

Том 49, Номер 1

ISSN 0132-344X

Январь 2023



КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ

www.sciencejournals.ru

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



СОДЕРЖАНИЕ

Том 49, номер 1, 2023

Координационные соединения в устройствах молекулярной спинтроники <i>И. С. Злобин, В. В. Новиков, Ю. В. Нелюбина</i>	3
Формы связывания золота(III) биядерным дипропилдитиокарбаматом цинка: супрамолекулярная самоорганизация и термическое поведение ионных комплексов состава $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_2]_2[\text{ZnCl}_4]$ и $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_2]_2[\text{AuCl}_4][\text{AuCl}_2]$ <i>О. В. Лосева, Т. А. Родина, А. В. Герасименко, А. В. Иванов</i>	13
Изучение восстановления комплексов кобальта(III) <i>in situ</i> с помощью спектроскопии ЯМР <i>Е. А. Хакина, И. А. Никовский, Д. А. Бабакина, Г. Л. Денисов, Ю. В. Нелюбина</i>	27
Трис(пиразолил)бораттиолатные комплексы рения(V) как лиганды в плоско-квадратных комплексах палладия и платины <i>И. В. Скабицкий, Ю. Я. Ильина, С. С. Шаповалов</i>	36
Синтез и строение нового биядерного комплекса меди(II) на основе 1,2-бис(2-(4,4,4-трифтор-1,3-диоксобутил)фенокси)этана <i>А. Н. Патрица, Е. А. Веретенникова, Л. А. Хамидуллина, И. С. Пузырев, П. А. Слепыхин, А. В. Пестов</i>	44
Синтез и исследование кристаллической структуры карбоксилатов тетрапиридинплатины(II) <i>И. А. Якушев, М. Ю. Нестеренко, П. В. Дороватовский, А. Б. Корнев, А. Д. Максимова, А. С. Попова, Н. В. Черкашина, А. В. Чураков, М. Н. Варгафтик</i>	51
Поправка	64

УДК 541.6;541.49;54.057;544.176

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В УСТРОЙСТВАХ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПИНТРОНИКИ

© 2023 г. И. С. Злобин^{1, 2}, В. В. Новиков^{1, 2, *}, Ю. В. Нелюбина^{1, 2}

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

²Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская обл., Россия

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

Поступила в редакцию 12.05.2022 г.

После доработки 14.05.2022 г.

Принята к публикации 16.05.2022 г.

Спинтроника, являющаяся одной из самых молодых областей микроэлектроники, уже несколько десятилетий применяется для повышения эффективности компонентов компьютерной техники, разработки элементов квантового компьютера и других электронных устройств. Использование слоев молекулярных материалов в составе спинтронного устройства позволило существенно углубить понимание механизмов спинового транспорта и заложило основу нового направления на стыке физики и химии — “молекулярной спинтроники”. С момента зарождения этой области различные координационные соединения, включая полупроводники, мономолекулярные магниты, комплексы со спиновыми переходами и металл-органические координационные полимеры, рассматривались в качестве молекулярных материалов спинтронных устройств, которым они придавали различные необычные характеристики. В настоящей работе кратко проанализированы особенности использования ранее описанных представителей перечисленных классов соединений или их аналогов, пока еще хранящихся “на полках” в химических лабораториях, для создания полифункциональных устройств молекулярной спинтроники.

Ключевые слова: вертикальный спиновый клапан, координационные соединения, металлоорганические координационные полимеры, молекулярная спинтроника, молекулярный магнетизм, спиновое состояние, “спинтерфейс”

DOI: 10.31857/S0132344X22700013, **EDN:** ERNBVV

Дальнейший рост производительности вычислительной техники требует все больших усилий исследователей, работающих в самых разных отраслях фундаментальной науки [1, 2], поскольку вычислительная мощность современных кремниевых полупроводниковых чипов уже практически достигла своего максимума, в том числе из-за ограничений, связанных с высоким тепловыделением и энергопотреблением [3]. Одно из возможных решений этой проблемы подразумевает использование в качестве носителя информации не только зарядов электронов, движущихся в электрических цепях, но и их спинов [3, 4]. Исследованием возможных применений спиновой степени свободы электрона занимается относительно молодая область микроэлектроники, так называемая спинтроника [5], зародившаяся в конце 80-х годов прошлого века после открытия эффекта гигантского магнитосопротивления [6, 7]. Это открытие позволило создавать различные устройства спиновой логики [8, 9], элементы квантового компьютера [10], чувствительных сенсоров магнитного поля [11, 12], энергонезави-

симой магниторезистивной памяти (MRAM) [13–16] и других устройств записи и считывания информации [15, 17, 18], уже нашедших свое применение в промышленном производстве современных компьютеров.

Долгое время спинтронные устройства содержали исключительно неорганические материалы, такие как металлы или полупроводники [5, 19]. Однако относительно недавние попытки введения в состав спинтронного устройства некоторых органических и координационных соединений показали их высокий потенциал для задач спинтроники, что послужило толчком к появлению в данной области нового направления на стыке физики и химии — “молекулярной спинтроники” [20]. Преимущества молекулярных соединений, такие как длинные времена спиновой релаксации [21, 22] и возможность отдельных молекул взаимодействовать со спином электрона [23, 24], легли в основу создания новых наноразмерных электронных устройств.

Становление “молекулярной спинтроники” как отдельной области традиционно связывают с

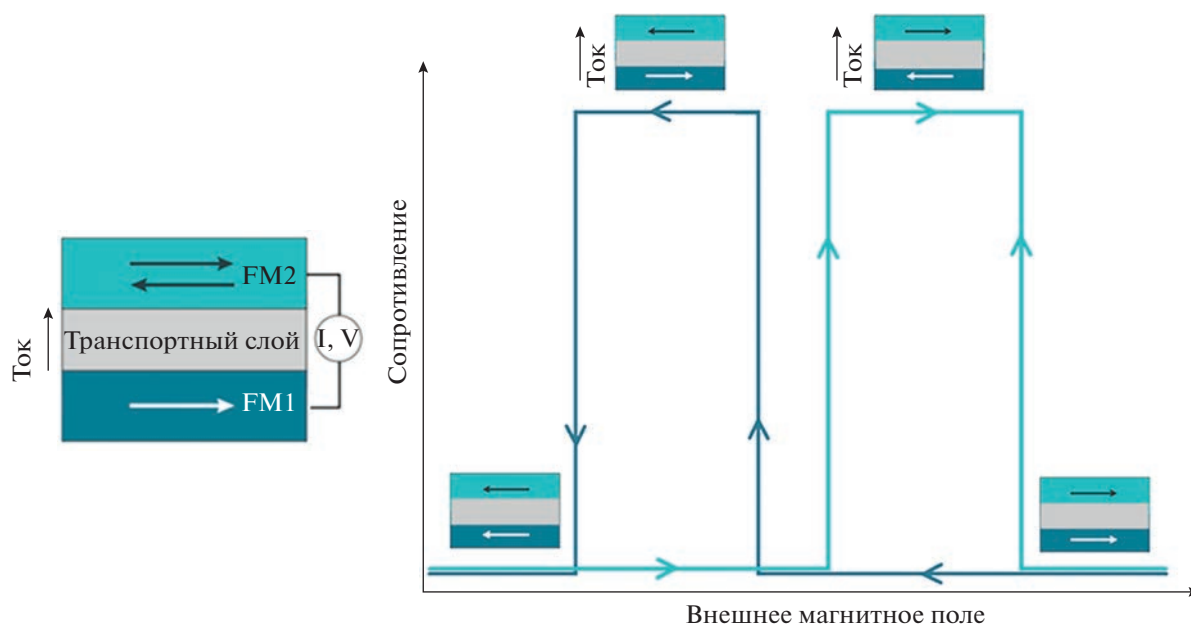


Рис. 1. Схематическое изображение вертикального спинового клапана (а) и график зависимости сопротивления от внешнего магнитного поля (б). Стрелками показано направление намагниченности ферромагнитных электродов (FM1 и FM2) [24].

изготовлением первых спинтронных устройств на основе *трис*(8-гидроксихинолина) алюминия (Alq_3) [25] и дальнейшим развитием координационной химии, в частности с разработкой новых подходов к направленному дизайну молекулярных соединений [26], обладающих проводимостью и разнообразными магнитными свойствами.

К настоящему времени в молекулярной спинтронике нашли применение такие представители координационных соединений, как органические полупроводники, мономолекулярные магниты, комплексы переходных металлов, претерпевающие спиновый переход при приложении внешнего воздействия (температуры, давления или облучения светом), а также металл-органические координационные полимеры (МОКП) различной размерности. Исследование спинтронных устройств, содержащих эти соединения в качестве одного из функциональных слоев, позволило совершить прорыв как в понимании фундаментальных процессов взаимодействия носителей спина с веществом, так и в изготовлении самих устройств [27].

Настоящий мини-обзор призван познакомить специалистов в области координационной химии с наиболее перспективными координационными соединениями, нашедшими свое применение в молекулярной спинтронике, и расширить область возможных применений новых представителей перечисленных выше классов или уже полученных, но пока еще хранящихся “на полках” в химических лабораториях.

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ

В основе работы всех спинтронных устройств лежит явление так называемой “спиновой поляризации”, которое заключается в преимущественной ориентации спинов электронов вдоль одной выбранной оси. Подобные носители заряда со спином, ориентированным вдоль одного направления, называют спин-поляризованными, а их доля по отношению к общему числу носителей зарядов в материале позволяет количественно оценить спиновую поляризацию [5]. Традиционно любое устройство спинтроники представляет собой многослойную гетероструктуру с тремя или более слоями, выполняющими три основные функции: (i) инжекция спин-поляризованных электронов, (ii) транспорт электронов с сохранением изначальной поляризации и (iii) считывание результирующей спиновой поляризации [4, 19]. Наиболее простой и популярной архитектурой подобных устройств является так называемый вертикальный спиновой клапан, который состоит из двух ферромагнитных электродов (FM1 и FM2), разделенных транспортным слоем (рис. 1) [24, 28, 29]. Такая архитектура устройства наиболее надежна и проста в изготовлении, поэтому ее часто выбирают для исследования свойств различных материалов в качестве электродов и транспортного слоя [25, 30, 31].

Ферромагнитные электроды выступают в качестве “инжектора” спина, который вводит спин-поляризованный ток в устройство, и детектора, детектирующего поляризацию входящих носите-

лей спина при помощи эффекта магнитосопротивления, приводящего к резкому увеличению сопротивления устройства в том случае, когда намагниченности ферромагнитных электродов противоположны [22]. Для корректной работы вертикального спинового клапана электроды должны существенно различаться по своей коэрцитивной силе, т.е. величине магнитного поля, необходимого для их намагничивания или размагничивания. Таким образом, приложение слабого магнитного поля к устройству позволяет контролировать направление намагниченности электрода с меньшей коэрцитивной силой при сохранении изначальной намагниченности второго электрода, позволяя получить со- и противоположенную конфигурации устройства.

Использование молекулярных соединений, к которым специалисты в молекулярной спинтронике условно относят и металл-органические координационные полимеры, в качестве транспортного слоя позволяет повысить спиновую поляризацию ферромагнитных материалов на границе раздела фаз “ферромагнетик–молекулярный слой”, что позволяет управлять величиной магнитосопротивления [32, 33]. Подобное взаимодействие металлического и молекулярного материалов на границе раздела фаз может, например, усилить эффект магнитосопротивления или изменить его знак за счет гибридизации молекулы на поверхности металла [24, 34]. Данное явление, известное как “эффект спинтерфейса” [27, 35], является важнейшей проблемой современной молекулярной спинтроники, поскольку механизмы его образования и его влияние на спиновую поляризацию до сих пор не ясны [33, 36]. Чтобы заполнить этот и многие другие фундаментальные пробелы в понимании процессов спинового транспорта, специалисты в области молекулярной спинтроники с недавних пор сосредоточили свои усилия на систематическом изучении различных классов молекулярных соединений в роли транспортного слоя. Подходы координационной химии позволяют предложить для данной цели множество веществ с различными магнитными свойствами, которыми можно управлять методами молекулярного дизайна в сочетании с хорошей проводимостью, высоким сродством к материалу электродов и простотой получения однородных тонких пленок [26].

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Важный вклад в достижения современной микроэлектроники вносят органические полупроводники, к которым относятся твердые органические или координационные соединения, обладающие электронной и дырочной проводимостью, т.е. проявляющие свойства традиционных неорганических полупроводников [37]. Они давно нашли свое применение в различных областях микро-

электроники, включая промышленное производство оптических светодиодов (OLED, от англ. organic light-emitting diode) [38, 39], и стали очевидными кандидатами на роль молекулярных соединений в спинтронных устройствах.

Толчком к формированию молекулярной спинтроники как отдельной области микроэлектроники послужило создание вертикального спинового клапана на основе π -сопряженной молекулы Alq_3 [25], обладающего высокой термической стабильностью и позволяющего получать однородные тонкие пленки [19]. Активное дальнейшее использование данного координационного соединения в таких устройствах позволило предложить оптимальную архитектуру вертикального спинового клапана [19, 40] и значительно углубить понимание механизмов спиновой проводимости, например обнаружить новое проявление эффекта отрицательного магнитосопротивления устройства при противоположной конфигурации намагниченностей электродов [26, 30, 41–49]. Гидроксихинолаты других переходных металлов вида Mq_3 ($\text{M} = \text{In(III)}$ [50], Ga(III) [50–52], Fe(III) [53]) и Ln_3q_9 ($\text{Ln} = \text{Y(III)}$ и Tb(III)) [54] продемонстрировали зависимость электрон-транспортных свойств вертикального спинового клапана от лигандного окружения, а не от природы центрального иона металла, подтвердив тем самым определяющее влияние “спинтерфейса” на режим работы и величину магнитосопротивления в устройствах такого типа [50, 54]. При этом оказалось, что выбором иона металла можно управлять спиновой проводимостью для создания полифункциональных устройств спинтроники [53].

Важность взаимодействий на границе молекулярного слоя и ферромагнитных электродов подтвердили и исследования комплекса F_{16}CuPc ($\text{Pc} = \text{фталочианин}$) [55], который выявил высокую магнито- и светочувствительность вертикального спинового клапана с электродом из пермаллоя $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ при комнатной температуре в атмосфере воздуха даже при низких (~ 10 мВ) значениях внешнего напряжения [55]. Отдельный интерес также представляют комплексы металлов с возможностью направленной апикальной функционализации, позволяющей менять полк лигандов при сохранении общей структуры комплекса. Например, для вертикальных спиновых клапанов с комплексами вида $\text{TPP}[\text{M}(\text{Pc})\text{L}_2]_2$ ($\text{TPP} = \text{тетрафенилфосфоний}$; $\text{Pc} = \text{фталочианин}$; $\text{L} = \text{CN, Cl, Br}$; $\text{M} = \text{Fe}$ [56, 57], Co [57]) впервые удалось экспериментально продемонстрировать зависимость величины магнитосопротивления от природы апикального лиганда. Важную роль поля лигандов в достижении высоких значений проводимости и магнитосопротивления подтвердили

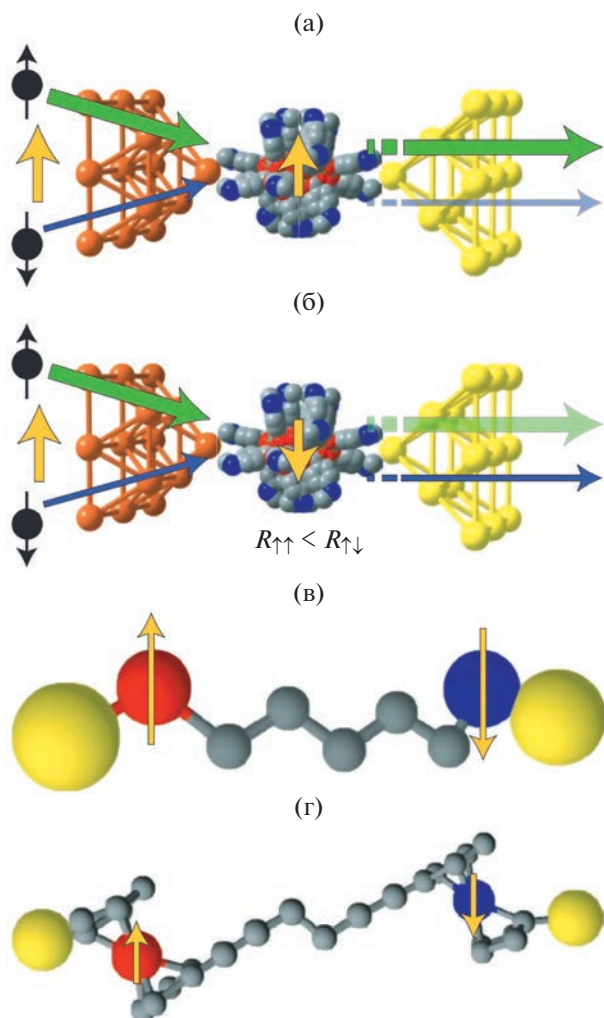


Рис. 2. Устройства на основе мономолекулярных магнитов с одним ферромагнитным электродом, немагнитным электродом и мономолекулярным магнитом в сонаправленной (а) и противоположной конфигурациях (б), с двумя немагнитными электродами и мономолекулярным магнитом с двумя магнитными центрами (в), а также устройство на основе кобальтоцена (красный) и ферроцена (синий) (г) [62]. Желтыми стрелками показано направление намагниченности.

исследования комплексов $[\text{Ni}(\text{Qs})_2]$ (Qs = хинолин-8-селеноат) [58], которые позволили заметно улучшить данные характеристики по сравнению с вертикальным спиновым клапаном с его тио-аналогом $[\text{Ni}(\text{Qt})_2]$ (Qt = хинолин-8-тиолат) [59].

Перечисленные достижения молекулярной спинтроники, вызванные использованием органических полупроводников на основе координационных соединений, позволили за относительно короткий промежуток времени создать целую серию новых спинтронных устройств и выдвинуть предположения о механизмах спинового транспорта в молекулярных материалах. Например, таким обра-

зом был обнаружен эффект “спинтерфейса”, перевернувший традиционные представления о принципах работы вертикального спинового клапана и особенностях направленного дизайна координационных соединений для задач молекулярной спинтроники.

МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНИТЫ

Другой подход к изготовлению вертикального спинового клапана заключается в использовании соединений, отдельные молекулы которых проявляют свойства постоянного магнита, что позволяет таким мономолекулярным магнитам (SMM, single-molecule magnets) [60, 61] выступать в качестве аналога ферромагнитных электродов за счет очень медленной спиновой релаксации [24]. Эти особенности данного типа координационных соединений, содержащих некоторые редкоземельные элементы и ионы металлов переходного ряда, делают их перспективными кандидатами для создания на их основе эффективных спиновых транзисторов или логических устройств квантового компьютера [24, 62, 63].

По своей возможности сохранять намагниченность отдельной молекулы даже в отсутствие магнитного поля мономолекулярные магниты напоминают ферромагнитные материалы, из которых выполнены электроды в спинтронных устройствах. Это позволяет создавать так называемые мономолекулярные спиновые клапаны, способные изменять силу пропускаемого через одну молекулу комплекса тока в зависимости от молекулярной намагниченности мономолекулярного магнита [62]. Проведенные к настоящему моменту теоретические расчеты показали эффективность таких устройств различной архитектуры, включая варианты с ферромагнитным электродом, немагнитным электродом и мономолекулярным магнитом (рис. 2а и 2б) [64, 65] и с двумя немагнитными электродами и мономолекулярным магнитом, содержащим два магнитных центра (рис. 2в и 2г) [66, 67]. Хотя подобные устройства потенциально позволяют добиться их миниатюризации до масштаба одной молекулы, их изготовление представляет собой технологическую задачу, решение которой только еще предстоит найти.

С другой стороны, способность некоторых комплексов лантанидов (например, сэндвичевого фталоцианинового комплекса $[\text{LnPc}_2]$ (Ln = Tb, Y; Pc = фталоцианин) [66–68] сохранять свои магнитные свойства в виде мономолекулярного слоя на металлической подложке [69, 70] позволяет их использовать в качестве транспортного слоя в наноразмерных спиновых клапанах более традиционной архитектуры. Например, комплекс TbPc_2 входил в состав высокоэффективных спиновых клапанов с ферромагнитными электродами и мо-

нослоем выбранного мономолекулярного магнита, нанесенным на графен (рис. 3) [71] или углеродные нанотрубки [72]. Это продемонстрировало возможность создания новейших логических устройств, проводимостью которых можно управлять как внешним магнитным полем, так и напряжением на изготовленном устройстве.

Очевидным минусом таких устройств долгое время являлась необходимость поддержания в процессе их работы очень низких температур (например, около 40 мК), позволяющих мономолекулярным магнитам проявлять необходимую для этих целей медленную магнитную релаксацию. Однако к настоящему моменту уже удалось получить соединения, для которых такая температура достигает 80 К [73], что сместило основной фокус исследователей к комплексному изучению поведения отдельных молекул на металлической подложке и поиску способов формирования однородных монослоев мономолекулярных магнитов [40, 62]. Подобные исследования, например, предсказали высокую эффективность вертикальных спиновых клапанов, содержащих в качестве монослоя такие популярные мономолекулярные магниты, как $[\text{Fe}_4(\text{L})_2(\text{Dpm})_6]$ (HDpm = дипивалоилметан; H_3L = 11-(ацетилтио)-2,2-бис(гидроксиметил)ундекан-1-ол [74] или 7-(ацетилтио)-2,2-бис(гидроксиметил)гептан-1-ол [75]) и $[\text{Mn}_9\text{O}_4(\text{Me-sao})_6(\text{L})_3(\text{MeO})_3(\text{MeOH})_3]\text{Cl}$ (Me-saoH_2 = метилсалицилальдоксим; HL = липоевая кислота [76]). Монослой мономолекулярного магнита, нанесенного на ферромагнитный электрод, можно также сочетать с органическими полупроводниками для направленной модификации “спинтерфейса” в вертикальных спиновых клапанах традиционной архитектуры. Такой подход позволил увеличить магнитосопротивление устройства с монослоем комплекса $\text{Tb}[\text{Pc}(\text{PO}_3\text{Et}_2)_2]$ (Pc = фталоцианин), помещенным между ферромагнитным электродом, изготовленным из манганита лантана-стронция ($\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{MnO}_3$, LSMO), и слоем гидроксидногаллия(III) GaO_3 [77].

Альтернативным подходом к формированию молекулярного слоя на поверхности электродов является нанесение макроскопических (толщиной ~10 нм) слоев мономолекулярного магнита, термическая стабильность которого позволяет использовать термическое напыление, как, например, 5,7-дихлор-8-гидроксидинолат $\text{Na}[\text{Ln}(\text{5,7Cl}_2\text{q})_4]$ (Ln = Y(III), Tb(III) [78], Dy(III) [34, 78]). В таких слоях мономолекулярные магниты могут сохранять медленную магнитную релаксацию, что связывают с обменным взаимодействием с поверхностью ферромагнитного электрода, выполненного из пермаллоя, благодаря чему данный класс соединений можно использовать в качестве активного слоя в традиционных вертикальных спиновых клапанах.

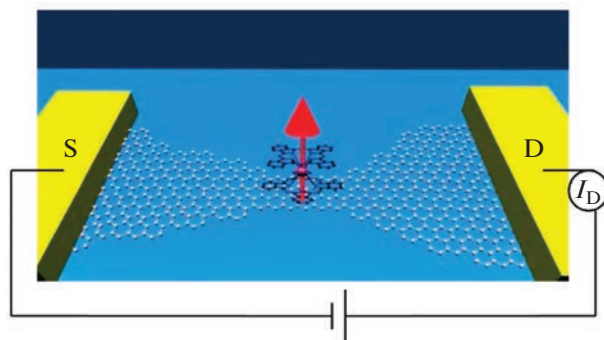


Рис. 3. Схема устройства на основе комплекса TbPc_2 , нанесенного на графен [71].

Изучение проводящих и магнитных свойств пленок и отдельных молекул мономолекулярных магнитов позволило предложить дизайн одномолекулярных спинтронных устройств, которые пока находятся на стадии разработки, и подходы для интеграции мономолекулярных магнитов в традиционную архитектуру вертикальных спиновых клапанов. Последнее, однако, подразумевает дальнейший поиск стабильных мономолекулярных магнитов, сохраняющих свои магнитные свойства в виде тонких пленок на ферромагнитных подложках и проявляющих медленную магнитную релаксацию при температурах, близких к комнатной, для повсеместного распространения устройств молекулярной спинтроники.

КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ, ПРЕТЕРПЕВАЮЩИЕ СПИНОВЫЙ ПЕРЕХОД

Другим классом соединений, который также способствовал развитию молекулярной спинтроники, являются комплексы переходных металлов, способные существовать в двух спиновых состояниях и обратимо переключаться между ними при внешнем воздействии (например, температурой, давлением или облучением). Подобный спиновый переход делает их идеальными кандидатами для создания переключаемых вертикальных спиновых клапанов и запоминающих устройств [79]. Аналогично мономолекулярным магнитам магнитные свойства спинтронных устройств, в состав которых входят комплексы со спиновыми переходами, сильно зависят от способа формирования пленок и их толщины, что зачастую требует детального анализа поверхности с привлечением сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) [80]. По этой причине особое внимание уделяется соединениям, из которых можно получить однородные тонкие пленки при помощи принятых в микроэлектронике методов нанесения (например, термической возгонки) [81, 82]. Примерами таких

соединений, претерпевающих спиновый переход, являются комплексы железа(II) $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{Pz})_3)_2]$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{BPz})_2(\text{L})]$ (Pz = пиразолил; L = фенантролин или 2,2-бипиридин) [83]. Так, наличие в составе устройства пленки $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{Pz})_3)_2]$ толщиной 200 нм позволило обеспечить проявление эффекта энергонезависимой памяти [84], а слоев $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{BPz})_2(\text{L})]$ толщиной 400–500 нм – протекание спинового перехода под действием температуры ($T = 10$ К) и при облучении ($h\nu = 525$ нм) [85]. Другим перспективным классом соединений являются клеточные комплексы (клатрохелаты) переходных металлов, обладающие высокой термической стабильностью за счет инкапсуляции иона металла трехмерным клеточным лигандом, заместители в реберных и апикальных положениях которого позволяют управлять его спиновым состоянием. Для нескольких таких комплексов $\text{M}(\text{GmX}_2)_3(\text{BR})_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = n$ -бутил, n -гексадецил) не только удалось получить тонкие пленки (в том числе термической возгонкой), претерпевающие температурно-индуцированный спиновый переход, но и изготовить на их основе серию вертикальных спиновых клапанов [82, 86]. К сожалению, как и у устройств сравнения, которые не содержали слой клатрохелата, у них отсутствовало магнитосопротивление, что объяснялось очень быстрой релаксацией носителей спина в туннельном барьерном слое из оксида ванадия.

Как и в случае мономолекулярных магнитов, для комплексов со спиновыми переходами также предпринимались попытки создания мономолекулярных спиновых клапанов. Например, одна молекула комплекса $[\text{Fe}(\text{Tzpy})_2(\text{NCS})_2]$ ($\text{Tzpy} = 3$ -(2-пиридил)[1,2,3]триазоло[1,5-а]пиридин) [87] позволила оценить перспективы такого устройства с золотыми электродами [88], электрон-транспортные свойства которого изменялись в зависимости от спинового состояния выбранного соединения [88]. Теоретические расчеты магнитосопротивления [89] в мономолекулярном устройстве с другим известным комплексом железа(II) $[\text{FeL}_2]^{+2}$ ($\text{L} = 2,2':6,2''$ -терпиридин) [79, 90], претерпевающим спиновый переход, обнаружили зависимость данного параметра от спинового состояния иона металла. Благодаря такому эффекту магнитосопротивление менялось в пределах от 200 до 3000% в зависимости от внешнего напряжения.

Несмотря на высокий потенциал подобных устройств, содержащих слои или даже отдельные молекулы комплексов со спиновыми переходами, в качестве полифункциональных спиновых клапанов, их реализация на практике пока еще ограничена. Основными препятствиями для достижения указанной цели являются как необходимость поиска соединений, сохраняющих свою целостность при нанесении на поверхность тер-

мической возгонкой и свою способность переключать спиновое состояние в тонких пленках, так и отсутствие оптимальной архитектуры соответствующих мономолекулярных устройств.

