоро-хлорометаллаты совершенно иных структурных типов [32, 33].

В продолжение данных исследований, нами получен новый дихлоро-гексахлоротеллурад(IV) – $(\text{Me}_3\text{NH})_2\{[\text{TeCl}_6](\text{Cl}_2)\}$ (I). Структурные особенности изучены методом рентгеноструктурного анализа, с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) отмечено наличие нековалентных взаимодействий Cl...Cl.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали концентрированную соляную кислоту (“ос. ч.”). Оксид теллура(IV) получен окислением металлического теллура концентрированной азотной кислотой (“х. ч.”). Газообразный хлор получали взаимодействием кон-

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$\text{Cl}_6\text{Te} \cdot \text{Cl}_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N})$
<i>M</i>	531.44
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	<i>Cc</i>
<i>a</i> , Å	16.2069 (9)
<i>b</i> , Å	9.4586 (4)
<i>c</i> , Å	13.5204 (8)
β , град	112.539 (2)
<i>V</i> , Å ³	1914.3 (2)
<i>Z</i>	4
ρ (выч.), г см ⁻³	1.844
μ , мм ⁻¹	2.66
<i>F</i> (000)	1032.0
Размер кристалла, мм	0.1 × 0.07 × 0.06
Диапазон индексов <i>hkl</i>	$-21 \leq h \leq 19$, $-11 \leq k \leq 12$, $-11 \leq l \leq 17$
Область сбора данных по 2θ , град	5.094–57.378
Число измеренных, независимых и наблюдаемых ($I > 2\sigma(I)$) отражений	6124, 3413, 3251
<i>R</i> _{int}	0.044
Число уточняемых параметров/ число ограничений	160/2
$R(F^2 > 2\sigma(F^2))$, $wR(F^2)$, <i>S</i>	0.049, 0.123, 1.08
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	1.14/–1.99
Flack X	0.05 (5)

центрированной HCl и перманганата калия (“ч.”) и использовали без дополнительного осушения.

Синтез $(\text{Me}_3\text{NH})_2\{[\text{TeCl}_6](\text{Cl}_2)\}$. Навески 81 мг (0.5 ммоль) оксида теллура(IV) и 95 мг (1 ммоль) хлорида триметиламмония растворяли в 4 мл концентрированной HCl при нагревании (60°C). Далее через раствор пропускали ток Cl_2 в течение 15 мин. При медленном охлаждении через час образуются хорошо ограненные желтые кристаллы I. Выход 65%.

Найдено, %: C 13.77; H 3.89; N 5.38.
Для $\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Cl}_8\text{Te}$
вычислено, %: C 13.56; H 3.79; N 5.27.

РСА монокристалла I проведен при 150 К на дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором CMOS PHOTON III (графитовый монохроматор, MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å, φ - и ω -сканирова-

ние). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проведены с использованием пакета программ CrysAlisPro. Структура расшифрована с использованием программы SHELXT и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием программы SHELXL [34]. Позиции атомов водорода органических фрагментов рассчитаны геометрически и уточнены по модели “наездника”. Кристаллографические данные и детали экспериментов приведены в табл. 1.

Полный набор рентгеноструктурных параметров соединения I депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2217752; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) образца проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_α , Ni-фильтр, линейный детектор OneSight, диапазон $2\theta = 5^\circ\text{--}50^\circ$, шаг 0.0143° 2θ , накопление

2 с в точке). Образец готовили следующим образом: поликристаллы истирали в агатовой ступке в присутствии гептана; полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы; после высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой толщиной ~100 мкм). Все пики на дифрактограммах соединения I проиндексированы по монокристалльным данным.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР). Регистрацию спектров проводили при комнатной температуре в диапазоне 10–550 см⁻¹ Фурье-спектрометром LabRAM HR Evolution (Horiba), оборудованным He-Ne и Nd:YAG-лазерами (λ = 633 и 1064 нм соответственно) и Ge-детектором. Образец готовили следующим образом: маточный раствор декантировали, полученный кристаллический осадок высушивали между листами фильтровальной бумаги без грубого механического воздействия, дабы избежать разрушения кристаллов. После этого образец помещали на подложку спектрометра без измельчения и записывали спектр КР.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение I получено по схеме, аналогичной использовавшейся ранее для иных дихлоро-хлорометаллатов (растворение прекурсоров в концентрированной HCl и продувание избытка Cl₂ в открытой системе на воздухе). Несмотря на то, что данные элементного анализа для свежеприготовленного образца соединения I совпадают с теоретическими значениями, нам не удалось получить его в виде однофазного образца. Скорее всего, сильное измельчение образца при его подготовке к дифрактометрическому эксперименту значительно ускоряет его разложение. Дифрактограмме, полученной нами (рис. 1) можно обнаружить около 50% (оценивали визуально по относительной величине пиков) фазы соединения (Me₃NH)₂[TeCl₆], структура которого была описана ранее [35].

Согласно данным РСА, I кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа симметрии Cc. Кристаллическая упаковка

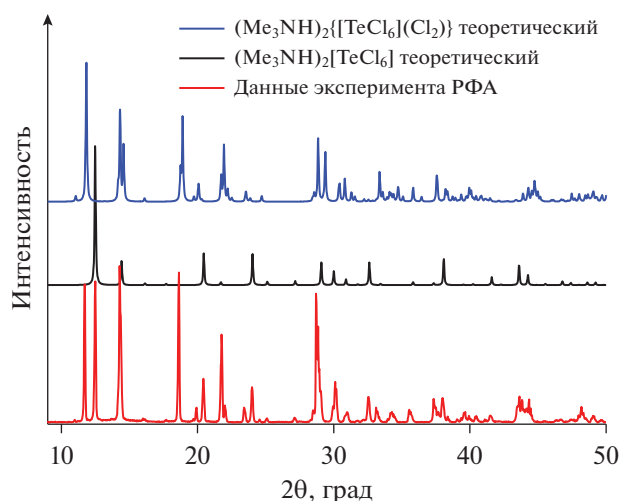


Рис. 1. Сравнение экспериментально полученной дифрактограммы (красный) с теоретической для соединения I (синий) и (Me₃NH)₂[TeCl₆] [35] (черный).

вдоль оси *b* показана на рис. 2. Независимая часть ячейки данного соединения содержит два триметиламмонийных катиона, один октаэдр [TeCl₆]²⁻ и одну молекулу Cl₂ (рис. 3). Главной особенностью соединения I является наличие нековалентных взаимодействий Cl_{терм}...Cl_{Cl₂} (2.980(4)–3.02(5) Å) на расстояниях заметно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов по Бонди (3.50 Å [36, 37]). Углы Cl_{терм}...Cl_{Cl₂}–Cl_{Cl₂} составляют 172.2(2)° и 170.6(2)°. Октаэдры [TeCl₆]²⁻ искажены: длина связей Te–Cl для хлоридных лигандов, связанных с фрагментами {Cl₂}, больше (2.633(3)–2.652(3) Å против 2.443(3)–2.527(4) Å). Благодаря наличию галогенной связи, анионную часть данного соединения можно рассматривать как одномерный зигзагообразный полимер (рис. 4). Кроме того, стоит отметить наличие водородных связей между катионом и анионной частью, их геометрические характеристики указаны в табл. 2. Полихлоротеллурат I изоструктурен аналогичному полибром-бромотеллурату(IV) состава (Me₃NH)₂{[TeBr₆](Br₂)}, охарактеризованному ранее [38].

Таблица 2. Геометрические параметры водородной связи для комплекса I

N–H...Cl	Расстояние, Å			Угол N–H...A, град
	N–H	H...Cl	N...Cl	
N(1)–H(1)···Cl(1)	1.00	2.44	3.26(1)	139
N(1)–H(1)···Cl(6)	1.00	2.81	3.57(2)	133
N(2)–H(2)···Cl(2)	1.00	2.31	3.24(1)	154

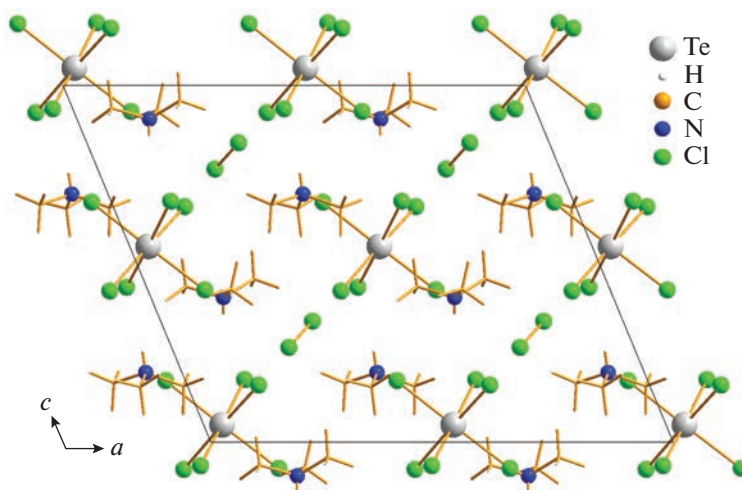


Рис. 2. Кристаллическая упаковка соединения I вдоль кристаллографической оси *b*.

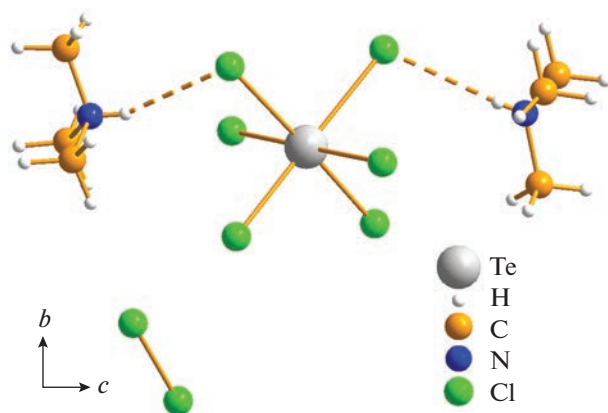


Рис. 3. Фрагмент независимой части ячейки вдоль кристаллографической оси *a* и межмолекулярные взаимодействия соединения I.

Несмотря на низкую стабильность соединения I, нам удалось получить его спектр КР (рис. 5). Основной его особенностью является наличие высокоинтенсивной широкой полосы при 499–504 см^{-1} , соответствующей колебаниям фрагментов $\{\text{Cl}_2\}$. Относительно спектров твердого Cl_2 (в

нем представлен триплет колебаний вследствие особенностей изотопного состава хлора – 522, 530, 538 см^{-1} [39]) эта полоса заметно смещена в сторону меньших волновых чисел, что является общим свойством для полихлорометаллатов [30–33], полученных на данный момент и говорит о наличии сильного нековалентного взаимодействия между молекулой хлора и терминальными хлоридными лигандами. Полосы при 134 и 242 см^{-1} а также уширенная полоса при 280–292 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям октаэдра $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ и согласуются с литературными данными для соединениях теллура как с органическими [40], так и с неорганическими катионами [41].

В результате проведенных исследований был получен новый представитель семейства полихлорометаллатов с триметиламмонийным катионом. Соединение I демонстрирует ограниченную стабильность. Получен его спектр комбинационного рассеяния. Отмечено наличие нековалентных взаимодействий $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ в кристаллической структуре I.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

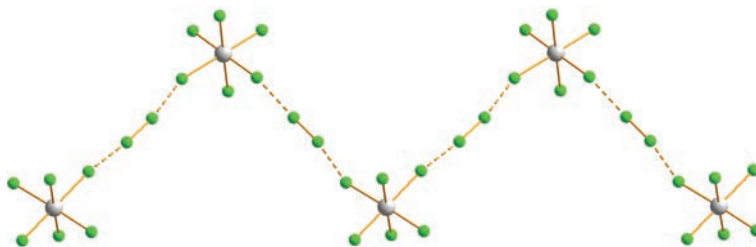


Рис. 4. Зигзагообразные цепи в анионной части соединения I.

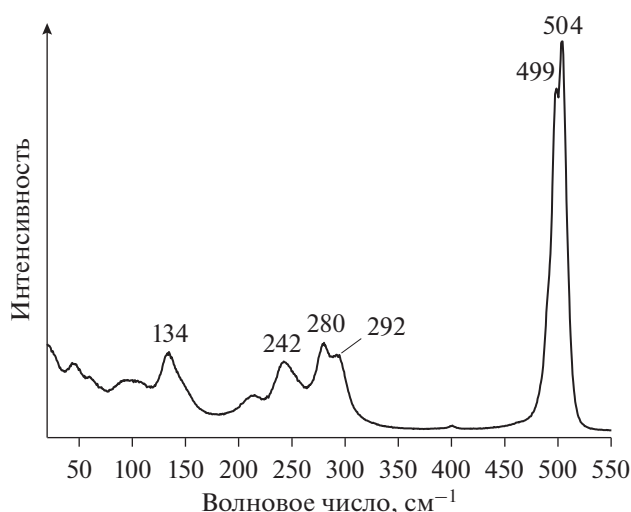


Рис. 5. Спектр комбинационного рассеяния соединения I.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят ЦКП ИНХ СО РАН за возможность получения исходных рентгенодифракционных данных.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10040), а также при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Структурная характеристика образцов, 121031700313-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pelletier J., Caventou J. // Ann Chim Phys. 1819. V. 10. P. 142.
2. Yushina I., Tarasova N., Kim D. et al. // Crystals. 2019. V. 9. № 10. P. 506.
3. Bol'shakov O.I., Yushina I.D., Stash A.I. et al. // Struct. Chem. 2020. V. 31. № 5. P. 1729.
4. Reiss G.J., Leske P.B. // Z. Krist. — New Cryst. Struct. 2014. V. 229. № 4. P. 452.
5. Reiss G.J. // Z. Krist. — New Cryst. Struct. 2019. V. 234. № 4. P. 737.
6. Reiss G.J. // Z. Naturforsch. B. 2015. V. 70. № 10. P. 735.
7. Sonnenberg K., Mann L., Redeker F.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. № 14. P. 5464.
8. Haller H., Riedel S. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2014. V. 640. № 7. P. 1281.
9. Savinkina E.V., Golubev D.V., Grigoriev M.S. // J. Coord. Chem. 2019. V. 72. № 2. P. 347.
10. Shestimerova T.A., Bykov A.V., Kuznetsov A.N. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2022. V. 648. № 15.
11. Shestimerova T.A., Golubev N.A., Bykov M.A. et al. // Molecules. 2021. V. 26. № 18.
12. Калле П., Беззубов С.И. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 11. С. 1561 (Kalle P., Bezzubov S.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 11. P. 1682). <https://doi.org/10.1134/S0036023621110103>
13. Shestimerova T.A., Bykov M.A., Wei Z. et al. // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. № 8. P. 1520.
14. Brückner R., Haller H., Ellwanger M., Riedel S. // Chem. — A Eur. J. 2012. V. 18. № 18. P. 5741.
15. Brückner R., Haller H., Steinhauer S. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. № 51. P. 15579.
16. Brückner R., Pröhm P., Wiesner A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. № 36. P. 10904.
17. Sonnenberg K., Pröhm P., Schwarze N. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. № 29. P. 9136.
18. Voßnacker P., Keilhack T., Schwarze N. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. V. 2021. № 11. P. 1034.
19. Фатеев С.А., Хрусталева В.Н., Симонова А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 7. С. 945 (Fateev S.A., Khrustaleva V.N., Simonova A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 7. P. 997). <https://doi.org/10.1134/S0036023622070087>
20. Фатеев С.А., Степанов Н.М., Петров А.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 7. С. 939 (Fateev S.A., Stepanov N.M., Petrov A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 7. P. 992). <https://doi.org/10.1134/S0036023622070075>
21. Petrov A.A., Marchenko E.I., Fateev S.A. et al. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. № 3. P. 311.
22. Shestimerova T.A., Yelavik N.A., Mironov A.V. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 7. P. 4077.
23. Shestimerova T.A., Mironov A.V., Bykov M.A. et al. // Molecules. 2020. V. 25. № 12.
24. Shestimerova T.A., Golubev N.A., Yelavik N.A. et al. // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. № 4. P. 2572.
25. Desiraju G.R., Shing Ho P., Kloo L. et al. // Pure Appl. Chem. 2013. V. 85. № 8. P. 1711.
26. Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Novikov A.S. et al. // Dalton. Trans. 2020. V. 49. № 2. P. 356.
27. Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Novikov A.S., Kukushkin V.Yu. // CrystEngComm. 2019. V. 21. № 4. P. 616.
28. Dabranskaya U., Ivanov D.M., Novikov A.S. et al. // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19. № 2. P. 1364.
29. Storck P., Weiss A. // Zeitschrift Naturforsch. B. 1991. V. 46. № 9. P. 1214.
30. Usoltsev A.N., Adonin S.A., Kolesov B.A. et al. // Chem. — A Eur. J. 2020. V. 26. № 61. P. 13776.
31. Usoltsev A.N., Korobeynikov N.A., Kolesov B.A. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 6. P. 4171.
32. Korobeynikov N.A., Usoltsev A.N., Kolesov B.A. et al. // CrystEngComm. 2022. V. 24. № 17. P. 3150.
33. Usoltsev A.N., Korobeynikov N.A., Kolesov B.A. et al. // Chem. — A Eur. J. 2021. V. 27. № 36. P. 9292.
34. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
35. Ben Ghazlen M.H., Bats J.W. // Acta Crystallogr. B. 1982. V. 38. № 4. P. 1308.
36. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 9. P. 3006.
37. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al. // J. Phys. Chem. 2009. V. 113. № 19. P. 5806.
38. Usoltsev A.N., Adonin S.A., Abramov P.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. V. 2018. № 27. P. 3264.
39. Anderson A., Sun T.S. // Chem. Phys. Lett. 1970. V. 6. № 6. P. 611.
40. Baker L.-J., Rickard C.E.F., Taylor M.J. // Polyhedron. 1995. V. 14. № 3. P. 401.
41. Hendra P.J., Jovic Z. // J. Chem. Soc. 1968. V. 209. P. 600.

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ $[Pd(OOCMe)_4Mn]$ В РЕАКЦИЯХ С ПРОИЗВОДНЫМИ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНА И ПИВАЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2023 г. Е. А. Сосунов¹, А. Д. Максимова¹, И. А. Якушев¹ *, Н. К. Огаркова¹, М. Н. Варгафтик¹, А. С. Попова¹

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

*e-mail: ilya.yakushev@igic.ras.ru; cs68@mail.ru

Поступила в редакцию 06.02.2023 г.

После доработки 06.05.2023 г.

Принята к публикации 15.05.2023 г.