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Особняком от перечисленных выше классов координационных соединений стоят МОКП [91]. Хотя они являются кристаллическими материалами с n -мерной ($n = 1-3$) периодической структурой, построенной ионами металлов и органическими лигандами, специалисты в области молекулярной спинтроники традиционно относят их к молекулярным материалам. Несмотря на существование одно- и трехмерных МОКП, обладающих ферромагнетизмом, в большинстве своем такие соединения являются диэлектриками, что существенно снижает их привлекательность для создания микроэлектронных устройств [91]. Напротив, двухмерные МОКП часто отличаются хорошей проводимостью, относительно высокой температурой Кюри [92, 93], медленной спиновой релаксацией и однородностью полученных тонких пленок [94, 95], благодаря чему они представляют интерес в молекулярной спинтронике [96]. Например, недавнее теоретическое исследование $\text{Re}_3\text{C}_{12}\text{N}_{12}\text{H}_{12}$ ($T_c = 180$ К) (рис. 4а) выявило высокую спин-селективность данного МОКП, которая позволяет использовать его в качестве активного слоя в спинтронных устройствах [97] (см. подпись к рис. 4а). Аналогичные свойства могут также проявлять двухмерные МОКП состава MBHT ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$; $\text{BHT} =$ гексамер-каптобензол) (рис. 2б) [98] (см. подпись к рис. 4б), а также МОКП, в которых ионы переходных металлов первого ряда координированы аминзамещенными производными нафталина (рис. 2в) [99].

Важное значение для создания будущих вертикальных спиновых клапанов имеют свойства тонких пленок МОКП. В частности, крайне высокая температура Кюри, превышающая 350 К, и полупроводниковая проводимость [93] пленок $\text{K}_3\text{Fe}_2[\text{PcFeO}_8]$ ($\text{PcFe}(\text{OH})_8 = 2,3,9,10,16,17,23,24$ -октагидроксифталоцианинат железа) (рис. 4г) толщиной 10–100 нм позволили обнаружить эффект магнитосопротивления уже при комнатной температуре. К сожалению, изготовление вертикальных спиновых клапанов с молекулярным слоем, образованным двухмерным МОКП, обычно сопряжено с трудностями формирования тонких пленок путем осаждения из раствора на ферромагнитный электрод, что часто требует разработки особых методов нанесения или другой архитектуры спинтронного устройства. Например, для МОКП $\text{Cu}_3(\text{HNTPr})_2$ ($\text{HNTPr} = 2,3,6,7,10,11$ -гексагидрокситрифенилен) пришлось функционализировать

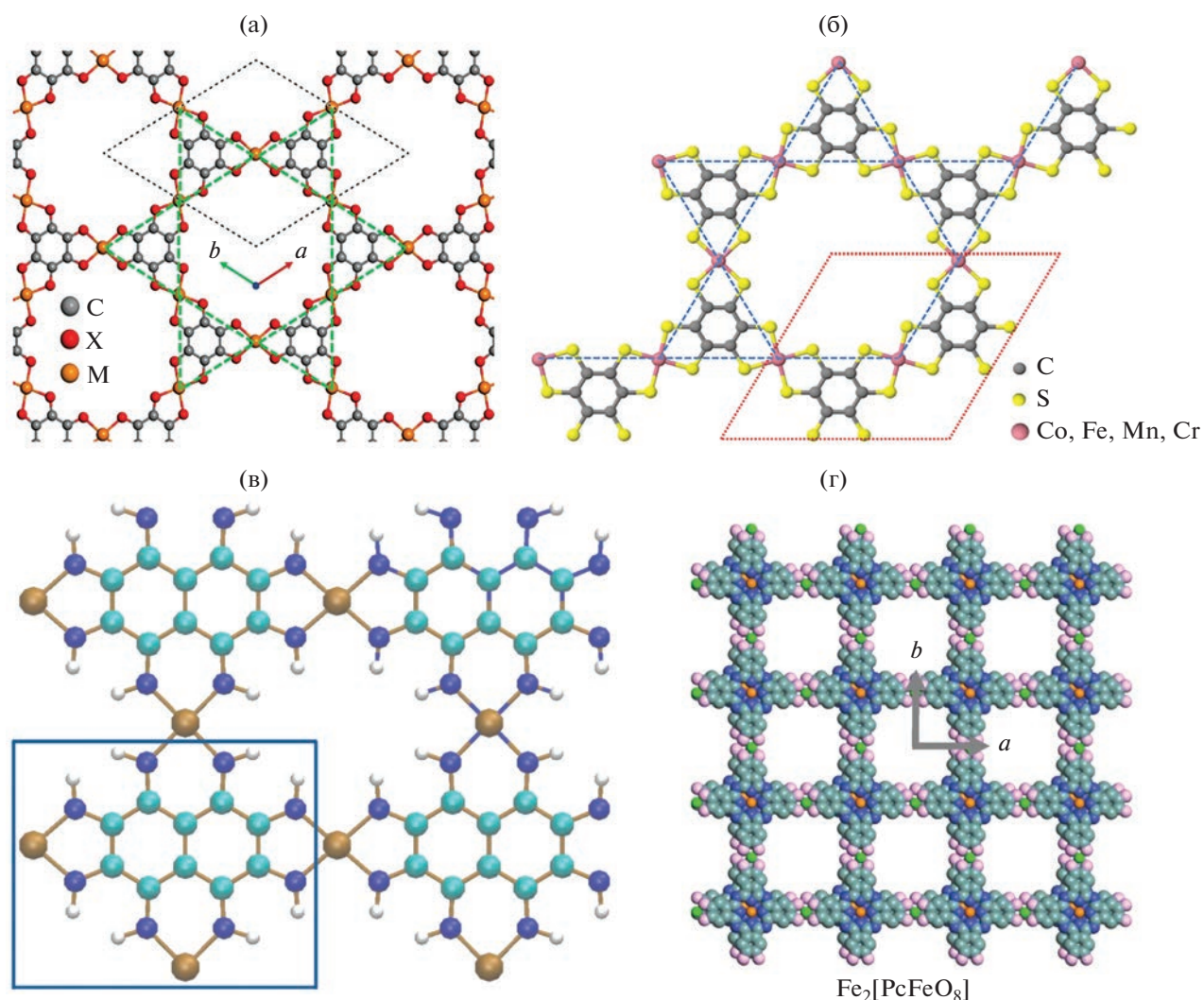


Рис. 4. Фрагменты кристаллических структур МОКП $\text{Re}_3\text{C}_{12}\text{N}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$ (см. текст) (а) [97], МВНТ (б) [98], МОКП с ионами переходных металлов первого ряда и аминокислотным производным нафталина (белые, голубые, синие и коричневые сферы изображают атомы водорода, углерода, азота и переходного металла соответственно) (в) [99] и $\text{K}_3\text{Fe}_2[\text{PcFeO}_8]$ (г) (голубые, синие, розовые, оранжевые и зеленые сферы изображают атомы углерода, азота, кислорода, ионы Fe^{3+} и ионы Fe^{2+} соответственно, а атомы водорода и противоионы K^+ опущены для наглядности) [93].

нижний электрод, выполненный из манганита лантана-стронция (LSMO), 3-аминопропилтриметоксисиланом, на который нужный МОКП послойно осаждали из раствора [100]. Данный подход позволил создать вертикальные спиновые клапаны, содержащие однородные пленки $\text{Cu}_3(\text{HNTp})_2$ толщиной 30–100 нм и демонстрирующие значительное магнитосопротивление при температуре 10 К.

Одним из преимуществ данного класса соединений, отсутствовавшим у их молекулярных аналогов в молекулярной спинтронике, является большая пористость трехмерных МОКП. Предсказанная [101, 102] способность МОКП выступать в качестве пористой матрицы для магнитных моле-

кул-“гостей” (например, мономолекулярных магнитов) положила начало активным экспериментам по разработке стратегий производства и характеристики подобных систем. Например, использование просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения подтвердило внедрение в поры МОКП NU-1000 $[\text{Zr}_6(\mu_3\text{—OH})_8(\text{OH})_8(\text{Tbpy})_2]$ ($\text{Tbpy} = 1,3,6,8\text{-тетра(4-карбоксифенил)пирен}$) (рис. 5) молекул мономолекулярного магнита $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ из соответствующего раствора [103]. Подобный подход позволяет сохранить свойства изолированных мономолекулярных магнитов в макроскопических пленках, что может оказаться очень полезным при создании энергонезависимых ячеек памяти и других

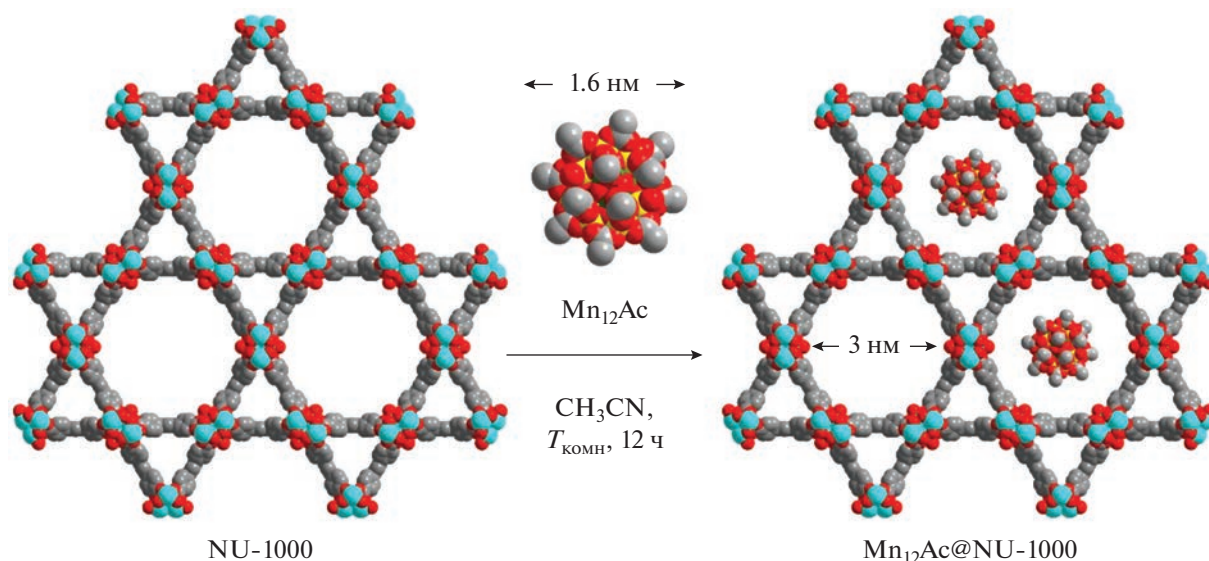


Рис. 5. Фрагмент кристаллической структуры МОКП NU-1000 с гостевыми молекулами мономолекулярного магнита $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ [103].

устройств, работа которых основана на использовании спинов отдельных молекул.

Как показывают проведенные к настоящему моменту теоретические расчеты, МОКП открывают широкие возможности для создания спинтронных устройств с характеристиками, подстраиваемыми под нужды исследователя выбором иона металла, органических лигандов и молекул «гостей». Однако такие устройства пока не удалось реализовать на практике, поскольку до сих пор в литературе отсутствуют результаты экспериментальных исследований различных МОКП, чтобы можно было выбрать оптимальный способ получения их тонких пленок и оптимальную архитектуру соответствующих устройств молекулярной спинтроники.

ВЫВОДЫ

На данный момент молекулярная спинтроника является быстро развивающейся областью науки на стыке физики и химии, где особое внимание уделяется молекулярным соединениям в качестве транспортного слоя различного рода устройств (вертикальных спиновых клапанов и т.п.), его возможным взаимодействием с ферромагнитными электродами на границе раздела фаз и связанными с ним эффектами «спинтерфейса». Кроме высокой термической стабильности и возможности создания однородных пленок толщиной от 10 до 200 нм, подходящие для этого соединения должны обладать магнетизмом и проводимостью, которыми можно управлять методами молекулярного ди-

зайна. Подавляющее большинство из них — это координационные соединения, такие как органические полупроводники, мономолекулярные магниты, комплексы со спиновыми переходами и металл-органические координационные полимеры. Использование некоторых представителей из перечисленных классов веществ в вертикальных спиновых клапанах и других устройствах молекулярной спинтроники перевернуло традиционные представления в области спинтроники, основанные на поведении неорганических материалов. Например, молекулярные соединения, к которым спорно относят металл-органические координационные полимеры, позволили обнаружить ранее не наблюдавшиеся эффекты спинтерфейса и отрицательного магнитосопротивления. Кроме того, возможность управления магнитными свойствами комплексов, претерпевающих спиновый переход, или мономолекулярных магнитов при приложении внешних воздействий легло в основу нового поколения наноразмерных полифункциональных устройств.

Важно отметить, что многие координационные соединения, обладающие необходимым набором химических и физических свойств, никогда не тестировались в составе устройств молекулярной спинтроники. Однако этот пробел могут легко заполнить специалисты в области координационной химии, владеющие запасами подходящих для этих целей веществ на полках химических лабораторий и методами их направленной функционализации и желающие расширить диапазон их возможных практических применений.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Доступ к научной литературе предоставлен ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10194).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yates J.T. // Science. 1998. V. 279. № 5349. P. 335.
2. Zantye P.B., Kumar A., Sikder A.K. // Sci. Eng. Ineering. 2004. V. 45. № 3. P. 89.
3. Wolf S.A., Chchelkanova A.Y., Treger D.M. // IBM J. Res. Dev. 2006. V. 50. № 1. P. 101.
4. Wolf S.A., Awschalom D.D., Buhrman R.A. et al. // Science. 2001. V. 294. № 5546. P. 1488.
5. Žutić I., Fabian J., Das Sarma S. // Rev. Mod. Phys. 2004. V. 76. № 2. P. 323.
6. Baibich M.N., Broto J.M., Fert A. et al. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. № 21. P. 2472.
7. Binasch G., Grünberg P., Saurenbach F. et al. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 7. P. 4828.
8. Ney A., Pampuch C., Koch R. et al. // Nature. 2003. V. 425. № 6957. P. 485.
9. Behin-Aein B., Datta D., Salahuddin S., Datta S. // Nat. Nanotechnol. 2010. V. 5. № 4. P. 266.
10. Burkard G., Engel H.A., Loss D. // Fortschr. Phys. 2000. V. 48. № 9–11. P. 965.
11. Rao C.N.R., Cheetham A.K. // Science. 1996. V. 272. № 5260. P. 369.
12. Khvalkovskii A.V., Zvezdin K.A. // J. Magn. Magn. Mater. 2006. V. 300. № 1. P. 270.
13. Parkin S.S.P., Roche K.P., Samant M.G. et al. // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. № 8. P. 5828.
14. Tehrani S., Engel B., Slaughter J.M. et al. // IEEE Trans. Magn. 2000. V. 36. № 5. P. 2752.
15. Khvalkovskiy A.V., Apalkov D., Watts S. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. V. 46. № 13.
16. Rizzo N.D., Houssameddine D., Janesky J. et al. // IEEE Trans. Magn. 2013. V. 49. № 7. P. 4441.
17. Kim Y., Yun J.G., Park S.H. et al. // IEEE Trans. Electron Devices. 2012. V. 59. № 1. P. 35.
18. Gajek M., Nowak J.J., Sun J.Z. et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. № 13. P. 1.
19. Devkota J. et al. Organic Spin Valves: A Review // Adv. Funct. Mater. 2016. V. 26. № 22. P. 3881.
20. Camarero J., Coronado E. // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. № 12. P. 1678.
21. Felser C., Fecher G.H., Balke B. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. № 5. P. 668.
22. Sanvito S. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 6. P. 3336.
23. Clemente-Juan J.M., Coronado E., Gaita-Ariño A. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. № 22. P. 7464.
24. Coronado E. // Nat. Rev. Mater. 2020. V. 5. № 2. P. 87.
25. Xiong Z.H., Wu D., Vally Vardeny Z., Shi J. // Nature. 2004. V. 427. № 6977. P. 821.
26. Coronado E., Yamashita M. // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 42. P. 16553.
27. Sanvito S. // Nature Phys. 2010. V. 6. № 8. P. 562.
28. Barthélémy A., Fert A., Contour J.P. et al. // J. Magn. Mater. 2002. V. 242–245. P. 68.
29. Fert A., Barthélémy A., Petroff F. // Elsevier. 2006. V. 1. P. 153.
30. Wang F.J., Yang C.G., Vardeny Z.V., Li X.G. // Phys. Rev. B Condens. Matter. 2007. V. 75. № 24.
31. Yoo J.W., Jang H.W., Prigodin V.N. et al. // Synth. Met. 2010. V. 160. P. 216.
32. Raman K.V. // Appl. Phys. Rev. 2014. V. 1. № 3. P. 031101.
33. Cinchetti M., Dediu V.A., Hueso L.E. // Nat. Mater. 2017. V. 16. № 5. P. 507.
34. Bedoya-Pinto A., Miralles S.G., Vélez S. et al. // Adv. Funct. Mater. 2018. V. 28. № 16. P. 1.
35. Barraud C., Seneor P., Mattana R. et al. // Nat. Phys. 2010. V. 6. № 8. P. 615.
36. Forment-Aliaga A., Coronado E. // Chem. Rec. 2018. V. 18. № 7. P. 737.
37. Brütting W. // Physica Status Solidi. 2005. P. 1.
38. Friend R.H., Gymer R.W., Holmes A.B. et al. // Nature. 1999. V. 397. № 6715. P. 121.
39. Forrest S., Burrows P., Thompson M. // IEEE Spectr. 2000. V. 37. № 8. P. 29.
40. Ding S., Tian Y., Hu W. // Nano Res. 2021.
41. Wang F.J., Xiong Z.H., Wu D. et al. // Synth. Met. 2005. V. 155. № 1. P. 172.
42. Santos T.S., Lee J.S., Migdal P. et al. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. № 1. P. 016601.
43. Prezioso M., Riminucci A., Bergenti I. et al. // Adv. Mater. 2011. V. 23. № 11. P. 1371.
44. Jiang S.W., Chen B.B., Wang P. et al. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. № 26. Art. 262402.
45. Jiang S.W., Shu D.J., Lin L. et al. // New J. Phys. 2014. V. 16. № 1. P. 013028.
46. Mondal P.C., Fontanesi C., Waldeck D.H. et al. // Acc. Chem. Res. 2016. V. 49. № 11. P. 2560.
47. Delprat S., Galbiati M., Tatay S. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. V. 51. № 47.
48. Yang W., Shi Q., Miao T. et al. // Nat. Commun. 2019. V. 10. № 1. P. 1.
49. Xia H., Zhang S., Li H. et al. // Results Phys. 2021. V. 22. P. 103963.
50. Droghetti A., Steil S., Großmann N. et al. // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. № 9. P. 094412.
51. Bergenti I., Borgatti F., Calbucci M. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 9. P. 8132.
52. Riminucci A., Yu Z.G., Prezioso M. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. № 8. P. 8319.
53. Sun D., Miller J.S., Liu F. et al. // World Scientific 2018. V. 2. P. 167.

54. *Bedoya-Pinto A., Prima-García H., Casanova F. et al.* // *Adv. Electron. Mater.* 2015. V. 1. № 6. P. 1.
55. *Sun X., Bedoya-Pinto A., Mao Z. et al.* // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. № 13. P. 2609.
56. *Yu D.E.C., Matsuda M., Tajima H. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. № 6. P. 718.
57. *Yu D.E.C., Matsuda M., Tajima H. et al.* // *Dalton Trans.* 2011. V. 40. № 10. P. 2283.
58. *Black N., Daiki T., Matsushita M.M. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V. 20. № 1. P. 514.
59. *Pilia L., Serri M., Matsushita M.M. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 2014. V. 24. № 16. P. 2383.
60. *Christou G., Gatteschi D., Hendrickson D.N. et al.* // *MRS Bull.* 2000. V. 25. № 11. P. 66.
61. *Novikov V., Nelyubina Yu.* // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. № 10. P. 1330.
62. *Bogani L., Wernsdorfer W.* // *Nanosci. Technol.* 2009. P. 194.
63. *Leuenberger M.N., Loss D.* // *Nature.* 2001. V. 410. № 6830. P. 789.
64. *Elste F., Timm C.* // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. № 23. P. 235305.
65. *Timm C., Elste F.* // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. № 23. P. 235304.
66. *Ishikawa N., Sugita M., Ishikawa T. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 29. P. 8694.
67. *Ishikawa N., Sugita M., Wernsdorfer W.* // *Ang. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. № 19. P. 2931.
68. *Katoh K., Komeda T., Yamashita M.* // *The Chem. Rec.* 2016. V. 16. № 2. P. 987.
69. *Jo M.H., Grose J.E., Baheti K. et al.* // *Nano Lett.* 2006. V. 6. № 9. P. 2014.
70. *Stepanow S., Honolka J., Gambardella P. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. № 34. P. 11900.
71. *Candini A., Klyatskaya S., Ruben M. et al.* // *Nano Lett.* 2011. V. 11. № 7. P. 2634.
72. *Urdampilleta M., Nguyen N.V., Cleuziou J.P. et al.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2011. V. 12. № 10. P. 6656.
73. *Shao D., Wang X.-Y.* // *Chin. J. Chem.* 2020. V. 38. № 9. P. 1005.
74. *Mannini M., Pineider F., Sainctavit P. et al.* // *Nature Mater.* 2009. V. 8. № 3. P. 194.
75. *Cini A., Mannini M., Totti F. et al.* // *Nat. Commun.* 2018. V. 9. № 1. P. 480.
76. *Mitcov D., Pedersen A.H., Ceccato M. et al.* // *Chem. Sci.* 2019. V. 10. № 10. P. 3065.
77. *Cucinotta G., Poggini L., Pedrini A. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 2017. V. 1703600. P. 1.
78. *Miralles S.G., Bedoya-Pinto A., Baldoví J.J. et al.* // *Chem. Sci.* 2018. V. 9. № 1. P. 199.
79. *Senthil Kumar K., Ruben M.* // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 346. P. 176.
80. *Shepherd H.J., Molnár G., Nicolazzi W. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 2013. № 5–6. P. 653.
81. *Cavallini M.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. V. 14. № 34. P. 11867.
82. *Zlobin I.S., Aisin R.R., Novikov V.V.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2022. V. 48. № 1. P. 33.
83. *Long G.J., Grandjean F., Reger D.L.* // *Springer.* 2004. P. 91.
84. *Mahfoud T., Molnár G., Cobo S. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 99. № 5. P. 053307.
85. *Naggert H., Bannwarth A., Chemnitz S. et al.* // *Dalton Trans.* 2011. V. 40. № 24. P. 6364.
86. *Aisin R.R., Belov A.S., Belova S.A. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2021. V. 47. № 1. P. 52.
87. *Niel V., Gaspar A.B., Muñoz M.C. et al.* // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. № 15. P. 4782.
88. *Aravena D., Ruiz E.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. № 2. P. 777.
89. *Baadji N., Sanvito S.* // *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 108. № 21. P. 217201.
90. *Lefter C., Davesne V., Salmon L. et al.* // *Magnetochemistry.* 2016. V. 2. № 1. P. 18.
91. *Lee K., Park J., Song I., Yoon S.M.* // *Bull. Korean. Chem. Soc.* 2021. V. 42. № 9. P. 1170.
92. *Dong R., Zhang Z., Tranca D.C. et al.* // *Nat. Commun.* 2018. V. 9. № 1. P. 2637.
93. *Yang C., Dong R., Wang M. et al.* // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. № 1. P. 3260.
94. *Yoon S.M., Park J.H., Grzybowski B.A.* // *Ang. Chem.* 2017. V. 129. № 1. P. 133.
95. *Dong R., Zhang T., Feng X.* // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. № 13. P. 6189.
96. *Song X., Liu J., Zhang T., Chen L.* // *Sci. China Chem.* 2020. V. 63. № 10. P. 1391.
97. *Wang P., Jiang X., Hu J. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. № 19. P. 11045.
98. *Chakravarty C., Mandal B., Sarkar P.J.* // *Phys. Chem. C.* 2016. V. 120. № 49. P. 28307.
99. *Mandal B., Sarkar P.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. № 26. P. 17437.
100. *Song X. et al.* // *Ang. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. № 3. P. 1118.
101. *Aulakh D. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. № 29. P. 9254.
102. *Aulakh D. et al.* // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 12. P. 6965.
103. *Aulakh D. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. № 7. P. 2997.

УДК 546.47+546.593+543.442.3+54-386+544.016.2+543.429.23

ФОРМЫ СВЯЗЫВАНИЯ ЗОЛОТА(III) БИЯДЕРНЫМ ДИПРОПИЛДИТИОКАРБАМАТОМ ЦИНКА: СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ СОСТАВА $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_2]_2[\text{ZnCl}_4]$ И $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_2]_2[\text{AuCl}_4][\text{AuCl}_2]$

© 2023 г. О. В. Лосева¹, Т. А. Родина², А. В. Герасименко³, А. В. Иванов^{1, *}

¹Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия

²Амурский государственный университет, Благовещенск, Россия

³Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

*e-mail: alexander.v.ivanov@chemist.com

Поступила в редакцию 04.04.2022 г.

После доработки 27.04.2022 г.

Принята к публикации 29.04.2022 г.

Изучено взаимодействие биядерного дипропилдитиокарбамата цинка $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_4]$ с раствором $\text{AuCl}_3/2 \text{ M HCl}$. В качестве основной формы связывания золота(III) в исследуемой гетерогенной системе был идентифицирован двойной ионный комплекс состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_2[\text{ZnCl}_4]$ (I), охарактеризованный методом CP-MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопии. В качестве сопутствующего продукта отобраны единичные кристаллы гетеровалентного соединения $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_2[\text{AuCl}_4][\text{AuCl}_2]$ (II). Кристаллические и супрамолекулярные структуры I и II установлены прямым методом РСА (CCDC № 2159171 и 2159170 соответственно). Показано, что самоорганизация сложных псевдополимерных структур I и II обусловлена связыванием ионных структурных единиц вторичными взаимодействиями $\text{Au}\cdots\text{S}$ и $\text{S}\cdots\text{Cl}$ невалентного типа, а также водородными связями $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$. При исследовании термического поведения комплексов методом синхронного термического анализа установлена количественная регенерация связанного золота (I и II) с частичным преобразованием высвобождающегося ZnCl_2 в ZnS (I).

Ключевые слова: диалкилдитиокарбаматы цинка, двойные комплексы золота(III)-цинка, гетеровалентные комплексы золота(III)-золота(I), супрамолекулярная самоорганизация, вторичные $\text{Au}\cdots\text{S}$, $\text{S}\cdots\text{Cl}$ взаимодействия, водородные $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ связи, CP-MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N), термическое поведение

DOI: 10.31857/S0132344X22700128, EDN: ERPEUY

Дитиокарбаматы, образуемые подавляющим большинством металлов, характеризует исключительное структурное многообразие (систематизация и подробное обсуждение типов структурной организации дитиокарбаматов цинка приводятся в [1]). Комплексы цинка, включающие дитиокарбаматные лиганды, представляют значительный интерес в связи с возможностями практического применения в качестве аналитических реагентов [2], фунгицидов [3–5], катализаторов [6, 7], ингибиторов коррозии [8], ускорителей вулканизации [9–11] и др. Благодаря высокой летучести, они также являются удобными прекурсорами при получении полупроводниковых нанопорошков и пленок ZnS [12–15] и ZnO [16] (используемых в электронной промышленности) методами газофазного химического осаждения. В связи с низкой токсичностью дитиокарбаматов цинка интенсивно ис-

следуется также их биологическая активность, включая иммунорегуляторные, антиоксидантные, антибактериальные и противоопухолевые свойства [17–21]. Использование этого класса соединений представляется перспективным и при лечении ВИЧ-инфекции: терапевтический эффект достигается за счет ингибирования ядерного фактора с ослаблением симптомов ВИЧ, усилением иммунной функции организма и замедлением прогрессирования ВИЧ в СПИД [22–24].

Ранее при изучении хемосорбционных свойств дитиокарбаматов цинка была установлена их способность к эффективному связыванию золота(III) из кислых растворов, с образованием целого ряда псевдополимерных дитиокарбаматно-хлоридных соединений со сложноорганизованными супрамолекулярными архитектурами, включая гетероядер-

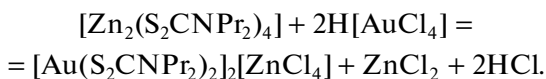
ные комплексы Au(III)—Zn [25–29], гомоядерные комплексы Au(III) [26, 30, 31], а также гетеровалентные комплексы Au(III)—Au(I) [25, 30].

В настоящей работе изучено взаимодействие биядерного дипропилдитиокарбамата (Pr_2Dtc) цинка, $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_4]$, с раствором $\text{AuCl}_3/2 \text{ M HCl}$. Из исследуемой гетерогенной системы в качестве основной индивидуальной формы связывания золота был выделен ионный дитиокарбаматно-хлоридный комплекс состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_2[\text{ZnCl}_4]$ (I), детально охарактеризованный по данным CP-MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопии. Кроме того, было отобрано небольшое число кристаллов сопутствующего гетеровалентного соединения золота $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_2[\text{AuCl}_4][\text{AuCl}_2]$ (II). Прямой метод PCA был использован для установления кристаллических и супрамолекулярных структур полученных комплексов Au(III)—Zn и Au(III)—Au(I). При исследовании термического поведения I и II методом СТА, в качестве финальных продуктов термолитиза идентифицировано металлическое золото (I, II) и сопутствующий сульфид цинка (I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дипропилдитиокарбамат натрия получали взаимодействием сероуглерода (Merck) и дипропиламина (Merck) в щелочной среде [32], а исходный биядерный дипропилдитиокарбамат цинка, $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_4]$, (ранее охарактеризованный методами PCA [33] и CP-MAS ЯМР ^{13}C , ^{15}N спектроскопии [34]) осаждением из водной фазы по реакции между растворами $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) и $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$, взятыми в стехиометрическом соотношении.

Синтез I. Двойной псевдополимерный тетрахлоцинкат(II) *bis*(N,N-дипропилдитиокарбамато-S,S')золота(III) (I) получали взаимодействием свежесаженного дипропилилдитиокарбамата цинка с раствором $\text{AuCl}_3/2 \text{ M HCl}$:



К 100 мг творожистого осадка $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_4]$ белого цвета приливали 10 мл раствора $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, содержащего 47.1 мг золота, и перемешивали в течение 1 ч на магнитной мешалке. При контакте с раствором $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ осадок комплекса цинка быстро изменяет цвет на желто-оранжевый с постепенным формированием компактной пластичной массы, которая при тщательном истирании стеклянной палочкой в воде преобразуется в мелкокристаллический порошок. Последний промывали водой на фильтре и высушивали. Выход I 93.4%.

Кристаллы I (прозрачные, желтые, уплощенные квадратно-призматические), пригодные для PCA, получали растворением приготовленного порошка в ацетоне при умеренном нагревании с последующим медленным испарением раствора при комнатной температуре.

Найдено, %: C 25.74; H 4.56; N 4.39.

Для $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{S}_8\text{Cl}_4\text{ZnAu}_2$ (I)

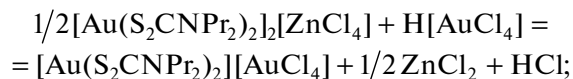
вычислено, %: C 25.74; H 4.32; N 4.29.

ИК-спектр I (ν , cm^{-1}): 3670, 2964, 2929, 2874, 1548, 1444, 1343, 1304, 1252, 1183, 1149, 1081, 1046, 959, 893, 749, 637, 601, 557.

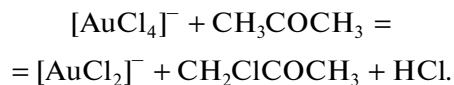
CP-MAS ЯМР $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ I (δ , м.д.): 197.6, 196.9, 194.5, 191.5 (1 : 1 : 1 : 1, $-\text{S}_2\text{CN}<$); 59.5, 57.6, 56.9, 55.7, 55.3 (1 : 1 : 1 : 3 : 2, $>\text{NCH}_2-$); 23.4, 23.1, 22.7, 22.2, 21.5, 20.9 (1 : 1 : 1 : 3 : 1 : 1, $-\text{CH}_2-$); 13.6, 13.3, 13.0, 12.5, 12.1, 11.6 (2 : 1 : 1 : 1 : 2 : 1, $-\text{CH}_3$) // 159.7, 155.2, 151.4, 149.3 (1 : 1 : 1 : 1, $-\text{S}_2\text{CN}<$).

Из общей массы окристаллизованного вещества также были отобраны единичные удлиненные призматические кристаллы дихлороаурат(I)-тетрахлороаурат(III) *bis*(N,N-дипропилдитиокарбамато-S,S')золота(III) (II) (количество кристаллов этого типа не превышало 5% от общего числа). Образование II можно объяснить следующими обстоятельствами:

— после формирования компактной массы комплекса I в растворе еще остается некоторое количество $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ (см. выше), что приводит к возможности протекания на поверхности раздела фаз реакции дополнительного связывания золота(III):



— в свою очередь, последующая кристаллизация образовавшегося побочного комплекса золота(III) сопровождается восстановлением половины его анионов $[\text{AuCl}_4]^-$ до $[\text{AuCl}_2]^-$ при участии ацетона [25, 35]:



Элементный анализ выполняли на автоматизированном элементном анализаторе Carlo Erba EA 1108. ИК-спектр регистрировали на ИК спектрофотометре с Фурье-преобразованием Perkin-Elmer Spectrum 65 методом НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) в интервале частот 400–4000 cm^{-1} .

Остаточное содержание золота в растворе определяли на атомно-абсорбционном спектрометре 1 класса фирмы Hitachi (модель 180-50).

Степень связывания золота из раствора в твердую фазу составила 97%.

РСА монокристаллов I/II выполнен на дифрактометре BRUKER Карра APEX II (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 200(2)/170(1) К. Поглощение рентгеновских лучей в образцах учтено по индексам граней монокристалла/по эквивалентным отражениям. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели “наездника”. Коэффициенты заселенности статистически распределенных атомов углерода в соединении I заданы равными 0.6 и 0.4, для атомов с индексами А и В соответственно. Независимое уточнение этих коэффициентов привело к таким же значениям с точностью до 0.04. Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки проведены по программам APEX2 [36]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXTL [37, 38]. Координаты атомов, длины связей и углы депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2159171 (I), 2159170 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур I, II приведены в табл. 1, длины связей и углы — в табл. 2, геометрические параметры водородных связей комплекса II — в табл. 3.

Спектры CP-MAS ЯМР $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ регистрировали на спектрометре CMX-360 (Agilent/Varian/Chemagnetics InfinityPlus) с рабочей частотой 90.52/36.48 МГц, сверхпроводящим магнитом — $B_0 = 8.46 \text{ Тл}$ и Фурье-преобразованием. Применяли эффект кросс-поляризации с протонов (CP), а для подавления взаимодействий ^{13}C — ^1H эффект декаплинга, при использовании радиочастотного поля на резонансной частоте протонов [39]. Образец I массой ~80 мг помещали в 4.0 мм керамический ротор из ZrO_2 . При измерениях ЯМР $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ образец вращали под магическим углом (MAS) на частоте 5800(1)/6100(1) Гц; число накоплений 1300/21392; длительность протонных $\pi/2$ -импульсов 4.9/4.7 мкс; контактное время ^1H — $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ — ^{15}N 2.5/1.5 мс; интервал между импульсами 3.0/2.0 с. Изотропные хим. сдвиги $\delta(^{13}\text{C})/\delta(^{15}\text{N})$ (м.д.) даны относительно одной из компонент внешнего стандарта — кристаллического адамантана [40] ($\delta = 38.48 \text{ м.д.}$, относительно тетраметилсилана [41])/кристаллического NH_4Cl ($\delta = 0.0 \text{ м.д.}$, -341 м.д. в абсолютной шкале [42] с поправкой на дрейф напряженности магнитного поля, частотный эквивалент которого составил 0.051/0.018 Гц/ч.

Термическое поведение I, II изучали методом синхронного термического анализа (СТА) на

приборе STA 449C Jupiter (NETZSCH) в корундовых тиглях под крышкой с отверстием, обеспечивающим давление паров при термическом разложении образца в 1 атм. Скорость нагрева составляла $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 1100°C в атмосфере аргона. Масса навесок 2.527—4.688 (I) и 2.070—5.313 (II) мг. Точность измерения температуры $\pm 0.6^\circ\text{C}$, изменения массы $\pm 1 \times 10^{-4}$ мг. При съемке кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) использовали файл коррекции, а также калибровки по температуре и чувствительности для заданной температурной программы и скорости нагрева. Независимое определение температур плавления проводили на приборе ПТП(М) (ОАО Химлабор-прибор).

После проведения термического анализа качественное определение химического состава остаточного вещества было выполнено методом микрозонда с применением энергодисперсионного спектрометра RONTec, интегрированного с растровым электронным микроскопом LEO-1420.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Высокоинтенсивная одиночная полоса поглощения, наблюдаемая в ИК-спектре кристаллического комплекса I при 1548 см^{-1} , характерна для валентных колебаний связи C—N в дитиокарбаматных группах $>\text{NC}(\text{S})\text{S}$ — [32, 43]. Промежуточное положение обсуждаемого значения $\nu(\text{C}=\text{N})$ между диапазонами валентных колебаний ординарных C—N (1250 — 1360 см^{-1}) и двойных связей C=N (1640 — 1690 см^{-1}), а также его существенное смещение в высокочастотную область указывают на частично двойной характер формально ординарной связи N—C(S)S [43, 44].

Полосы поглощения средней интенсивности при 1149 и 959 см^{-1} отнесены к асимметричным (ν_{as}) и симметричным (ν_{s}) валентным колебаниям группы —C(S)S— соответственно [43, 45]. Полосы в области 557 — 749 см^{-1} обусловлены колебаниями $\nu(\text{C}=\text{S})$ [46]. Поглощения в диапазоне 2874 — 2964 см^{-1} связаны с валентными и деформационными колебаниями связей алкильных заместителей в составе лигандов Dtc.

Спектр CP-MAS ЯМР ^{13}C комплекса I (рис. 1а) включает четыре группы резонансных сигналов, хим. сдвиги которых (см. выше раздел Синтез I) позволяют отнести их к структурным положениям углерода в составе химических групп ($>\text{NC}(\text{S})\text{S}$ —, $>\text{NCH}_2$ —, $-\text{CH}_2$ — и $-\text{CH}_3$) лигандов Pr_2Dtc . Четыре сигнала ^{13}C равной интенсивности в области дитиокарбаматных групп указывают на присутствие в составе исследуемого соединения четырех структурно-неэквивалентных лигандов Pr_2Dtc . Кроме того, наблюдаемое

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2\text{ZnCl}_4]$ (I) и $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2[\text{AuCl}_4][\text{AuCl}_2]]$ (II)

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	$\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{S}_8\text{Cl}_4\text{ZnAu}_2$	$\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{S}_8\text{Cl}_6\text{Au}_4$
M	1306.35	1705.81
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/n$	$C2/c$
$a, \text{\AA}$	14.9546(5)	32.6012(9)
$b, \text{\AA}$	13.0269(4)	9.4225(2)
$c, \text{\AA}$	24.1423(8)	17.7918(5)
β , град	101.4520(10)	116.1910(10)
$V, \text{\AA}^3$	4609.6(3)	4904.2(2)
Z	4	4
$\rho(\text{выч.}), \text{г/см}^3$	1.882	2.310
$\mu, \text{мм}^{-1}$	7.486	12.623
$F(000)$	2544	3192
Размер кристалла, мм	$0.43 \times 0.39 \times 0.28$	$0.46 \times 0.20 \times 0.14$
Область сбора данных по θ , град	1.482–27.999	2.27–36.37
Интервалы индексов отражений	$-19 \leq h \leq 14,$ $-17 \leq k \leq 15,$ $-31 \leq l \leq 29$	$-53 \leq h \leq 53,$ $-15 \leq k \leq 15,$ $-29 \leq l \leq 29$
Измерено отражений	32351	74937
Независимых отражений	11 125 ($R_{\text{int}} = 0.0246$)	11 818 ($R_{\text{int}} = 0.0271$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	9504	10 115
Переменных уточнения	522	245
GOOF	1.032	0.828
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0285$ $wR_2 = 0.0633$	$R_1 = 0.0198$ $wR_2 = 0.0416$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0378$ $wR_2 = 0.0678$	$R_1 = 0.0279$ $wR_2 = 0.0449$
Остаточная электронная плотность (min/max), $\text{e}/\text{\AA}^3$	–0.849/1.823	–1.046/1.001

соотношение интенсивностей резонансных сигналов ^{13}C для каждой из $>\text{NCH}_2-$, $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ групп дополнительно свидетельствует об их неэквивалентности в соседних цепях алкильных заместителей. Данные CP-MAS ЯМР ^{15}N независимым образом подтверждают установленный характер неэквивалентности дитиокарбаматных лигандов (рис. 16). При этом важно отметить, что хим. сдвиги групп $^{13}\text{C}/^{15}\text{N} >\text{NC}(\text{S})\text{S}-$ лежат в диапазоне 191.5–197.6/149.3–159.7 м.д., что полностью согласуется с представлением о связывании лигандов Pr_2Dtc золотом в форме катионов состава

$[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_2]^+$ [47, 48]. Очевидно, что обнаруженная структурная неэквивалентность лигандов Pr_2Dtc (1 : 1 : 1 : 1) может быть реализована в одном из следующих вариантов: а) присутствие в структуре I четырех неэквивалентных центросимметричных катионов золота(III) $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_2]^+$, б) двух неэквивалентных нецентросимметричных катионов или в) двух неэквивалентных центросимметричных и двух эквивалентных нецентросимметричных катионов. Для разрешения этой альтернативы и установления структурной организации полученных комплексов был использован прямой структурный метод РСА.

Таблица 2. Основные длины связей (d), валентные (ω) и торсионные (ϕ) углы в структурах I и II*

Соединение I			
Связь	d , Å	Связь	d , Å
Au(1)–S(1)	2.3334(11)	S(6)–C(15)	1.741(4)
Au(1)–S(2)	2.3370(10)	N(3)–C(15)	1.298(5)
Au(1)–S(3)	2.3244(10)	N(3)–C(16)	1.478(6)
Au(1)–S(4)	2.3316(10)	N(3)–C(19A)	1.517(7)
Au(1)⋯S(8)	3.6714(12)	N(3)–C(19B)	1.542(9)
S(1)–C(1)	1.736(4)	Au(3)–S(7)	2.3318(10)
S(2)–C(1)	1.718(4)	Au(3)–S(8)	2.3391(11)
S(3)–C(8)	1.731(4)	Au(3)⋯S(4)	3.7257(11)
S(4)–C(8)	1.741(4)	S(7)–C(22)	1.733(4)
N(1)–C(1)	1.302(5)	S(8)–C(22)	1.737(4)
N(1)–C(2)	1.486(6)	N(4)–C(22)	1.303(5)
N(1)–C(5A)	1.544(8)	N(4)–C(23)	1.490(6)
N(1)–C(5B)	1.517(9)	N(4)–C(26)	1.479(6)
N(2)–C(8)	1.295(5)	Zn(1)–Cl(1)	2.3201(10)
N(2)–C(9A)	1.481(10)	Zn(1)–Cl(2)	2.2704(11)
N(2)–C(9B)	1.504(13)	Zn(1)–Cl(3)	2.2733(11)
N(2)–C(12)	1.468(6)	Zn(1)–Cl(4)	2.2672(13)
Au(2)–S(5)	2.3347(9)	S(2) ^a ⋯Cl(3) ^c	3.3834(14)
Au(2)–S(6)	2.3265(10)	S(4) ^a ⋯Cl(3) ^c	3.5045(16)
S(5)–C(15)	1.725(4)	S(5)⋯Cl(1) ^c	3.3349(15)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
S(1)Au(1)S(2)	75.19(4)	S(5)Au(2)S(6)	75.66(4)
S(1)Au(1)S(3)	104.17(4)	C(15)N(3)C(16)	121.1(4)
S(1)Au(1)S(4)	177.54(5)	C(15)N(3)C(19A)	121.6(4)
S(2)Au(1)S(3)	176.89(4)	C(15)N(3)C(19B)	116.6(6)
S(2)Au(1)S(4)	105.05(3)	C(16)N(3)C(19A)	116.2(4)
S(3)Au(1)S(4)	75.73(4)	C(16)N(3)C(19B)	117.8(6)
S(1)Au(1)⋯S(8)	81.30(4)	S(7)Au(3)S(8)	75.09(4)
C(1)N(1)C(2)	122.0(4)	S(7)Au(3)S(8) ^c	104.91(4)
C(1)N(1)C(5A)	119.0(5)	S(7) ^a Au(3)⋯S(4)	73.32(3)
C(1)N(1)C(5B)	119.5(5)	C(22)N(4)C(23)	121.5(4)
C(2)N(1)C(5A)	117.2(5)	C(22)N(4)C(26)	120.8(4)
C(2)N(1)C(5B)	113.3(5)	C(26)N(4)C(23)	117.2(4)
C(8)N(2)C(12)	122.5(3)	Cl(1)Zn(1)Cl(2)	105.79(4)
C(8)N(2)C(9A)	124.6(11)	Cl(1)Zn(1)Cl(3)	108.91(4)
C(8)N(2)C(9B)	115.3(15)	Cl(1)Zn(1)Cl(4)	111.68(5)
C(12)N(2)C(9A)	112.7(11)	Cl(2)Zn(1)Cl(3)	110.37(5)
C(12)N(2)C(9B)	121.6(15)	Cl(2)Zn(1)Cl(4)	110.96(5)
S(5)Au(2)S(6) ^b	104.34(4)	Cl(3)Zn(1)Cl(4)	109.08(4)
Угол	ϕ , град	Угол	ϕ , град
Au(1)S(1)S(2)C(1)	174.7(3)	S(4)C(8)N(2)C(12)	3.2(6)
S(1)Au(1)C(1)S(2)	175.3(2)	Au(2)S(5)S(6)C(15)	–175.6(3)
S(1)C(1)N(1)C(2)	–178.6(4)	S(5)Au(2)C(15)S(6)	–176.1(2)
S(1)C(1)N(1)C(5A)	–14.3(7)	S(5)C(15)N(3)C(16)	2.6(8)
S(1)C(1)N(1)C(5B)	28.5(7)	S(5)C(15)N(3)C(19A)	–164.4(5)
S(2)C(1)N(1)C(2)	1.0(8)	S(5)C(15)N(3)C(19B)	158.3(6)

Таблица 2. Окончание

Соединение I			
Угол	φ, град	Угол	φ, град
S(2)C(1)N(1)C(5A)	165.1(5)	S(6)C(15)N(3)C(16)	−178.0(4)
S(2)C(1)N(1)C(5B)	−152.0(5)	S(6)C(15)N(3)C(19A)	15.1(8)
Au(1)S(3)S(4)C(8)	−179.2(2)	S(6)C(15)N(3)C(19B)	−22.3(7)
S(3)Au(1)C(8)S(4)	−179.3(2)	Au(3)S(7)S(8)C(22)	176.4(2)
S(3)C(8)N(2)C(9A)	9.0(9)	S(7)Au(3)C(22)S(8)	176.8(2)
S(3)C(8)N(2)C(9B)	−6.2(2)	S(7)C(22)N(4)C(23)	−7.4(6)
S(3)C(8)N(2)C(12)	−175.7(3)	S(7)C(22)N(4)C(26)	−179.5(3)
S(4)C(8)N(2)C(9A)	−172.0(7)	S(8)C(22)N(4)C(23)	172.3(3)
S(4)C(8)N(2)C(9B)	172.8(1)	S(8)C(22)N(4)C(26)	0.2(6)
Соединение II			
Связь	d, Å	Связь	d, Å
Au(1)–S(1)	2.3331(5)	N(2)–C(8)	1.311(2)
Au(1)–S(2)	2.3391(5)	N(2)–C(9)	1.470(3)
Au(1)–S(3)	2.3409(5)	N(2)–C(12)	1.470(3)
Au(1)–S(4)	2.3316(5)	Au(2)–Cl(1)	2.2874(5)
S(1)–C(1)	1.730(2)	Au(2)–Cl(2)	2.2786(6)
S(2)–C(1)	1.734(2)	Au(2)⋯S(1)	3.5302(6)
S(3)–C(8)	1.729(2)	Au(3)–Cl(3)	2.263(3)
S(4)–C(8)	1.725(2)	Au(3)–Cl(4)	2.268(3)
N(1)–C(1)	1.304(2)	S(2) ^b ⋯Cl(1)	3.3200(8)
N(1)–C(2)	1.481(3)	S(3) ^b ⋯Cl(1)	3.2835(9)
N(1)–C(5)	1.473(3)	S(4)⋯Cl(2)	3.3730(8)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
S(1)Au(1)S(2)	75.447(18)	C(2)N(1)C(5)	117.11(16)
S(1)Au(1)S(3)	177.75(2)	C(8)N(2)C(9)	121.35(18)
S(1)Au(1)S(4)	103.762(18)	C(8)N(2)C(12)	120.88(18)
S(2)Au(1)S(3)	105.375(17)	C(9)N(2)C(12)	117.73(17)
S(2)Au(1)S(4)	178.01(2)	Cl(1)Au(2)Cl(2)	89.64(2)
S(3)Au(1)S(4)	75.346(18)	Cl(1) ^a Au(2)Cl(2)	90.36(2)
C(1)N(1)C(2)	121.68(18)	Cl(3)Au(3)Cl(4)	179.76(17)
C(1)N(1)C(5)	121.20(17)	Cl(2)Au(2)⋯S(1)	74.76(2)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
Au(1)S(1)S(2)C(1)	179.33(8)	Au(1)S(3)S(4)C(8)	178.32(8)
S(1)Au(1)C(1)S(2)	179.40(7)	S(3)Au(1)C(8)S(4)	178.50(7)
S(1)C(1)N(1)C(2)	−4.7(2)	S(3)C(8)N(2)C(9)	−173.6(1)
S(1)C(1)N(1)C(5)	176.30(9)	S(3)C(8)N(2)C(12)	4.1(2)
S(2)C(1)N(1)C(2)	176.33(9)	S(4)C(8)N(2)C(9)	7.1(2)
S(2)C(1)N(1)C(5)	−2.6(2)	S(4)C(8)N(2)C(12)	−175.2(1)

* Симметрические преобразования: ^a $-1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z$; ^b $1/2 + x, 3/2 - y, 1/2 + z$; ^c $1/2 - x, -1/2 + y, 3/2 - z$ (I); ^a $1/2 - x, 3/2 - y, 1 - z$; ^b $1/2 - x, 1/2 - y, 1 - z$ (II).

В состав элементарной ячейки каждого из соединений входит по четыре формульные единицы I, $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2][\text{ZnCl}_4]$, и II, $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2][\text{AuCl}_4][\text{AuCl}_2]$ (табл. 1, рис. 2). В полном соответствии с данными MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) катионная

часть комплекса I включает три вида структурно-неэквивалентных комплексных катионов $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{Pr}_2)_2\}]^+$: нецентросимметричный A с атомом Au(1) и центросимметричные B – Au(2) и C – Au(3) в соотношении 2 : 1 : 1 (рис. 3а–3в). Напротив, в со-

Таблица 3. Геометрические параметры водородных связей в комплексе II*

Контакт D—H...A	Расстояние, Å			Угол D—H—A, град
	D—H	H...A	D...A	
C(3)—H(3B)...Cl(2) ^a	0.99	2.91	3.829(2)	155
C(5)—H(5B)...Cl(3) ^d	0.99	2.81	3.704(3)	151
C(5) ^e —H(5B) ^e ...Cl(4) ^d	0.99	2.97	3.786(3)	141
C(9) ^f —H(9A) ^f ...Cl(3) ^d	0.99	2.90	3.707(3)	139
C(9) ^b —H(9A) ^b ...Cl(4) ^d	0.99	2.79	3.656(3)	147

* Симметрические преобразования: ^a 1/2 - x, 3/2 - y, 1 - z; ^b 1/2 - x, 1/2 - y, 1 - z; ^d 1/2 + x, -1/2 + y, z; ^e 1 - x, 1 - y, 1 - z; ^f 1/2 + x, 1/2 + y, z.

единении II комплексные катионы золота(III) структурно унифицированы и характеризуются нецентросимметричным строением, включая неэквивалентные лиганды Pr₂Dtc (рис. 4а). В обсуждаемых катионах каждого из соединений I и II атом золота S, S'-бидентатно координирует два лиганда Pr₂Dtc и формирует хромофоры [AuS₄] плоскостного строения (диагональные углы SAuS равны или близки 180°), что обусловлено низкоспиновым внутриорбитальным dsp²-гибридным состоянием комплексообразователя. Лиганды в I/II обнаруживают практически изобидентатный характер координации: значения длин связей Au—S лежат в узком диапазоне 2.3244–2.3391/2.3316–2.3409 Å (табл. 2).

Следует отметить, что в соединениях I и II дитиокарбаматные лиганды обнаруживают ряд общих признаков. Так, строение группировок S₂CNC₂ заметно отклоняется от плоскостного (см. значения

соответствующих торсионных углов в табл. 2). Наиболее значительное отклонение атомов от копланарного расположения отмечается для катионов A и B, лиганды Pr₂Dtc которых включают структурно разупорядоченные заместители — C₃H₇ (рис. 3а, 3б). Связи N—C(S)S (1.295–1.303/1.304, 1.311 Å) существенно более короткие, чем связи N—CH₂ (1.468–1.544/1.470–1.481 Å), занимают промежуточное положение между ординарной C—N (1.47 Å) и двойной C=N (1.27 Å) связями [49]. Это обстоятельство указывает на частично двойной характер связей N—C(S)S, обусловленный проявлением мезомерного эффекта в дитиокарбаматных группах. Длина связей C—C в составе алкильных заместителей лежит в диапазоне 1.413–1.525/1.509–1.525 Å.

Результатом бидентатной координации лигандов является образование двух четырехчленных циклов [AuS₂C], связанных общим атомом золо-

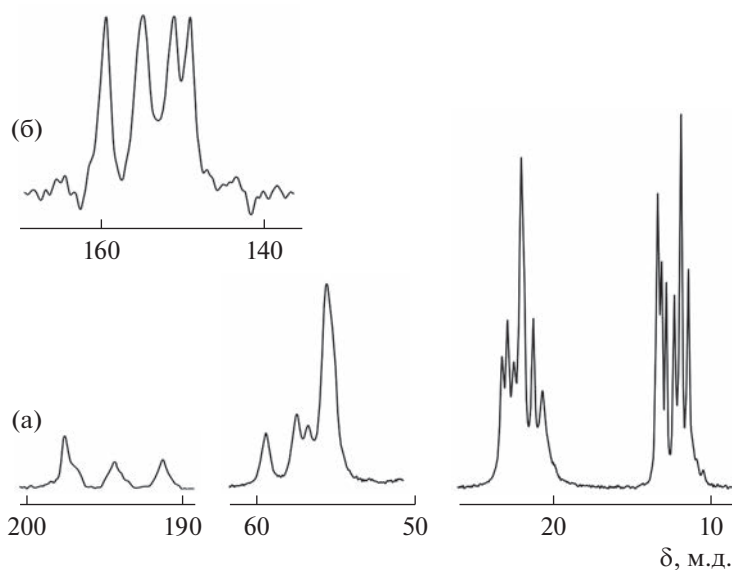


Рис. 1. Спектры CP-MAS ЯМР ¹³C (а) и ¹⁵N (б) поликристаллического комплекса I; число накоплений/частота вращения образца: 1300/5.8 кГц (а) и 21392/6.1 кГц (б).

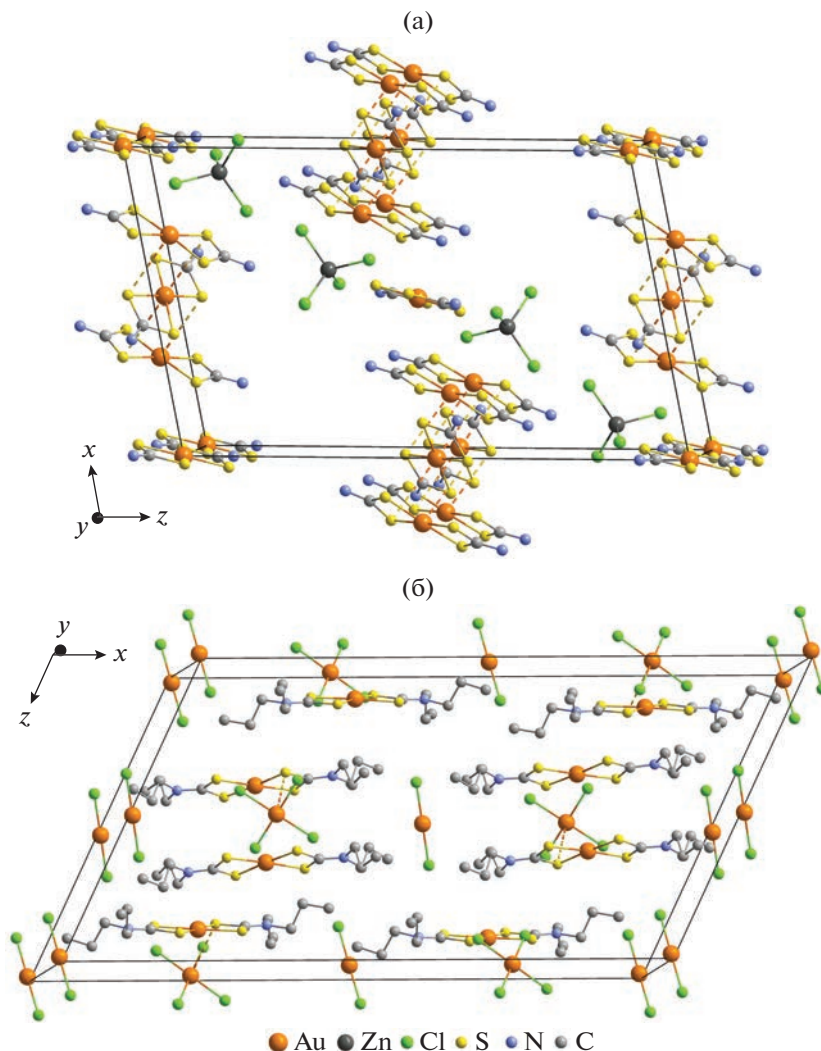


Рис. 2. Упаковка ионных структурных единиц в кристаллах I (а) и II (б). Для I алкильные заместители в Pr_2Dtc лигандах не приведены.