Синтезирован и структурно охарактеризован ряд новых биметаллических ацетатных и пивалатных комплексов Pd–Mn. Исходный комплекс $[Pd(OOCMe)_4Mn]$ вступает в реакцию с N-донорными лигандами, такими как 1,10-фенантролин (Phen), с образованием $[Pd(OOCMe)_4Mn(Phen)] \cdot MeCN$ (I) (CCDC № 2217716). Изучены реакции замещения ацетатных мостиков на пивалатные в гетерометаллических карбоксилатных комплексах Pd–Mn. Показано, что полное замещение всех ацетатных мостиков на пивалатные возможно как в гетерометаллическом комплексе I, в котором присутствует лиганд, координированный с атомом дополнительного металла, с образованием соединения $[Pd(Piv)_4Mn(Phen)] \cdot C_6H_6$ (II) (CCDC № 2217717), структурно близкого к исходному ацетатному комплексу, так и в ацетатном комплексе $[Pd(OOCMe)_4Mn]$. Полученный в последнем случае гетерометаллический пивалатный сокристаллизат $[Pd(Piv)_4Mn \cdot 2HPiv]$ (III) (CCDC № 2217718) способен вступать в реакцию с 5-нитро-1,10-фенантролином с образованием комплекса $[Pd(Piv)_4Mn(NPhen)]$ (IV) (CCDC № 2217719).

Ключевые слова: палладий, марганец, гетерометаллические комплексы, синтез, рентгеноструктурный анализ, кристаллохимия

DOI: 10.31857/S0132344X23700330, **EDN:** HINRJX

Молекулярные биметаллические комплексы на основе металлов платиновой группы являются удобными предшественниками нанесенных гетерометаллических систем, обладающих лучшими по сравнению с монометаллическими аналогами каталитическими свойствами [1]. Исследование термических превращений таких комплексов выявило особые свойства фаз, получаемых при различных условиях термообработки, причем к преимуществам карбоксилатно-мостиковых систем относится и способность восстанавливаться в максимально мягких условиях до металл-оксидных систем [2, 3] или биметаллических частиц наносплавов [4–8]. Дополнительным преимуществом становится жестко заданное структурой комплекса-предшественника стехиометрическое соотношение благородного и неблагородного металла.

Химические свойства биядерных комплексов $[Pd(OOCMe)_4M]$ со структурой “китайского фонарика” показывают устойчивость гетерометал-

лических систем и способность сохранять свое биядерное строение как в случае обработки биден-татными азотсодержащими основаниями, такими как 1,10-фенантролин в случае $[Pd(OOCMe)_4Co]$ [9], так и изменять ее в сторону образования триядерных [10, 11], пятиядерных [12] и полиядерных карбоксилатно-мостиковых комплексов [13]. Возможность одновременного введения в структуру комплекса азотсодержащего лиганда и показанная ранее способность к замещению ацетатных мостиковых групп на другие карбоксилаты [14, 15], в том числе на остатки металлосо-держащих карбоновых кислот [16–19], открывает широкие синтетические возможности для влияния на состав, структуру [20] биметаллических комплексов и получения соединений с заданными свойствами, например растворимостью, с целью дальнейшего изучения поведения комплексов в растворах и на твердых носителях катализаторов.

Как было установлено ранее, в гетерометаллическом комплексе $[\text{PdCo}(\text{OOCMe})_4(\text{NCMe})] \cdot 3\text{MeCN}$ координация 1,10-фенантролина происходит избирательно на атом дополнительного металла, кобальта, с разрывом связи $\text{Co}-\text{O}$ мостиковой ацетатной группы [9], т.е. с переходом одной из мостиковых ацетатных групп в терминальную, однако дальнейшие возможности модификации этого класса соединений с помощью N- и O-донорных лигандов были представлены лишь в нескольких работах [21–23].

Настоящая работа посвящена синтезу новых координационных соединений и исследованию химических свойств ранее полученных смешанометаллических карбоксилатов [24] на примере гетерометаллической системы палладия и марганца $[\text{Pd}(\text{OOCR})_4\text{Mn}]$ в реакциях с пивалиновой кислотой (**HPiv**), 1,10-фенантролином (**Phen**) и 5-нитро-1,10-фенантролином (**NPhen**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали соединения: Phen (99%, Alfa Aesar), HPiv (99%, Sigma-Aldrich), NPhen (97%, Sigma-Aldrich) и ацетонитрил (**MeCN**, HPLC Plus, Sigma-Aldrich) без дополнительной очистки. Бензол очищали по стандартным методикам [25]. Ацетат палладия(II) $[\text{Pd}_2(\text{OOCMe})_6]$ (“ч.”, Реахим) для приготовления комплекса $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{Mn}]$ очищали кипячением в ледяной уксусной кислоте со свежеприготовленной палладиевой чернью и перекристаллизацией из уксусной кислоты.

Элементный анализ выполняли на автоматизированном $\text{C}_x\text{H}_x\text{N}_x$ -анализаторе EuroVector EA3000. Инфракрасные спектры получали на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Bruker Alpha FTIR методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Определение температуры плавления (разложения) комплексов проводили с помощью ДСК-системы Linkam DSC600.

Исходное соединение $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{Mn}]$ синтезировали по известной методике [24], без стадии выделения в виде кристаллосольватов с ТГФ и использовали в виде сухого порошка, полученного сразу после удаления излишков уксусной кислоты и воды их отгонкой с бензолом и последующим удалением бензола при пониженном давлении на роторном испарителе.

Синтез $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{Mn}(\text{Phen})] \cdot \text{MeCN}$ (I). Порошок $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{Mn}]$ (150 мг, 0.377 ммоль) растворяли в **MeCN** (7 мл) и отфильтровывали через бумажный фильтр в колбу для отделения от возможных нерастворимых примесей. Затем к полученному раствору приливали раствор Phen

(68 мг, 0.377 ммоль) в **MeCN** (5 мл). Почти сразу же наблюдалось образование кристаллов. Выход желтых кристаллов 102 мг (44% в пересчете на Pd). $T_{\text{пл}} = 160.4^\circ\text{C}$ (с разложением).

Найдено, %: C 42.39; H 3.42; N 6.55.

Для $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_8\text{MnPd}$

вычислено, %: C 42.70; H 3.75; N 6.79.

ИК-спектр (НПВО; ν , см^{-1}) $3061\text{ сл } \nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$, $2932\text{ сл } \nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{H})$, $1619\text{ с } \nu(\text{C}=\text{O})$, 1514 ср , $1389\text{ с } \nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{H}(-\text{CH}_3))$, 1338 с , 1223 ср , 1143 ср , 1102 ср , 1046 ср , 1021 ср , 845 с , 773 ср , 724 с , 688 с , 624 ср , 421 ср .

Синтез $[\text{Pd}(\text{Piv})_4\text{Mn}(\text{Phen})] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (II). К соединению I (62 мг, 0.1 ммоль) добавляли раствор пивалиновой кислоты (41 мг, 0.4 ммоль) в бензоле (15 мл). Реакция проходила при перемешивании и нагревании до 60°C в течение часа и сопровождалась полным растворением исходного комплекса I. После охлаждения раствор фильтровали через бумажный фильтр и упаривали на роторном испарителе до объема 3 мл. Полученный раствор оставляли для кристаллизации при комнатной температуре. Выход желтых кристаллов 76 мг (92% в пересчете на Pd). $T_{\text{пл}} = 93.2^\circ\text{C}$ (с разложением).

Найдено, %: C 54.92; H 5.85; N 3.61.

Для $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_8\text{MnPd}$

вычислено, %: C 55.38; H 6.11; N 3.40.

ИК-спектр (НПВО; ν , см^{-1}) $2953\text{ ср } \nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$, $2868\text{ сл } \nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{H})$, $1620\text{ с } \nu(\text{C}=\text{O})$, 1516 сл , 1479 с , $1401\text{ с } \nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{H}(-\text{C}(\text{CH}_3)_3))$, $1355\text{ с } \nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{H}(-\text{C}(\text{CH}_3)_3))$, 1219 с , 1144 ср , 1102 сл , 1034 сл , 893 ср , 865 сл , 841 ср , 785 ср , 726 ср , 682 с , 639 ср , 578 сл , 448 ср .

Синтез $[\text{Pd}(\text{Piv})_4\text{Mn} \cdot 2\text{HPiv}]$ (III). К $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{Mn}]$ (45 мг, 0.113 ммоль) добавляли раствор HPiv (69 мг, 0.679 ммоль) в бензоле (15 мл). Реакция проходила при перемешивании и нагревании до 60°C в течение часа. После завершения реакции раствор охлаждали, фильтровали через бумажный фильтр и упаривали на роторном испарителе досуха. Выход III в виде желтых кристаллов 84 мг (97% в пересчете на Pd). $T_{\text{пл}} = 115.2^\circ\text{C}$ (с разложением).

Найдено, %: C 46.65; H 7.60.

Для $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{O}_{12}\text{MnPd}$

вычислено, %: C 46.79; H 7.33

ИК-спектр (НПВО; ν , см^{-1}) $2966\text{ ср } (\nu(\text{C}-\text{H}) + \nu(\text{O}-\text{H}))$, $2932\text{ сл } \nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$, $2872\text{ сл } \nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{H})$,

1676 с $\nu(\text{C}=\text{O}, (\text{HPiv}))$, 1592 с $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1508 с ν , 1482 с, 1405 с $\nu_s(\text{C}-\text{H} (-\text{C}(\text{CH}_3)_3))$, 1362 с $\nu_s(\text{C}-\text{H} (-\text{C}(\text{CH}_3)_3))$, 1310 с $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1201 с, 1031 с ν , 937 с ν , 896 с ν , 787 с ν , 646 с, 617 с ν , 593 с ν , 536 с ν , 452 с.

Синтез $[\text{Pd}(\text{Piv})_4\text{Mn}(\text{NPhen})]$ (IV). К соединению III (50 мг, 0.065 ммоль) добавляли раствор NPhen (15 мг, 0.065 ммоль) в ацетонитриле (15 мл). Полученный раствор упаривали при пониженном давлении до минимального объема 1 мл и оставляли на кристаллизацию при комнатной температуре. Выход IV в виде желтых кристаллов 20 мг (39% в пересчете на Pd). $T_{\text{пл}} = 158.3^\circ\text{C}$ (с разложением).

Найдено, %: C 48.72; H 5.37; N 5.08.

Для $\text{C}_{32}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{MnPd}$

вычислено, %: C 48.59; H 5.48; N 5.31.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}) 2959 с ν $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$, 2928 с ν $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$, 2868 с ν $\nu_s(\text{C}-\text{H})$, 1616 с $\nu_s(\text{C}=\text{O})$, 1585 с, 1534 с ν , 1516 с $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$, 1479 с, 1399 с $\nu_s(\text{C}-\text{H} (-\text{C}(\text{CH}_3)_3))$, 1361 с ($\nu_s(\text{C}-\text{H} (-\text{C}(\text{CH}_3)_3)) + \nu_s(\text{NO}_2)$), 1219 с, 1151 с ν , 1114 с ν , 1056 с ν , 1031 с ν , 991 с ν , 939 с ν , 892 с ν , 818 с ν , 785 с ν , 730 с ν , 642 с, 580 с ν , 533 с ν , 448 с.

РСА комплексов I, II и IV выполнен на монокристалльном рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Venture Photon в режиме ϕ - и ω -сканирования в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН при температуре 150 К (100 К для кристаллов соединения I) с длиной волны рентгеновского излучения $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, микрофокусный источник рентгеновского излучения Incoatec I μ S 3.0. Набор дифракционных данных для комплекса III получен на дифрактометре Bruker APEX-II ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) при 100 К. Первоначальное определение параметров элементарной ячейки, их уточнение, интегрирование интенсивностей отражений производили с помощью пакета программ Bruker APEX3 [26]. Учет поглощения экспериментальных интенсивностей отражений проводили по программе SADABS [27].

Структуры I–IV расшифрованы прямыми методами [28] и уточнены в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 [29] для всех неводородных атомов. Разупорядоченные положения атомов сольватного растворителя (ацетонитрила) в I уточнены с применением геометрических (инструкция SADI) ограничений и ограничений на тепловые смещения атомов (инструкции SIMU, ISOR). Разупорядоченные части атомов углерода *tert*-бутильных групп пивалат-анионов в структурах II и IV уточнены с использованием ограничений на геометриче-

ские параметры (SADI) и тепловые смещения атомов (SIMU, RIGU).

В уточнении всех структур атомы водорода помещены в рассчитанные положения и уточнены в модели “наездника” с $U_{\text{изо}}(\text{H})$, равным $1.5U_{\text{экв}}(\text{C})$ для атомов водорода метильных групп и $1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$ для атомов водорода 1,10-фенантролина и 5-нитро-1,10-фенантролина. Положение атома водорода координированной пивалиновой кислоты, образующей водородную связь в структуре III, выявлено из карты электронной плотности и уточнено в изотропном приближении свободно, без использования геометрических или тепловых ограничений.

Расчеты выполнены с помощью программного пакета SHELXTL [29] в среде визуализации и обработки структурных данных OLEX2 [30]. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур приведены в табл. 1.

Структуры I–IV зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2217716–2217719 соответственно и доступны по адресу: ccdc.cam.ac.uk/structures (deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Биядерные гетерометаллические комплексы Pd(II) общего строения $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{M}]$, где M – атом дополнительного металла, являются более реакционноспособными, чем трехядерный ацетат палладия, комплексами при взаимодействии с N-донорными лигандами [21] и катализе [31]. Кроме того, координация бидентатного лиганда в зависимости от природы дополнительного металла возможна при определенных условиях как с атомом палладия с образованием трехядерных комплексов, например в случае реакции комплекса $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{Ni}]$ с 1,10-фенантролином [10], так и по другому пути – с координацией фенантролина с атомом дополнительного металла в случае $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{Co}]$ [9]. В отличие от атома кобальта(II) с d^7 -электронной конфигурацией, атом марганца(II) имеет на два электрона меньше и итоговую электронную конфигурацию d^5 , что приводит к еще более высокой акцепторной способности атома Mn биядерной системы $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{Mn}]$ по отношению к N-донорным лигандам фенантролинового ряда. Химические превращения $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{Mn}]$ в реакциях с различными лигандами приведены на схеме 1.

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

Параметр	Значение			
	I	II	III	IV
Брутто-формула	C ₂₂ H ₂₃ MnN ₃ O ₈ Pd	C ₃₈ H ₅₀ MnN ₂ O ₈ Pd	C ₃₀ H ₅₆ MnO ₁₂ Pd	C ₃₂ H ₄₃ MnN ₃ O ₁₀ Pd
<i>M</i>	618.77	824.14	770.08	791.03
Цвет, габитус	Желтые призмы	Бесцветные пластины	Желтые призмы	Желтые призмы
Размеры кристалла, мм	0.230 × 0.200 × 0.120	0.190 × 0.180 × 0.020	0.250 × 0.210 × 0.190	0.340 × 0.190 × 0.110
Температура, К	100(2)	150(2)	100(2)	150(2)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Орторомбическая
Пр. группа	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> , Å	8.0770(3)	11.6473(5)	12.0320(5)	19.9184(7)
<i>b</i> , Å	19.3059(7)	16.6133(7)	20.0594(9)	11.7690(4)
<i>c</i> , Å	15.8478(5)	20.5497(8)	16.2027(7)	30.0041(10)
α , Å	90	90	90	90
β , Å	94.1833(12)	104.7591(15)	108.1340(10)	90
γ , Å	90	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	2464.62(15)	3845.2(3)	3716.4(3)	7033.6(4)
<i>Z</i>	4	4	4	8
ρ (выч.), г/см ³	1.668	1.424	1.376	1.494
μ , мм ^{−1}	1.293	1.424	0.877	0.928
<i>F</i> (000)	1244	1708	1612	3256
$\theta_{\min}$ – $\theta_{\max}$, град	2.472–30.555	1.837–26.515	2.423–26.733	1.357–27.878
Интервалы индексов отражений	−11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, −27 ≤ <i>k</i> ≤ 27, −22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	−14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, −20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, −25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	−15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, −25 ≤ <i>k</i> ≤ 25, −20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	−26 ≤ <i>h</i> ≤ 26, −15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, −39 ≤ <i>l</i> ≤ 39
Измерено отражений	41 865	47 983	24 468	94 953
Независимых отражений (<i>R</i> _{int})	7554 (0.0378)	7992 (0.0675)	3948 (0.0583)	8399 (0.0934)
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	6542	5653	3282	5723
Отражения/ограничения/параметры	7554/50/350	7992/219/534	3948/0/213	8399/228/498
GOOF	1.091	1.036	1.063	1.019
<i>R</i> -факторы по <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0.0376 <i>wR</i> ₂ = 0.0818	<i>R</i> ₁ = 0.0451 <i>wR</i> ₂ = 0.0973	<i>R</i> ₁ = 0.0375 <i>wR</i> ₂ = 0.0669	<i>R</i> ₁ = 0.0420 <i>wR</i> ₂ = 0.0963
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0.0468 <i>wR</i> ₂ = 0.0852	<i>R</i> ₁ = 0.0753 <i>wR</i> ₂ = 0.1091	<i>R</i> ₁ = 0.0519 <i>wR</i> ₂ = 0.0740	<i>R</i> ₁ = 0.0744 <i>wR</i> ₂ = 0.1096
Остаточная электронная плотность (min/max), е Å ^{−3}	−1.881/1.444	−0.790/0.545	−0.826/1.138	−0.803/0.638

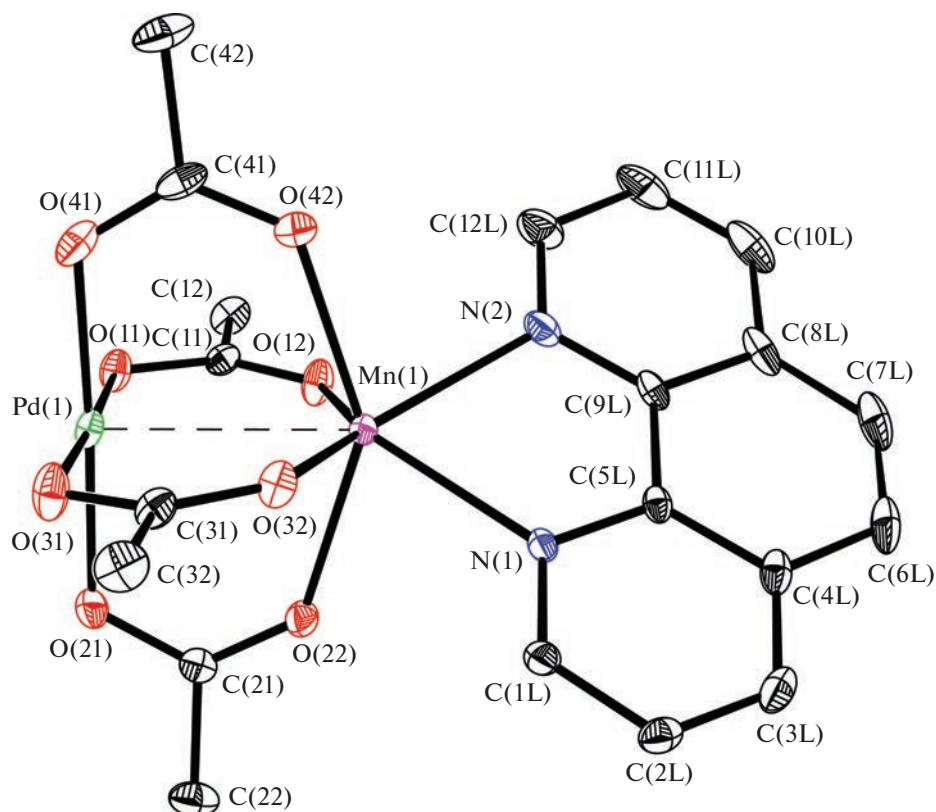


Рис. 1. Структура комплекса I. Тепловые параметры смещения атомов показаны с вероятностью 35%, разупорядоченные молекулы ацетонитрила, атомы водорода метильных групп и 1,10-фенантролина не показаны.

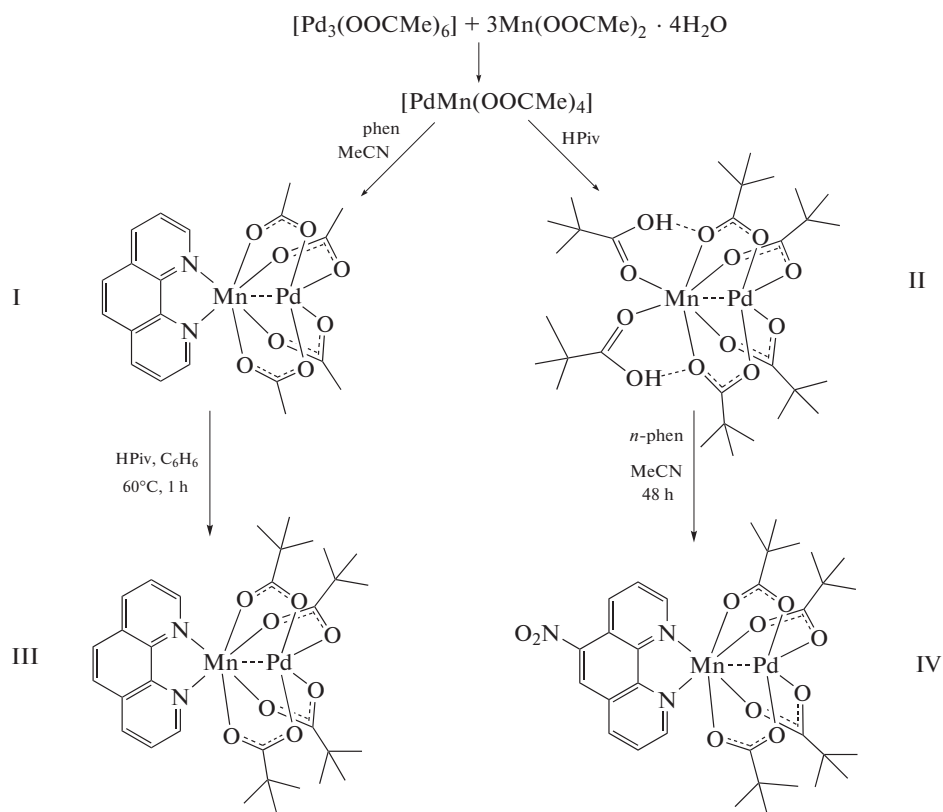


Схема 1.

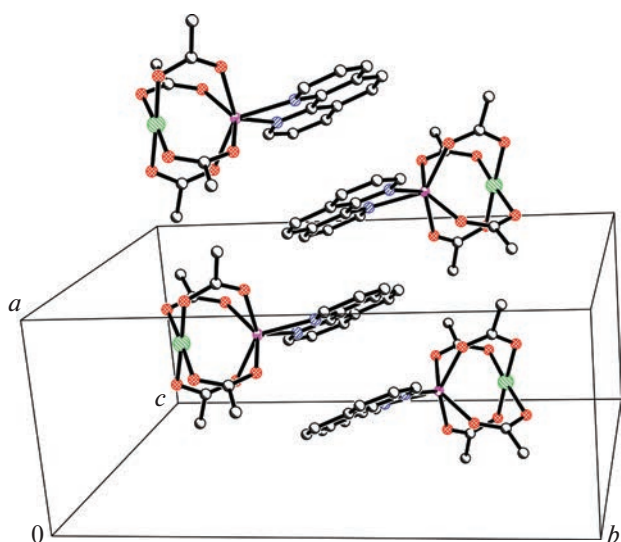
Таблица 2. Основные межатомные расстояния в структурах комплексов I–IV

Расстояния, Å	I	II	III	IV
Pd(1)–O(11)	2.0009(18)	1.980(3)	2.0146(18)	2.001(2)
Pd(1)–O(21)	1.9970(19)	2.005(3)	1.9956(18)	2.002(2)
Pd(1)–O(31)	1.9985(19)	1.978(3)		2.006(2)
Pd(1)–O(41)	1.985(2)	2.011(3)		2.003(2)
Mn(1)–O(12)	2.1977(18)	2.243(3)	2.1094(19)	2.162(2)
Mn(1)–O(22)	2.1938(18)	2.144(3)	2.3371(19)	2.163(2)
Mn(1)–O(32)	2.1908(18)	2.227(3)	2.218(2)	2.175(2)
Mn(1)–O(42)	2.2157(19)	2.150(3)		2.190(2)
Mn(1)–N(1)	2.296(2)	2.296(3)		2.306(3)
Mn(1)–N(2)	2.293(2)	2.300(3)		2.315(3)
Pd(1)–Mn(1)	2.8599(4)	2.8557(6)	2.8601(7)	2.8227(5)

Как показано на примере взаимодействия $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{Mn}]$ с 1,10-фенантролином, равновесие реакции смещено в сторону образования предполагаемого продукта, $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{Mn}(\text{Phen})] \cdot \text{MeCN}$ (I), выделенного в кристаллическом состоянии. Согласно данным РСА (рис. 1), соединение I кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$ в виде сольвата с молекулой ацетонитрила. Независимая часть элементарной ячейки содержит одну молекулу комплекса I в виде кристаллосольвата с одной молекулой ацетонитрила, и в целом биядерная четырехмостиковая структура фрагмента $\{\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{Mn}\}$ сохраняется, лишь незначительно отличаясь от структуры исходного соединения. Атом палладия Pd(1) находится в плоско-квадратном окружении атомов кислорода (подробные сведения о ближайшем

координационном окружении центральных атомов приведены в табл. 2), практически не выходя из плоскости O(11)O(21)O(31)O(41) — не более чем на 0.0465(9) Å, и с достаточно коротким межатомным расстоянием Pd(1)–Mn(1) (2.8599(4) Å), но существенно большим, чем в исходном $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{Mn}(\text{OH}_2)]$ — 2.6570(12) Å [32]. В свою очередь, атом марганца выходит из плоскости кислородного окружения O(12)O(22)O(32)O(42) на 1.1675(12) Å от атома палладия в сторону азотов N(1) и N(2) молекулы фенантролина, находящихся от Mn(1) на практически равных расстояниях, 2.293(2) и 2.296(2) Å, соответственно, а само координационное окружение атома марганца является тригонально-призматическим согласно анализу координационного полиэдра по алгоритму SHAPE [33, 34]. Следует отметить, что молекула 1,10-фенантролина в соединении I не является плоской, поскольку диэдральный угол между плоскостями N(1)C(1L)C(2L)C(3L)C(4L)C(5L) и N(2)C(12L)C(11L)C(10L)C(8L)C(9L) составляет 3.720(14)°. В структуре кристалла молекулы комплекса I образуют стопки (рис. 2), ориентированные вдоль кристаллографической оси *a* и образованные частично перекрывающимися фрагментами 1,10-фенантролина, со средним межплоскостным расстоянием 3.521(3)–3.581(4) Å, характерным для π – π -стекингового взаимодействия в системах, содержащих [35].

Обработка малорастворимого комплекса I небольшим, относительно стехиометрического соотношения, избытком пивалиновой кислоты в среде бензола приводит к полному замещению ацетатных мостиковых лигандов на пивалиновые в мягких условиях и с высоким выходом, приводя к комплексу $[\text{Pd}(\text{Piv})_4\text{Mn}(\text{Phen})] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (II), выделенному в виде сольвата с бензолом (рис. 3) и кристаллизующегося в пространственной группе $P2_1/n$. Молекулярная геометрия соединения II и координационное окружение палладия и марганца

**Рис. 2.** Фрагмент кристаллической упаковки комплекса I.

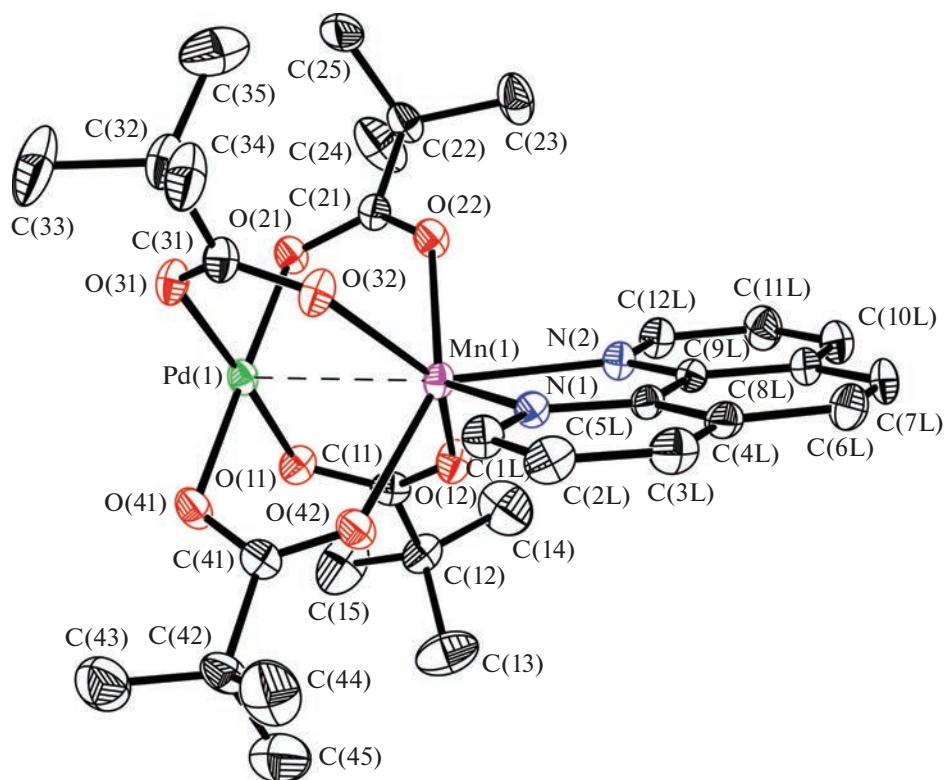


Рис. 3. Структура комплекса II. Тепловые параметры смещения атомов показаны с вероятностью 30%. Разупорядочение *трет*-бутильных групп, молекулы сольватного бензола и атомы водорода не показаны.

ца в целом аналогичны структуре I (табл. 2), однако введение объемных *трет*-бутильных групп в структуру комплекса изменяет характер межмолекулярного взаимодействия между фенантролиновыми лигандами, и в кристаллической упаковке образуются пары молекул (рис. 4), связанные π – π -стекинговым взаимодействием между ароматическими системами координированных молекул 1,10-фенантролина с межплоскостным расстоянием 3.412(4) Å, свидетельствующим о достаточно сильном взаимодействии. При этом подобная попарная организация структуры встречается также в моноядерных комплексах палладия [36]; каждую подобную пару молекул соединения II окружают также молекулы кристаллизационного бензола (рис. 4).

С другой стороны, биядерный комплекс $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{Mn}]$ при воздействии избытка пивалиновой кислоты достаточно легко может быть подвергнут замене мостиковых лигандов с образованием $[\text{Pd}(\text{Piv})_4\text{Mn} \cdot 2\text{HPiv}]$ (III) (рис. 5), выделенному также в кристаллическом виде. Как и при присоединении 1,10-фенантролина, координационный полиэдр палладия не изменяется (табл. 2), а координационный полиэдр марганца (без учета атома палладия в качестве дополнительного лиганда), согласно анализу его ближайшего координационного окружения, наиболее близок к искаженной

тригональной призме. Расстояния $\text{Mn}(1)\text{—O}$ не эквивалентны и существенно отличаются для мостиковой пивалиновой кислоты и для координированной нейтральной HPiv ($\text{Mn}(1)\text{—O}(12)$ 2.1094(19) и $\text{Mn}(1)\text{—O}(31)$ 2.218(2) Å соответственно), а нейтральная пивалиновая кислота не только дополняет координационное окружение марганца карбонильным атомом кислорода карбоксильной группы, но и образует достаточно сильную [37] водородную связь (1.69(4) Å) через гидроксигруппу с мостиковым атомом кислорода бидентатно связанной пивалиновой кислоты $\text{O}(32)\text{—H}(32)\cdots\text{O}(22)$ с расстоянием между донорным и акцепторным атомами кислорода 2.564(3) Å.

Установлено, что соединение III также способно вступать в реакции с N-донорными лигандами, несмотря на большую пространственную затрудненность для взаимодействия с атомом дополнительного металла (марганца). На примере производного 1,10-фенантролина, 5-нитро-1,10-фенантролина, показано, что реакция вытеснения двух молекул координированной пивалиновой кислоты приводит к бессолеватному комплексу $[\text{Pd}(\text{Piv})_4\text{Mn}(\text{NPhen})]$ (IV) (рис. 6), образующего орторомбические кристаллы в пространственной группе *Pbca*. Как и в ранее описанных случаях, координация лиганда с атомом $\text{Mn}(1)$ по-прежнему является предпочтительной и происходит без

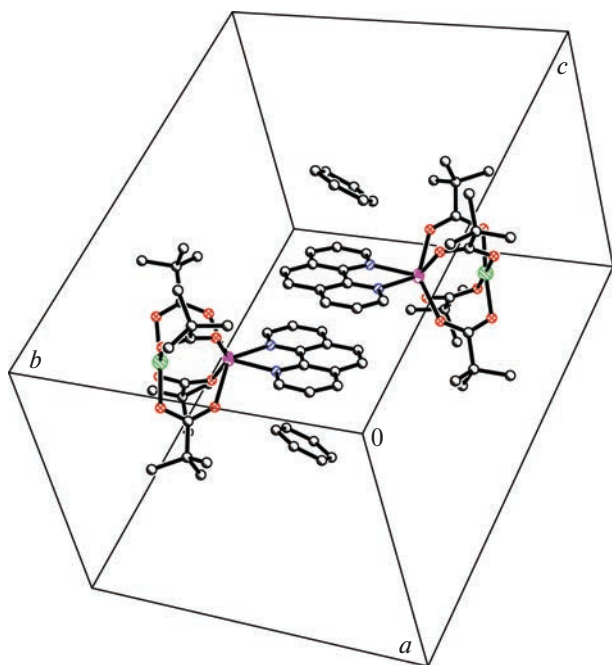


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки соединения II.

значимого искажения молекулярной геометрии четырехмостиковой структуры или самого NPhen. При этом атомы азота 5-нитро-1,10-фенантролина, как и атомы азота незамещенного фенантролина в структурах I и II, дополняют координационное окружение атома марганца до тригональной призмы. В отличие от вышеупомянутых соединений с 1,10-фенантролином, 5-нитро-1,10-фенантролин, согласно анализу кристаллической упаковки, не участвует в организации π – π -стекинга с соседними молекулами (рис. 7), вероятнее всего, из-за наличия объемных *трет*-бутильных групп в комплексе, а также из-за электроноакцепторного заместителя NO_2 при ароматической системе лиганда.

Таким образом, на примере гетерометаллической системы Pd–Mn показана возможность бидентатной координации ароматических N-донорных лигандов 1,10-фенантролина и 5-нитро-1,10-фенантролина с атомом дополнительного металла и сохранением мостиковой координации как ацетатных, так и пивалатных групп и образованием соединений $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_4\text{Mn}(\text{Phen})] \cdot \text{MeCN}$ (I)

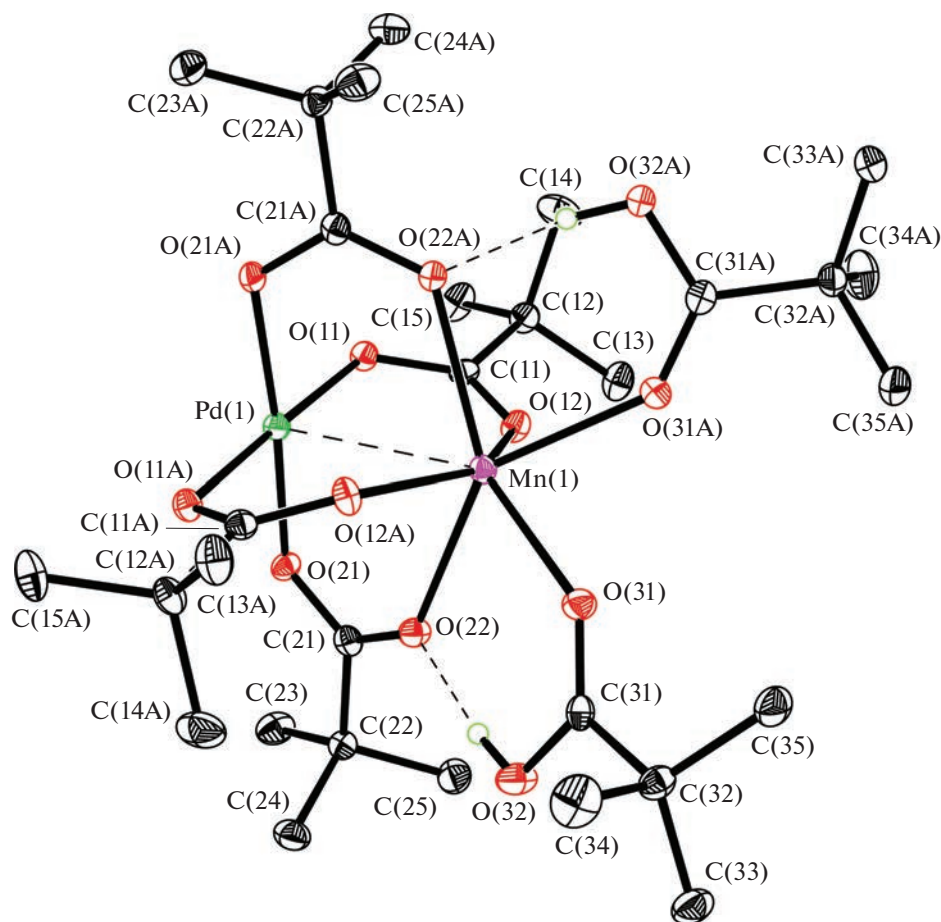


Рис. 5. Молекулярная структура комплекса III. Не показаны атомы водорода метильных групп. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 35%.