та. На малые размеры металлоциклов указывают расстояния $\text{Au}\cdots\text{C}$ (2.819–2.843/2.820, 2.826 Å) и $\text{S}\cdots\text{S}$ (2.845–2.859/2.856, 2.859 Å), которые значительно меньше сумм ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих пар атомов, 3.36 и 3.60 Å соответственно [50]. Значения торсионных углов AuSSC и SAuCS близки к 180° : отклонения лежат в диапазоне 0.7° – 5.3° и 0.60° – 1.68° (табл. 2), свидетельствуя о плоскостной геометрии металлоциклов.

Несмотря на существенное структурное сходство, неэквивалентные катионы A, B и C в составе I обнаруживают достоверные различия в значениях соответственных длин связей, межатомных расстояний, валентных и торсионных углов (табл. 2), что позволяет классифицировать их как конформеры. Анионная часть I представлена искаженно-тетраэдрическим $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, включающим

четыре неэквивалентных атома хлора (рис. 3г). Валентные углы ClZnCl 105.79° – 111.68° (табл. 2), несколько отклоняющиеся от 109.5° , отражают sp^3 -гибридное состояние комплексообразователя. Для количественной характеристики геометрии полиэдра цинка был использован параметр $\tau_4 = [360^\circ - (\alpha + \beta)]/141^\circ$ (где α и β – два наибольших угла LML) [51]. При этом предельные значения, принимаемые параметром τ_4 , 0 ($\alpha = \beta = 180^\circ$) и 1 ($\alpha = \beta = 109.5^\circ$), соответствуют плоско-тетрагональной и тетраэдрической конфигурациям полиэдров в комплексах с четверной координацией металлов. В нашем случае значения двух наибольших углов LZnL : 111.68° и 110.96° (табл. 2) задают параметр $\tau_4 = 0.974$, что указывает на преобладающий (97.4%) вклад тетраэдрической составляющей в геометрию полиэдра цинка.

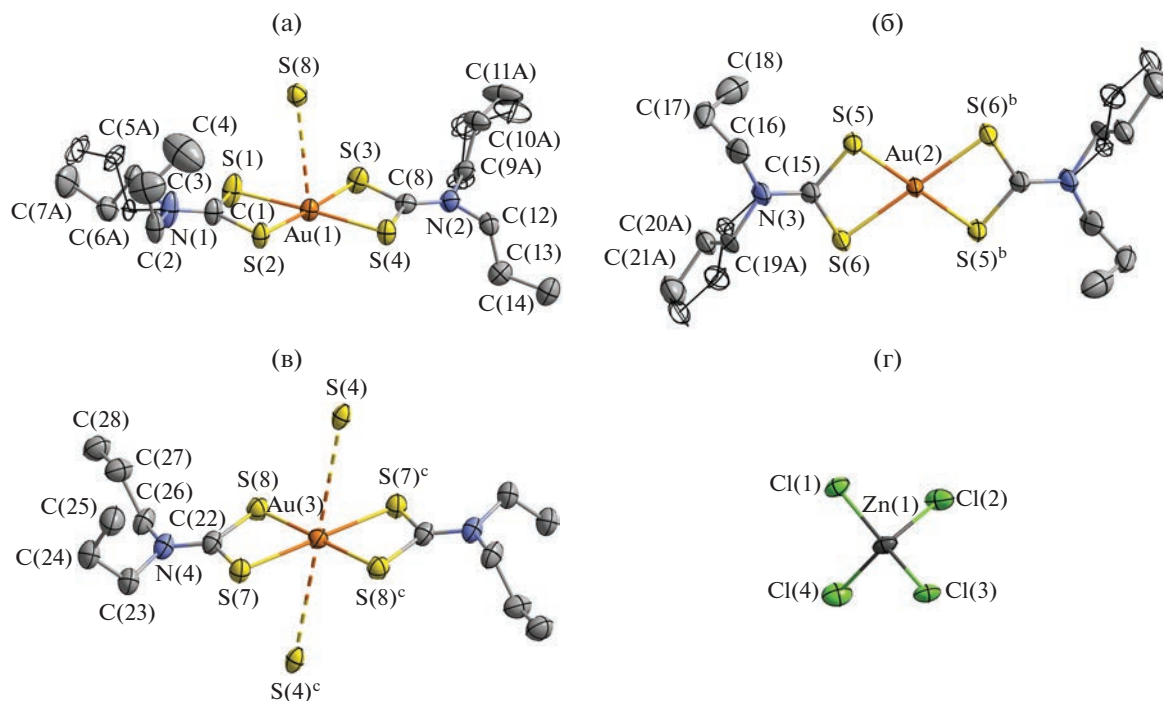


Рис. 3. Строение трех изомерных катионов $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPPr}_2)_2]^+$: А (а), В (б), С (в) и аниона $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ (г) соединения I. Эллипсоиды 50%-ной вероятности; неокрашенными эллипсоидами обозначены статистически разупорядоченные атомы углерода в позиции В.

В состав соединения II, кроме нецентросимметричных катионов золота(III), входят гетеровалентные анионы золота: центросимметричный $[\text{AuCl}_4]^-$ плоско-квадратного строения (dsp^2 -гибридное состояние центрального атома) и линейный нецентросимметричный $[\text{AuCl}_2]^-$ (sp -гибридизация) (рис. 4б, 4в).

Супрамолекулярный уровень структурной самоорганизации комплекса I характеризуется проявлением множественных вторичных взаимодействий $\text{Au}\cdots\text{S}$ и $\text{S}\cdots\text{Cl}$ между ионными структурными единицами [52, 53]. Так, между катионами А и С реализуются относительно слабые парные невалентные взаимодействия первого типа: $\text{Au}(1)\cdots\text{S}(8)$ 3.6714 Å и $\text{Au}(3)\cdots\text{S}(4)$ 3.7257 Å, что приводит к формированию линейных катионных триад $[\text{A}\cdots\text{C}\cdots\text{A}]$ с межатомным расстоянием $\text{Au}(1)\cdots\text{Au}(3)$ 4.0045(2) Å (рис. 5). В триадах нецентросимметричные катионы А ориентированы друг относительно друга антипараллельно, а взаимное расположение катионов А и С таково, что их биссекторальные плоскости, проходящие через бициклическую систему $[\text{CS}_2\text{AuS}_2\text{C}]$, образуют угол (80°), близкий к прямому. При этом дополнительная координация золотом атомов серы в аксиальные положения приводит к формальному повышению КЧ $\text{Au}(1)$ до 5 $[\text{AuS}_{4+1}]$, а для $\text{Au}(3)$ — до 6 $[\text{AuS}_{4+2}]$ с достраиванием полигонов металла до

искаженной тетрагональной пирамиды и октаэдра соответственно (рис. 5).

Каждый из изомерных катионов В, в свою очередь, симметрично взаимодействуя с двумя анионами $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, образует вторичные связи $\text{S}(5)\cdots\text{Cl}(1)^c$ и $\text{S}(5)^b\cdots\text{Cl}(1)^d$ 3.3349 Å, $\angle\text{C}(15)\text{S}(5)\text{Cl}(1)^c$ 170.8(2)°, следствием чего является построение линейных анион-катионных триад $\{[\text{ZnCl}_4]^{2-}\cdots\text{B}\cdots[\text{ZnCl}_4]^{2-}\}$, расстояние $\text{Au}(2)-\text{Zn}(1)^c$ 6.2188(5) Å (рис. 5). Обсуждаемые анион-катионные триады выполняют структурную функцию двойных линкеров, объединяющих ближайшие катионные триады, за счет двух пар несимметричных вторичных связей: $\text{Cl}(3)^{c/d}\cdots\text{S}(2)^{a/e}$ 3.3834 Å, $\angle\text{C}(1)^a\text{S}(2)^a\text{Cl}(3)^c$ 167.3(1)° и $\text{Cl}(3)^{c/d}\cdots\text{S}(4)^{a/e}$ 3.5045 Å, $\angle\text{C}(8)^a\text{S}(4)^a\text{Cl}(3)^c$ 171.0(1)°. Совокупное проявление всех этих вторичных взаимодействий приводит к структурному упорядочению ионных триад двух типов в форме зигзагообразных ($\angle\text{Au}(3)\text{Au}(1)^a\text{Zn}(1)^c$ 83.598(5)°) псевдополимерных лент типа $\{[\text{A}\cdots\text{C}\cdots\text{A}]\cdots[\text{ZnCl}_4]^{2-}\cdots\text{B}\cdots[\text{ZnCl}_4]^{2-}\}_n$, ориентированных в направлении кристаллографической оси у. Парность вторичных взаимодействий $\text{S}\cdots\text{Cl}$ между линкером и каждой из катионных триад обуславливает существенно более короткое расстояние $\text{Au}-\text{Zn}$ на этих участках супрамолекулярной ленты: $\text{Au}(1)^a-\text{Zn}(1)^c$ 5.6976(4) Å. Следует также отметить, что длина вторичных связей $\text{S}\cdots\text{Cl}$ (3.3349–

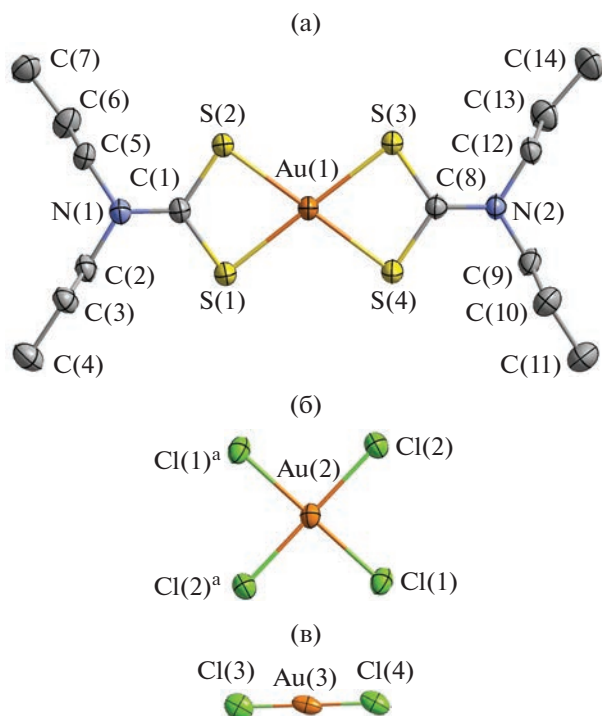


Рис. 4. Структура комплексного катиона $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPPr}_2)_2]^+$ (а) и анионов $[\text{AuCl}_4]^-$ (б) и $[\text{AuCl}_2]^-$ (в) соединения II. Эллипсоиды 50%-ной вероятности.

3.5045 Å) во всех случаях заметно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов серы и хлора 3.55 Å [50], а значения $\angle \text{CSCl}$ лежат в диапазоне 167.3°–171.0°. В соответствии с данными работ [54, 55], приведенные структурные характеристики позволяют более определенно классифицировать обсуждаемые взаимодействия как халькогенные (халькоген-галогенные) связи.

Как и в случае соединения I, супрамолекулярная структура II формируется при участии вторичных взаимодействий $\text{Au}\cdots\text{S}$ и $\text{S}\cdots\text{Cl}$, дополнительных водородными связями $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ (табл. 3). Выполняя роль узла связывания, каждый из анионов $[\text{AuCl}_4]^-$ взаимодействует с четырьмя катионами $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPPr}_2)_2]^+$. Наиболее значимые парные вторичные связи $\text{Cl}(1)^{\text{a}}\cdots\text{S}(2)^{\text{b/c}}$ 3.3200 Å, $\angle \text{C}(1)\text{S}(2)^{\text{b}}\text{Cl}(1)$ 168.40(7)° и $\text{Cl}(1)^{\text{a}}\cdots\text{S}(3)^{\text{b/c}}$ 3.2835 Å, $\angle \text{C}(8)^{\text{b}}\text{S}(3)^{\text{b}}\text{Cl}(1)$ 168.08(8)° реализуются между анионом и одной из пар катионов золота(III): в структурном фрагменте $\text{Au}(1)^{\text{b}}-\text{Au}(2)-\text{Au}(1)^{\text{c}}$ межатомное расстояние $\text{Au}-\text{Au}$ составляет 5.5667(2) Å (рис. 6). В связывание со второй парой катионов, кроме диагональных атомов хлора аниона, вовлекается и комплексообразователь, что приводит к возникновению двух разнородных вторичных взаимодействий: $\text{Cl}(2)^{\text{a}}\cdots\text{S}(4)^{\text{a}}$ 3.3730 Å, $\angle \text{C}(8)\text{S}(4)\text{Cl}(2)$ 152.06(7)° и $\text{Au}(2)\cdots\text{S}(1)^{\text{a}}$ 3.5302 Å

(последнее значение несколько превышает сумму ван-дер-ваальсовых радиусов атомов золота и серы 3.46 Å [50]) и существенно меньшему межатомному расстоянию $\text{Au}-\text{Au}$ 4.6788(2) Å во втором структурном фрагменте $\text{Au}(1)-\text{Au}(2)-\text{Au}(1)^{\text{a}}$ (рис. 6). Описанный способ связывания ионных структурных единиц комплекса II сопровождается построением псевдополимерных лент состава $\{ \cdots [\text{AuCl}_4] \cdots 2[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPPr}_2)_2] \cdots \}_n$, в общую стабилизацию которых вносят вклад также и водородные связи $\text{C}(3)-\text{H}(3\text{B})\cdots\text{Cl}(2)^{\text{a}}$ (рис. 7, табл. 3). Анионы $[\text{AuCl}_4]^-$, в свою очередь, образуя систему неклассических водородных связей $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ (при участии атомов ближайших групп $-\text{CH}_2-$ в алкильных заместителях лигандов Pr_2Dtc) объединяют обсуждаемые супрамолекулярные ленты в псевдополимерный слой (рис. 7). Геометрические параметры обсуждаемых водородных связей, приведенные в табл. 3, довольно типичны [56].

Термическое поведение полученных комплексов исследовано методом СТА с одновременной регистрацией кривых ТГ и ДСК. Установлено, что соединения I/II термически устойчивы до 178/160°C.

Термолиз I, отображаемый кривой ТГ, формально проходит в два этапа (рис. 8а). На первый, круто падающий участок кривой ТГ (178–348°C), приходится основная потеря массы (54.57%), значение которой указывает на протекание термолиза по катиону (с восстановлением золота до элементного состояния) и аниону (с высвобождением ZnCl_2). В этом варианте расчетная потеря массы (59.41%) превышает экспериментальную величину на 4.84%. Очевидно, что второй, пологий участок кривой ТГ, обусловленный последующим постепенным испарением продуктов термолиза, может включать эту недостающую величину. Однако фиксируемая в этом случае потеря массы (10.22%) существенно больше обсуждаемых 4.84%.

Для понимания причин этого несоответствия рассмотрим совокупность экспериментальных данных по остаточному веществу, масса которого при 1100°C (34.71% от исходной) превышает ожидаемую для восстановленного золота (расч. 30.15%) на 4.56%. Эту избыточную массу следует отнести к образовавшемуся в процессе термолиза ZnS^1 (α/β -модификация ZnS возгоняется при 1178/1185°C [58]), для которого требуется 61.13% цинка, имеющегося в составе комплекса. Таким образом, остальные 38.87% цинка высвободились в форме ZnCl_2 ($T_{\text{пл}}/T_{\text{кип}}$ 317/733°C [58]), который, составляя 4.06% исходной массы комплекса, испаряется наряду с другими продуктами термолиза.

¹ Формирование сульфидов металлов при термолизе соответствующих комплексов с серосодержащими лигандами в работе [57] обосновывается с позиций термодинамики.

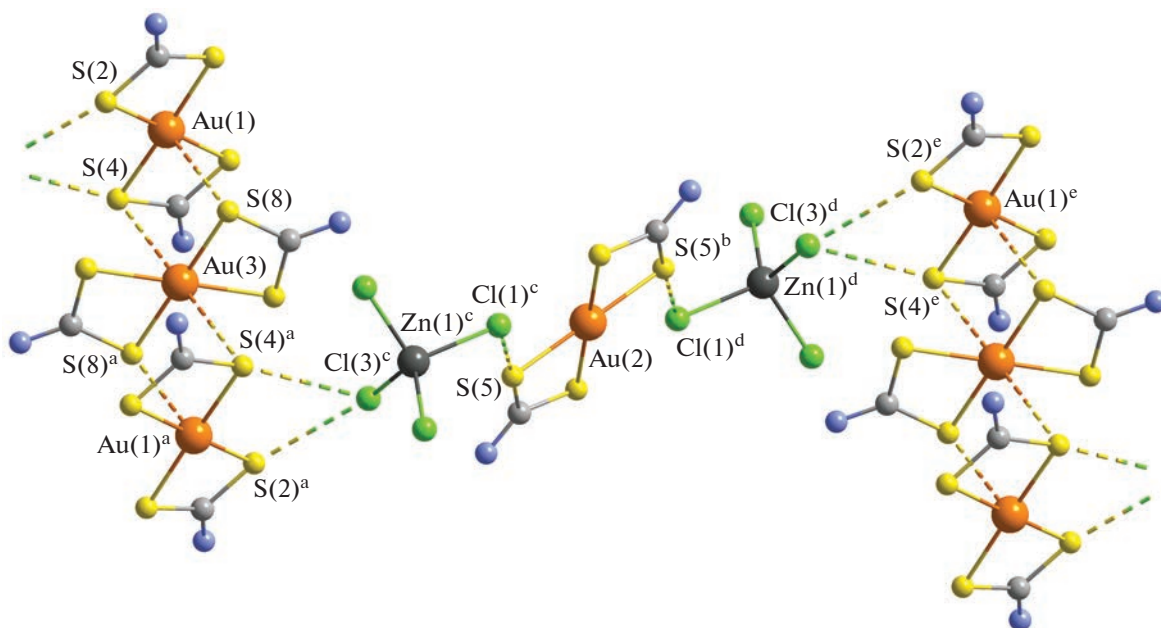


Рис. 5. Супрамолекулярная катион-анионная псевдополимерная лента $\{\cdots[A\cdots C\cdots A]\cdots[ZnCl_4]\cdots B\cdots[ZnCl_4]\cdots\}_n$ соединения I. Вторичные связи $Au\cdots S$ и $S\cdots Cl$ показаны пунктиром. Алкильные заместители не приведены. Симметрические преобразования: ^a $-1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z$; ^b $1/2 + x, 3/2 - y, 1/2 + z$; ^c $1/2 - x, -1/2 + y, 3/2 - z$; ^d $1/2 + x, 3/2 - y, -1/2 + z$; ^e $3/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$.

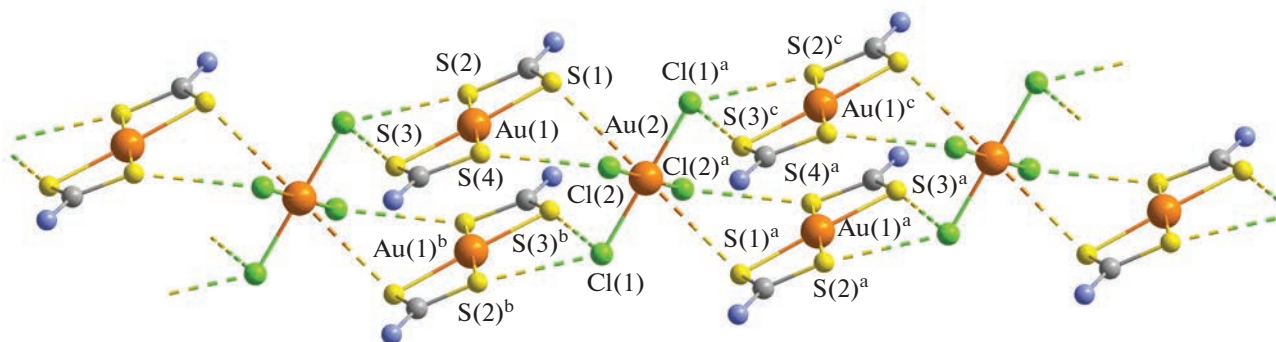


Рис. 6. Построение супрамолекулярной псевдополимерной ленты $\{\cdots[AuCl_4]\cdots 2[Au(S_2CNPr_2)_2]\cdots\}_n$ соединения II. Вторичные связи $Au\cdots S$ и $S\cdots Cl$ показаны пунктиром. Алкильные заместители не приведены. Симметрические преобразования: ^a $1/2 - x, 3/2 - y, 1 - z$; ^b $1/2 - x, 1/2 - y, 1 - z$; ^c $x, 1 + y, z$.

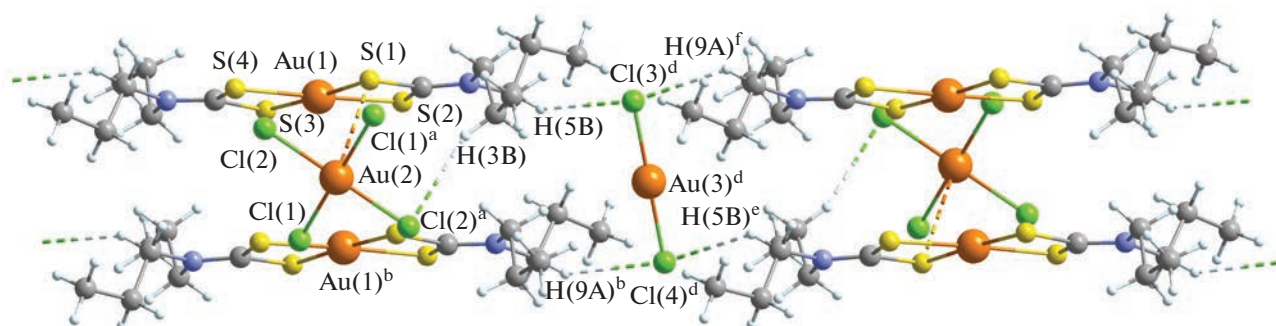


Рис. 7. Объединение супрамолекулярных лент $\{\cdots[AuCl_4]\cdots 2[Au(S_2CNPr_2)_2]\cdots\}_n$ в псевдополимерные слои при участии анионов $[AuCl_2]^-$. Вторичные связи $Au\cdots S$ и водородные связи $C-H\cdots Cl$ показаны пунктиром.

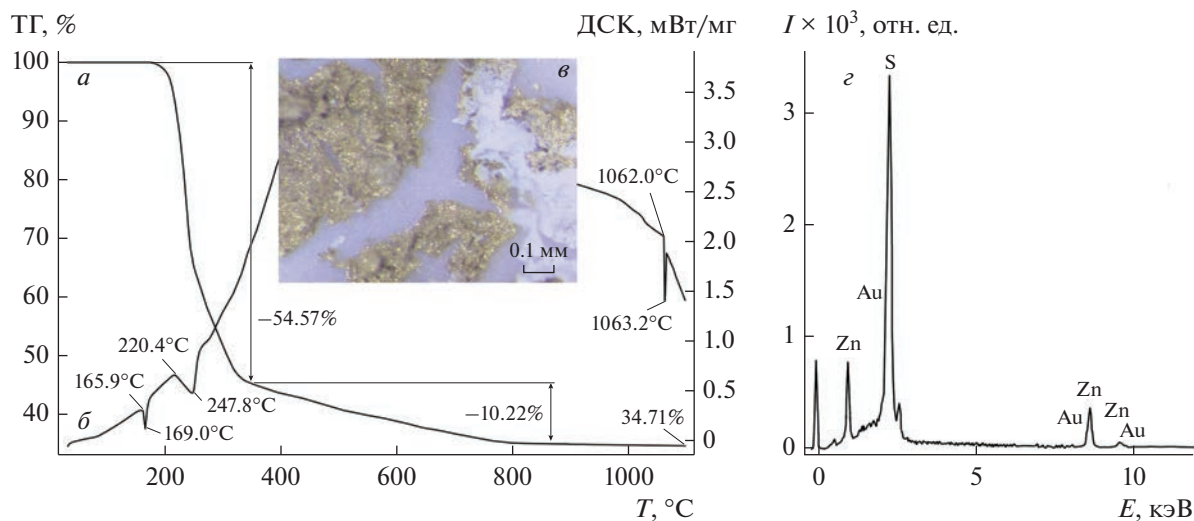


Рис. 8. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) комплекса I. Увеличенный фрагмент дна тигля (в) с восстановленным золотом и ZnS; энергодисперсионный спектр ZnS, включающего микрочастицы восстановленного золота (з).

При вскрытии тигля на дне обнаружено восстановленное золото и белый налет порошкообразного вещества (рис. 8в), которое было исследовано методом микрозонда. Энергодисперсионный спектр анализируемого образца (рис. 8з), наряду с основными характеристическими пиками цинка и серы, включает также и пики золота, что указывает на присутствие микрочастиц последнего в идентифицированном ZnS.

Кривая ДСК I включает несколько эндоэффектов (рис. 8б). Первый, с экстремумом при 169.0°C (экстраполированная $T_{пл} = 165.9^\circ\text{C}$), отнесен к плавлению комплекса. При независимом определении температуры плавления образца в стеклянном капилляре соответствующий фазовый переход наблюдали при 166–168°C. Последующий уширенный эндоэффект при 247.8°C (экстраполированная температура 220.4°C) проецируется на крутопадающий участок кривой ТГ в точке, которой соответствует максимальная скорость потери массы в процессе интенсивного термоллиза комплекса I. В высокотемпературной области кривая ДСК фиксирует эндоэффект плавления восстановленного золота, экстраполированная $T_{пл} = 1062.0^\circ\text{C}$.

Кривая ТГ комплекса II (рис. 9а) регистрирует формально одностадийный процесс термоллиза в узком температурном интервале ~160–300°C, с последующей плавной десорбцией летучих продуктов разложения до 780°C. В процессе термических превращений вещества ожидаемой представляется регенерация металлического золота в качестве единственного финального продукта. Крутопадающий участок кривой ТГ отражает основную потерю массы в 49.32%, что указывает на протекание термоллиза II одновременно по катио-

ну и анионам, с восстановлением золота(III) и золота(I) до элементного состояния.

Кривая ДСК II (рис. 9б) до начала потери массы фиксирует суперпозицию эндо- и экзоэффектов с экстремумами при 100.6 и 105.1°C соответственно, что можно объяснить переходом вещества в полиморфную модификацию, устойчивую при повышенной температуре. Последующий эндоэффект при 142.1°C (экстраполированная температура 139.5°C) обусловлен плавлением комплекса. При независимом определении в стеклянном капилляре плавление установлено в диапазоне 142–144°C. Основная потеря массы, обусловленная термоллизом II, отображается на кривой ДСК интенсивным эндоэффектом с экстремумом при 280.0°C.

По данным энергодисперсионного анализа (рис. 9в), конечным продуктом термической деструкции II является восстановленное металлическое золото, для которого кривая ДСК фиксирует соответствующий эндоэффект плавления при 1063.4°C (экстраполированная $T_{пл} = 1061.3^\circ\text{C}$). При 1100°C остаточная масса, составляющая 45.33%, несколько занижена относительно расчетного значения (46.19%). На дне тигля обнаружены мелкие золотые шарики в обрамлении красно-розового напыления тонкодисперсного золота.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ и ИК-спектроскопия выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Спектры CP-MAS ЯМР ^{13}C и ^{15}N получены в Университете технологий г. Лулео (Швеция) в

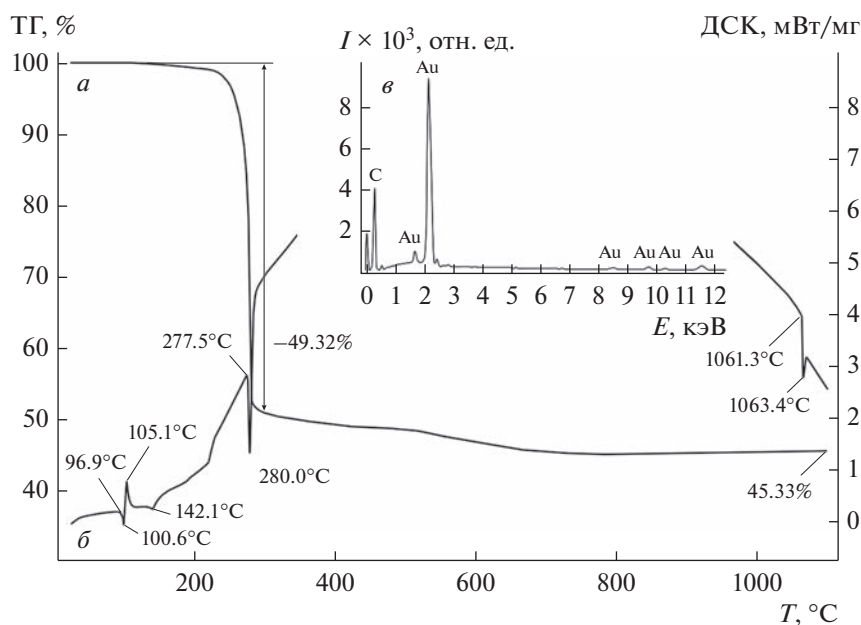


Рис. 9. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) комплекса II. Энергодисперсионный спектр восстановленного золота (е).