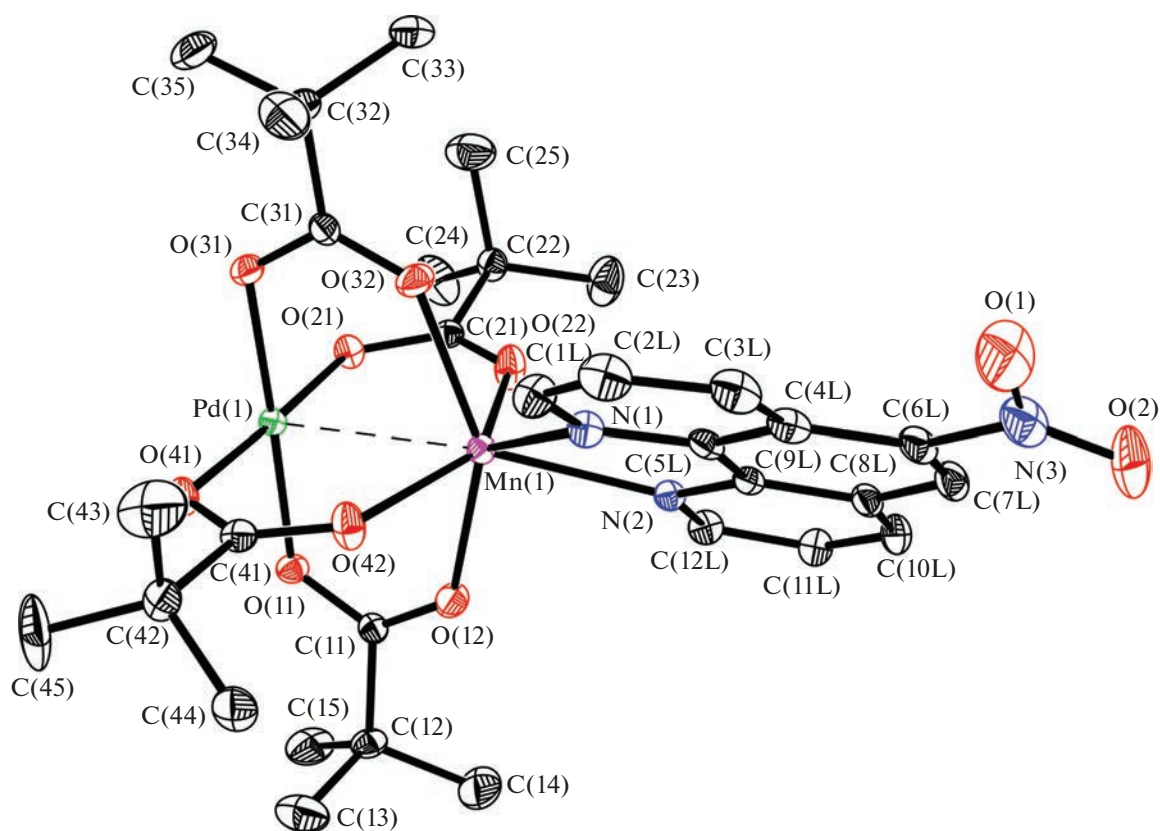


Рис. 6. Молекулярная структура комплекса IV. Не показаны разупорядочение *tert*-бутильных групп и атомы водорода. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%.

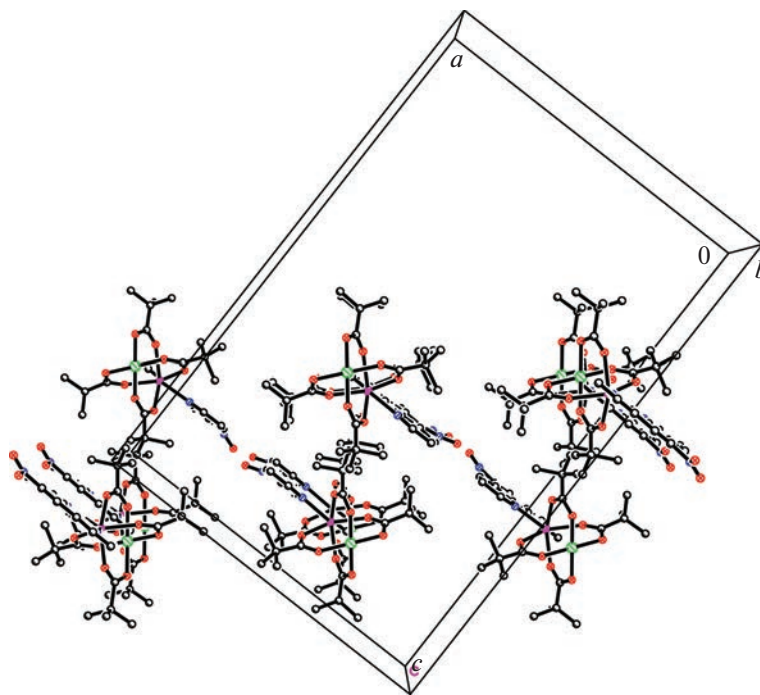


Рис. 7. Фрагмент кристаллической упаковки соединения IV.

и [Pd(Piv)₄Mn(NPhen)] (IV) соответственно. Замена мостиковых ацетатных лигандов в комплексах с координированными N-донорными лигандами приводит к существенному увеличению их растворимости в сравнении с исходными ацетатными гетеробиметаллическими системами, которые показывают низкую растворимость за счет особенностей своей кристаллической упаковки, в основном за счет π–π-стекинг-взаимодействий, проявляющихся в пивалатно-мостиковом комплексе [Pd(Piv)₄Mn(Phen)] · C₆H₆ (II) лишь как взаимодействие между парами молекул, а в случае [Pd(Piv)₄Mn(NPhen)] не обнаруживающихся.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10206-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Buchwalter P., Rosé J., Braunstein P. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 1. P. 28.
2. Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Yakushev I.A. et al. // Mendeleev Commun. 2007. V. 17. № 5. P. 261.
3. Khramov E., Belyakova O., Murzin V. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2014. V. 640. № 12–13. P. 2577.
4. Ershov B.G., Anan'ev A.V., Abkhalimov E.V. et al. // Nanotechnologies Russ. 2011. V. 6. № 5–6. P. 323.
5. Cherkashina N.V., Churakov A.V., Yakushev I.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 4. P. 253. <https://doi.org/10.1134/S107032841904002X>
6. Garkul I.A., Zadesenets A.V., Korolkov I.V. et al. // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. № 5. P. 719.
7. Garkul' I.A., Zadesenets A.V., Plyusnin P.E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1571. <https://doi.org/10.1134/S003602362010006X>
8. Smirnova N.S., Khramov E.V., Stolarov I.P. et al. // In-termetallics. 2021. V. 132. P. 107160.
9. Nefedov S.E., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. // Inorg. Chem. Commun. 2006. V. 9. № 7. P. 755.
10. Yakushev I.A., Sosunov E.A., Makarevich Yu.E. et al. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. № 12. P. 103431.
11. Pasynskii A.A., Shapovalov S.S., Skabitskii I.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. № 9. P. 608. <https://doi.org/10.31857/S0132344X22030069>
12. Nefedov S.E., Yakushev I.A., Kozitsyna N.Yu. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2007. V. 10. № 8. P. 948.
13. Nefedov S.E., Kozitsyna N.Yu., Akhmadullina N.S. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2011. V. 14. № 4. P. 554.
14. Nefedov S.E., Kozitsyna N.Yu., Vargaftik M.N. et al. // Polyhedron. 2009. V. 28. № 1. P. 172.
15. Ho P.-H., Hung C.-C., Wang Y.-H. et al. // Asian J. Org. Chem. 2019. V. 8. № 2. P. 275.
16. Pasynskii A.A., Shapovalov S.S. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. № 9. P. 574. <https://doi.org/10.1134/S1070328416090050>
17. Shapovalov S.S., Gordienko A.V., Pasynskii A.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2011. V. 37. № 6. P. 447. <https://doi.org/10.1134/S1070328411050125>
18. Yakushev I.A., Dyuzheva M.A., Stebletsova I.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 3. P. 153. <https://doi.org/10.1134/S107032842203006X>
19. Popova A.S., Ogarkova N.K., Shapovalov S.S. et al. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. № 5. P. 576.
20. Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Makarov D.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1134/S1070328420010078>
21. Nefedov S.E., Perova E.V., Yakushev I.A. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2009. V. 12. № 6. P. 454.
22. Nefedov S.E., Kushan E.V., Uvarova M.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2013. V. 395. P. 104.
23. Nefedov S.E., Uvarova M.A., Golubnichaya M.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 7. P. 733. <https://doi.org/10.1134/S0036023614070171>
24. Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Dolgushin F.M. et al. // Inorg. Chim. Acta 2006. V. 359. № 7. P. 2072.
25. Perrin D.D., Armarego W.L.F. Purification of Laboratory Chemicals. Oxford: Pergamon, 1988.
26. APEX3, SAINT and SADABS. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2016.
27. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 1. P. 3.
28. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
29. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
30. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339.
31. Huang G.-H., Li J.-M., Huang J.-J. et al. // Chem.-Eur. J. 2014. V. 20. № 18. P. 5240.
32. Akhmadullina N.S., Cherkashina N.V., Kozitsyna N.Yu. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. № 6. P. 1943.
33. Pinsky M., Avnir D. // Inorg. Chem. 1998. V. 37. № 21. P. 5575.
34. Cirera J., Ruiz E., Alvarez S. // Chem. - Eur. J. 2006. V. 12. № 11. P. 3162.
35. Janjić G.V., Petrović P.V., Ninković D.B. et al. // J. Mol. Model. 2011. V. 17. № 8. P. 2083.
36. Yakushev I.A., Stebletsova I.A., Cherkashina N.V. et al. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 9. P. 1411.
37. Lord R.C., Merrifield R.E. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 1. P. 166.

УДК 544.31.031+536.631+535.373.1+535.373.2+535.373.3+535.373.4

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ БИЯДЕРНОГО ПИВАЛАТНОГО КОМПЛЕКСА $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6]$

© 2023 г. И. Г. Фомина^{1, *}, А. В. Тюрин¹, Ю. С. Заворотный², И. Л. Еременко¹

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

² Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*e-mail: fomina@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 04.07.2023 г.

После доработки 11.07.2023 г.

Принята к публикации 12.07.2023 г.

Исследовано низкотемпературное поведение теплоемкости и фотолюминесценции структурно охарактеризованного ранее биядерного пивалатного комплекса $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6]$ (моноклинная, $I2/a$) (I), где Bath = 4,7-дифенил-1,10-фенантролин, Piv = $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2^-$. Методом адиабатической калориметрии выполнено измерение температурной зависимости теплоемкости в интервале температур 5.96–302.88 К и рассчитаны термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $\Phi^\circ(T)$ и $H^\circ(T) - H^\circ(0)$. Показано отсутствие низкотемпературных фазовых превращений комплекса I. Установлено, что в интервале температур 98–295 К комплекс I демонстрирует высокую температурную стабильность интегральной интенсивности фотолюминесценции переходов иона $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 0-6$).

Ключевые слова: карбоксилат европия, 4,7-дифенил-1,10-фенантролин, адиабатическая калориметрия, фотолюминесценция

DOI: 10.31857/S0132344X23600571, EDN: LRGQYE

Молекулярные комплексы лантаноидов с органическими лигандами обладают уникальными физико-химическими свойствами и вызывают значительный интерес вследствие высоких перспектив их практического использования в качестве функциональных компонентов инновационных материалов в различных областях оптики, магнетизма, сорбции, сенсорики и др. [1–4]. Одним из важнейших физических свойств координационных соединений лантаноидов с органическими лигандами является узкополосная (ширина линии на половине высоты ~ 10 нм) фотолюминесценция (ФЛ) в видимой или ближней инфракрасной области спектра, специфический механизм которой позволяет обеспечить высокие значения квантового выхода. В настоящее время большое внимание уделяется изучению оптических свойств молекулярных комплексов Eu^{3+} в связи с их возможным практическим применением в качестве молекулярных устройств преобразования света (LCMD, light conversion molecular device). Такие устройства могут найти применение, например, в качестве функциональных компонентов светоизлучающих композиционных материалов, оптических

сенсоров, люминесцентных меток для биоаналитических приложений, и др. [1, 5–8]. Многочисленные комплексы Eu^{3+} с органическими лигандами исследованы достаточно подробно, однако абсолютный квантовый выход 40–60% является все еще редким для координационных соединений Eu^{3+} . В соответствии с общепринятой концепцией сенсibilизированной люминесценции, в комплексах лантаноидов с органическими лигандами энергия возбуждения поглощается хромофорными группами органического лиганда, затем переносится с его π^* - или n^* -уровней на соответствующие близкорасположенные 4f-уровни иона Ln^{3+} ($S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow \text{Ln}^*$, “антенный эффект”) внутри молекулы и в результате $f-f$ -переходов излучается в виде набора полос ФЛ, характерных для данного иона лантаноида [2, 8–10]. В некоторых случаях имеет место перенос энергии возбуждения ($S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow \text{Ln}^*$) [11–15]. Интенсивность ФЛ комплексов Ln^{3+} определяется, с одной стороны, процессами передачи энергии возбуждения от π^* - или n^* -уровней лиганда на резонансный уровень иона лантаноида, а, с другой стороны, каналами безызлучательной релаксации воз-

бужденных уровней лигандов и возбужденных уровней иона лантаноида, наличие которых обусловлено природой лигандов, влиянием температуры, растворителя и др. Процессы передачи энергии возбуждения от уровней лиганда на возбужденные уровни иона лантаноида носят активационный характер — эффективность передачи энергии возбуждения растет с ростом температуры. Каналы безызлучательной релаксации также активируются с ростом температуры. В итоге, в зависимости от энергий активации для каждого из этих каналов, в заданном температурном интервале может наблюдаться как уменьшение или рост интенсивности ФЛ, так и более сложная, знакопеременная по первой производной от температуры зависимость.

Недавно мы сообщали о возможности синтеза биядерных пивалатов $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6] \cdot x\text{Solv}$, где $\text{Bath} = 4,7$ -дифенил-1,10-фенантролин, $\text{Piv} = (\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2^-$, $\text{Solv} = \text{EtOH}$, H_2O , $x = 0-2$, имеющих одинаковый состав внутренней сферы иона лантаноида и отличающихся молекулярным и кристаллическим строением, а также об их термическом поведении, изученном методами ДСК и ТГА, и ФЛ свойствах [16, 17]. В частности было показано, что различия в молекулярной геометрии ионов Eu^{3+} в комплексах $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6] \cdot x\text{Solv}$, не вызывают уменьшения высокой интенсивности люминесценции иона Eu^{3+} в этих соединениях при 300 К [16]. В настоящей работе с целью установления наличия или отсутствия возможных фазовых переходов II рода, способных повлиять на люминесценцию, для комплекса $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6]$ (моноклинная, $I2/a$) (I) методом адиабатической калориметрии проведено исследование температурной зависимости теплоемкости в интервале температур 5.96–302.88 К. Кроме этого, для комплекса I, а также комплексов $[\text{Eu}_2(\text{Phen})_2(\text{Piv})_6]$ (II), где $\text{Phen} = 1,10$ -фенантролин и $[\text{Eu}_2(\text{Bpy})_2(\text{Piv})_6]$ (III), где $\text{Bpy} = 2,2'$ -бипиридин, проявляющих значительную интенсивность и монохромность ФЛ при 300 К [18, 19], исследована температурная стабильность интегральной интенсивности ФЛ переходов иона $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0-{}^7F_j$ ($j = 0-6$) в интервале температур 98–295 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Биядерные пивалаты I–III получали по методикам [16, 18]. В синтезе использовали HPiv ($\geq 98\%$, Acros Organics), $\text{Eu}(\text{OAc})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, Alfa Aesar), Bath (99%, Chempur), Bpy (99%, Alfa Aesar), Phen (99%, Alfa Aesar) и EtOH (96%). Содержание H_2O в $\text{Eu}(\text{OAc})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ устанавливали методом термогравиметрического анализа. Рентгенофазовый анализ $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6]$ проводили на дифрак-

тометре D8 ADVANCE X-Ray ($\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр, LYNXEYE детектор).

Теплоемкость измеряли методом вакуумной адиабатической калориметрии на низкотемпературной калориметрической установке БКТ-3 (АОЗТ ТЕРМИС, г. Менделеево Московской обл.). Измерения проводили в автоматическом режиме с использованием системы, состоящей из компьютера и блока управления и обработки аналоговых данных Аксамит-9. Образец помещали в тонкостенный титановый цилиндрический контейнер с внутренним объемом 1 см³. Контейнер заполняли в специальной камере в атмосфере гелия под давлением 10 кПа. Температуру калориметра измеряли железо-родиевым термометром сопротивления. Чувствительность системы измерения температуры составляла 10^{-3} К; чувствительность аналого-цифрового преобразователя — 0.1 мкВ. Для проверки процедуры измерения определяли теплоемкость эталонного образца бензойной кислоты (класс К-2) в области температур 5–350 К. Измерения показали, что погрешность измерения теплоемкости при гелиевых температурах составляет $\pm 2\%$, уменьшается до $\pm 0.4\%$ при повышении температуры до 40 К и составляет $\pm 0.2\%$ в интервале 40–350 К. Взвешивание вещества для измерений проводили с точностью 2×10^{-5} . Навеска вещества для измерений составляла 0.23413 г, молярная масса принята равной 1575.42 г/моль. Конструкция и принцип работы установки и процедуры измерения детально описаны ранее в работах [20, 21].

Экспериментальные значения теплоемкости для I, полученные в интервале температур 5.96–302.88 К приведены в табл. 1. Экспериментальные данные, полученные методом адиабатической калориметрии, были сглажены с помощью уравнения (1) [22], коэффициенты которого приведены в табл. 2.

$$C_p(T) = \sum_0^5 A_j U^j, \quad U = \ln\left(\frac{T}{400}\right), \quad (1)$$

где A и j — коэффициент и показатель степени логарифмической полиномиальной зависимости теплоемкости соответственно. Уравнение (1) было также использовано для расчетов энтропии $S^0(T)$, изменения энтальпии $H^0(T) - H^0(0)$ и приведенной энергии Гиббса $\Phi^0(T)$ комплекса I. Термодинамические свойства I представлены в табл. 3.

Возбуждение ФЛ осуществляли УФ светодиодами с длиной волны 340 нм, ширина спектральной полосы излучения, измеренная на ее полувысоте, составляет 11 нм. Соединения измельчали, запаивали в стеклянный капилляр и помещали в прозрачный сосуд Дьюара над уровнем кипящего жидкого азота. Спектры ФЛ соединений регистрировали при естественном нагревании образ-

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости комплекса I (в Дж К⁻¹ моль⁻¹)

<i>T</i> , К	<i>C_p</i>	<i>T</i> , К	<i>C_p</i>	<i>T</i> , К	<i>C_p</i>	<i>T</i> , К	<i>C_p</i>
Серия 1		181.85	1020	7.92	20.0	49.15	339.0
79.20	507.4	185.15	1037	8.54	24.1	50.77	353.7
82.04	527.9	188.45	1054	9.20	27.6	52.39	368.8
84.09	531.9	191.76	1070	9.87	32.1	54.02	386.3
86.15	541.3	195.06	1087	10.56	36.43	55.64	406.7
88.20	566.7	198.35	1102	11.25	41.32	57.27	424.6
90.26	574.2	202.06	1125	11.96	47.79	58.90	425.9
Серия 2		206.17	1146	12.67	55.90	60.55	436.6
95.05	584.4	210.28	1168	13.41	61.24	62.19	440.4
97.93	607.9	214.38	1193	14.16	66.06	63.84	439.0
99.99	618.0	218.47	1217	14.92	72.62	65.49	440.5
102.66	629.3	222.56	1242	15.69	77.24	67.14	446.4
105.94	644.8	226.64	1266	16.46	83.09	68.79	451.1
109.22	653.3	230.67	1291	17.24	88.09	70.44	456.9
112.51	668.9	234.75	1316	18.05	95.13	72.33	460.0
115.79	685.1	238.86	1341	18.83	100.4	74.39	469.4
119.08	700.0	242.93	1367	19.61	107.6	76.45	481.2
122.38	715.2	246.99	1391	20.88	125.4	Серия 4	
125.67	730.6	251.04	1416	22.37	136.9	82.52	519.5
128.97	745.9	255.08	1441	23.88	149.9	85.40	531.7
132.26	762.5	259.10	1465	25.41	158.1	87.48	555.5
135.57	778.4	263.03	1487	26.94	172.1	89.55	567.2
138.87	794.5	267.04	1514	28.49	187.7	91.63	576.0
142.17	811.7	271.03	1539	30.04	206.8	93.71	584.2
145.48	829.6	275.01	1564	31.61	215.3	95.79	591.5
148.79	846.1	278.98	1588	33.19	225.4	97.87	601.7
152.09	863.7	282.89	1612	34.76	231.0	99.95	612.6
155.40	880.8	286.83	1637	36.34	247.6	102.65	623.8
158.70	897.7	290.75	1661	37.90	262.8	105.96	640.3
162.01	915.0	294.64	1684	39.49	272.8	109.27	656.0
165.31	934.4	298.53	1708	41.08	282.8	112.59	671.3
168.62	950.8	302.88	1740	42.68	292.5	115.91	687.0
171.93	967.7	Серия 3		44.28	302.2		
175.23	986.0	5.96	4.83	45.92	314.0		
178.54	1002	7.37	15.7	47.53	326.4		

ца в интервале температур 98-295 К с помощью спектрометра Ocean Optics Maya2000 Pro, между спектрометром и образцом располагали стеклянный светофильтр БС-8. Регистрацию температуры проводили термопарой К-типа, установленной в сосуде Дьюара вблизи образца. Термо-ЭДС термопары, измеренную микровольтметром, пересчитывали в температуру с учетом температуры холодного спая (клемм микровольтметра, находящейся при комнатной температуре) по табли-

Таблица 2. Коэффициенты уравнения 1 (в Дж К⁻¹ моль⁻¹)

<i>j</i>	<i>A_j</i>
0	0.24187743 × 10 ⁴
1	0.293056027 × 10 ⁴
2	0.19822891 × 10 ⁴
3	0.771613903 × 10 ³
4	0.151844376 × 10 ³
5	0.116113962 × 10 ²

Таблица 3. Термодинамические свойства комплекса I

T, K	$C_p^\circ(T)$ Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	$S^\circ(T)$ Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ Дж моль ⁻¹	$\Phi^\circ(T) - \Phi^\circ(0)$ Дж К ⁻¹ моль ⁻¹
10	35.71	12.84	96.17	3.218
20	112.7	59.73	816.9	18.88
25	156.7	89.59	1490	29.98
30	199.5	122.0	2381	42.58
35	239.9	155.8	3481	56.33
40	277.7	190.3	4776	70.91
45	313.0	225.1	6254	86.11
50	346.0	259.8	7902	101.7
60	406.6	328.3	11670	133.8
70	461.9	395.2	16020	166.3
80	513.6	460.3	20900	199.0
90	563.1	523.6	26280	231.6
100	611.4	585.5	32150	264.0
110	659.2	646.0	38510	295.9
120	706.9	705.4	45340	327.6
130	755.1	763.9	52650	358.9
140	803.8	821.6	60440	389.9
150	853.3	878.8	68720	420.6
160	903.8	935.4	77510	451.0
170	955.2	991.8	86800	481.2
180	1008	1048	96620	511.0
190	1061	1104	107000	540.5
200	1116	1160	117900	570.1
210	1172	1215	129300	599.7
220	1229	1271	141300	628.9
230	1287	1327	153900	658.0
240	1346	1383	167000	687.3
250	1406	1439	180800	716.1
260	1468	1496	195200	744.8
270	1530	1552	210200	773.7
280	1593	1609	225800	802.6
290	1657	1666	242000	831.5
298.15	1710	1713	255700	855.1
300	1722	1723	258900	860.3

цам [23]. Полученные спектры корректировали на спектральную чувствительность аппаратуры и приводили к квантовой спектральной плотности по энергиям (частотам). Для оценки интенсивности ФЛ иона Eu^{3+} , обусловленной наиболее яркими полосами переходов с уровня 5D_0 , в каждом полученном спектре проводили интегрирование в интервале длин волн 564–880 нм, соответствующем люминесцентным полосам переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 0-6$). Времена жизни уровня 5D_0 иона Eu^{3+} (τ) для комплексов при температуре 98 К вычисляли

с использованием модели Мотта, согласно которой время жизни возбужденного уровня τ определяется по уравнению [24]:

$$\tau = \left(k_R + k_0 e^{\frac{-E_A}{kT}} \right)^{-1}, \quad (2)$$

где k_R – вероятность излучательной релаксации $(6.7 \text{ мс})^{-1}$ для уровня 5D_0 иона Eu^{3+} [25]; $k_0 e^{\frac{-E_A}{kT}}$ – вероятность безызлучательной релаксации, T –

температура по шкале Кельвина, E_A и k_0 — энергия активации канала и начальная вероятность активации, соответственно, k — постоянная Больцмана. Для расчета использовали времена жизни уровня 5D_0 иона Eu^{3+} (τ) для соответствующих комплексов европия при 295 и 77 К, полученные в [19]. Вычисленные времена жизни τ для комплексов I, II и III при температуре 98 К составили 1.77, 1.57 и 1.53 мс соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В структурно-охарактеризованных биядерных комплексах $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6] \cdot x\text{Solv}$, где $\text{Solv} = \text{H}_2\text{O}$, EtOH , $x = 0-2$, имеющих одинаковый состав внутренней сферы иона металла, центральный фрагмент Ln_2Piv_4 имеет два типа строения — $\text{Ln}_2(\mu_2\text{-Piv-}\kappa^2\text{O, O'})_4$ (А) и $\text{Ln}_2(\mu_2\text{-Piv-}\kappa^2\text{O, O'})_2(\mu_2\text{-Piv-}\kappa^2\text{O, O, O'})_2$ (Б) (схема 1).

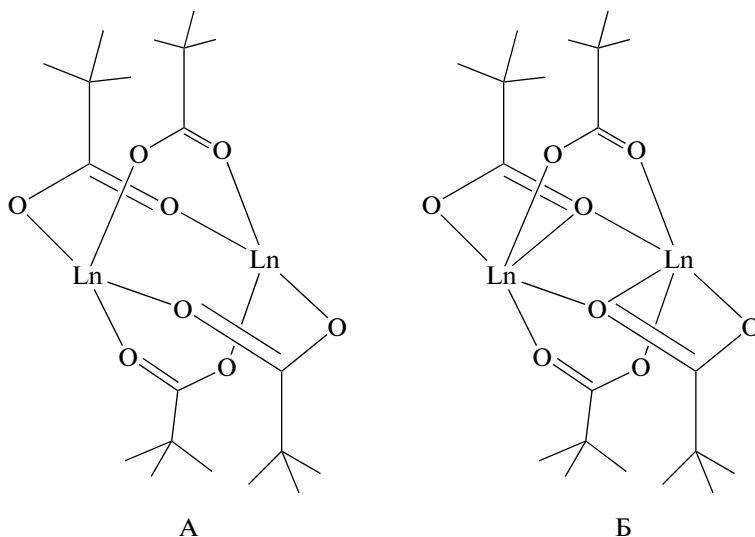


Схема 1.

В карбоксилатах $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $x = 0, 0.75$ (моноклинная, $I2/a$), $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6]$ (моноклинная, $P2_1$), $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6] \cdot x\text{EtOH}$, где $x = 0, 1.5$, (моноклинная, $C2/c$), как и в димерах $[\text{Ln}_2(\text{HPiv})_6(\text{Piv})_6] \cdot \text{HPiv}$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ и Tb [13, 16, 18, 19, 26, 27], центральный фрагмент Ln_2Piv_4 имеет тип строения $\text{Ln}_2(\mu_2\text{-Piv-}\kappa^2\text{O, O'})_4$ (А, схема 1). Координационное окружение каждого металлоцентра (КЧ 8) дополняется лигандами $\text{Piv-}\kappa^2\text{O, O'}$ и $\text{Bath-}\kappa^2\text{N, N'}$ или $\text{Piv-}\kappa^1\text{O}$ и $\text{HPiv-}\kappa^1\text{O}$ соответственно. В пивалате $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6] \cdot 2\text{EtOH}$ (триклинная, $P\bar{1}$) и в димерах $[\text{Ln}_2\text{L}_2(\text{Piv})_6]$, где $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}$, $\text{L} = \text{Phen}$ или Bpy [10, 16, 18, 19], центральный фрагмент Ln_2Piv_4 имеет тип строения $\text{Ln}_2(\mu_2\text{-Piv-}\kappa^2\text{O, O'})_2(\mu_2\text{-Piv-}\kappa^2\text{O, O, O'})_2$ (Б, схема 1). Координационное окружение каждого металлоцентра (КЧ 9) дополняется лигандами $\text{Piv-}\kappa^2\text{O, O'}$ и $\text{Bath-}\kappa^2\text{N, N'}$ или $\text{Phen-}\kappa^2\text{N, N'}$ и $\text{Bpy-}\kappa^2\text{N, N'}$ соответственно. Уникальной особенностью термического поведения комплексов $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6] \cdot x\text{Solv}$ при нагревании в инертной атмосфере ниже температуры разложения ($\sim 320-325^\circ\text{C}$) является наличие фазовых переходов, а именно, $0\text{D}-0\text{D}$ переходов в монокристалле (single-crystal-to-single crystal transition, SCSC), поли-

морфных переходов и плавления. Подробное описание термического поведения при нагревании и структурных переходов пивалатов европия с лигандом Bath представлено в [16].

Низкотемпературное поведение комплекса $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6]$ (I) исследовано методом адиабатической калориметрии в интервале температур 5.96–302.88 К. Зависимость теплоемкости от

температуры ($C_p^\circ(T)$) для комплекса I представлена на рис. 1. Из экспериментальных данных адиабатической калориметрии получены стандартные термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $\Phi^\circ(T) - \Phi^\circ(0)$ и $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ комплекса I, представленные

в табл. 3. На зависимости $C_p^\circ(T)$ при понижении температуры наблюдается монотонное (без резких изменений, соответствующих гипотетическим фа-

зовым переходам) уменьшение величин C_p° , что указывает на отсутствие фазовых превращений для комплекса I в исследованном температурном

интервале. Подобное поведение зависимости $C_p^\circ(T)$ демонстрируют комплексы $[\text{Ln}_2(\text{Phen})_2(\text{Piv})_6]$, где $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$ и Tb [18, 19, 28] в интервале темпера-

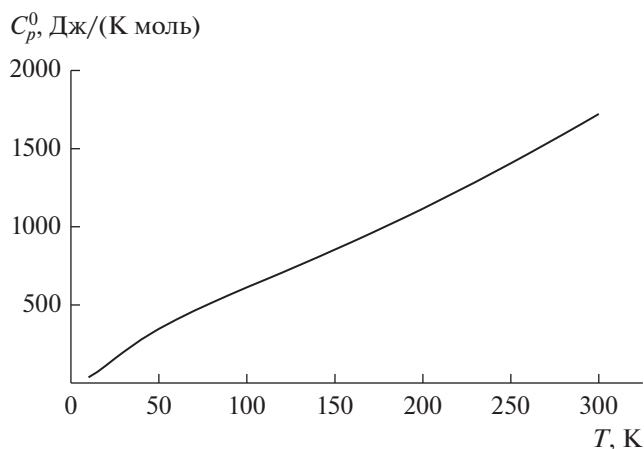


Рис. 1. Зависимость теплоемкости от температуры комплекса I.

тур $5-T_{\text{удаления Phen}}$ ($\sim 263^\circ\text{C}$). Можно утверждать, что в I отсутствие сопряжения между Ph- и Phen-фрагментами структурно-нежестких лигандов Bath не вызывает термические изменения конформации Bath, координированного на металле, в интервале температур 5.96–302.88 К. В отличие от этого для комплексов $[\text{Ln}_2(\text{Bpy})_2(\text{Piv})_6]$, где $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$, содержащих конформационно

лабильный лиганд Bpy, на зависимостях $C_p^0(T)$ в интервале температур $5-T_{\text{удаления Bpy}}$ ($\sim 148^\circ\text{C}$) наблюдаются аномалии вблизи 233 К (-40°C), связанные с термическими изменениями конформации лиганда Bpy [18, 19, 28]. Отсутствие структурных изменений в температурном интервале $5-T_{\text{удаления нейтрального лиганда}}$ К для серий биядерных комплексов $[\text{Ln}_2\text{L}_2(\text{Piv})_6]$, где $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}$, $\text{L} = \text{Bpy}$ или Phen , а также $[\text{Ln}_2(\text{HPiv})_6(\text{Piv})_6] \cdot \text{HPiv}$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ и Tb , связанных с размораживанием степеней свободы анионных лигандов Piv [18, 19, 28, 29] позволяет ожидать структурную стабильность комплексов $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6] \cdot x\text{Solv}$ в интервале температур 5.96–302.88 К.

Ранее нами было показано, что гетероциклические N-донорные лиганды Bath, Phen и Bpy, обладающие интенсивными полосами поглощения в ближней УФ-области, эффективно сенсбилизируют ФЛ иона Eu^{3+} в биядерных пивалатах $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6] \cdot x\text{Solv}$, $[\text{Eu}_2(\text{Phen})_2(\text{Piv})_6]$ (II) и $[\text{Eu}_2(\text{Bpy})_2(\text{Piv})_6]$ (III) и обеспечивают высокие значения абсолютных квантовых выходов ФЛ ($\sim 60\%$) при возбуждении ФЛ в области спектра, соответствующей поглощению лиганда [16, 17, 19].

Низкотемпературное поведение интегральной интенсивности фотолюминесценции переходов иона $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 0-6$) для комплексов I–III исследовано методом люминесцентной спектроскопии в интервале температур 98–295 К. Спек-

тры ФЛ комплексов I–III при 295, 193 и 98 К представлены на рис. 2. При возбуждении УФ-излучением с длиной волны 340 нм комплексы I–III демонстрируют яркую красную люминесценцию иона Eu^{3+} . В спектрах соединений I–III присутствуют узкие полосы ФЛ, характерные для электронных переходов иона Eu^{3+} с уровня 5D_0 на подуровни основного терма 7F_j ($j = 0-6$). При понижении температуры в спектрах комплексов I–III наблюдается уменьшение ширины всех спектральных линий переходов иона Eu^{3+} , за исключением нуль-фононной линии перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, вследствие уменьшения взаимодействия ионов Eu^{3+} с фононами кристаллической решетки [30]. В спектрах ФЛ комплексов I–III при 193 и 98 К не наблюдается существенных изменений Штарковской структуры полос ФЛ ионов Eu^{3+} по сравнению с соответствующими спектрами ФЛ этих комплексов при 295 К. Это указывает на сохранение локального электрического поля иона Eu^{3+} [31] в интервале температур 98–295 К в комплексах I и

II, а также III, для которого на зависимости $C_p^0(T)$ найдена аномалия вблизи 233 К, связанная с внутрисферными термическими изменениями конформации лиганда Bpy [28].

Нами обнаружено, что комплексы I и II демонстрируют высокую температурную стабильность интегральной интенсивности ФЛ в интервале длин волн 564–880 нм, соответствующем люминесцентным полосам переходов иона $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 0-6$) в интервале температур 295–98 К. При понижении температуры от 295 до 98 К для комплексов I и II наблюдается монотонный спад интегральной интенсивности ФЛ, составляющий не более 7 и 3% для комплексов I и II соответственно. При этом при понижении температуры от 295 до 193 К для комплексов I и II интегральная интенсивность ФЛ уменьшается всего лишь на 2.4 и 2%, соответственно. Отметим, что изменение абсолютного квантового выхода ФЛ прямо пропорционально изменению интенсивности ФЛ [32]. Таким образом, в интервале температур 98–295 К комплексы I и II сохраняют высокие значения абсолютного квантового выхода ФЛ, составляющие не менее 55.8 и 58.2% соответственно. Значения абсолютного квантового выхода ФЛ комплексов I и II в интервале температур 193–295 К ($-80...+22^\circ\text{C}$) составляют не менее 58.6 и 58.8% соответственно. Близкие значения энергий состояния S_1 и значения энергий состояния T_1 лиганда Bath для комплексов $[\text{Gd}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6] \cdot x\text{Solv}$ [17] позволяют ожидать близкие значения абсолютного квантового выхода комплексов $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6] \cdot x\text{Solv}$ в интервале температур 295–98 К. Отметим, что при понижении температуры от 295 до 98 К для комплексов I и II время жизни уровня 5D_0 иона Eu^{3+} возрастает на 29 и

3.7% соответственно. Принимая во внимание, что при понижении температуры от 295 до 98 К соответствующего увеличения интенсивности ФЛ для пивалатов I (29%) и II (3.7%) не наблюдается, можно полагать, что при понижении температуры для комплексов I и II наряду с каналом тушения уровня 5D_0 иона Eu^{3+} деактивируется и канал передачи энергии возбуждения лиганд–металл (на 36 и 6.7% соответственно), что компенсирует влияние температуры на интенсивность ФЛ в интервале температур 295–98 К. То есть, несмотря на то что доля излучательной релаксации уровня 5D_0 на уровни 7F_j ($j = 0–6$) с понижением температуры возрастает, уровень 5D_0 при понижении температуры заселяется с меньшей вероятностью. Для комплекса III при понижении температуры от 295 до 193 К наблюдается монотонный спад интегральной интенсивности ФЛ на 30%, затем при дальнейшем понижении температуры до 98 К наблюдается ее некоторый рост. Общее изменение интенсивности в интервале 295–98 К составляет 25%. Таким образом, в интервале температур 98 до 295 К абсолютный квантовый выход ФЛ комплекса составляет не менее 41%. Учитывая, что при понижении температуры от 295 до 98 К время жизни уровня 5D_0 возрастает на 4%, можно полагать, что в интервале температур 295–98 К канал передачи энергии возбуждения лиганд–металл претерпевает деактивацию не менее чем на 29%. Этой деактивацией объясняется спад интенсивности ФЛ в интервале температур 295–193 К. Деактивация канала тушения уровня 5D_0 становится заметной в интервале температур 193–98 К, когда спад интенсивности ФЛ при понижении температуры сменяется ее ростом.