2017 г. Рентгенодисперсионные исследования проведены в ЦКП “Амурский центр минералого-геохимических исследований” ИГиП ДВО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tiekink E.R.T. // Crystals. 2018. V. 8. № 7. P. 292.
2. Wyttenbach A., Bajo S. // Anal. Chem. 1975. V. 47. № 11. P. 1813.
3. Cicotti M. // Handbook of Residue Analytical Methods for Agrochemicals / Ed. Lee P.W. Chichester: Wiley, 2003. V. 2. P. 1089.
4. Parny M., Bernad J., Prat M. et al. // Cell Biol. Toxicol. 2021. V. 37. № 3. P. 379.
5. Len C., Boulogne-Merlot A.-S., Postel D. et al. // J. Agric. Food Chem. 1996. V. 44. № 9. P. 2856.
6. Nieuwenhuizen P.J. // Appl. Catal. A. 2001. V. 207. P. 55.
7. Anamika, Yadav C.L., Drew M.G.B. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 9. P. 6446.
8. Fan H.B., Wang H.L., Guo X.P., Zheng J.S. // Anti-Corrosion Meth. Mater. 2002. V. 49. № 4. P. 270.
9. Komatsu T. // Nippon Gomu Kyokaishi. 2009. V. 82. P. 33.
10. Tangavaloo V., Yuhana N.Y., Jiun Y.L. // Prog. Rubber Plast. Recycl. Technol. 2021. V. 37. № 4. P. 340.
11. Shi F., Li X., Bai Y. et al. // Appl. Polym. Mater. 2021. V. 3. № 10. P. 5188.
12. Islam H.-U., Roffey A., Hollingsworth N. et al. // Nanoscale Adv. 2020. V. 2. P. 728.
13. Nyamen L.D., Nejo A.A., Pullabhotla V.S.R. et al. // Polyhedron. 2014. V. 67. P. 129.
14. Onwudiwe D.C., Adeyemi J.O., Papane R.T. et al. // Open Chem. 2021. V. 19. P. 1134.
15. Emegha J.O., Elete E.D., Efe F.O., Adebisi A.C. // J. Mater. Sci. Res. Rev. 2019. V. 4. P. 1.
16. Snopok B.A., Zavyalova L.V., Tatyanyanenko N.P. et al. // Mater. Adv. 2021. V. 2. № 11. P. 3637.
17. Hogarth G. // Mini-Rev. Med. Chem. 2012. V. 12. P. 1202.
18. Tan Y.S., Ooi K.K., Ang K.P. et al. // J. Inorg. Biochem. 2015. V. 150. P. 48.
19. Irfandi R., Santi S., Raya I. et al. // J. Mol. Struct. 2022. V. 1252. Art. 132101.
20. Ajibade P.A., Fatokun A.A., Andrew F.P. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 504. Art. 119431.
21. Adeyemi J.O., Onwudiwe D.C. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 511. Art. 119809.
22. Takamune N., Misumi S., Shoji S. // Biochem. Biophys. Res. Commun. 2000. V. 272. P. 351.
23. Watanabe K., Kazakova I., Furniss M., Miller S.C. // Cell. Signal. 1999. V. 11. P. 371.
24. Lang J.-M., Trepo C., Kirstetter M. et al. // Lancet. 1988. V. 332. P. 702.
25. Иванов А.В., Лосева О.В., Родина Т.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 8. С. 1028 (Ivanov A.V., Loseva O.V., Rodina T.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 8. P. 807). <https://doi.org/10.1134/S0036023614080105>
26. Иванов А.В., Родина Т.А., Лосева О.В. // Коорд. химия. 2014. Т. 40. № 12. С. 707 (Ivanov A.V., Rodina T.A., Loseva O.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. № 12. P. 875). <https://doi.org/10.1134/S1070328414120069>
27. Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов А.В. // Коорд. химия. 2013. Т. 39. № 6. С. 361 (Loseva O.V., Rodina T.A., Ivanov A.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2013. V. 39. № 6. P. 463). <https://doi.org/10.1134/S1070328413050060>

28. Родина Т.А., Лосева О.В., Смоленцев А.И., Иванов А.В. // Журн. структур. химии. 2016. Т. 57. № 1. С. 151 (Rodina T.A., Loseva O.V., Smolentsev A.I., Ivanov A.V. // J. Struct. Chem. 2016. V. 57. № 1. P. 146).
<https://doi.org/10.1134/S0022476616010182>
29. Родина Т.А., Лосева О.В., Иванов А.В. // Журн. структур. химии. 2021. Т. 62. № 1. С. 126 (Rodina T.A., Loseva O.V., Ivanov A.V. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 1. P. 123).
<https://doi.org/10.1134/S0022476621010157>
30. Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов А.В. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 3. С. 356 (Loseva O.V., Rodina T.A., Ivanov A.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 3. P. 307).
<https://doi.org/10.1134/S0036023615030134>
31. Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов А.В. и др. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 5. С. 303 (Loseva O.V., Rodina T.A., Ivanov A.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 10. P. 604).
<https://doi.org/10.1134/S107032841810007X>
32. Бырько В.М. Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. 341 с.
33. Sreehari N., Varghese B., Manoharan P.T. // Inorg. Chem. 1990. V. 29. P. 4011.
34. Иванов А.В., Ивахненко Е.В., Герасименко А.В., Форшлинг В. // Журн. неорганической химии. 2003. Т. 48. № 1. С. 52 (Ivanov A.V., Ivakhnenko E.V., Gerasimenko A.V., Forsling W. // Russ. J. Inorg. Chem. 2003. V. 48. № 1. P. 45).
35. Афанасьева В.А., Глинская Л.А., Клевцова Р.В., Миронов И.В. // Коорд. химия. 2011. Т. 37. № 5. С. 323.
36. APEX2. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2012.
37. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015 V. 71. № 1. P. 3.
38. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015 V. 71. № 1. P. 3.
39. Pines A., Gibby M.G., Waugh J.S. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 4. P. 1776.
40. Earl W.L., VanderHart D.L. // J. Magn. Reson. 1982. V. 48. № 1. P. 35.
41. Morcombe C.R., Zilm K.W. // J. Magn. Reson. 2003. V. 162. № 2. P. 479.
42. Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A., Tse J.S. // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 99. № 2. P. 177.
43. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во ИЛ, 1963. 590 с.
44. Casas J.S., Sánchez A., Bravo J. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1989. V. 158. № 1. P. 119.
45. Yin H., Li F., Wang D. // J. Coord. Chem. 2007. V. 60. № 11. P. 1133.
46. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
47. Rodina T.A., Loseva O.V., Smolentsev A.I. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 508. Art. 119630.
48. Korneeva E.V., Smolentsev A.I., Antzutkin O.N., Ivanov A.V. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 525. 120383.
49. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals. London: Cornell Univ. Press, 1960. 644 p.
50. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
51. Yang L., Powel D.R., Houser R.P. // Dalton Trans. 2007. V. 9. P. 955.
52. Alcock N.W. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1972. V. 15. № 1. P. 1.
53. Haiduc I., Edelmann F.T. Supramolecular Organometallic Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, 1999. 471 p.
54. Wang W., Ji B., Zhang Y. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. № 28. P. 8132.
55. Scilabra P., Terraneo G., Resnati G. // Acc. Chem. Res. 2019. V. 52. № 5. P. 1313.
56. Бахтиярова Ю.В., Аксунова А.Ф., Галкина И.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 5. С. 1313.
57. Разуваев Г.А., Алмазов Г.В., Домрачев Г.А. и др. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 1. С. 141.
58. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. М.: Химия, 1987. 319 с.

УДК 541.6;541.49;54.057;544.176

ИЗУЧЕНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(III) *in situ* С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

© 2023 г. Е. А. Хакина^{1, 2, *}, И. А. Никовский¹, Д. А. Бабакина³,
Г. Л. Денисов^{1, 2}, Ю. В. Нелюбина^{1, 2}

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

²Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*e-mail: khakina90@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 04.05.2022 г.

После доработки 06.06.2022 г.

Принята к публикации 08.06.2022 г.

Предложен подход, позволяющий осуществлять мониторинг процессов редокс-активации лекарственных препаратов в комплексах кобальта(III) *in situ* с помощью спектроскопии ЯМР. С использованием предложенного подхода исследовано восстановление гетеролептических комплексов кобальта(III), содержащих молекулу 6,7-дигидроксикумарина в качестве модельного лекарственного препарата. Показано, что замена бипиридинового лиганда в комплексе кобальта(III) на фенантролин приводит к значительному увеличению скорости редокс-активируемого высвобождения лекарственного препарата.

Ключевые слова: *in situ* спектроскопия ядерного магнитного резонанса, дигидроксикумарин, комплексы кобальта, редокс-активируемая доставка лекарственных препаратов

DOI: 10.31857/S0132344X22700037, **EDN:** ERVRRS

Химио- и радиотерапия, часто применяемые в клинической практике, значительно теряют свою эффективность при лечении так называемых “твердых” опухолей из-за наличия в них регионов с низким уровнем кислорода [1]. Однако дифференциация пораженных раком и здоровых тканей по уровню кислорода позволила разработать новую стратегию селективной химиотерапии, заключающуюся в применении химических соединений, ингибирующая способность которых активируется в условиях гипоксии “твердых” опухолей (редокс-активируемые препараты).

В качестве одного из способов уменьшения негативного воздействия противораковых лекарственных препаратов на организм человека в последнее время активно рассматриваются “молекулярные платформы”, позволяющие осуществлять их адресную доставку в клетки опухолей, на основе молекулярных комплексов биогенных металлов [2, 3]. Среди различных вариантов подобных платформ особый интерес представляют редокс-активные соединения биогенных металлов, например кобальта [4, 5]. Ион кобальта(III) способен координировать и инактивировать цитотоксичные лиганды с образованием инертных комплексов, которые могут циркулировать в организме человека по кровеносным сосудам без

повреждения здоровых тканей. В условиях гипоксии в тканях опухолей повышается концентрация биогенных восстановителей, таких как восстановленный никотинамид аденин динуклеотид фосфат (NADPH) или восстановленный глутатион и аскорбат, что приводит к активации таких комплексов при восстановлении иона кобальта(III) до иона кобальта(II) [6]. Это сопровождается диссоциацией комплексов, в результате которой происходит высвобождение лекарственного препарата, выполнявшего роль органического лиганда. Селективность действия данного препарата в тканях с низким уровнем кислорода обеспечивается быстрым обратным окислением иона кобальта(II) до иона кобальта(III) в здоровых тканях с нормальной концентрацией кислорода [7]. К настоящему моменту получен ряд комплексов кобальта(III) с некоторыми лекарственными препаратами и их предшественниками, продемонстрировавшими высокий потенциал данного подхода. Среди них — комплексы кобальта(III) с соединениями из класса алкилирующих противораковых препаратов, являющихся аналогами азотистого иприта [8, 9], ингибитором матричной металлопротеиназы широкого спектра действия маримастатом [10], ингибиторами рецептора эпидермального фактора роста [11], эскулетином

(производным кумарина, потенциально обладающим противораковой активностью) [5] и фенилаланином (являющимся модельным соединением противоракового препарата мелфалана) [12].

Несмотря на полученные к настоящему моменту обнадеживающие результаты, для перехода разработанной стратегии редокс-активации в стадию клинических испытаний необходимо преодолеть множество ограничений. Одна из основных проблем заключается в том, что многие результаты, полученные *in vitro*, не удалось воспроизвести *in vivo*. Это делает необходимым дальнейшую оптимизацию свойств комплексов кобальта для использования в качестве молекулярной платформы для редокс-активируемой доставки лекарственных препаратов.

Для успешного решения данной проблемы необходима разработка метода, позволяющего исследовать процессы редокс-активации лекарственных препаратов в комплексах кобальта *in situ* в условиях, приближенных к биологическим. Наиболее часто для исследования процессов восстановления используют оптическую спектроскопию поглощения [5].

Основной недостаток данного метода заключается в перекрывании полос поглощения исходных комплексов и продуктов реакции, что значительно затрудняет анализ.

В настоящей работе мы предложили подход, позволяющий осуществлять мониторинг восстановления комплексов кобальта(III) *in situ* с помощью спектроскопии ЯМР. В качестве объектов исследования выбраны комплексы кобальта(III) $[\text{Co}(\text{Bipy})_2(\text{coumarin})]\text{ClO}_4$ (I) и $[\text{Co}(\text{Phen})_2(\text{coumarin})]\text{ClO}_4$ (II) [5, 13], содержащие в качестве лигандов бипиридин или фенантролин и дианион 6,7-дигидроксикумарина (схема 1). Выбор этих комплексов обусловлен их способностью к высвобождению кумарина при восстановлении иона кобальта(III) биогенными восстановителями, что обуславливает их перспективные биологические свойства. Так, ранее была продемонстрирована цитотоксичность I по отношению к клеткам рака кишечника в условиях гипоксии [5], а II исследован *in vitro* в качестве препарата для фотодинамической терапии рака [13].

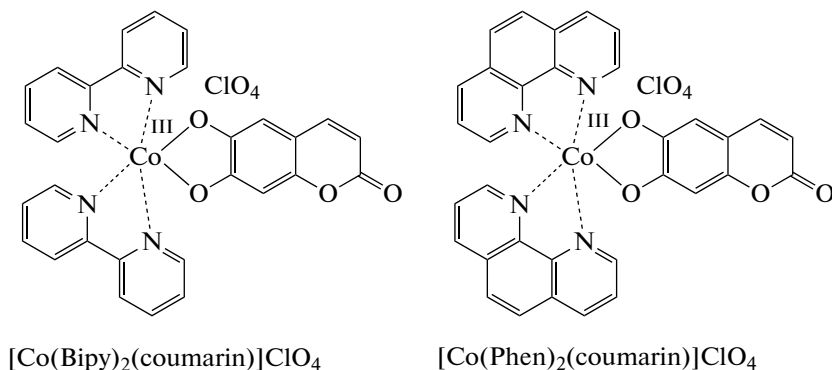


Схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез I и II проводили по литературным методам [5, 13]. В качестве предшественников использовали комплексы кобальта(III) $[\text{Co}(\text{L})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ($\text{L} = \text{Bipy}, \text{Phen}$), полученные при окислении соответствующих комплексов кобальта(II) газообразным хлором [14]. Хлор получали при взаимодействии перманганата калия с концентрированной соляной кислотой и осушали пропуском через концентрированную серную кислоту [15]. 1,10-Фенантролин (99%, Sigma-Aldrich), 2,2'-бипиридин (99%, Sigma-Aldrich), хлорид кобальта(II) (98%, безводный, Sigma-Aldrich), 6,7-дигидроксикумарин (98%, Sigma-Aldrich), перхлорат лития (98%, Alfa Aesar), триэтиламин (99%, Sigma-Aldrich) использовали без предварительной очистки.

Общая процедура синтеза комплексов I, II. Раствор 6,7-дигидроксикумарина (0.5 ммоль, 89 мг) и триэтиламина (1 ммоль, 101.2 мг, 139 мкл) в 10 мл метанола добавляли к раствору $[\text{Co}(\text{L})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ($\text{L} = \text{Bipy}, \text{Phen}$) (0.5 ммоль) в 15 мл метанола. Полученную смесь кипятили в течение 3 ч, затем охлаждали до комнатной температуры, добавляли раствор перхлората лития (1.25 ммоль, 133 мг) в 5 мл метанола и перемешивали 30 мин при охлаждении на водяной бане для кристаллизации целевых комплексов. Образовавшийся зеленый осадок отделяли фильтрованием, промывали изопропанолом, диэтиловым эфиром и высушивли при пониженном давлении.

I: выход 258 мг (80%). ^1H ЯМР (300 МГц; D_2O ; δ , м.д.): 5.92 (д., $J = 9.3$ Гц, 1H, CHCHCOO), 6.50 (с., 1H, CH), 6.70 (с., 1H, CH), 7.42–7.45 (м, 4H,

CH), 7.61 (д., $J = 9.4$ Гц, 1H, CHCHCOO), 7.74–7.80 (м., 2H, CH), 8.19–8.25 (м., 2H, CH), 8.36–8.42 (м., 2H, CH), 8.52 (д., $J = 8.0$ Гц, 2H, CH), 8.62 (д., $J = 8.1$ Гц, 2H, CH), 8.69 (д., $J = 5.7$ Гц, 1H, CH), 8.76 (д., $J = 5.7$ Гц, 1H, CH). Масс-спектр (ESI), m/z : $[\text{Co}(\text{Bipy})_2(\text{coumarin})]^+$, рассчитано 547.08, найдено 547.1.

II: выход 290 мг (83%). ^1H ЯМР (300 МГц; CD_3CN ; δ , м.д.): 5.83 (д., $J = 9.4$ Гц, 1H, CHCHCOO), 6.46 (с., 1H, CH), 6.57 (с., 1H, CH), 7.49 (д., $J = 9.4$ Гц, 1H, CHCHCOO), 7.63–7.71 (м., 4H, CH), 8.20–8.21 (м., 4H, CH), 8.36–8.39 (м., 2H, CH), 8.72–8.76 (м., 2H, CH), 9.01 (д., $J = 8.2$ Гц, 2H, CH), 9.10 (д., $J = 5.3$ Гц, 1H, CH), 9.17 (д., $J = 5.2$ Гц, 1H, CH). Масс-спектр (ESI), m/z : $[\text{Co}(\text{Phen})_2(\text{coumarin})]^+$, рассчитано 595.08, найдено 595.0.

РСА. Рентгенодифракционное исследование монокристаллов комплекса I, полученных диффузией паров диэтилового эфира в его раствор в ацетонитриле, проводили на дифрактометре Bruker Quest D8 CMOS (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Структура расшифрована с использованием программы ShelXT [16] и уточнена в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [17] в анизотропном приближении по F_{hkl}^2 . Положения атомов водорода рассчитаны геометрически, и они уточнены в изотропном приближении по модели наездника. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1.

Полный набор рентгеноструктурных параметров для комплекса I депонирован в Кембриджском банке структурных (CCDC № 2169544; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

In situ спектроскопия ЯМР. Раствор комплекса I или II (7.6 мкмоль) в смеси 200 мкл D_2O и 400 мкл CD_3CN помещали в ампулу для спектроскопии ЯМР с последующим добавлением 10 мкл раствора аскорбиновой кислоты в D_2O (6.25×10^{-7} М). При исследовании процесса восстановления в атмосфере аргона перед добавлением аскорбиновой кислоты (AA) через раствор комплекса с помощью длинного стеклянного капилляра барботировали аргон в течение 5 мин.

Спектры ЯМР ^1H с полученных смесей регистрировали при комнатной температуре на спектрометре Bruker Avance 300 с рабочей частотой для протонов 300.15 МГц. Значения химических сдвигов (δ , м.д.) в спектрах определяли относительно остаточного сигнала растворителя (^1H 1.94 м.д. для CD_3CN). Регистрацию спектров ЯМР проводили каждые две минуты в течение 40 мин. Использовали следующие параметры регистрации:

диапазон спектра – 170 м.д., время регистрации – 0.2 с, длительность релаксационной задержки – 0.6 с, длительность импульса – 9.5 мкс, количество накоплений – 32. Полученные спады свободной индукции для повышения соотношения сигнал/шум обрабатывали при помощи экспоненциального взвешивания с коэффициентом до 1. Скорость конверсии оценивали по расходованию исходных комплексов. Содержание комплексов в смеси (в % от исходного) рассчитывали по отношению интегральной интенсивности сигнала остаточных протонов CD_3CN к интегральной интенсивности сигнала мультиплета 8.60–8.69 м.д. для I и 8.60–8.89 м.д. для II, выбранного из-за удобства интегрирования, поскольку он наблюдается на всем протяжении восстановления и не перекрывается с другими сигналами.

Масс-спектрометрия. Масс-спектрометрический анализ продуктов восстановления 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 распылительно-го и осушающего газа использовали азот (99.5%), подвижная фаза – ацетонитрил (99.9+%, для ВЭЖХ, ChemLab) со скоростью потока 0.4 мл/мин. Объем анализируемой пробы – 0.1 мкл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбранные комплексы кобальта(III) $[\text{Co}(\text{Bipy})_2(\text{coumarin})]\text{ClO}_4$ (I) и $[\text{Co}(\text{Phen})_2(\text{coumarin})]\text{ClO}_4$ (II) были синтезированы по описанным методикам [5, 13] при взаимодействии 6,7-дигидроксикумарина с $[\text{Co}(\text{L})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ($\text{L} = \text{Bipy}, \text{Phen}$) в присутствии триэтиламина и перхлората лития. Они были выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы при помощи спектроскопии ЯМР. Строение комплекса I также было подтверждено при помощи рентгеноструктурного анализа (рис. 1) его кристаллосольвата с ацетонитрилом, использовавшемся в качестве одного из растворителей при кристаллизации. Согласно полученным таким образом данным ион кобальта(III) находится в низкоспиновом состоянии, на что однозначно указывают длины связей $\text{Co}-\text{N} < 1.96 \text{ \AA}$ [18]. Его координационное окружение, образованное четырьмя атомами азота бипиридиновых лигандов ($\text{Co}-\text{N} 1.917(5)–1.944(5) \text{ \AA}$) и двумя атомами кислорода дианиона 6,7-дигидроксикумарина ($\text{Co}-\text{O} 1.797(16)–1.961(15) \text{ \AA}$), имеет форму, близкую к октаэдрической. Количественно это можно под-

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения $[\text{Co}(\text{Bipy})_2(\text{coumarin})]\text{ClO}_4$

Параметр	Значение
Брутто формула	$\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_8\text{ClCo}$
M	687.92
T , К	1
Сингония	Ромбическая
Пр. группа	$Fddd$
Z	32
a , Å	34.4574(6)
b , Å	45.2707(9)
c , Å	16.4894(3)
α , град	90
β , град	90
γ , град	90
V , Å ³	25722.0(8)
ρ (выч.), г см ⁻³	1.421
μ , см ⁻¹	6.74
$F(000)$	11264
$2\theta_{\text{max}}$, град	52
Число измеренных отражений	65190
Число независимых отражений	6339
Число отражений с $I > 3\sigma(I)$	5323
Количество уточняемых параметров	432
R_1	0.0945
wR_2	0.2045
GOOF	1.166
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	0.515/–0.598

твердить при помощи “меры симметрии” [19], описывающей отклонение координационного полиэдра CoX_6 ($X = \text{O}, \text{N}$) от идеального октаэдра. Чем это значение меньше, тем лучше форма полиэдра описывается соответствующим многогранником. В комплексе II соответствующая величина, оцененная на основе рентгенодифракционных данных при помощи программы Shape 2.1 [19], составляет всего 0.376. Для сравнения “мера симметрии”, описывающая отклонение координационного полиэдра от идеальной тригональ-

ной призмы, принимает заметно более высокое значение, равное 15.400.

Наличие в составе комплекса двух типов ароматических лигандов привело к появлению в его кристалле множества стекинг-взаимодействий, которые бипиридиновые лиганды образуют друг с другом и с дианионами 6,7-дигидроксикумарина. В результате в кристалле I наблюдаются 2D-слои (рис. 2), параллельные кристаллографической плоскости ac , с расстояниями между центроидами соответствующих ароматических колец и углами

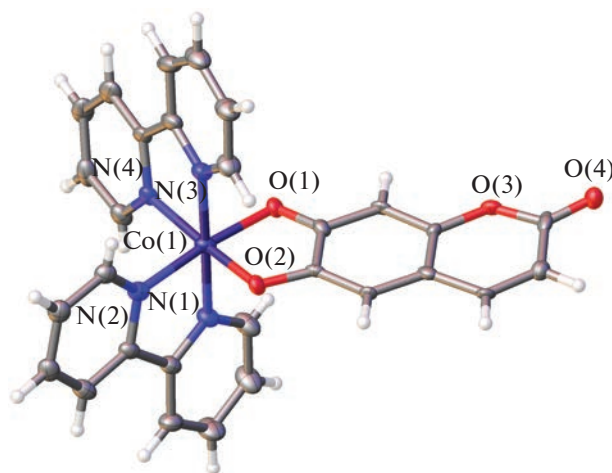


Рис. 1. Общий вид комплекса I, иллюстрирующий координационное окружение иона кобальта(III). Здесь и далее перхлорат-анионы, сольватные молекулы ацетонитрила, вторая компонента разупорядоченного дианиона 6,7-дигидроксикумарина не показаны, а неводородные атомы представлены в виде эллипсоидов тепловых колебаний ($p = 20\%$). Нумерация приведена только для ионов металлов и гетероатомов.

между ними в диапазонах $3.535(4)–4.120(4)$ и $1.3(5)–6.0(3)^\circ$ соответственно.

Для исследования восстановления комплексов кобальта(III) I и II *in situ* с помощью спектроскопии ЯМР в ампулу, содержащую раствор комплекса в смеси ацетонитрила- d_3 и дейтерированной воды (2 : 1), добавляли 1 эквивалент аскорбиновой кислоты в виде раствора в дейтерированной воде с последующей регистрацией спектров ^1H ЯМР. Выбор смеси растворителей

обусловлен неприемлемой для быстрой регистрации спектров ЯМР ^1H растворимостью комплекса II в воде и одновременно низкой растворимостью восстановителя — аскорбиновой кислоты в ацетонитриле. Перед восстановлением в инертной атмосфере раствор комплекса барботировали аргоном в течение 5 мин до добавления аскорбиновой кислоты. Предполагаемые продукты восстановления представлены на схеме 2.

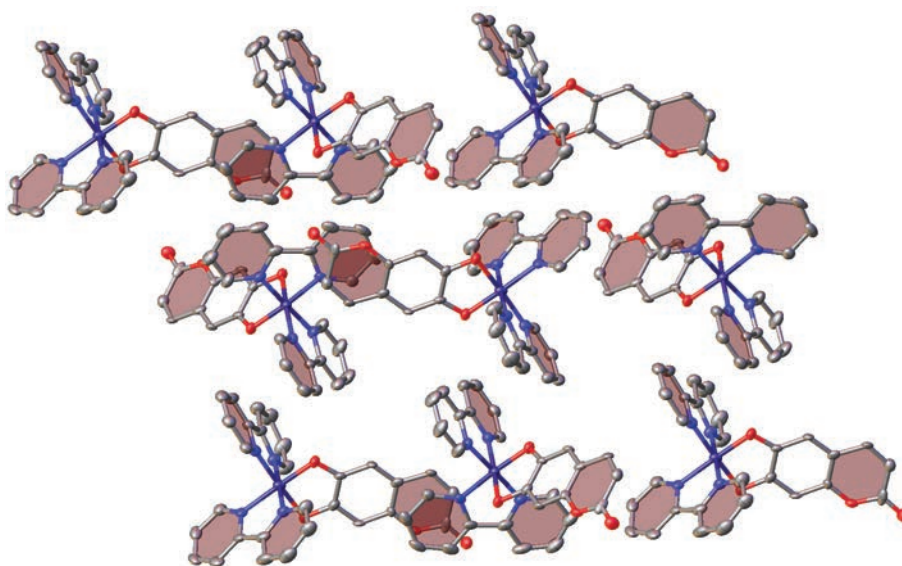


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса I, иллюстрирующий образование 2D-слоев за счет стекинг-взаимодействий бипиридиновых лигандов друг с другом и дианионами 6,7-дигидроксикумарина (выделены розовым цветом).