Таким образом, для комплекса I показано отсутствие низкотемпературных фазовых превращений в интервале температур 5.96–302.88 К, рассчитаны важнейшие термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $\Phi^\circ(T)$ и $H^\circ(T) - H^\circ(0)$. Показано, что в интервале температур 98–295 К комплексы I–III сохраняют высокие значения абсолютного квантового выхода ФЛ, составляющие не менее 55.8, 58.2 и 41% для комплексов I–III соответственно. Значения абсолютного квантового выхода ФЛ комплексов I и II в интервале температур 193–295 К (–80...+22°C) составляют не менее 58.6 и 58.8% соответственно. Незначительное уменьшение интегральной интенсивности ФЛ, соответствующей люминесцентным полосам переходов иона Eu^{3+} $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 0–6$), при понижении температуры для комплексов I–III обусловлено взаимной компенсацией температурной активации каналов передачи возбуждения лиганд–металл и каналов безызлучательной релаксации возбуждения для данных комплексов. Полученные в настоящей работе результаты (в сочетании с результатами наших

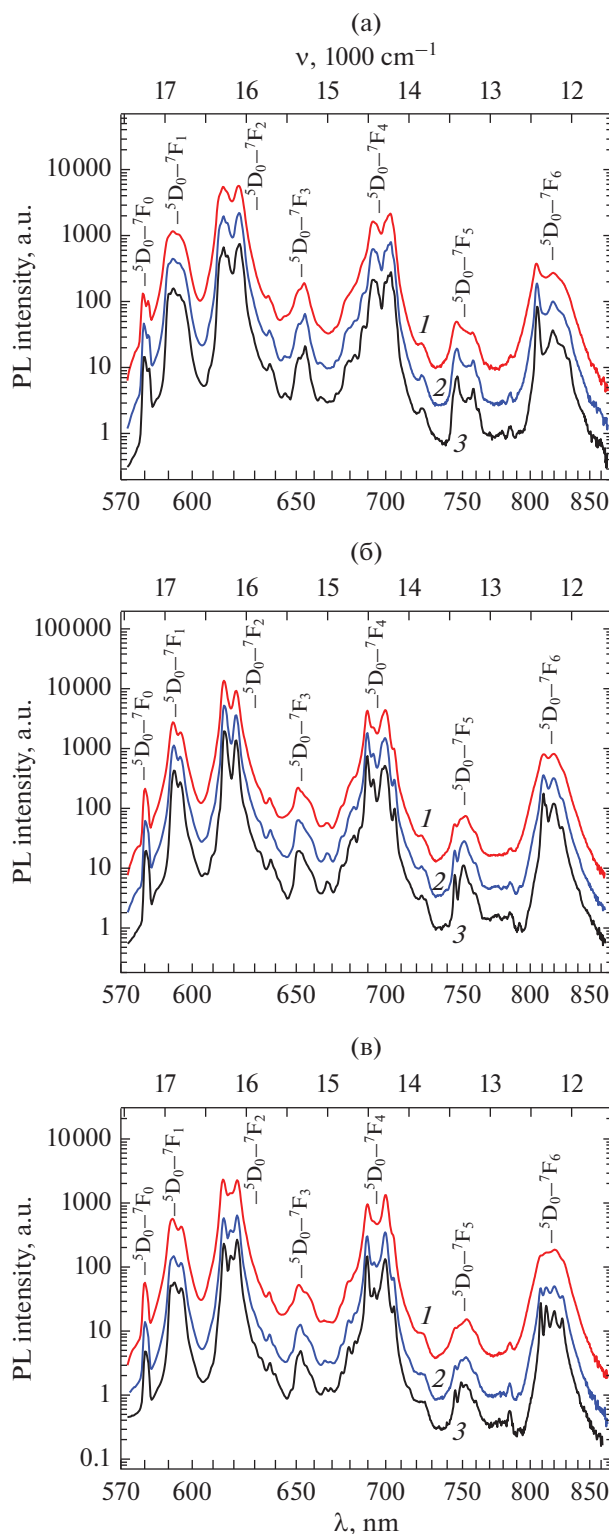


Рис. 2. Спектры ФЛ комплексов I (а), II (б) и III (в) при 295 (1, умножен на 9), 193 (2, умножен на 3) и 98 К (3).

исследований фотофизических свойств и термического поведения биядерных пивалатов европия в интервале температур 30–600°C [16, 18, 19],

которые показали термическую стабильность комплексов, значительную монохромность и высокие значения абсолютного квантового выхода ФЛ биядерных пивалатов европия с лигандами Bath, Phen и Вру, а также высокая летучесть биядерных пивалатов лантаноидов [10, 13–15, 33–36]) указывают, что комплексы $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6] \cdot x\text{Solv}$, II и III являются перспективными функциональными компонентами новых люминесцентных материалов в интервале температур 98–295 К.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huang C.-H. Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications. Singapore: John Wiley & Sons Pte Ltd, 2010. 575 p.
2. Binnemans K. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Eds. Gschneidner K.A. Jr., Bünzli J.-C.G., Pecharsky V.K.). Amsterdam: Elsevier, 2005. V. 35. P. 107.
3. Gatteschi D., Sessoli R., Villain J. Molecular Nanomagnets. Oxford University Press: Oxford, 2006. 408 p.
4. Metal Ions in Biological Systems: The Lanthanides and Their Interrelations with Biosystems / Eds. Sigel H., Sigel A. Basel: Marcel Dekker, 2003. V. 40.
5. Lan Y.-Q., Jiang H.-L., Li S.-L. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 7484.
6. Zhu Y., Luo F., Luo M. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 8545.
7. Bunzli J.-C.G., Chauvin A.-S., Kim H.K. et al. // Coord. Chem. Rev. 2010. V. 254. P. 2623.
8. Shavaleev N.M., Scopelliti R., Gummy F. et al. // Inorg. Chem. 2009. V. 48. P. 6178.
9. Shavaleev N.M., Gummy F., Scopelliti R. et al. // Inorg. Chem. 2009. V. 48, P. 5611.
10. Fomina I.G., Dobrokhotova Zh.V., Ilyukhin A.B. et al. // Polyhedron. 2013. V. 65. P. 152.
11. Law G.-L., Kwok W.-M., Wong W.-T. et al. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 10858.
12. Brito H.F., Malta O.L., Felinto M.C.F.C., Teotonio E.E.S. // The Chemistry of Metal Enolates / Ed. Zabicky J. John Chichester (England): Wiley & Sons Ltd., 2009. Ch. 3. P. 131.
13. Fomina I.G., Dobrokhotova Zh.V., Aleksandrov G.G. et al. // Polyhedron. 2013. V. 50. P. 297.
14. Fomina I.G., Dobrokhotova Zh.V., Ilyukhin A.B., et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 18104.
15. Фомина И.Г., Доброхотова Ж.В., Илюхин А.Б. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. Т. 63. № 4. С. 938 (Fomina I.G., Dobrokhotova Zh.V., Ilyukhin A.B. et al. // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 4. P. 938). <https://doi.org/10.1007/s11172-014-0531-9>
16. Fomina I.G., Ilyukhin A.B., Zavorotny Y.S. et al. // Polyhedron. 2017. V. 129. № ? P. 105.
17. Fomina I.G., Dolgushin F.M., Koroteev P.S. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. V. 2021. № 5. P. 464.
18. Доброхотова Ж.В., Фомина И.Г., Александров Г.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 5. С. 727. (Dobrokhotova Zh.V., Fomina I.G., Aleksandrov G.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 5. P. 668). <https://doi.org/10.1134/S0036023609050040>
19. Fomina I.G., Dobrokhotova Zh.V., Kazak V.O. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. V. 22. P. 3595.
20. Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л. и др. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195).
21. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. № 6. P. 623.
22. Гуревич В.М., Хлюстов В.Г. // Геохимия. 1979. Т. 17. № 6. С. 829 (Gurevich V.M., Khlyustov V.G. // Geokhimiya. 1979. V.17. № 6. P. 829).
23. NIST ITS-90 Thermocouple Database. <https://doi.org/10.18434/T4S888>
24. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. Учеб. пособие для вузов. М.: Высш. школа, 1971. С. 40.
25. Carnall W.T., Crosswhite H.M. // Argonne Natl. Lab. Rept. 1977. P. ANL78XX95.
26. Фомина И.Г., Кискин М.А., Мартынов А.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 9. С. 1463. (Fomina I.G., Kiskin M.A., Martynov A.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2004. V. 49. P. 1349).
27. Fomina I.G., Ilyukhin A.B., Gavrikov A.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 482. P. 8.
28. Dobrokhotova Zh.V., Tyurin A.V., Fomina I.G. et al. // Thermochim. Acta. 2013. V. 556. P. 68.
29. Доброхотова Ж.В., Фомина И.Г., Кискин М.А. и др. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 3. С. 400. (Dobrokhotova Zh.V., Fomina I.G., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2006. V. 3. P. 323). <https://doi.org/10.1134/S0036024406030034>
30. Osad'ko I.S. // Phys. Rep. 1991. V. 206 № 2. P. 43.
31. Золин В.Ф., Коренева Л.Г. Редкоземельный зонд в химии и биологии. М.: Наука, 1980. С. 350.
32. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Т. 2. М.: Академия, 2012. 408 с.
33. Fomina I.G., Dobrokhotova Zh.V., Aleksandrov G.G. et al. // J. Solid State Chem. 2012. V. 185. P. 49.
34. Малкерова И.П., Алиханян А.С., Фомина И.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 5. С. 793 (Malkerova I.P., Alikhanyan A.S., Fomina I.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 5. P. 734). <https://doi.org/10.1134/S0036023609050118>
35. Малкерова И.П., Алиханян А.С., Фомина И.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. №1. С. 56 (Malkerova I.P., Alikhanyan A.S., Fomina I.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. №1. P. 53). <https://doi.org/10.1134/S0036023610010109>
36. Емелина А.Л., Доброхотова Ж.В., Синельщикова А.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 55. № 11. С. 1860 (Emelina A.L., Dobrokhotova Zh.V., Sinelshchikova A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 55. № 11. P. 1754). <https://doi.org/10.1134/S0036023610110124>

УДК 546.72+544.142

СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО И КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ КЛАСТЕРА $\text{Cr}_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-CO})_4$

© 2023 г. С. В. Осинцева¹, О. В. Семейкин¹, Ф. М. Долгушин^{2, *},
Е. Д. Целуковская³, И. В. Ананьев^{2, 3}

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

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

³ Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

*e-mail: fmdolgushin@gmail.com

Поступила в редакцию 14.02.2023 г.

После доработки 19.02.2023 г.

Принята к публикации 20.02.2023 г.

При получении рутениевого димера $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cr}]_2$ в термической реакции цикlopentadiена с $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ как минорный продукт получен тетраядерный кластер $[\text{Ru}(\mu_3\text{-CO})\text{Cr}]_4$ (I). Для кластера I проведены спектральные (ЯМР ^{13}C и ^1H , ИК) и структурные исследования. Кристаллизацией I в разных условиях получены два типа темно-вишневых кристаллов, самого кластера Ia и его тетрагидрата Ib, строение которых установлено методом РСА (CCDC № 2241197 и 2241199 соответственно). На основании сравнительного анализа кластерной геометрии показано, что искажение каркаса $\text{Ru}_4(\text{CO})_4$ в I от идеальной T_d симметрии в структуре чистого соединения определяется анизотропией межмолекулярных контактов в кристалле. Особенности химического связывания в кластере $[\text{Ru}(\mu_3\text{-CO})\text{Cr}]_4$ и его железосодержащем аналоге изучены по данным DFT-расчетов с привлечением топологического анализа электронной плотности для сопоставления энергетических характеристик и эффективных силовых постоянных связывающих взаимодействий. Продемонстрирована необходимость использования критериев упругих деформаций межатомных взаимодействий (силовых постоянных) для корректного описания структурно-химических явлений, таких как структурная нежесткость каркаса кластеров переходных металлов.

Ключевые слова: цикlopentadiенильные комплексы рутения, карбонильные комплексы рутения, кластеры металлов, РСА, кристаллическая структура, DFT расчеты, электронная плотность, связь металл–металл

DOI: 10.31857/S0132344X23600145, **EDN:** LQBJSP

Популярность биядерных комплексов $[\text{M}(\text{CO})_2\text{Cr}]_2$, где $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$, определяется их необычным строением с большим числом изомерных форм [1, 2], разнообразием фотохимических свойств [3] и востребованностью в качестве исходных реагентов для получения цикlopentadiенильных производных [4, 5]. Наше исследование также было начато с синтеза $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cr}]_2$ как исходного соединения, но интерес к химии полиядерных комплексов рутения [6, 7] заставляет посмотреть на реакцию получения этого димера подробнее.

Методика получения рутениевого димера $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cr}]_2$ в термической реакции цикlopentadiена с $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ описана 50 лет назад [8] и впоследствии неоднократно модернизировалась [9–11]. Из продуктов реакции в литературе упоминаются моноядерный гидридный комплекс

$\text{HRu}(\text{CO})_2\text{Cr}$ и димер $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cr}]_2$. Однако жесткие условия проведения реакции, как известно, приводят к образованию комплексов разной нуклеарности [12]. Учитывая особенности строения самого димера $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cr}]_2$, существующего в растворе при комнатной температуре в виде четырех изомеров [2], можно ожидать, что в реакции присутствует многокомпонентная смесь, состав которой значительно богаче, чем привычный набор выделяемых продуктов.

В настоящей статье мы описываем минорные продукты термической реакции цикlopentadiена с $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, получение в этой реакции тетраядерного кластера $[\text{Ru}(\mu_3\text{-CO})\text{Cr}]_4$ (I) и его структурное исследование, а также приводим сравнительный анализ химического связывания в кластере I и его железном аналоге по данным DFT расчетов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре Avance-600 (600.22 и 150.93 МГц соответственно) в растворе CDCl_3 с использованием в качестве внутреннего стандарта остаточных сигналов не полностью дейтерированного CDCl_3 (для CHCl_3 $\delta_{\text{H}} = 7.25$ м.д.). ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре Carl Zeiss Specord M80.

Синтез $[\text{Ru}(\mu_3\text{-CO})\text{Cr}]_4$ (I). 0.5 г (0.78 ммоль) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ и избыток свежеперегнанного циклопентадиена (1 мл) в 150 мл гептана кипятили с обратным холодильником 2.5 ч. ИК-спектр полученного светло-желтого раствора указывал на полное превращение $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ в $\text{HRu}(\text{CO})_2\text{Cr}$ [8, 13].

Через полученную реакционную смесь пропускали воздух в течение ночи. ИК-спектр получившейся коричневой смеси показал, что прошло превращение гидрида в димер $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cr}]_2$ [14]. Реакционную смесь упаривали, остаток растворяли в небольшом количестве дихлорометана и хроматографировали на колонке 20 см с силикагелем Sigma-Aldrich 2271-96. Элюированием петролейным эфиром выделили желтую полосу, содержащую рутеноцен RuCr_2 (5 мг, <1%) согласно спектру ЯМР ^1H [15]. Из следующей желтой фракции получили вещество с тремя полосами $\text{M}-\text{CO}$ в ИК-спектре (2002 с, 1948 с, 1920 с), которое, предположительно, представляет собой димер в форме безмостиковых карбонильных групп [14]. Последующее элюирование петролейным эфиром смывало избыток циклопентадиена и продуктов его превращений. При дальнейшем элюировании смесью дихлорометана и петролейного эфира (2 : 3) выделяли желтую полосу димера $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cr}]_2$ (208 мг, 48.2%) и оранжевую полосу, содержащую $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CrCl}$ согласно ИК-спектру [16].

При дальнейшем элюировании смесью ацетона и петролейного эфира (1 : 8) выделили вишневую полосу, содержащую $[\text{Ru}(\mu_3\text{-CO})\text{Cr}]_4$ (I) (5 мг, <1%).

Спектр ПМР (CDCl_3 ; δ , м.д.): 5.22 с. (C_5H_5). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м.д.): 97.2 с. (C_5H_5), 248.7 с. ($\mu_3\text{-CO}$). ИК-спектр (CH_2Cl_2 ; ν , cm^{-1}): 1638 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$ [17, 18].

Перекристаллизацией вишневого вещества из смеси дихлорометана и гексана получили призматические вишневые кристаллы Ia со следами разложения желтого цвета на верхней границе раствора (предположительно $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CrCl}$). Повторной перекристаллизацией вишневого вещества из смеси ацетона и гексана получили небольшое количество игольчатых вишневых кристаллов Ib тетрагидрата $[\text{Ru}(\mu_3\text{-CO})\text{Cr}]_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$.

РСА для монокристаллов Ia и Ib выполнен на дифрактометре Bruker SMART, оборудованном CCD-детектором Apex II (MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$,

графитовый монохроматор, ω -сканирование). При обработке экспериментальных данных введена полуэмпирическая поправка на поглощение по программе SADABS [19]. Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода молекулы воды в структуре Ib локализованы из разностных карт электронной плотности и включены в уточнение в модели “наездника” с $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экр}}(\text{O})$. Атомы водорода в Cr лигандах помещены в рассчитанные положения и уточнены в модели “наездника” с $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экр}}(\text{C})$. Расчеты выполнены с помощью программного комплекса SHELXL [20]. Кристаллографические характеристики и параметры уточнения структур Ia и Ib приведены в табл. 1.

Полный набор рентгеноструктурных параметров для кристаллов Ia и Ib депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2241197 и 2241199 соответственно; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Детали теоретических расчетов. Квантово-химические расчеты проведены методом теории функционала плотности в программе Gaussian09 [21] с использованием гибридного функционала PBE0 [22] и стандартного базиса def2TZVP [23]. Для учета дисперсионных взаимодействий использовали эмпирическую поправку Гримме D3 [24] с дампингом по Беке-Джонсону [25]. Оптимизацию геометрии соединений проводили с использованием завышенных (tight) критериев на сходимость сил на атомах и их смещений (rms для сил не выше 10^{-5} а.е.). При вычислении энергии использовали особо точную сетку интегрирования (ultrafine, 99 радиальных оболочек и 590 угловых точек). На том же уровне приближений для оптимизированных структур рассчитывали вторые производные электронной энергии по сдвигам атомных ядер: обе системы отвечают минимуму на соответствующей поверхности потенциальной энергии. Топологический анализ функции электронной плотности, включающий поиск критических точек и межатомных поверхностей, проводили в программе AIMAll [26]. Число критических точек различных типов для обеих систем подчиняется соотношению Пуанкаре–Хопфа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция получения димера $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cr}]_2$ из циклопентадиена и $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ проводилась по стандартной методике при кипячении в гептане [8]. Тщательно проведенная хроматография позволила выделить из реакции, помимо стандартных моноядерного гидридного комплекса $\text{HRu}(\text{CO})_2\text{Cr}$ и димера $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cr}]_2$, ранее не выделенные моноядерный рутеноцен RuCr_2 и тет-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики и параметры уточнения структур Ia и Ib

Параметр	Значение	
	Ia	Ib
Брутто-формула	$C_{24}H_{20}O_4Ru_4$	$C_{24}H_{20}O_4Ru_4 \cdot 4H_2O$
M	776.68	848.74
T , К	120(2)	120(2)
Сингония	Моноклинная	Тетрагональная
Пр. группа	$C2/c$	$I4_1/a$
a , Å	17.5226(11)	17.435(5)
b , Å	8.0635(5)	17.435(5)
c , Å	16.0441(16)	8.064(2)
β , град	116.7065(12)	90
V , Å ³	2025.1(3)	2451.3(17)
Z	4	4
ρ (выч.), г см ³	2.547	2.300
μ , см ⁻¹	29.59	24.66
$2\theta_{max}$, град	56.0	50.0
T_{min}/T_{max}	0.757/0.891	0.683/0.952
Число измеренных рефлексов	11 416	8119
Число независимых рефлексов	2448	1084
Число наблюдаемых рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	1930	693
Число уточняемых параметров	145	82
GOOF	0.974	0.996
R_1 (по F для рефлексов с $I > 2\sigma(I)$)	0.0289	0.0423
wR_2 (по F^2 для всех рефлексов)	0.0602	0.0868
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	0.800/–0.652	0.732/–0.845

раядерный комплекс $[Ru(\mu_3-CO)Cp]_4$ (I), а также несколько неидентифицированных продуктов. Отметим, что тетрадерный комплекс I неустойчив в хлорсодержащих растворителях и, вероятно, поэтому при стандартной хроматографии получен не был.

Кластер $[Ru(\mu_3-CO)Cp]_4$ ранее получали кипячением в ксилоле $[Ru(CO)_2Cp]_2$ в течении 4 нед. Выход составлял 3.4% [17]. Интересно отметить, что была проведена аналогичная реакция смеси $[Ru(CO)_2Cp]_2$ и $[Fe(CO)_2Cp]_2$ для получения гетероядерного продукта. Гетероядерный кластер в этих условиях не образуется, но выход $[Ru(\mu_3-CO)Cp]_4$ увеличивается почти в два раза до 6% [17]. При УФ-облучении димер $[Ru(CO)_2Cp]_2$ подвергается расщеплению по связи Ru–Ru с образованием моноядерных радикалов и в дальнейшем приводит к цепочечным полиядерным комплексам [27]. При повышении температуры проведения реакции (декалин 190°C) комплекс $[Ru(\mu_3-CO)Cp]_4$ был получен с 14%-ным выходом, а также выделен пента-

ядерный комплекс $Ru_5(CO)_3(\mu_3-CO)_4Cp_4$ [18]. Отдельно поставленные реакции превращения $[Ru(\mu_3-CO)Cp]_4$ не приводят к комплексам большей нуклеарности, обмена μ_3-CO на $\mu_3-Ru(CO)_3$ не происходит. Кристаллы комплексов или их фосфиновых производных, подходящие для проведения PCA, не были получены [18].

Реакция получения димера $[Ru(CO)_2Cp]_2$ стандартно проводится при более низкой температуре (гептан 98°C), поэтому комплекс $[Ru(\mu_3-CO)Cp]_4$ получен нами в меньшем количестве, чем описано в [18]. Тем не менее нам удалось получить кристаллы кластера I достаточно высокого качества и установить его строение.

Кристаллизацией в разных условиях (см. Экспериментальную часть) получены два разных типа темно-вишневых кристаллов: призматические кристаллы Ia самого кластера и мелкие игольчатые кристаллы Ib его тетрагидрата.

В кристалле Ia (моноклинная сингония, пространственная группа $C2/c$) тетрадерный кла-

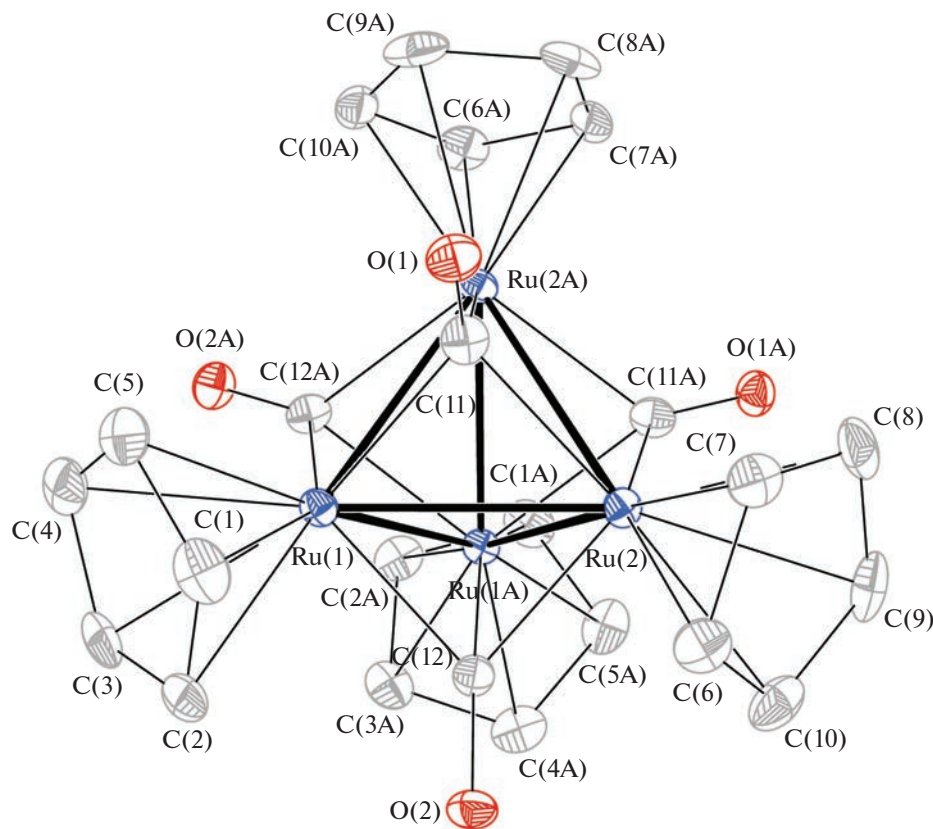


Рис. 1. Строение кластера $[\text{Ru}(\mu_3\text{-CO})\text{Cr}]_4$ в кристалле Ia (тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%, атомы водорода не показаны).

стер $[\text{Ru}(\mu_3\text{-CO})\text{Cr}]_4$ занимает частную позицию на оси 2, проходящей через центры противоположных ребер $\text{Ru}(1)\text{—Ru}(1\text{A})$ и $\text{Ru}(2)\text{—Ru}(2\text{A})$ (рис. 1). Четыре атома рутения находятся в вершинах почти правильного тетраэдра, в котором три пары противоположных ребер имеют незначительно различающиеся длины 2.687, 2.723 и 2.737 Å (табл. 2). Над каждой треугольной гранью находится μ_3 -мостиковый карбонильный лиганд с неэквивалентными расстояниями $\text{Ru—C}(\text{CO})$, два из которых (средн. 2.12 Å) несколько длиннее третьего (средн. 2.07 Å). Все расстояния $\text{Ru—C}(\text{Cr})$ укладываются в узкий интервал значений 2.228(4)–2.258(4) Å (средн. 2.238 Å).

Отмеченные отклонения геометрии каркаса $\text{Ru}_4(\text{CO})_4$ от идеальной симметрии T_d в структуре Ia хоть и невелики по абсолютной величине, однако заметно превышают погрешности определения длин связей и имеют систематический характер. Отметим, что в структуре аналогичного тетраэдрического кластера железа $[\text{Fe}(\mu_3\text{-CO})\text{Cr}]_4$ [28] разница в длинах химически эквивалентных связей не превышает 0.02 Å. Число валентных электронов (60e) в тетраэдрических кластерах I и его железосодержащем аналоге формально согласуется с шестью связями металл–металл и запол-

ненной 18e оболочкой для каждого атома металла. Поэтому причины нарушения симметричного строения кластера I при отсутствии неспецифических межмолекулярных взаимодействий в кристалле Ia неочевидны. Ранее описан пример существенной неэквивалентности связей металл–металл в тетраэдрическом кластере $[\text{CrCr}(\mu_3\text{-O})]_4$ [29, 30], в котором длины связей Cr—Cr различаются почти на 0.2 Å. Столь существенное нарушение ожидаемой симметрии T_d кластера связывают с его электронным строением (МО РМХ расчеты) и с проявляемыми магнитными свойствами (антиферромагнетизм) [30, 31].

Для получения дополнительной информации мы определили строение рутениевого кластера I в кристалле его тетрагидрата Ib. Кристаллы Ib (тетрагональная сингония, пространственная группа $I4_1/a$) имеют состав $[\text{Ru}(\mu_3\text{-CO})\text{Cr}]_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ (рис. 2). Тетраэдрический кластер в кристалле находится в частной позиции на инверсионной оси $\bar{4}$, т.е. кристаллографически независимыми являются один атом рутения с координированным лигандом Cr, один координированный карбонильный лиганд и кристаллизационная молекула воды. Четыре расстояния Ru—Ru в кластере составляют 2.7106(13) Å и два расстояния равны 2.7185(16) Å.

Таблица 2. Длины связей в кластере $[\text{Ru}(\mu_3\text{-CO})\text{Cr}]_4$ в структурах Ia и Ib*

Структура Ia			
Ru(1)–Ru(2)	2.6872(5)	Ru(1)–Ru(2A) ^a	2.7369(5)
Ru(1)–Ru(1A) ^a	2.7213(7)	Ru(2)–Ru(2A) ^a	2.7244(7)
Ru(1)–C(11)	2.114(4)	Ru(2)–C(11)	2.121(4)
Ru(1)–C(12)	2.117(4)	Ru(2)–C(12)	2.118(4)
Ru(1)–C(12A) ^a	2.074(4)	Ru(2)–C(11A) ^a	2.068(4)
Ru(1)–C _{Cr}	2.231(4)–2.241(4)	O(1)–C(11)	1.219(5)
Ru(2)–C _{Cr}	2.228(4)–2.258(4)	O(2)–C(12)	1.202(5)
Структура Ib			
Ru(1)–Ru(1A) ^b	2.7185(16)	Ru(1)–C(1)	2.083(9)
Ru(1)–Ru(1B) ^c	2.7106(13)	Ru(1)–C(1A) ^b	2.097(8)
Ru(1)–C _{Cr}	2.220(8)–2.232(9)	Ru(1)–C(1B) ^c	2.112(9)
O(1)–C(1)	1.211(9)		

* Симметрически эквивалентные атомы получены преобразованиями: ^a $-x, y, -z + 1/2$; ^b $-x + 1, -y + 3/2, z$; ^c $y - 1/4, -x + 5/4, -z + 5/4$.

Таблица 3. Параметры водородных связей в структуре Ib*

D–H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град
	D–H	H...A	D...A	
O(1w)–H(1wA)...O(1w) ^a	0.98	1.75	2.716(10)	168
O(1w)–H(1wB)...O(1)	0.87	2.02	2.838(9)	156

* Позиция атома получена преобразованием симметрии: ^a $-y + 5/4, x + 3/4, z - 1/4$.

Различие между этими значениями незначительно (менее 0.01 Å), что согласуется с общей симметрией кластера. Расстояния Ru–C(CO) (три независимых значения) остаются слегка неэквивалентны (табл. 2), что, по-видимому, отвечает нарушению цилиндрической симметрии карбонильной группы и невозможностью равноценно связываться с тремя атомами металла. Асимметрия координации карбонильной группы может быть обусловлена, в том числе участием карбонильного атома кислорода O(1) в образовании водородной связи с кристаллизационной молекулой воды (параметры водородных связей приведены в табл. 3). В частности, можно отметить трансoidное расположение атома кислорода O(1w) к наиболее короткой связи Ru–C(CO) (торсионный угол O(1w)...O(1)–C(1)–Ru(1) 168.8°).

В кристалле Ib кластерная молекула окружена четырьмя молекулами воды, каждая из которых образует водородную связь O(1)–H(1wB)...O(1) с атомом кислорода одной из четырех карбонильных групп кластера I. Второй атом водорода H(1wA) участвует в образовании водородной связи O(1w)–H(1wA)...O(1w)_{0.75+x, -1.25-y, 0.25+z} с соседней молекулой воды с образованием H-связанной винтовой

цепи из молекул воды в направлении оси с кристалла (рис. 3б).

Отметим, что, в отличие от карбонильных групп в органических соединениях, карбонильные группы в комплексах переходных металлов в гораздо меньшей степени склонны выступать в качестве акцептора водородных связей. Тем не менее образование водородных связей O–H...OS–M с участием атомов кислорода металлкарбонильных групп зафиксировано с помощью ИК-спектроскопии в жидком ксеноне [32–34]. Структурные подтверждения существования подобных взаимодействий в кристаллах карбонильных комплексов металлов малочисленны. Близкий пример описан в кристалле тетрагидрата $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\mu_3\text{-OH})]_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ [35]. Кубановый кластер технеция в этом кристалле выступает одновременно как донор (лиганды $\mu_3\text{-OH}$) и как акцептор (терминальные металлкарбонильные группы) водородных связей по отношению к кристаллизационным молекулам воды. Молекулы воды образуют водородно-связанный тетрамер, а не винтовую цепь, как в кристалле Ib.

Условия симметрии кристалла Ib приводят к эквивалентным межмолекулярным контактам

Таблица 4. Длины связей металл–металл в некоторых комплексах рутения с числом металлов от 2 до 4 и содержащих лиганды Cp , H , CO

Соединение	$\text{Ru}-\text{Ru}$, Å	Литература
<i>транс</i> - $\text{Ru}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})_2(\text{Cp})_2$	2.7412(4)	[36]
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	2.8459(4)–2.8558(4) <2.850>	[37]
$\text{Ru}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-H})_3(\text{Cp})_3$	2.947(1)–2.954(1) <2.950>	[38]
$\text{Ru}_4(\mu_3\text{-CO})_2(\mu_3\text{-CH})(\mu_3\text{-H})(\text{Cp})_4$	2.689(3)–2.727(4) <2.712>	[39]
$\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4(\text{Cp})_2(\text{Cp}^*)_2$	2.7270(4)–2.7713(4) <2.745>	[40]
$\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-H})_4$	2.7839(8)–2.9565(7) <2.895>	[41]
$\text{Ru}_4(\mu_3\text{-CO})_4(\text{Cp})_4$	2.6872(5)–2.7369(5) <2.716>	Настоящая работа
$\text{Ru}_4(\mu_3\text{-CO})_4(\text{Cp})_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$	2.7106(13)–2.7185(16) <2.713>	Настоящая работа

Прежде всего следует отметить, что связи $\text{Ru}-\text{Ru}$ в тетраэдрическом кластере I заметно короче связей в $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (средн. 2.850 Å [37]), который часто используется в качестве стандартного объекта сравнения при описании полиядерных карбонильных кластеров рутения. По-видимому, влияние на укорочение связей $\text{Ru}-\text{Ru}$ в I оказывают стягивающее действие μ_3 -мостиковых карбонильных лигандов и увеличенный положительный заряд на атомах рутения, каждый из которых связан с циклопентадиенильным лигандом. В то же время нельзя исключить и влияние эффектов делокализации электронов в полиядерной кластерной системе. Для сравнения в димере *транс*- $\text{Ru}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})_2(\text{Cp})_2$ длина связи $\text{Ru}-\text{Ru}$ составляет 2.7412(4) [36]. Следует отметить, что для димера $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{Cp})]_2$ существует несколько изомерных форм в зависимости от *цис*- или *транс*-расположения лигандов Cp и наличия или отсутствия мостиковых лигандов CO , в которых длина связи $\text{Ru}-\text{Ru}$ может меняться в широком диапазоне значений 2.70–2.82 Å [3]. В трирутениеевом комплексе $\text{Ru}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-H})_3(\text{Cp})_3$, содержащем, помимо трех циклопентадиенильных и трех терминальных карбонильных лигандов, три симметричных мостиковых гидридных лиганда, длины связей $\text{Ru}-\text{Ru}$ существенно увеличены и в среднем составляют 2.950 Å [38].

Среди разнообразных тетраэдрических кластеров рутения (согласно КБСД [42] структурно охарактеризованы 174 соединения) почти отсутствуют соединения, в которых одновременно присутствуют лиганды Cp и CO . Имеется единственный подобный кластер $\text{Ru}_4(\mu_3\text{-CO})_2(\mu_3\text{-CH})(\mu_3\text{-H})(\text{Cp})_4$

[39], в котором присутствуют также μ_3 -метилиденильный и μ_3 -гидридный лиганды. Длины связей $\text{Ru}-\text{Ru}$ в этом кластере фактически совпадают с интервалом значений в I (табл. 4). Тетраэдрические кластеры рутения с циклопентадиенильными лигандами представлены в КБСД в основном как полигидридные производные с числом гидридных лигандов от 4 до 8 [40, 43, 44]. В наиболее симметричном кластере $\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4(\text{Cp}^{\text{Et}})_4$, где $\text{Cp}^{\text{Et}} = \text{C}_5\text{EtMe}_4$, с четырьмя μ_3 -мостиковыми гидридными лигандами связи $\text{Ru}-\text{Ru}$ имеют примерно одинаковые длины 2.7868(3)–2.7941(3) Å (средн. 2.790 Å). Увеличение числа гидридных лигандов приводит к понижению симметрии металлоостова и разрыхлению кластерной структуры с увеличением длин связей $\text{Ru}-\text{Ru}$ в среднем до 2.918, 2.884, 2.897 Å для кластеров с 8, 7 и 6 гидридными лигандами соответственно [43].

Тетраэдрический карбонильный кластер рутения $\text{Ru}_4(\text{CO})_{14}$, хотя и относится к кластерам с заполненной 18e оболочкой для каждого атома металла в соответствии с правилом эффективного атомного номера (ЭАН), до настоящего времени экспериментально не охарактеризован. Имеется единственное сообщение о масс-спектральной регистрации в газовой фазе катиона $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{14}]^+$ [45]. При этом изоэлектронный осмиевый аналог $\text{Os}_4(\text{CO})_{14}$ получен и известна его кристаллическая структура [46]. Хорошо известны и структурно охарактеризованы разнообразные полигидридные производные $\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}(\mu\text{-H})_2$ [47], $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-H})_3]^-$ [48], $\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-H})_4$ [41], в которых длины связей металл–металл могут меняться в широких

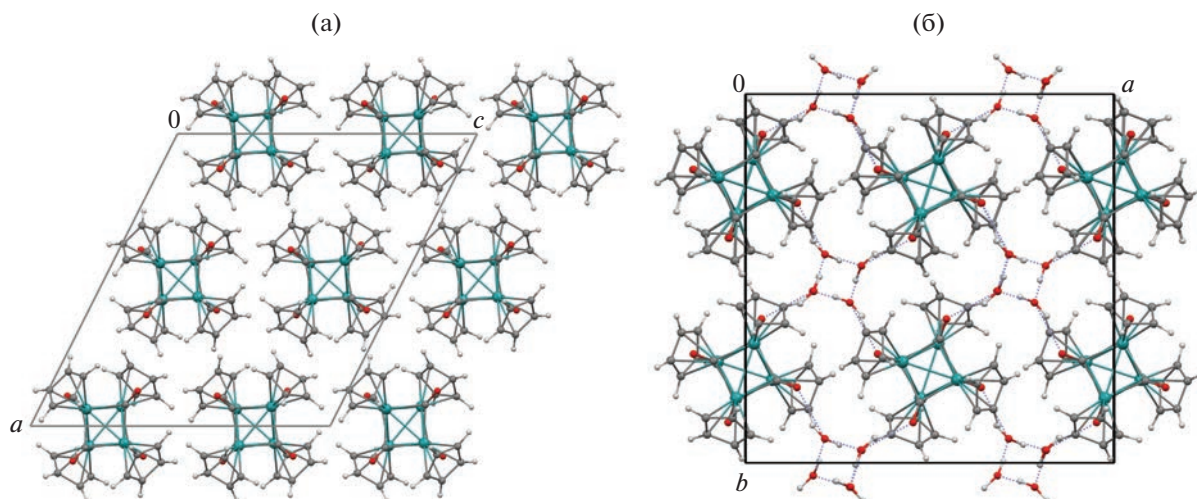


Рис. 3. Фрагменты упаковки молекул в кристалле: $[\text{Ru}(\mu_3\text{-CO})\text{Cp}]_4$ (Ia) в проекции вдоль оси b кристалла (а); тетрагидрата $[\text{Ru}(\mu_3\text{-CO})\text{Cp}]_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ (Ib) в проекции вдоль оси c кристалла (б). Водородные связи показаны пунктиром.