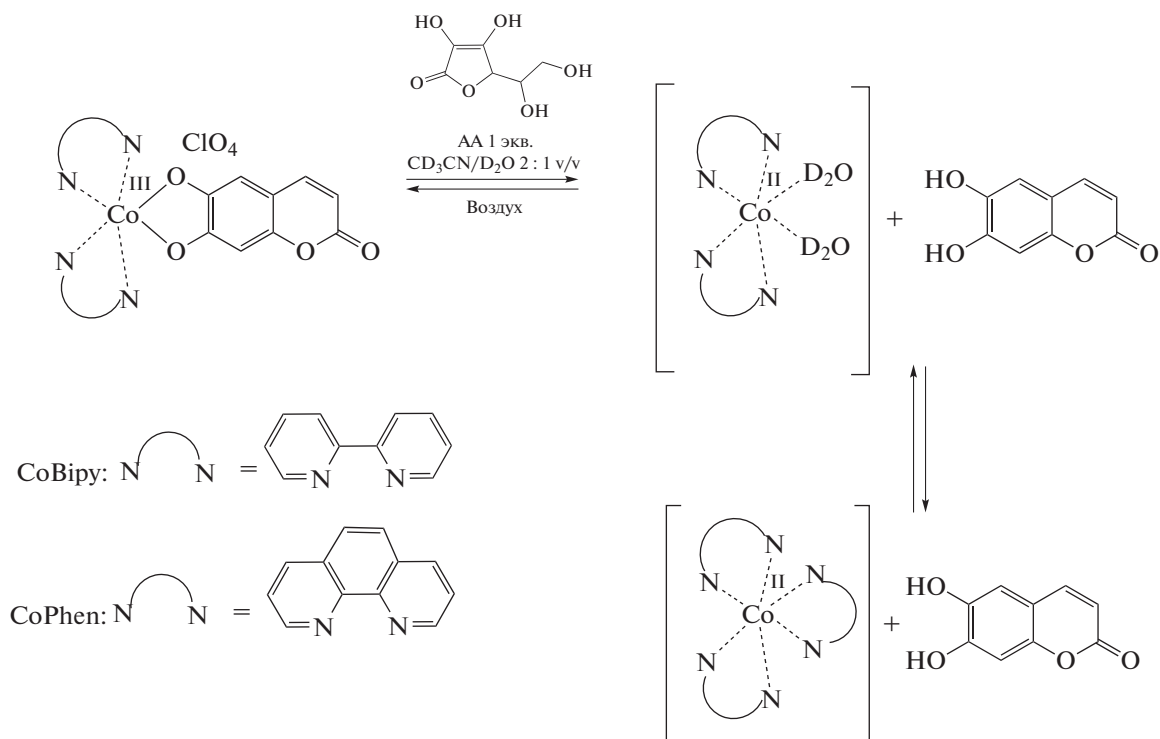


Схема 2.

На рис. 3 приведены спектры ^1H ЯМР, демонстрирующие динамику процесса восстановления комплекса II аскорбиновой кислотой. В спектрах можно выделить диамагнитную (от 0 до 10 м.д.) и парамагнитную (от 15 до 120 м.д.) области. Первая содержит сигналы исходного комплекса, аскорбиновой кислоты, продукта ее окисления и свободного 6,7-дигидроксикумарина, а вторая — сиг-

налы образующихся комплексов кобальта(II). Видно, что по мере протекания реакции интенсивность сигналов в диамагнитной области уменьшается, а в парамагнитной, наоборот, увеличивается. При этом количество наблюдаемых сигналов в парамагнитной области спектра остается постоянным в процессе восстановления, несмотря на потенциальную возможность обра-

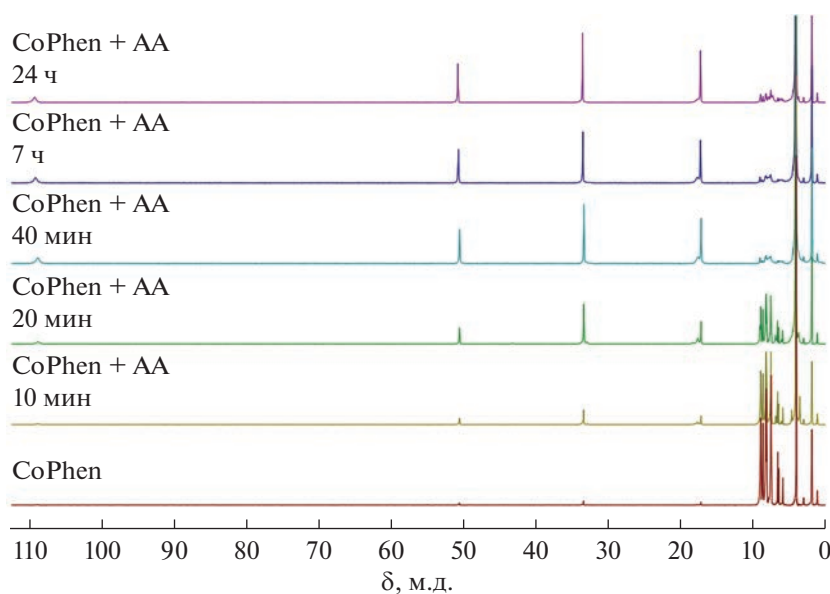


Рис. 3. Динамика изменения спектра ЯМР ^1H с течением времени при восстановлении комплекса II аскорбиновой кислотой в атмосфере аргона (спектр зарегистрирован в смеси ацетонитрила- d_3 —дейтерированной воды (2 : 1)).

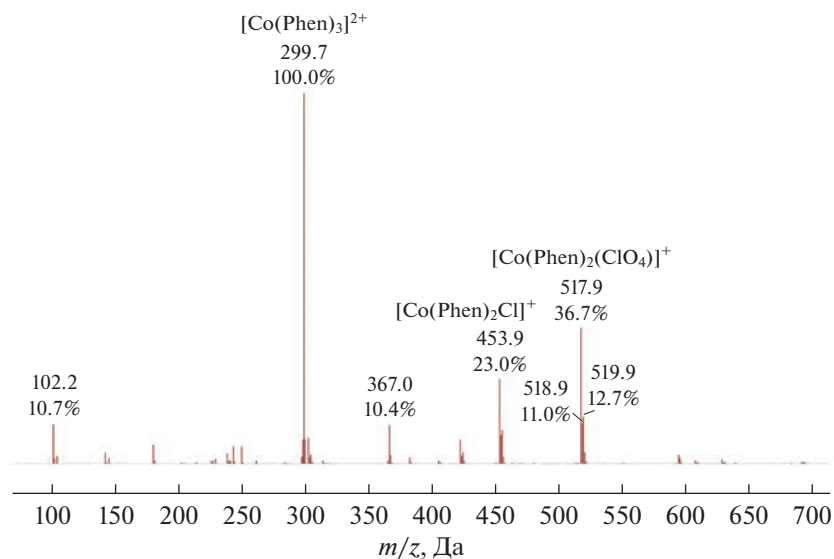


Рис. 4. Масс-спектр продуктов восстановления комплекса II аскорбиновой кислотой, зарегистрированный для положительных ионов.

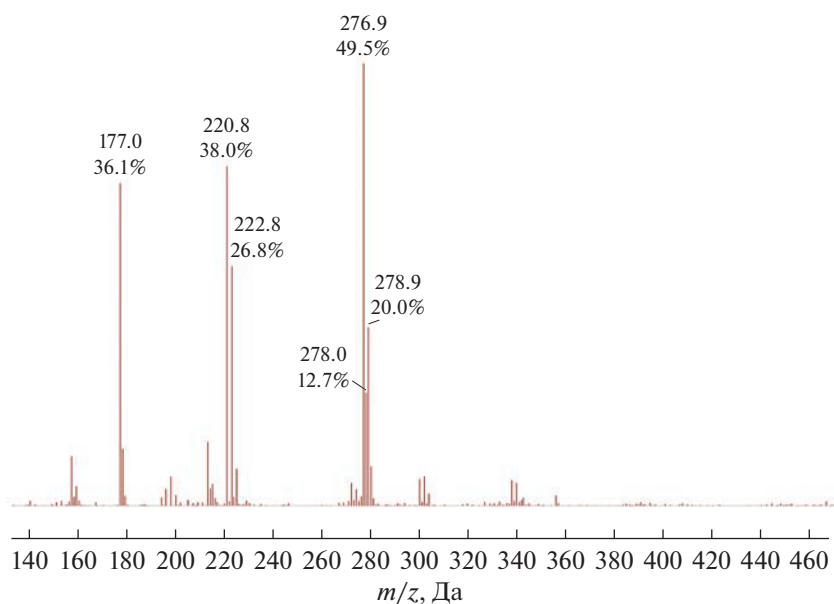


Рис. 5. Масс-спектр продуктов восстановления комплекса II аскорбиновой кислотой, зарегистрированный для отрицательных ионов.

зования нескольких комплексов кобальта(II) (схема 2). Число сигналов, их химический сдвиг и интегральная интенсивность соответствуют комплексу $[\text{Co}(\text{Phen})_3]^{2+}$, что дополнительно подтверждается масс-спектрометрическим анализом продуктов восстановления. Масс-спектр реакционной смеси, изображенный на рис. 4, содержит интенсивные сигналы с m/z 299.7, 517.9 и 453.9, относящиеся к ионам $[\text{Co}(\text{Phen})_3]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{Phen})_2(\text{ClO}_4)]^+$ и $[\text{Co}(\text{Phen})_2\text{Cl}]^+$. Появление в масс-

спектре аддуктов с хлорид-анионом может быть связано с неполной заменой хлорид-иона на перхлорат при синтезе $[\text{Co}(\text{Phen})_2(\text{coumarin})]\text{ClO}_4$ из $[\text{Co}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$. Масс-спектр отрицательных ионов (рис. 5) содержит сигналы с m/z 177, 220.8 и 277, соответствующие ионам дигидроксикумарина, их сольватам с одной молекулой ацетонитрила и аддуктам с перхлорат-анионом, что дополнительно подтверждает релиз модельного лекарственного препарата в процессе восстановления.

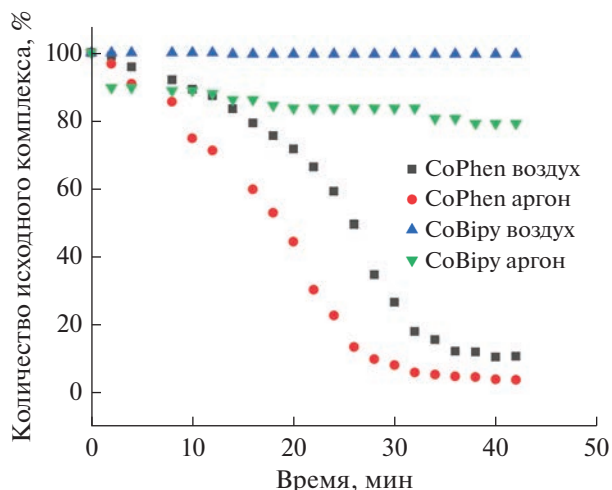


Рис. 6. Сравнение скоростей восстановления комплексов II и I на воздухе и в атмосфере аргона, полученное по данным спектроскопии ЯМР.

В отличие от II восстановление комплекса I в аналогичных условиях протекает гораздо медленнее. На рис. 6 приведено сравнение скоростей конверсии комплексов II и I на воздухе и в атмосфере аргона по данным спектроскопии ЯМР. Видно, что скорость реакции восстановления I аскорбиновой кислотой в присутствии воздуха крайне мала. Следует отметить, что по истечении 24 ч после добавления аскорбиновой кислоты к комплексу II в присутствии воздуха происходит обратимое окисление и содержание исходного комплекса возрастает до 70%, в то время как в ат-

мосфере аргона его содержание сохраняется на уровне 4%.

Ранее с помощью масс-спектрометрии было показано, что при восстановлении I образуется катион $[\text{Co}(\text{Bipy})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ [5]. Так, в парамагнитной области спектра ЯМР присутствует восемь сигналов, что как раз может соответствовать катиону $[\text{Co}(\text{Bipy})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ или смеси нескольких комплексов (рис. 7). В масс-спектре смеси обнаружен ион с m/z 405 (рис. 8), соответствующий катиону $[\text{Co}(\text{Bipy})_2\text{Cl}]^+$. Как уже было замечено выше, наличие аддуктов с хлорид-ионом может быть связано с неполной заменой хлорид-иона на перхлорат при получении II. Однако при концентрировании раствора и повторном растворении остатка в ацетонитриле- d_3 наблюдается лишь четыре сигнала в парамагнитной области спектра ЯМР, соответствующие протонам катиона $[\text{Co}(\text{Bipy})_3]^{2+}$ (рис. 7), а в масс-спектре появляются интенсивные сигналы ионов $[\text{Co}(\text{Bipy})_3]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{Bipy})_2(\text{ClO}_4)]^+$ и $[\text{Co}(\text{Bipy})_2\text{Cl}]^+$ (рис. 8).

Таким образом, нами предложен подход, позволяющий отслеживать процесс редокс-активации лекарственных препаратов в комплексах кобальта(III) *in situ* с помощью спектроскопии ЯМР. С использованием предложенного подхода исследовано восстановление комплексов $[\text{Co}(\text{Bipy})_2(\text{coumarin})]\text{ClO}_4$ (I) и $[\text{Co}(\text{Phen})_2(\text{coumarin})]\text{ClO}_4$ (II), содержащих в своем составе анион 6,7-дигидроксикумарина в качестве одного из лигандов. Оказалось, что восстановление комплекса II аскорбиновой кислотой протекает заметно быстрее. С помощью спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии также удалось показать, что конечным продуктом восстановления указанных комплексов ко-

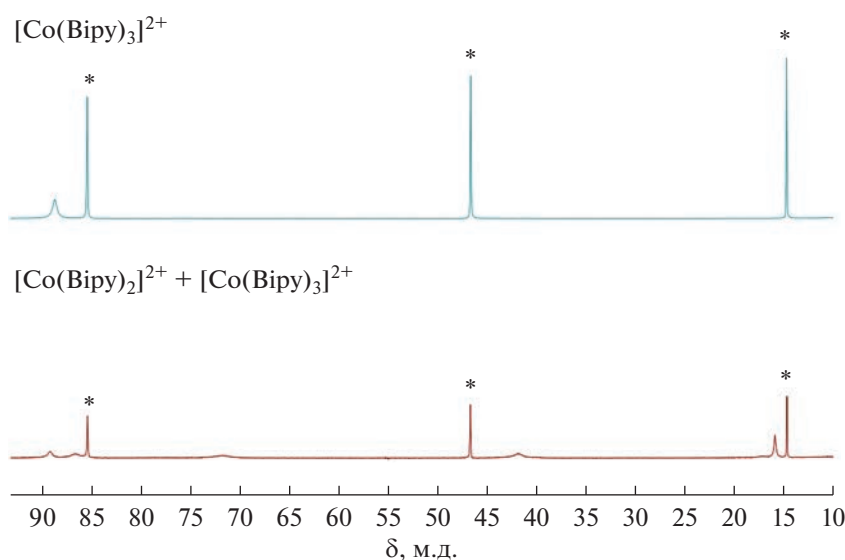


Рис. 7. Сравнение парамагнитных областей спектров ЯМР для продуктов восстановления комплекса I до (нижний спектр) и после (верхний спектр) концентрирования раствора реакционной смеси.

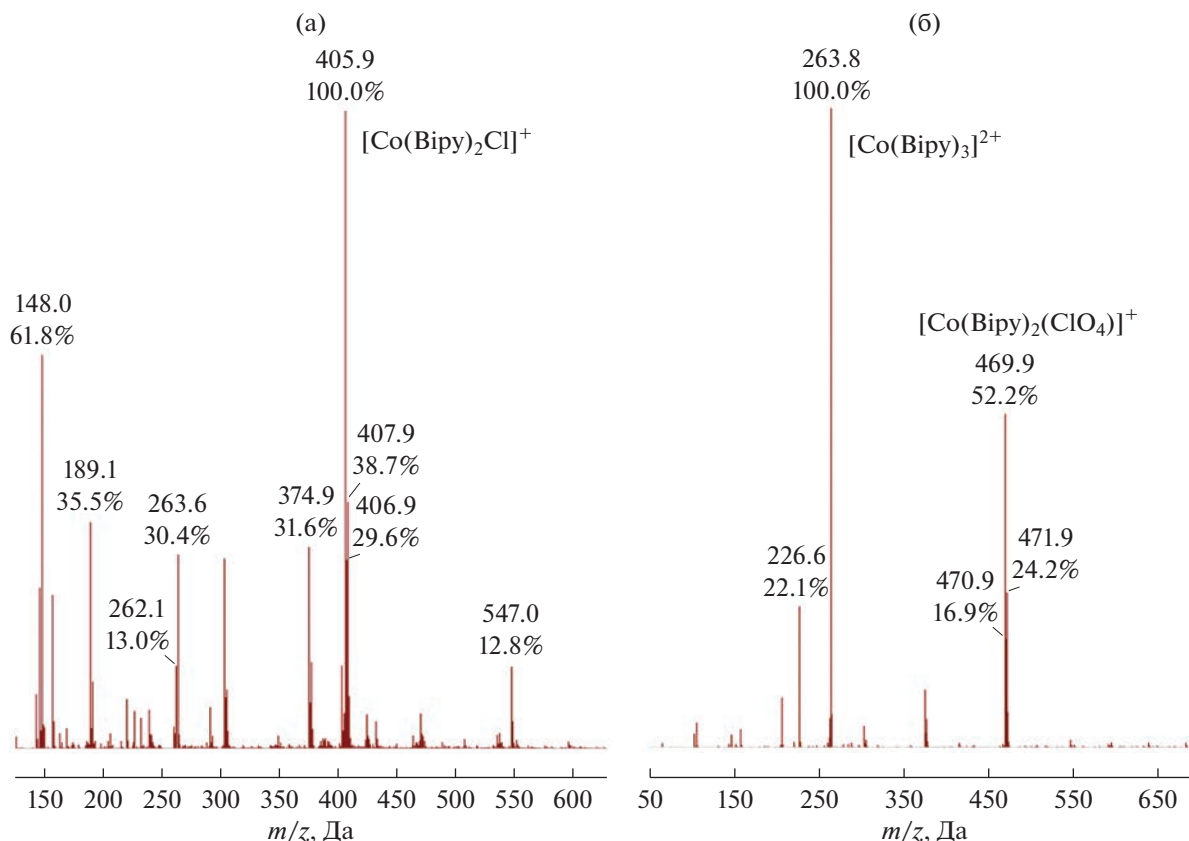


Рис. 8. Сравнение масс-спектров продуктов восстановления комплекса I до (а) и после (б) концентрирования раствора реакционной смеси.

бальта(III) являются комплексы кобальта(II) состава $[\text{Co}(\text{Phen})_3]^{2+}\text{A}^{2-}$ и $[\text{Co}(\text{Bipy})_3]^{2+}\text{A}^{2-}$.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенодифракционные и спектральные исследования проведены с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-00155).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brown J.M., Wilson W.R. // Nat. Rev. Cancer. 2004. V. 4. P. 437.
2. Zhang P., Sadler P.J. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. P. 1541.
3. Areas E.S., Paiva J.L.A., Ribeiro F.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 37. P. 4031.
4. Renfrew A.K., O'Neill E.S., Hambley T.W. et al. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 375. P. 221.
5. Palmeira-Mello M.V., Caballero A.B., Ribeiro J.M. et al. // J. Inorg. Biochem. 2020. V. 211. P. 111211.
6. Jungwirth U., Kowol C.R., Keppler B.K. et al. // Antioxid. Redox. Signal. 2011. V. 15. P. 1085.
7. Graf N., Lippard S.J. // Adv. Drug. Deliv. Rev. 2012. V. 64. P. 993.
8. Ware D.C., Siim B.G., Robinson K.G. et al. // Inorg. Chem. 1991. V. 30. P. 3750.
9. Craig P.R., Brothers P.J., Clark G.R. et al. // Dalton Trans. 2004. V. 4. P. 611.
10. Failes T.W., Cullinane C., Diakos C.I. et al. // Chem. Eur. J. 2007. V. 13. P. 2974.
11. Karthaler-Benbakka M.S.C., Groza M.S.D., Kryezju M.K. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 12930.
12. Souza I.S.A., Santana S.S., Gomez J.G. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 16425.
13. Sarkar T., Kumar A., Sahoo S. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 6649.
14. Vlcek A.A. // Inorg. Chem. 1967. V. 6. P. 1425.
15. Ma D.-L., Wu C., Cheng S.-S. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2019. V. 20. P. 341.
16. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
17. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
18. Stamatatos T.C., Bell A., Cooper P. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2005. V. 8. P. 533.
19. Alvarez S. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 13447.

УДК 541.49;546.719

Трис(ПИРАЗОЛИЛ)БОРАТТИОЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ(V) КАК ЛИГАНДЫ В ПЛОСКО-КВАДРАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ ПАЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ

© 2023 г. И. В. Скабицкий¹*, Ю. Я. Ильина¹, С. С. Шаповалов¹

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

*e-mail: skabitskiy@gmail.com

Поступила в редакцию 13.05.2022 г.

После доработки 05.07.2022 г.

Принята к публикации 07.07.2022 г.

Реакцией $\text{TrReO}(\text{S}^n\text{C}_3\text{H}_7)_2$ ($\text{Tr} = \text{трис(пиразолил)боратный анион}$) с ацетонитрильными комплексами $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ и $\text{PtI}_2(\text{MeCN})_2$ в толуоле получены новые гетерометаллические комплексы рения $\text{TrReO}(\mu\text{-S}^n\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{MX}_2$ ($\text{MX}_2 = \text{PdCl}_2$ (I), $\text{MX}_2 = \text{PtI}_2$ (II)). Аналогичный комплекс $\text{TrReO}(\mu\text{-S}^n\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{PdI}_2$ (III) образуется при действии NaI в хлористом метиле на I, либо в реакции $\text{TrReO}(\text{S}^n\text{C}_3\text{H}_7)_2$ с суспензией PdI_2 в толуоле. Комплексы I–III охарактеризованы ИК- и ЯМР-спектроскопией, их строение установлено методом PCA (CCDC № 2172225–2172227).

Ключевые слова: комплексы рения, тиолатные комплексы, гетерометаллические комплексы, трис(пиразолил)борат, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X22700086, **EDN:** ESDZQX

В случае процесса риформинга дезактивация катализаторов в основном вызвана отложением кокса на поверхности катализатора. Одним из наиболее значимых эффектов добавления рения к монометаллическому платиносодержащему катализатору на основе оксида алюминия является повышение стабильности [1]. Добавление хемосорбированной серы в каталитическую систему приводит к образованию неактивных звеньев ReS , которые разделяют большие ансамбли Pt на более мелкие, вследствие чего уменьшается количество осаждаемого кокса и увеличивается содержание водорода в нем [2]. Изменяется также и механизм протекания реакций: в случае сульфированных систем увеличивается селективность превращения метилциклопентана в бензол и циклогексан [3]. Таким образом, халькогенидные платина-рениевые комплексы могут представлять интерес для получения гетерогенных катализаторов.

Одним из способов получения гетерометаллических кластеров является использование комплексов, содержащих две концевые тиолатные группы как лигандов по отношению к изолиобальным металлофрагментам: трис-пиразолилборатные комплексы Ru [4] и Rh [5, 6] были использованы для получения димеров, содержащих также Pd , Pt , Re , Mo .

Однако гетерометаллические производные комплексов рения(V) с координированным трис-пиразолилборатным анионом и двумя концевыми

ми тиолатными лигандами ($\text{LReO}(\text{SR})_2$ ($\text{L} = \text{HBPz}_3$ или BPz_4 , где Pz – пиразол [7]) до сих пор не были получены. Более того, известно только малое число структур, в которых тиолатный комплекс, содержащий также концевой оксолиганд, координировался бы к другому металлу за счет образования тиолатных мостов [8, 9].

Низкая реакционная способность соединений такого типа может быть обусловлена участием неподеленных электронных пар на атоме серы в дополнительном π -донировании на разрыхляющие π -орбитали кратной связи $\text{Re}=\text{O}$, проявляющемся в заметном укорочении связей $\text{Re}=\text{S}$ по данным РСА и заторможенном вращении тиолатных лигандов в растворе по данным ЯМР [10]. В настоящем исследовании мы поставили задачу выявить условия, при которых недавно полученный нами комплекс $\text{TrReO}(\text{S}^n\text{C}_3\text{H}_7)_2$ будет участвовать в координации с металлами платиновой группы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции в ходе синтеза и выделения продуктов проводили в абсолютных растворителях в атмосфере чистого аргона. ИК-спектры регистрировали при помощи спектрометра BrukerAlpha с приставкой НПВО BrukerATRDiamond. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{195}Pt регистрировали на

приборе BrukerAV 300; химические сдвиги ^1H , ^{13}C приведены относительно тетраметилсилана, ^{195}Pt — Na_2PtCl_6 в D_2O . Синтезы $\text{TrReO}(\text{S}^n\text{C}_3\text{H}_7)_2$ [10], $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ [11], PtI_2 [12] проводили согласно литературной методике. $\text{PtI}_2(\text{MeCN})_2$ получали, обрабатывая $\text{PtCl}_2(\text{MeCN})_2$ иодидом натрия в ацетонитриле [13].

Синтез $\text{TrReO}(\mu\text{-S}^n\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{PdCl}_2$ (I). К раствору 212 мг (0.38 ммоль) $\text{TrReO}(\text{S}^n\text{C}_3\text{H}_7)_2$ в 15 мл толуола добавляли 100 мг (0.38 ммоль) $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$. Полученную суспензию перемешивали при 60°C в течение 16 ч. Образующийся коричневый порошок I отделяли декантацией, промывали толуолом, пентаном и высушивали в вакууме. Выход 195 мг (70%).

ИК (ν , см^{-1}): 3145 о.сл, 3123 о.сл, 3091 о.сл, 2958 о.сл.ш, 2928 о.сл, 2868 о.сл, 2534 о.сл.ш, 1504 сл, 1456 о.сл, 1442 о.сл, 1407 с, 1390 о.сл, 1310 о.сл, 1297 ср, 1215 сл, 1200 ср, 1185 о.сл, 1173 сл, 1120 ср, 1106 о.сл, 1076 о.сл, 1045 о.с, 995 о.сл, 974 о.с, 903 о.сл, 879 о.сл, 814 о.сл, 782 о.с, 712 ср, 672 о.сл, 650 сл, 616 ср.

ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 ; 298 К; δ , м.д.): 0.89 (т., $^3J_{\text{H-H}} = 7.35$ Гц, 6H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.76 (м., 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.79 (д.д.д., 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.07 (д.д.д., 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 6.43 (т., $^3J_{\text{H-H}} = 2.4$ Гц, 1H), 6.61 (т., $^3J_{\text{H-H}} = 2.5$ Гц, 2H), 7.72 (д.д., $^3J_{\text{H-H}} = 2.3$ Гц, $^4J_{\text{H-H}} \approx 0.5$ Гц, 1H), 7.89 (д., $^3J_{\text{H-H}} = 2.5$ Гц, 2H), 8.02 (д.д., $^3J_{\text{H-H}} = 2.5$ Гц, $^4J_{\text{H-H}} \approx 0.6$ Гц, 2H), 10.9 (д., $^3J_{\text{H-H}} = 2.2$ Гц, 1H). ЯМР ^{13}C { ^1H } DEPT (CD_2Cl_2 ; 298 К; δ , м.д.): 13.23, 26.72 (CH_2), 44.98 (CH_2), 108.65, 109.85, 137.1, 139.70, 147.57, 154.32.

Найдено, %: C 25.07; H 3.32; N 11.17.

Для $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{BN}_6\text{OS}_2\text{Cl}_2\text{PdRe}$ ($M = 743$)

вычислено, %: C 24.25; H 3.25; N 11.31.

Пригодные для PCA кристаллы I получали выдерживанием $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ в растворе $\text{TrReO}(\text{S}^n\text{C}_3\text{H}_7)_2$ в CH_2Cl_2 при комнатной температуре в течение недели.

Синтез $\text{TrReO}(\mu\text{-S}^n\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{PtI}_2$ (II). К раствору 48 мг (0.085 ммоль) $\text{TrReO}(\text{S}^n\text{C}_3\text{H}_7)_2$ в 15 мл толуола добавляли 45 мг (0.085 ммоль) $\text{PtI}_2(\text{MeCN})_2$. Полученную суспензию перемешивали при 80°C в течение 3 сут. Образовавшийся черный порошок II отделяли декантацией, промывали толуолом, пентаном и высушивали в вакууме. Выход 71 мг (83%).

ИК (ν , см^{-1}): 3120 о.сл, 3089 о.сл, 3054 о.сл, 2966 о.сл, 2925 о.сл.ш, 2864 о.сл, 2530 о.сл, 1503 сл, 1405 с, 1388 о.сл, 1310 о.сл, 1299 ср, 1211 сл, 1200 о.сл, 1185 о.сл, 1177 ср, 1119 ср, 1071 о.сл, 1047 о.с, 992 о.сл, 973 с, 913 о.сл.ш, 870 о.сл, 811 о.сл, 778 о.сл,

771 о.с, 723 о.сл, 710 ср, 670 о.сл, 650 сл, 613 сл, 500 о.сл, 461 о.сл, 414 о.сл.

ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 ; 298 К; δ , м.д.): 0.84 (т., $^3J_{\text{H-H}} = 7.34$ Гц, 6H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.67 (м., 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.06 (д.д.д., 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.44 (д.д.д., 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 6.35 (т., $^3J_{\text{H-H}} = 2.4$ Гц, 1H), 6.61 (т., $^3J_{\text{H-H}} = 2.4$ Гц, 2H), 7.68 (д.д., $^3J_{\text{H-H}} = 2.4$ Гц, $^4J_{\text{H-H}} \approx 0.7$ Гц, 1H), 7.90 (д., $^3J_{\text{H-H}} = 2.2$ Гц, 2H), 8.02 (д.д., $^3J_{\text{H-H}} = 2.5$ Гц, $^4J_{\text{H-H}} \approx 0.7$ Гц, 2H), 10.8 (д., $^3J_{\text{H-H}} = 2.1$ Гц, 1H). ЯМР ^{13}C { ^1H } DEPT (CD_2Cl_2 ; 298 К; δ , м.д.): 12.77, 27.75 (CH_2), 44.97 (CH_2), 108.71, 109.63, 136.79, 139.56, 147.21, 151.28. ЯМР ^{195}Pt { ^1H } —3704.

Найдено, %: C 18.42; N 8.80; H 2.87.

Для $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{BN}_6\text{OS}_2\text{I}_2\text{PtRe}$ ($M = 1014$)

вычислено, %: C 17.76; N 8.29; H 2.38.

Синтез $\text{TrReO}(\mu\text{-S}^n\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{PdI}_2$ (III). Суспензию 33 мг (0.09 ммоль) PdI_2 в растворе 53 мг (0.09 ммоль) $\text{TrReO}(\text{S}^n\text{C}_3\text{H}_7)_2$ в 10 мл толуола перемешивали при 60°C в течение 16 ч. Светло-коричневый раствор отфильтровывали, черный порошок промывали толуолом, пентаном и экстрагировали 5×5 мл CH_2Cl_2 . Экстракт упаривали до 1/4 объема и добавляли 5 мл гексана. Выпавший при выдерживании при -25°C черный мелкокристаллический порошок отделяли декантацией, промывали пентаном и высушивали в вакууме. Выход 46 мг (54%).

ИК (ν , см^{-1}): 3120 о.сл, 3090 о.сл, 2947 о.сл, 2925 о.сл, 2865 о.сл, 2530 о.сл, 1504 сл, 1455 о.сл, 1441 о.сл, 1431 о.сл, 1406 с, 1389 о.сл, 1311 о.сл, 1301 ср, 1212 ср, 1200 сл, 1186 о.сл, 1178 сл, 1120 ср, 1105 о.сл, 1073 о.сл, 1049 о.с, 993 о.сл, 974 о.с, 917 о.сл, 898 о.сл, 871 о.сл, 812 о.сл, 778 о.с, 770 о.сл, 724 о.сл, 711 с, 670 о.сл, 651 сл, 621 о.сл, 614 сл.

ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 ; 298 К; δ , м.д.): 0.86 (т., $^3J_{\text{H-H}} = 7.35$ Гц, 6H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.59 (м., 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.74 (м., 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.04 (д.д.д., 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.45 (д.д.д., 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 6.36 (т., $^3J_{\text{H-H}} = 2.4$ Гц, 1H), 6.60 (т., $^3J_{\text{H-H}} = 2.4$ Гц, 2H), 7.69 (д.д., $^3J_{\text{H-H}} = 2.4$ Гц, $^4J_{\text{H-H}} \approx 0.7$ Гц, 1H), 7.91 (д., $^3J_{\text{H-H}} = 2.2$ Гц, 2H), 7.99 (д.д., $^3J_{\text{H-H}} = 2.5$ Гц, $^4J_{\text{H-H}} \approx 0.7$ Гц, 2H), 10.5 (д., $^3J_{\text{H-H}} = 2.1$ Гц, 1H). ЯМР ^{13}C { ^1H } DEPT (CD_2Cl_2 ; 298 К; δ , м.д.): 12.99, 27.15 (CH_2), 46.06 (CH_2), 108.19, 109.58, 136.79, 139.40, 147.31, 153.34.

PCA выполнен на дифрактометре BrukerAPEX II CCD. Поглощение учтено методом множественного измерения эквивалентных отражений по программе SADABS [14]. Структуры I—III определены прямым методом и уточнены мето-

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

Параметр	Значение		
	I	II	III
Брутто-формула	$C_{60}H_{96}B_4N_{24}O_4S_8Cl_8Pd_4Re_4$	$C_{15}H_{24}BN_6OS_2I_2PtRe$	$C_{15}H_{24}BN_6OS_2I_2PdRe$
M	2971.32	1014.42	925.73
Излучение (λ , Å)	MoK_α ($\lambda = 0.71073$)		
Температура съемки, К	100	100	100
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a , Å	18.6659(9)	35.0751(13)	34.9887(18)
b , Å	15.7179(9)	16.1705(6)	16.2134(8)
c , Å	17.8020(10)	17.7065(7)	17.7636(9)
α , град	90	90	90
β , град	118.456(4)	93.3590(10)	93.548(2)
γ , град	90	90	90
V , Å ³	4591.9(5)	10025.6(7)	10057.7(9)
Z	2	16	16
ρ (выч.), г/см ^{−3}	2.149	2.688	2.445
μ , мм ^{−1}	6.485	13.050	8.165
$F(000)$	2848.0	7360.0	6848.0
Интервал сканирования	3.588–59.206	2.774–54.3	3.404–54
Тип сканирования	ω		
Независимых (R_{int})	12883 (0.0789)	22208 (0.1180)	21965 (0.1013)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	12276	14508	15148
Число уточняемых параметров	529	1005	1053
GOOF (F^2)	1.080	1.147	1.137
R_1 для N_2	0.0289	0.0389	0.0399
wR_2 для N_1	0.0597	0.0929	0.1094
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, е Å ^{−3}	2.58/−1.37	3.26/−2.88	2.23/−1.89

дом наименьших квадратов относительно F^2 в анизотропном приближении неводородных атомов с использованием пакетов программ SHELX-2014 [15] и OLEX2 [16]. Положения атомов H рассчитаны геометрически. В структурах II и III, содержащих независимые молекулы, попарно связанные трансляцией, близкой к (1/4, 0, 1/2) для

легких атомов пиразолатных лигандов применялось ограничение равенства тепловых параметров между эквивалентными атомами.

Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры I–III приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные — в табл. 2.

Таблица 2. Длины связей и валентные углы структуры комплексов I–III

Связь	TrReO(SC ₃ H ₇) ₂ [10]	I	II	III
	<i>d</i> , Å			
Re–O	1.697(1)	1.678(4)	1.668(7)	1.685(6)
Re–S	2.3045(5)	2.361(1)	2.390(3)	2.387(2)
	2.3018(5)	2.394(1)	2.385(3)	2.377(2)
Re–N (<i>транс</i> к O)	2.268(2)	2.252(4)	2.262(8)	2.264(7)
Re–N (<i>транс</i> к S)	2.143(2)	2.101(4)	2.095(8)	2.107(7)
	2.175(2)	2.127(4)	2.093(9)	2.109(7)
M–S		2.284(1)	2.310(3)	2.329(2)
		2.300(1)	2.310(3)	2.329(2)
M–X		2.326(2)	2.6090(8)	2.6006(8)
		2.310(2)	2.6007(9)	2.5914(9)
Угол	ω , град			
ReSC	115.63(7)	120.1(2)	110.4(4)	110.2(3)
	112.36(6)	113.8(2)	112.4(4)	112.5(3)
ReSM		98.34(5)	98.4(1)	97.77(8)
		96.98(5)	98.5(1)	98.05(8)
ReSRe	89.34	75.85(5)	78.29(9)	79.11(8)
SMS		79.24(5)	81.45(9)	81.27(8)

Координаты атомов и другие параметры структур I–III депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2172225–2172227 соответственно; http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

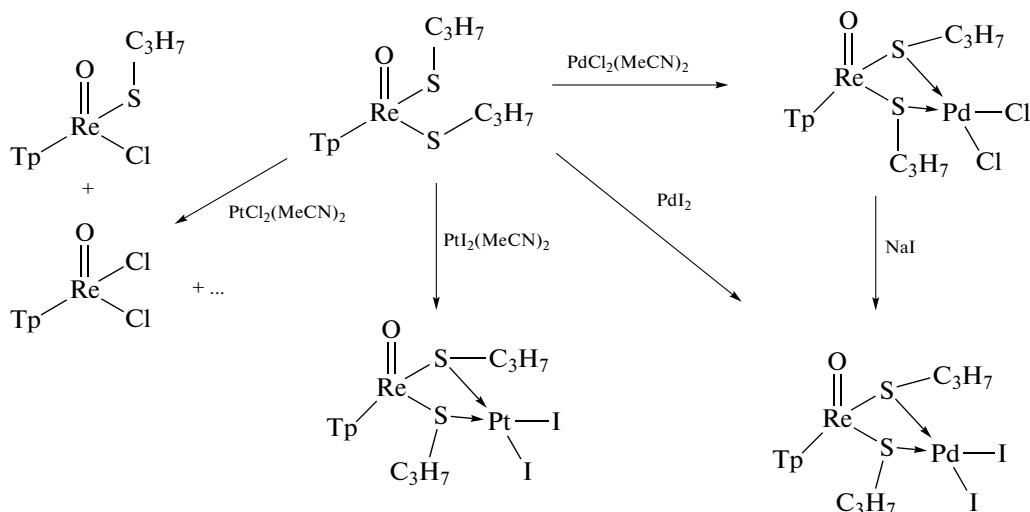
Квантово-химические расчеты проводили в рамках теории функционала плотности с помощью программного комплекса ORCA 5.03 [17]. Оптимизацию геометрии комплексов проводили с использованием функционала PBE [18, 19] с дважды расщепленным полноэлектронным базисом def2-SVP [20] и использованием эмпирической поправки к дисперсионным взаимодействиям D3BJ [21, 22]. Энергию активации рассчитывали с использованием гибридного функционала PBE0 [23] с трижды расщепленным базисом def2-TZVP [20]. Расчет электронной плотности проводили с учетом скалярных релятивистских поправок методом ZORA [24, 25] в полноэлектронном трижды расщепленном базисе адаптированном для данного метода [26, 27]. Топологический анализ электронной плотности проводили по программе AIMAll [28].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция TrReO(SⁿC₃H₇)₂ с ацетонитрильным комплексом палладия PdCl₂(MeCN)₂ в толуоле

при 60°C приводит к образованию осадка нового комплекса TrReO(μ-SⁿC₃H₇)₂PdCl₂ (I). Аналогичная реакция с PtCl₂(MeCN)₂ не идет при 80°C, а при нагревании до 100°C происходит образование TrReOCl₂, идентифицированного по ТСХ в сравнении с эталоном в смеси с ярко-зеленым комплексом (предположительно TrReOCl(SⁿC₃H₇), аналогичным известному TrReOCl(SⁿBu) [10]). Иодидный платиновый комплекс PtI₂(MeCN)₂ оказывается более реакционноспособным: его реакция с TrReO(SⁿC₃H₇)₂ при 80°C позволяет получить TrReO(μ-SⁿC₃H₇)₂PtI₂ (II) с высоким выходом. Исходный ацетонитрильный комплекс палладия PdI₂(MeCN)₂ неустойчив, поэтому TrReO(μ-SⁿC₃H₇)₂PdI₂ (III) может быть получен реакцией TrReO(SⁿC₃H₇)₂ с аморфным PdI₂ в толуоле, либо обменом галогенидных заместителей при действии NaI в CH₂Cl₂ на комплекс I.

Следует отметить, что попытка введения в аналогичную реакцию иодидного комплекса никеля NiI₂(MeCN)₂ приводит только к его превращению в NiI₂ без координации рениевого исходного.



Все три новых комплекса имеют крайне близкие спектральные характеристики. Координация MX_2 фрагмента приводит к заметному смещению частоты колебания B-H (2534 см^{-1} для $\text{X} = \text{Cl}$, 2530 см^{-1} для $\text{X} = \text{I}$) в коротковолновую область в твердой фазе по сравнению с исходным соединением (2479 см^{-1}). По-видимому, это смещение во многом связано с влиянием окружения молекулы в кристалле, так как для растворов в CH_2Cl_2 разница оказывается значительно меньше (2507 см^{-1} для $\text{TrpReO(S}^n\text{C}_3\text{H}_7)_2$, 2525 см^{-1} для комплексов I–III). Данные DFT расчета колебательных частот показывают смещение в том же направлении на 17 см^{-1} . Также заметно (с 941 на 973 см^{-1}) смещается интенсивная полоса, приписываемая колебаниям Re-O [29], что неплохо согласуется с предположительным уменьшением дополнительного π -донирования с атомов серы на разрыхляющие орбитали Re-O , когда одна из неподеленных электронных пар на каждом атоме серы оказывается задействована в связывании со вторым металлом. Однако отметим, что по данным DFT расчетов, в этой области также находятся деформационные колебания пиразолатных колец, одно из которых оказывается в близком контакте со вторым металлом.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C комплексов I–III практически идентичны. Основным отличием от спектра исходного комплекса оказывается значительное смещение одного из сигналов протонов пиразольного кольца, находящегося в *транс*-положении к связи Re-O в слабое поле (до 10.5 – 10.9 м.д. по сравнению с исходным 7.79 м.д.). Кроме того, при комнатной температуре в спектрах I–III отсутствуют признаки динамических процессов. Это позволяет предположить, что комплексы сохраняют в растворе конформацию цикла ReS_2M , наблюдаемую в кристалле.

Следует отметить, что попытка растворения комплексов в d^6 -ДМСО приводит к быстрому разложению, причем только часть сигналов в спектре образующейся смеси может быть отнесена к исходному комплексу рения. По-видимому, кроме вытеснения тиолатного хелата из координационной сферы Pd или Pt , полярный ДМСО также ускоряет процессы обмена галогенидных и тиолатных лигандов между металлами, приводящие к сложной смеси соединений.

Строение комплексов было определено РСА. Структура комплекса I содержит две независимые молекулы, а изоструктурные комплексы II и III – четыре независимые молекулы, попарно связанные некристаллографической трансляцией, близкой к $(1/4, 0, 1/2)$. Строение одной из независимых молекул в I (рис. 1б) и всех четырех молекул в II и III оказывается практически идентичным. Координация второго металла приводит к значительному удлинению связей Re-S ($2.361(1)$ – $2.394(1)\text{ Å}$) по сравнению с исходным ($2.3018(5)$, $2.3045(5)\text{ Å}$). Интересно, что и самое длинное, и самое короткое расстояния наблюдаются в одной независимой молекуле в структуре I (рис. 1а), единственной, в которой наблюдается отличие в конформации ближней к сере связи C-C пропильной группы. При этом, атом серы с короткой связью Re-S также демонстрирует более короткую связь S-Pd ($2.284(1)$, $2.300(1)$ – $2.329(2)\text{ Å}$ в остальных молекулах в структурах I–III) и угол ReSC ($120.1(2)^\circ$) даже больший, чем в исходном ($115.63(7)^\circ$, $112.36(6)^\circ$), тогда как остальные углы ReSC в структурах I–III оказываются немного уменьшены по сравнению с исходным комплексом ($110.2(3)^\circ$ – $113.8(2)^\circ$). Наряду с некоторым укорочением связи Re-O такие изменения геометрических параметров хорошо согласуются с предположением, что координация второго металла будет приводить к снижению π -донирования с атомов серы на разрыхляющие орбитали Re-O .

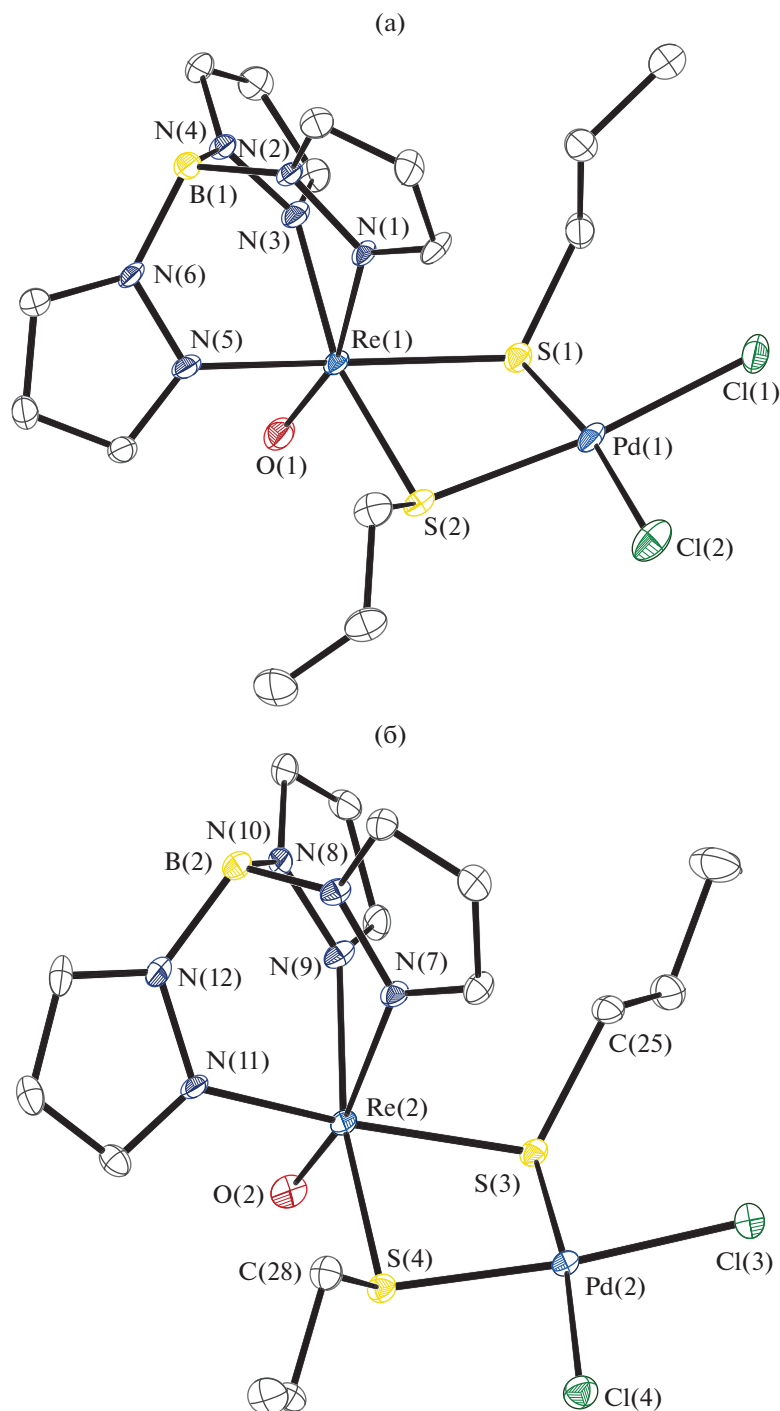


Рис. 1. Молекулярная структура I: независимые молекулы с различающимися между собой (а) и одинаковыми (б) конформациями пропильных групп.

Интересно, что во всех независимых молекулах структур I–III наблюдается одна и та же конформация цикла ReS_2M , в которой оба тиолатных лиганда находятся в антиположении к связи $\text{Re}=\text{O}$, а фрагмент MX_2 отклонен в том же направлении с образованием короткого контакта $\text{M}\cdots\text{H}$ (2.660–2.738 Å) с пиразолатным кольцом. Воз-

можно, это является основной причиной характерных изменений в ИК- и ЯМР-спектрах комплексов I–III по сравнению с исходным.

DFT-расчет энергий возможных конформеров комплекса I дает наименьшую энергию для конформера, наблюдаемого в РСА. Другие конфигурации тиолатных лигандов относительно кольца

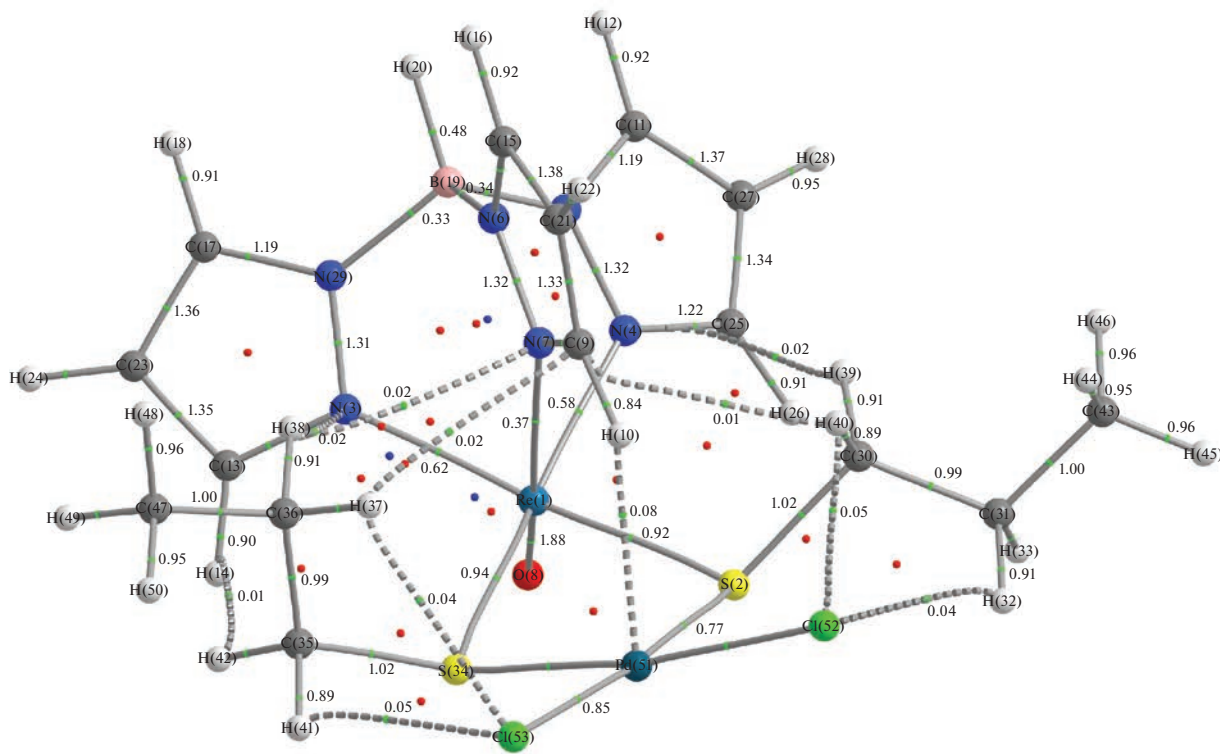
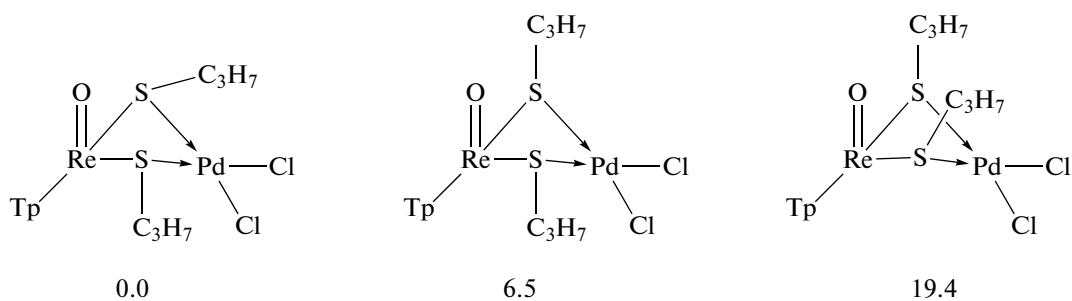


Рис. 2. Молекулярный граф комплекса I с указанием положения критических точек и связывающих путей. Индексы делокализации приведены для связевых критических точек.

ReS_2M оказываются выше по энергии на 6.5 и 19.4 ккал/моль, а минимумы, в которых фрагмент

PdCl_2 был бы отклонен от пиразолатного кольца, вообще не удается обнаружить.



Анализ топологии рассчитанной электронной плотности комплекса I (рис. 2) показывает не только наличие связевого пути $\text{Pd}-\text{H}$, но и достаточно большой для нековалентного взаимодействия индекс делокализации (0.083). Оценка энергии взаимодействия $\text{Pd}-\text{H}$, исходя из плотности потенциальной энергии в связевой критической точке [30], составляет 4.3 ккал/моль.

Таким образом, была показана возможность координации *трис*-пиразолилборатного комплекса рения(V) с тиолатными лигандами как хелатного лиганда. Полученные гетерометалличе-

ские комплексы устойчивы в некоординирующих растворителях, но разлагаются при растворении в ДМСО.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа поддержана грантом Российским научным фондом (грант № 18-73-10206).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xiao J., Puddephatt R.J. // *Coord. Chem. Rev.* 1995. V. 143. P. 457.
2. Augustine S.M., Alameddini G.N., Sachtler W.M.H. // *J. Catal.* 1989. V. 115. № 1. P. 217.
3. Dees M.J., Bol M.H.B., Ponc V. // *Appl. Catal.* 1990. V. 64. P. 279.
4. Mizobe M., Hosomizu M., Hidai // *Inorg. Chim. Acta.* 1998. V. 273. P. 238.
5. Misumi Y., Seino H., Mizobe Y. // *Inorg. Chim. Acta.* 2009. V. 362. P. 4409.
6. Nagao S., Seino H., Hidai M. et al. // *Dalton Trans.* 2005. V. P. 3166.
7. Lail M., Pittard K.A., Gunnoe T.B. // *Adv. Organomet. Chem.* 2008. V. 56. P. 95.
8. Arikawa Y., Kawaguchi H., Kashiwabara K. et al. // *Inorg. Chem.* 1999. V. 38. P. 4549.
9. Pinder T.A., Montalvo S.K., Hsieh Ch.-H. et al. // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. P. 9095.
10. Скабицкий И.В., Сахаров С.Г., Пасынский А.А. и др. // *Коорд. химия.* 2019. Т. 45. С. 451 (Skabitskii I.V., Sakharov S.G., Pasunskii A.A. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2019. V. 45. P. 539).
<https://doi.org/10.1134/S1070328419080086>
11. Rimoldi M., Ragaini F., Gallo E. et al. // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. P. 3648.
12. Thiele G., Brodersen K., Kruse E. et al. // *Naturwissenschaften.* 1967. V. 54. P. 615.
13. Rochon F.D., Fleurent L. // *Inorg. Chim. Acta.* 1988. V. 143. P. 81.
14. SADABS (version 2008/1). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2008.
15. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A.* 2008. V. 64. P. 112.
16. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339.
17. Neese F. // *WIREs Computational Molecular Science.* 2012. V. 2. № 1. P. 73.
18. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865.
19. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 78. P. 1396 (Erratum).
20. Weigend F., Ahlrichs R. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. P. 3297.
21. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // *J. Comput. Chem.* 2011. V. 32. P. 1456.
22. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. P. 154104.
23. Adamo C., Barone V. // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. P. 6158.
24. van Lenthe E., Baerends E.J., Snijders J.B. // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 99. P. 4597.
25. van Wüllen C. // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. P. 392.
26. Rolfes J.D., Neese F., Pantazis D.A. // *J. Comput. Chem.* 2020. V. 41. P. 1842.
27. Pantazis D.A., Chen X.Y., Landis C.R., Neese F. // *J. Chem. Theory Comput.* 2008. V. 4. P. 908.
28. AIMAll (version 19.10.12). Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2019. <http://aim.tkgristmill.com/references.html>
29. Degnan I.A., Behm J., Cook M.R., Herrmann W.A. // *Inorg. Chem.* 1991. V. 30. P. 2165.
30. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 285. P. 170.

УДК 546.562;547.636.6;548.737

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВОГО БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ 1,2-бис(2-(4,4,4-ТРИФТОР-1,3-ДИОКСОБУТИЛ)ФЕНОКСИ)ЭТАНА

© 2023 г. А. Н. Патрина^{1, *}, Е. А. Веретенникова^{1, 2}, Л. А. Хамидуллина^{1, 2}, И. С. Пузырев¹, П. А. Слепухин¹, А. В. Пестов^{1, 2}

¹Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: algalameb@gmail.com

Поступила в редакцию 21.06.2022 г.

После доработки 08.09.2022 г.

Принята к публикации 14.09.2022 г.

Синтезирован новый биядерный комплекс 1,2-бис[2-(4,4,4-трифтор-1-гидрокси-3-оксобут-1-енил)фенокси]этанди(диметилформамид)димедь(II) и изучено его строение методом рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2179252). Кристалл комплекса образован центросимметричными молекулами состава $\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{DMFA})_2$, в которых координационное окружение каждого металлоцентра — искаженная квадратная пирамида, а вся молекула представляет собой металломакроцикл, содержащий каликсареноподобную полость. Ее размер определяется расстоянием между металлоцентрами $\text{Cu}\dots\text{Cu}$ 7.699 Å и расстоянием между плоскостями противоположных фенильных радикалов в *цис*-положении 8.200–8.323 Å, а сама полость имеет форму параллелограмма. Формирование биядерной структуры каркасного типа обусловлено увеличением дентатности лиганда путем формирования бис-трикетоноподобной структуры, которая приводит к ослаблению донорности обеих функциональных групп β-дикетонного фрагмента.