пределах в зависимости от положения мостиковых гидридных лигандов (табл. 4).

Основываясь на геометрических соображениях и результатах анализа литературы, можно предположить, что сочетание тетраэдрической симметрии с мостиковыми карбонильными лигандами делает металлоостов в $\text{Ru}_4(\mu_3\text{-CO})_4(\text{Cp})_4$ одним из наиболее прочных в данном классе соединений (расстояние Ru-Ru является одним из наименьших среди рассмотренных аналогов). Это, однако, противоречит экспериментальным данным для Ia и Ib: влияние кристаллической упаковки на геометрию соединения оказывается весьма существенным, хоть и сохраняет среднее расстояние между атомами металла. Напомним, что подобная структурная нежесткость молекулы фактически не проявляется для сходного соединения железа $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-CO})_4(\text{Cp})_4$ [28]: кристаллическое поле оказывается недостаточно для искажения структуры металлоостова в кристалле чистого вещества (Fe-Fe 2.507–2.529 Å). Исследование этих особенностей было дополнено данными квантово-химических расчетов изолированных молекул $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-CO})_4(\text{Cp})_4$ (I-Fe) и $\text{Ru}_4(\mu_3\text{-CO})_4(\text{Cp})_4$ (I-Ru) с привлечением топологического анализа электронной плотности [49], позволяющего не только выявить все так называемые связывающие взаимодействия, но и оценить их прочность как в смысле энергии связи, так и в смысле ее жесткости.

Оптимизация геометрии обеих изолированных молекул приводит к симметричной конфигурации даже при полном отказе от учета симметрии электронных интегралов в ходе расчета: Fe-Fe 2.523–2.545 Å и Ru-Ru 2.695–2.696 Å. При этом выбранный метод расчета (PBE0-D3/def2TZVP в сочетании с псевдопотенциалами для описания остовных электронов и без учета сольватационных эффектов)

весьма неплохо воспроизвел геометрию молекул в кристалле: среднеквадратические отклонения для неводородных атомов составили лишь 0.09 и 0.12 Å для I-Fe и I-Ru соответственно. Это подтверждает гипотезу об эффектах кристаллической упаковки как единственном факторе, определяющем тонкие особенности строения металлоостова рутениевого кластера в структуре Ia.

Энергия взаимодействий атома металла оказывается больше для соединения рутения, что хорошо согласуется с представлениями о большей прочности взаимодействий атома $5d$ -металла в кластерах. Так, отвечающий гипотетическому процессу диссоциации комплексов на фрагменты CpM и CO переход от $\text{M}_4(\mu_3\text{-CO})_4(\text{Cp})_4$ структур к модельным системам с удалением фрагментов CpM и CO от центра масс на 40 Å без оптимизации геометрии является менее энергозатратным для соединения железа (145.9 ккал моль⁻¹ на один атом металла против 187.6 ккал моль⁻¹ для рутениевого аналога). До некоторой степени это подтверждается и результатами топологического анализа функции электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$. Здесь важно отметить, что графы связности атомов для I-Fe и I-Ru отличаются: по данным топологического анализа $\rho(\mathbf{r})$ в I-Ru присутствуют связи металл–металл, тогда как в I-Fe такие взаимодействия не обнаруживаются (рис. 4).

По данным корреляционной схемы Эспинозы–Моллинса–Лекомта [50–52], анализирующей плотность потенциальной энергии электронов в критических точках (3, –1) функции $\rho(\mathbf{r})$, средняя энергия всех связывающих взаимодействий атома металла в I-Ru составляет 359.6 ккал моль⁻¹, тогда как аналогичная величина для комплекса железа равна лишь 338.1 ккал моль⁻¹. Детальный анализ

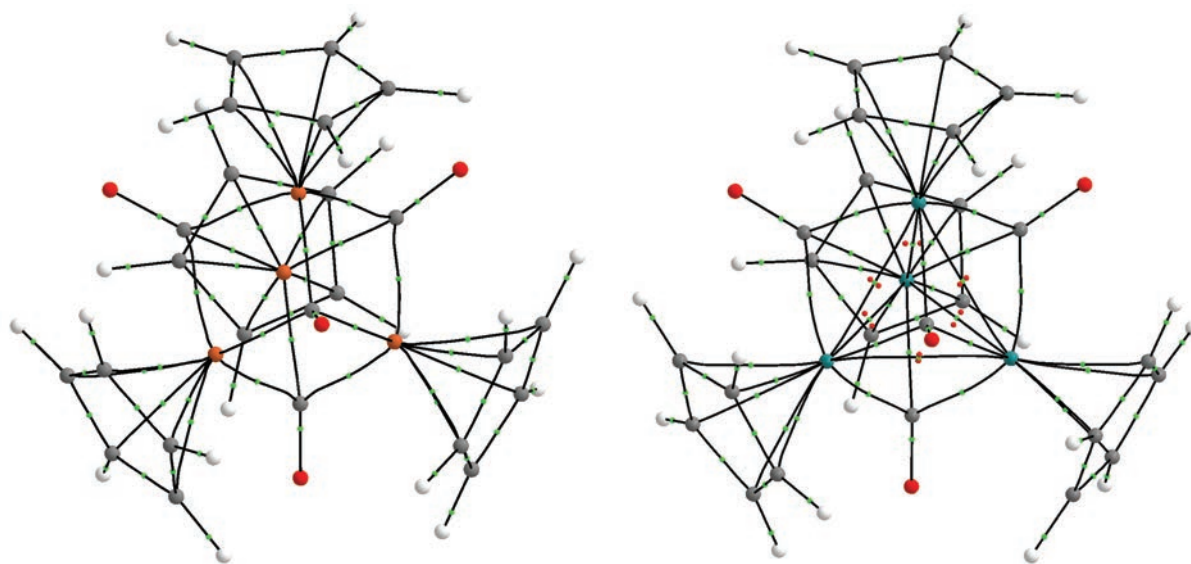


Рис. 4. Граф связности атомов в изолированных молекулах $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-CO})_4(\text{Cp})_4$ (слева) и $\text{Ru}_4(\mu_3\text{-CO})_4(\text{Cp})_4$ (справа) по данным топологического анализа электронной плотности. Зеленые точки отвечают критическим точкам (3, -1). Избранные критические точки (3, +1) показаны для комплекса рутения красным цветом.

вкладов показал, что среднее значение энергии связывающих взаимодействий фрагментов CpM друг с другом и карбонильными лигандами составляет 150 и 173 ккал моль⁻¹ для комплекса железа и рутения, соответственно, что весьма неплохо описывает модельную энергию диссоциации молекул $\text{M}_4(\text{Cp})_4(\mu_3\text{-CO})_4$ на фрагменты CpM и CO (см. выше). При этом энергии взаимодействий атомов металла с карбонильными лигандами практически одинаковы (145 и 150 ккал моль⁻¹ для $\text{M} = \text{Ru}$ и $\text{M} = \text{Fe}$ соответственно) и различие в энергиях диссоциации определяется наличием взаимодействий между атомами металла. Отметим, что указанная корреляционная схема уже применялась ранее для оценки энергии связей металл–лиганд [53–55].

Таким образом, оценка энергии взаимодействий атомов рутения не позволяет объяснить наблюдаемую нежесткость металлоостова в структурах Ia и Ib. Вместе с тем расчет частот нормальных колебаний для I-Fe и I-Ru ожидаемо показывает, что изменение геометрии металлоостова в обоих кластерах отвечает так называемым мягким модам (волновые числа менее 600 см⁻¹), т.е. характеризуется пологой поверхностью потенциальной энергии. При сравнении прочности межатомных взаимодействий с такой динамикой необходимо помнить, что глубина потенциального минимума уже не обязана коррелировать с его шириной, и корректное описание колебательных процессов требует учета ангармонических поправок. Другими словами, жесткость взаимодействий атома металла не обязана быть больше для системы с более вы-

соким значением энергии взаимодействий атома металла.

Действительно, оценка эффективных силовых постоянных связывающих взаимодействий атома металла на основании корреляционной схемы, анализирующей взвешенные на межъядерные расстояния интегралы плотности потенциальной энергии электронов по межатомным поверхностям [56], показывает, что строение металлоостова является менее жестким в комплексе рутения. Так, среднее значение суммы взвешенных поверхностных интегралов для атома металла в I-Ru составляет -1.19 а.е., тогда как аналогичная метрика для комплекса железа равна -1.28 а.е. Это хорошо соотносится с результатами анализа нормальных координат колебаний: наибольшее волновое число колебания, значимо изменяющего координаты атомов металла (более чем на 0.016 Å для нормальной координаты), составляет 513 см⁻¹ для комплекса рутения и 613 см⁻¹ для комплекса железа. Вместе с тем средние суммы взвешенных интегралов плотности потенциальной энергии, описывающие жесткость взаимодействий фрагмента CpM с окружением, весьма близки для двух соединений и лишь немногим меньше по абсолютной величине в случае рутениевого аналога (-0.76 против -0.78 а.е. для соединения железа). Таким образом, основной вклад в различие жесткости полиэдра атома металла вносят взаимодействия с циклопентадиенильными кольцами. Интересно, что жесткость взаимодействий металл–карбонил оказывается меньше для $\text{Ru}_4(\text{Cp})_4(\mu_3\text{-CO})_4$ (-0.74 против -0.78 а.е. для соединения железа), что компенсируется вкладами в жесткость полиэдра руте-

ния от взаимодействий металл–металл (-0.02 а.е.). Отметим, что меньшая жесткость связей Ru–Ru в $\text{Ru}_4(\text{Cp})_4(\mu_3\text{-CO})_4$ хорошо согласуется как с классическими представлениями (значительное перекрытие атомных орбиталей должно слабо меняться при изменении расстояния между атомными центрами), так и с особенностями топологии $\rho(\mathbf{r})$: критические точки ($3, -1$), отвечающие связи Ru–Ru находятся весьма близко к критическим точкам ($3, +1$), что позволяет ожидать их вырождения и соответствующей вариации графа связности при любом достаточно малом шевелении потенциала (колебательных смещениях ядер) [57].

Таким образом, показано, что в термической реакции цикlopentadiена с $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ образуется многокомпонентная смесь продуктов, среди которых, помимо обычно выделяемого рутениевого димера $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$, идентифицированы рутеноцен и тетраядерный кластер $[\text{Ru}(\mu_3\text{-CO})\text{Cp}]_4$, полученные в минорных количествах. Образование тетраядерного кластера подтверждает общую тенденцию карбониллов рутения к формированию полиядерных кластерных соединений. Строение кластера $[\text{Ru}(\mu_3\text{-CO})\text{Cp}]_4$ впервые установлено по данным рентгеноструктурного анализа монокристаллов чистого соединения и его тетрагидрата. Наблюдаемое в кристалле искажение кубанового каркаса $\text{Ru}_4(\text{CO})_4$ от идеальной симметрии T_d определяется анизотропией кристаллического окружения. Согласно теоретическим расчетам, изменения структуры металлоостова не могут объясняться с точки зрения энергетики межатомных взаимодействий, а являются следствием пологого характера поверхности потенциальной энергии, обеспечиваемого их меньшей жесткостью. Это в очередной раз ставит вопрос о необходимости систематического анализа метрик прочности химических связей при проведении структурно-химических исследований [58].

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Д.В. Муратова за помощь в обсуждении результатов и А.С. Перегудова за регистрацию ЯМР спектров. Рентгеноструктурные исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-03-2023-642 (ИНЭОС РАН) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Теоретическая часть работы поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации как часть Государственного задания Ин-

ститута общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jaworska M., Macyk W., Stasicka Z. // *Struct. Bond.* 2004. V. 106. P. 153.
2. Anna J.M., King J.T., Kubarych K.J. // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. P. 9273.
3. Bitterwolf T.E. // *Coord. Chem. Rev.* 2000. V. 206–207. P. 419.
4. Bennett M.A., Bruce M.I., Matheson T.W. // *Comprehensive Organometallic Chemistry*. V. 4 / Eds. Wilkinson G., Stone F.G.A. and Abel E.W. Oxford: Pergamon Press, 1982. P. 821.
5. Haines R.J. // *Comprehensive Organometallic Chemistry* II. V. 7 / Eds. Abel E.W., Stone F.G.A. and Wilkinson G. Oxford: Pergamon Press, 1995. P. 625.
6. Osintseva S.V., Dolgushin F.M., Shtel'tser N.A. et al. // *Organometallics*. 2010. V. 29. P. 1012.
7. Osintseva S.V., Shtel'tser N.A., Peregudov A.S. et al. // *Polyhedron*. 2018. V. 148. P. 147.
8. Humphries A.P., Knox S.A.R. // *Chem. Commun.* 1973. P. 326.
9. Humphries A.P., Knox S.A.R. // *Dalton Trans.* 1975. P. 1710.
10. Doherty N.M., Knox S.A.R., Morris M.J. et al. // *Inorganic Syntheses: Reagents for Transition Metal Complex and Organometallic Syntheses*. 1990. V. 28. P. 189.
11. Kalz K.F., Kindermann N., Sheng-Qi Xiang et al. // *Organometallics*. 2014. V. 33. P. 1475.
12. Pomeroy R.K. // *Comprehensive Organometallic Chemistry* II. V. 7 / Eds. Abel E.W., Stone F.G.A. and Wilkinson G. Oxford: Pergamon Press, 1995. P. 835.
13. Davison A., McCleverty J.A., Wilkinson G. // *J. Chem. Soc.* 1963. P. 1133.
14. Fischer R.D., Vogler A., Noack K. // *J. Organomet. Chem.* 1967. V. 7. P. 135.
15. Wilkinson G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1952. V. 74. P. 6146.
16. Haines R.J., Preez A.L. // *Dalton Trans.* 1972. P. 945.
17. Blackmore T., Cotton J.D., Bruce M.I., Stone F.G.A. // *J. Chem. Soc. A*. 1968. P. 2932.
18. Knox S.A.R., Morris M.J. // *Dalton Trans.* 1987. P. 2087.
19. Sheldrick G.M. SADABS. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
20. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C*. 2015. V. 71. P. 3.
21. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09. Revision D.01. Wallingford (CT): Gaussian, Inc., 2016.
22. Perdew J., Ernzerhof M., Burke K. // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105. P. 9982.
23. Weigend F. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. V. 8. P. 1057.
24. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. P. 154104.
25. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // *J. Comp. Chem.* 2011. V. 32. P. 1456.

26. Keith T. AIMAll (version 19.10.12). TK Gristmill Software. Overland Park KS, USA, 2019 (aim.tkgristmill.com).
27. Feasey N.D., Forrow N.J., Hogarth G. et al. // J. Organomet. Chem. 1984. V. 267. P. C41.
28. Neuman M.A., Trinh-Toan, Dahl L.F. // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 3383.
29. Bottomley F., Paez D.E., White P.S. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 5651.
30. Eremenko I.L., Nefedov S.E., Pasynskii A.A. // J. Organomet. Chem. 1989. V. 368. P. 185.
31. Bottomley F., Grein F. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 4170.
32. Локишин Б.В., Казарян С.Г., Гинзбург А.Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 11. С. 2605. (Lokshin B.V., Kazaryan S.G., Ginzburg A.G. // Russ. Chem. Bull. 1986. V. 35. P. 2390).
33. Lokshin B.V., Kazaryan S.G., Ginzburg A.G. // J. Mol. Struct. 1988. V. 174. P. 29.
34. Hamley P.A., Kazarian S.G., Poliakov M. // Organometallics. 1994. V. 13. № 5. P. 1767.
35. Zuhayra M., Kampen W.U., Henze E. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 2. P. 424.
36. Straub T., Haukka M., Pakkanen T.A. // J. Organomet. Chem. 2000. V. 612. P. 106.
37. Gervasio G., Marabello D., Bianchi R., Forni A. // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. P. 9368.
38. Forrow N.J., Knox S.A.R., Morris M.J., Orpen A.G. // Chem. Commun. 1983. P. 234.
39. Akita M., Hua R., Nakanishi S. et al. // Organometallics. 1997. V. 16. P. 5572.
40. Kameo H., Sakaki S., Ohki Y. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 3. P. 1550.
41. Wilson R.D., Wu S.M., Love R.A., Bau R. // Inorg. Chem. 1978. V. 17. № 5. P. 1271.
42. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. // Acta Crystallogr. B. 2016. V. 72. P. 171.
43. Kameo H., Ito Y., Shimogawa R., Koizumi A. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 5631.
44. Ohki Y., Uehara N., Suzuki H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. № 21. P. 4085.
45. Lang S.M., Förtig S.U., Bernhardt T.M. et al. // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. P. 8356.
46. Johnston V.J., Einstein F.W.B., Pomeroy R.K. // Organometallics. 1988. V. 7. P. 1867.
47. Rheingold A.L., Haggerty B.S., Geoffroy G.L., Han S.-H. // J. Organomet. Chem. 1990. V. 384. P. 209.
48. McPartlin M., Nelson W.J.H. // Dalton Trans. 1986. P. 1557.
49. Matta C.F., Boyd R.J. The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
50. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 285. P. 170.
51. Romanova A.A., Lyssenko K.A., Ananyev I.V. // J. Comput. Chem. 2018. V. 39. P. 1607.
52. Lyssenko K. // Mendeleev Commun. 2012. V. 22. P. 1.
53. Borissova A.O., Korlyukov A.A., Antipin M.Yu., Lyssenko K.A. // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. P. 11519.
54. Ananyev I.V., Nefedov S.E., Lyssenko K.A. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. V. 2013. P. 2736.
55. Puntus L.N., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu., Buenzli J.-C.G. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 11095.
56. Ananyev I.V., Karnoukhova V.A., Dmitrienko A.O., Lyssenko K.A. // J. Phys. Chem. A. 2017. V. 121. P. 4517.
57. Ананьев И.В., Медведев М.Г., Алдошин С.М. et al. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 6. С. 1473 (Ananyev I.V., Medvedev M.G., Aldoshin S.M. et al. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. P. 1473).
58. Cremer D., Wu A., Larsson A., Kraka E. // J. Mol. Model. 2000. V. 6. P. 396.