Ключевые слова: комплексы меди(II), трикетоноподобные лиганды, металломакроциклы

DOI: 10.31857/S0132344X22700177, **EDN:** IWRPPY

Классические β-дикетоны и родственные лиганды изучаются уже более 100 лет, поскольку их способность к хелатированию обеспечивает формирование нетривиальных и порой неожиданных по строению координационных соединений. Такие лиганды и их аналоги по-прежнему вызывают значительный интерес, что приводит к существенному развитию координационной химии [1, 2]. Кроме того, объединение координационной химии металлов и супрамолекулярной химии за последние несколько десятилетий привело к созданию необычайного диапазона металлосодержащих сборок, часто демонстрирующих уникальные свойства [3]. И в этом случае составляющая β-дикетона привлекательна для формирования металлосупрамолекулярных структур [4, 5]. В большинстве случаев с участием такого фрагмента образуется шестичленный хелатный цикл и в зависимости от металла, условий и химического строения лиганда формируется квадратное, квадратно-пирамидальное или октаэдрическое координационное окружение [1, 3–7]. С учетом того, что комплексы переходных металлов с органическими лигандами играют значительную роль в биологических процессах [6], синтетические комплексы меди(II) рассмат-

риваются как перспективные противомикробные агенты [7], как альтернатива противоопухолевым препаратам платины [8] путем формирования смешанолигандных соединений с молекулами ДНК [9], как потенциальные модуляторы воспалительных и аутоиммунных реакций [10]. При этом химическое строение лиганда оказывает влияние не только на структуру координационного соединения, но и на биологическую активность металлокомплекса. В частности, фтор и фторсодержащие заместители, а также дикетогруппы усиливают биологическое действие органических соединений и их металлокомплексов при сохранении квадратно-пирамидального или октаэдрического координационного окружения [11]. Как и фенолы, β-дикетоны обеспечивают антиоксидантное действие [12, 13], которое сохраняется в комплексах меди(II) [14]. Хелатирующие трикетоноподобные лиганды, являясь производным β-дикетонов, демонстрируют возможность принципиального изменения строения координационного соединения в зависимости от условий синтеза [15], что позволяет формировать на их основе металлокомплексы, обладающие как биологической [16], так и люминесцентной [17] активностью. В этих случаях обра-

зуется стандартный шестичленный хелатный цикл с преимущественным квадратно-пирамидальным координационным окружением металлоцентра, но присутствие дополнительных донорных атомов обеспечивает сопряжение хелатных циклов, приводящее к биядерной структуре координационных соединений.

Настоящая работа является продолжением характеристики хелатирующих свойств трикетоноподобных лигандов и их производных и посвящена разработке метода синтеза нового биядерного комплекса меди(II) на основе 1,2-бис(2-(4,4,4-трифтор-1,3-диоксобутил)фенокси)этана (H_2L).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реагенты производства Sigma-Aldrich использовали без дополнительной очистки. Спектры ЯМР 1H зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX-400 относительно TMS, растворитель $CDCl_3$. Элементный анализ выполняли на автоматическом анализаторе Perkin Elmer CHN PE 2400. ИК-Фурье спектры регистрировали с помощью спектрометра Spectrum Two (Perkin Elmer) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с алмазным кристаллом.

Синтез H_2L [17]. Смесь 16 мл сухого тетрагидрофурана, 0.5 г (1.67 ммоль) 1,2-бис(2'-ацетилфенокси)этана, 27 мг (3.35 ммоль) гидрида лития и 0.42 мл (3.35 ммоль) этилтрифторацетата кипятили с обратным холодильником при перемешивании 4 ч. Затем смесь остужали, добавляли 2 мл соляной кислоты и 6 мл воды, перемешивали 15 мин при комнатной температуре и растворитель упаривали на роторном испарителе. Вещество перекристаллизовывали из хлороформа. Выход 95%. Продукт представляет собой порошок темно-бежевого цвета, $T_{пл} = 142-144^\circ C$.

Найдено, % C 54.03; H 3.43; F 23.10.

Для $C_{22}H_{16}O_6F_6$

вычислено, %: C 53.89; H 3.29; F 23.25.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3394, 3162, 3075, 2960, 2879, 1601, 1491, 1453, 1289, 1251, 1230, 1203, 1169, 1144, 1112, 1069, 955, 936, 918, 813, 765, 750, 714, 646, 623, 611, 579.

Спектр ПМР (δ , м.д.): 4.53 (2H, с., CH_2), 6.99 (1H, с., CH), 7.14 (1H, т., $J = 7.6$ γ -H), 7.57 (1H, м., $J = 7.6$, δ -H), 8.01 (1H, д., $J = 7.1$, H).

Синтез $[Cu_2L_2(DMFA)_2]$ (I). 0.1 г (0.204 ммоль) H_2L растворяли в 4 мл метанола, содержащего 16 мг (0.4 ммоль) NaOH в 4 мл воды растворяли 0.04 г (0.200 ммоль) $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$. Полученные

растворы смешивали, осадок бирюзового цвета отфильтровывали, сушили при $20^\circ C$ до постоянной массы. Осадок растворяли в 3 мл ДМФА и кристаллизовали при медленном упаривании растворителя. Осадок отфильтровывали, сушили при $20^\circ C$ до постоянной массы. Выход 92%.

Найдено, % C 47.87; H 3.21; N 2.20; F 18.10.

Для $C_{50}H_{42}N_2O_{14}F_{12}Cu_2$

Вычислено, %: C 48.04; H 3.39; N 2.24; F 18.24.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2924, 2854, 1682, 1657, 1616, 1592, 1530, 1486, 1460, 1380, 1312, 1275, 1239, 1188, 1149, 1132, 1079, 1058, 1041, 952, 940, 807, 760, 720, 675, 663, 591, 565, 531, 431.

РСА. Экспериментальные данные для комплекса I получены на автоматическом дифрактометре Xcalibur 3' (CCD детектор, MoK_α , графитовый монохроматор, $T = 135(2)$ K). Поглощение учтено аналитически по модели многогранного кристалла [18]. Решение и уточнение структуры проведено с использованием пакета программ SHELX [19]. Все неводородные атомы решены прямым методом и уточнены в анизотропном приближении, атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели наездника с зависимыми тепловыми параметрами. Кристаллографические данные, характеристики экспериментов и уточнения структур приведены в табл. 1.

Координаты атомов и величины тепловых параметров депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2179252; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По сравнению с классическими β -дикетонами хелатирующая способность моно- [4, 15] и бис-трикетоноподобных [17] лигандов за счет присутствия третьей дентатности некарбонильного типа способствует формированию нетривиального координационного окружения металлоцентров. Лиганд H_2L , являющийся примером бис-трикетоноподобной структуры, получали реакцией конденсации 1,2-бис(2'-ацетилфенокси)этана с этилтрифторацетатом по ранее разработанному методу (схема 1) [17].

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

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{50}H_{42}N_2O_{14}F_{12}Cu_2$
M	1249.93
Сингония	Триклинная
Пр. группа	$P\bar{1}$
Z	1
a , Å	11.2752(8)
b , Å	11.5169(10)
c , Å	13.2346(13)
α , град	86.615(7)
β , град	67.412(8)
γ , град	70.645(7)
V , Å ³	1492.5(2)
ρ (выч.), г/см ³	1.391
μ , мм ⁻¹	0.809
$F(000)$	634
Размеры кристалла, мм	$0.41 \times 0.29 \times 0.17$
Область сбора данных по θ , град	$3.707 < \theta < 30.493$
Интервалы индексов отражений	$-16 \leq h \leq 14, -16 \leq k \leq 15, -18 \leq l \leq 17$
Измерено отражений	16843
Независимых отражений	8138
Отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	4071
Число уточняемых параметров	421
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0993
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.2474
R_1 (все отражения)	0.1670
wR_2 (все отражения)	0.3002
GOOF	1.064
Остаточная электронная плотность (max/min), $e/\text{Å}^3$	1.176/–0.759

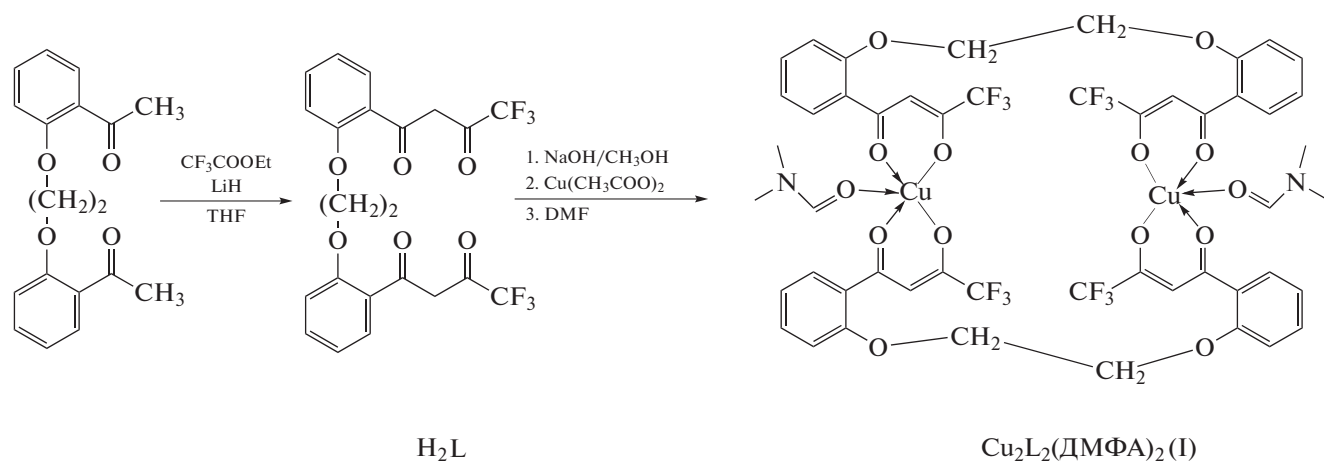
**Схема 1.**

Таблица 2. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (град) в координационном узле комплекса I

Связь	$d, \text{\AA}$	Угол	$\omega, \text{град}$
Cu(1)—O(1)	1.946(4)	O(2)Cu(1)O(1)	92.45(16)
Cu(1)—O(2)	1.945(4)	O(3)Cu(1)O(1)	85.60(15)
Cu(1)—O(3)	1.940(4)	O(4)Cu(1)O(1)	166.27(18)
Cu(1)—O(4)	1.936(4)	O(3)Cu(1)O(2)	169.68(19)
Cu(1)—O(005)	2.177(4)	O(1)Cu(1)O(005)	96.45(17)

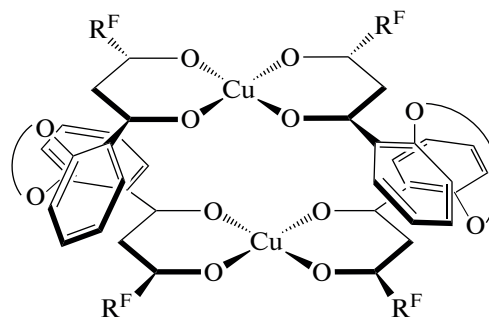
Взаимодействие лиганда H_2L в динатриевой форме с ацетатом меди(II) в водно-метанольном растворе с последующей перекристаллизацией из ДМФА приводит к образованию комплекса 1,2-бис[2-(4,4,4-трифтор-1-гидрокси-3-оксобут-1-енил)фенокси]этанди(диметилформамид)дими(II) (I), состав которого по данным элементного анализа соответствует соотношению $\text{Cu} : \text{L} = 1 : 1$. Структура I установлена методом РСА.

В кристалле I при соотношении $\text{Cu} : \text{L} = 1 : 1$ с общей формулой $\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{ДМФА})_2$ лиганды и металлоцентры формируют centrosymmetricheskuyu макроциклическую структуру, содержащую каликсареноподобную полость (рис. 1). При этом трикетонатные фрагменты молекулы лиганда ведут себя как соединенные через гибкоцепной фрагмент независимые хелатирующие агенты, координирующие два разных иона меди. Координационное окружение каждого металлоцентра — искаженная квадратная пирамида (рис. 1). Основание пирамиды формируется атомами кислорода двух β -дикетонильных фрагментов соседних лигандов. В вершине пирамиды находится атом кислорода карбонильной группы молекулы ДМФА. Основные характеристики координационного узла представлены в табл. 2.

Таким образом, каждый органический лиганд L по отношению к “собственному” атому меди бидентатен (рис. 1), формируя две экваториальные связи. Атомы кислорода феноксигрупп в координации не участвуют. В результате, лиганд L выполняет тетрадентатную хелатно-(μ -мостиковую) функцию и образует два одинаковых шестичленных хелатных цикла типа CuOCCCO .

Каликсареноподобная полость в конформации, подобной “1,3-чередованию” [20, 21] в кристалле I, формируется четырьмя фенильными радикалами и двумя основаниями координационных пирамид (рис. 1, схема 2). Размер полости определяется

расстоянием между металлоцентрами $\text{Cu}\dots\text{Cu}$ 7.699 Å и расстоянием между плоскостями противоположных фенильных радикалов в *цис*-положении 8.200–8.323 Å, а сама полость имеет форму параллелограмма.


Схема 2.

В кристалле комплекса I имеется разветвленная сетка межмолекулярных связей за счет слабых взаимодействий между атомами водорода метильной группы молекулы ДМФА и атомом кислорода трифторацетильного радикала ($\text{C}-\text{H}\dots\text{O}$, $\text{H}\dots\text{O}$ составляет 2.604 Å, $\text{C}-\text{H} - 0.960$ Å, угол $\text{C}-\text{H}\dots\text{O}$ 160°), а также атомом фтора лиганда другой молекулы комплекса I ($\text{C}-\text{H}\dots\text{F}$, $\text{H}\dots\text{F}$ составляет 2.453 Å, $\text{C}-\text{H} - 0.960$ Å, угол $\text{C}-\text{H}\dots\text{F}$ 155°). Между собой молекулы комплекса I формируют четыре слабые межмолекулярные связи между атомом водорода ароматического кольца и атомом фтора лиганда в соседней молекуле комплекса ($\text{C}-\text{H}\dots\text{F}$, $\text{H}\dots\text{F}$ составляет 2.661 Å, $\text{C}-\text{H} - 0.930$ Å, угол $\text{C}-\text{H}\dots\text{F}$ 144°).

Сравнительный анализ длин связей $\text{Cu}-\text{O}$ в ряду комплексов меди(II) на основе производных 3-бензоил-1,1,1-трифторацетона показывает (табл. 3), что увеличение дентатности последнего путем введения кислородсодержащих функциональных групп приводит к уменьшению донорности обеих функциональных групп β -дикетонного фрагмента, поскольку величины длин связей возрастают. Это способствует формированию биядерной структуры

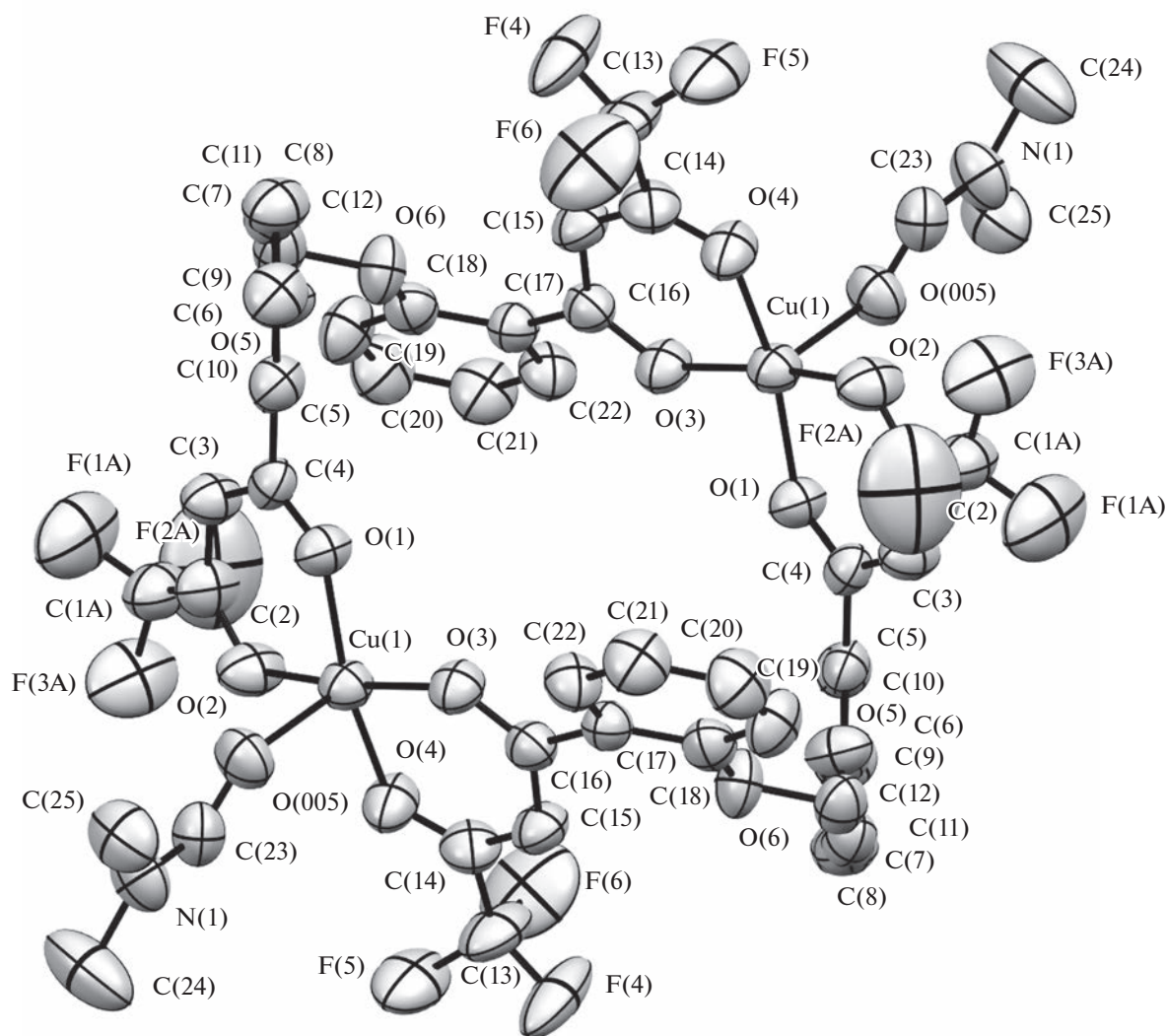


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса I в тепловых эллипсоидах 50%-ной вероятности. Атомы водорода не изображены.

в случае 1,1,1-трифтор-4-(2-гидроксифенил)бутандиона-2,4 [4]. Слабые донорные свойства метоксигруппы в случае 1,1,1-трифтор-4-(2-метоксифенил)бутандиона-2,4 [15] фактически превращают трикетоноподобный лиганд в β -дикетон, но увеличение его дентатности путем формирования бис-трикетоноподобной структуры снова приводит к ослаблению донорности обеих функциональных групп β -дикетонного фрагмента, что обеспечивает формирование биядерной структуры каркасного типа – комплекса I.

Таким образом, настоящее исследование подтверждает ранее сформулированную закономерность в ряду производных β -аланина [2, 24], что увеличение дентатности лиганда и пространственных затруднений донорных атомов способствует

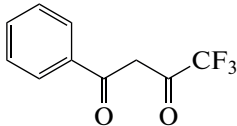
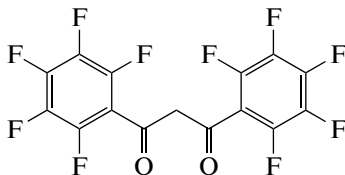
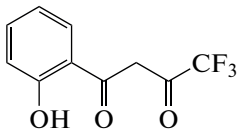
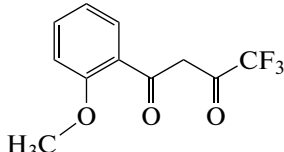
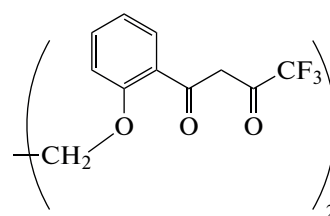
образованию олигоядерных координационных соединений. Действительно, и в ряду β -дикетонов данная закономерность подтверждается на примере комплексов меди(II) на основе производных 3-бензоил-1,1,1-трифторацетона, что демонстрирует синтетическую возможность простого направленного варьирования структуры лигандов для синтеза сложных координационных структур.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института органического синтеза им. И.Я. Потовского УрО РАН (тема АААА-А19-119011790132-7)

Таблица 3. Характеристика комплексов меди(II) в ряду производных 3-бензоил-1,1,1-трифторацетона

Формула лиганда	Длина связи, Å			Литература
	Cu—O _{енолятный}	Cu—O _{карбонильный}		
		лиганда	ДМФА	
	1.9033(12)	1.9095(14)		[22]
	1.9063(8)	1.9236(7)		[23]
	1.915(4)	1.950(4) 1.966(4)	2.314(4)	[4]
	1.9199(16) 1.9356(15)	1.9258(15) 1.9313(16)	2.2471(17)	[15]
	1.936(4) 1.945(4)	1.940(4) 1.946(4)	2.177(4)	Настоящая работа

и при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (№ 20-43-660042) с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Спектроскопия и анализ органических соединений”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Vigato P.A., Peruzzo V., Tamburini S. // *Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. P. 1099.
- Пестов А.В., Слепухин П.А., Чарушин В.Н. // *Успехи химии* 2015. Т. 84 № 3. С. 310 (Pestov A.V., Slepukhin P.A., Charushin V.N. // *Russ. Chem. Rev.* 2015. V. 84. № 3. P. 310).
<https://doi.org/10.1070/RCR4461>
- Clegg J.K., Li F., Lindoy L.F. // *Coord. Chem. Rev.* 2013. V. 257. P. 2536.
- Pestov A.V., Khamidullina L.A., Sosnovskikh V.Y. et al. // *Polyhedron*. 2016. V. 106. P. 75.
- Bray D.J., Clegg J.K., Lindoy L.F. // *Adv. Inorg. Chem.* 2006. V. 59. P. 1.
- Rizzotto M. // *A Search for Antibacterial Agents*. Intech Open Access Publ., 2012. P. 73.
- Joksimović N., Baskić D., Popović S. et al. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 15067.
- Tisato F., Marzano C., Porchia M. et al. // *Med. Res. Rev.* 2010. V. 30. № 4. P. 708.
- Lavanya M., Jagadeesh M., Haribabuc J. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 2018. V. 469. P. 76.
- Leung C.-H., Lin S., Zhong H.-J. et al. // *Chem. Sci.* 2015. V. 6. P. 871.
- Wang J., Sanchez-Rosello M., Aceñ J. et al. // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 2432.
- Viswanathan A., Sala A., Yli-Harja O. et al. // *Eur. J. Pharm. Sci.* 2015. V. 66. P. 83.
- Nishiyama T., Shiotsu S., Tsujita H. // *Polym. Degrad. Stab.* 2002. V. 76. P. 435.

14. *Bhise N.A., Al-horaibi S.A., Gaikwad S.T. et al.* // *Rasayan J. Chem.* 2019. V. 12. P. 101.
15. *Khamidullina L.A., Puzyrev I.S., Glukhareva T.V. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2019. V. 1176. P. 515.
16. *Khamidullina L.A., Puzyrev I.S., Burygin G.L. et al.* // *Molecules.* 2021. V. 26. P. 6466.
17. *Khamidullina L.A., Obydenov K.L., Slepukhin P.A. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2016. V. 1125. P. 550.
18. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339.
19. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3.
20. *Park C., Chun S., Bartsch R.A.* // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2010. V. 66. P. 95.
21. *Gutsche C.D., Bauer L.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. V. 107. P. 6052.
22. *Al-Anber M. A., Daoud H. M., Ruffer T. et al.* // *Arab. J. Chem.* 2016. V. 9. P. 344.
23. *Crowder J.M., Han H., Wei Z. et al.* // *Polyhedron.* 2019. V. 157. P. 33.
24. *Ульянова М.И., Баскакова С.А., Аксенова Т.В. и др.* // *Коорд. химия.* 2015. Т. 41. № 4. С. 213 (*Ul'yanova M.I., Baskakova S.A., Aksenova T.V. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2015. V. 41. P. 240).
<https://doi.org/10.1134/S1070328415040090>

УДК 541.49

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КАРБОКСИЛАТОВ ТЕТРАПИРИДИНПЛАТИНЫ(II)

© 2023 г. И. А. Якушев^{1, *}, **, М. Ю. Нестеренко^{1, 2}, П. В. Дороватовский³, А. Б. Корнев⁴,
А. Д. Максимова^{1, 2}, А. С. Попова^{1, 5}, Н. В. Черкашина¹, А. В. Чураков¹, М. Н. Варгафтик¹

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

²Высший химический колледж РАН, Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

³Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

⁴Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

⁵Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

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

**e-mail: cs68@mail.ru

Поступила в редакцию 12.05.2022 г.

После доработки 20.05.2022 г.

Принята к публикации 06.06.2022 г.

Синтезирован и структурно охарактеризован ряд моно- и биметаллических катионно-анионных комплексов на основе катиона $[\text{PtPy}_4]^{2+}$ с различными однозарядными анионами карбоновых кислот RCOO^- , разработан синтетический подход к получению растворимых в полярных растворителях комплексов тетрапиридинплатины $[\text{PtPy}_4]^{2+}$ из доступных реагентов. Установлено, что взаимодействие дихлорида тетрапиридинплатины $[\text{PtPy}_4](\text{Cl})_2$ с ацетатом или трифторацетатом серебра с высоким выходом приводит к получению соединений $[\text{PtPy}_4](\text{OOCMe})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (I) и $[\text{PtPy}_4](\text{OOCF}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II) в виде кристаллогидратов (CCDC № 2161100 и 2161101 соответственно), а другие карбоксилаты могут быть получены при обработке соединения I избытком более сильной кислоты, например трифторуксусной, с образованием соответствующего комплексного трифторацетата $[\text{PtPy}_4](\text{OOCF}_3)_2 \cdot 4\text{CF}_3\text{COOH}$ (IIa) (CCDC № 2161102). Другой метод заключается в вытеснении уксусной кислоты избытком менее летучей кислоты, например пивалиновой, при этом при кристаллизации из ее расплава образуется $[\text{PtPy}_4](\text{Piv})_2 \cdot 5\text{HPiv}$ (III), а в среде циклогексана — сольватоморф $[\text{PtPy}_4](\text{Piv})_2 \cdot 4\text{HPiv} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_{12}$ (IIIa) (CCDC № 2161103 и 2161104 соответственно). Также показано образование гетероанионного гетерометаллического комплекса $[\text{PtPy}_4](\text{OOCFc})(\text{OOCMe})$ (IV) (CCDC № 2161105) при взаимодействии I с ферроценкарбоновой кислотой в мягких условиях.

Ключевые слова: платина, катионно-анионные комплексы, кристаллогидраты, синтез, рентгено-структурный анализ, кристаллохимия

DOI: 10.31857/S0132344X22700050, EDN: ESOHZF

Исследование и модификация координационных соединений платины и металлов платиновой группы в целом, их химических и физико-химических свойств, представляет собой интерес ввиду потенциальной ценности полученных соединений для использования в качестве предшественников нанесенных катализаторов крекинга и риформинга нефтяных фракций [1], для тонкого химического синтеза [2, 3], ввиду биотерапевтических свойств [4–7], в реакционной масс-спектрометрии в качестве источников металлосодержащих ионов [8, 9].

При этом во многих случаях важно, чтобы полученные соединения не содержали в своем составе галогенидов, прочно связанных с металло-

центром, что ведет к широкому использованию ацетилацетонатов [10] или карбоксилатных соединений соответствующих металлов для синтетических и каталитических применений [11]. Однако, в отличие от удобного и доступного для синтеза ацетата палладия $[\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6]$ [12, 13], кристаллическая форма ацетата платины(II) [14–16] представляет собой малорастворимое, труднодоступное и химически малоактивное соединение, что ограничивает его применение для синтетических целей, а другое возможное исходное соединение — ацетатная платиновая синь (АПС) [17] — эффективно в случае синтеза гетерометаллических комплексов платины [18–20] и ряда катионно-анионных и моноядерных комплексов с хелатирующими лигандами, например с 1,10-фе-

нантролином [21], но его синтез также сопряжен с определенными трудностями.

Возможным подходом, позволяющим получать устойчивые, не содержащие в своем составе анионов хлора, карбоксилатные комплексы платины(II) из доступного тетрахлороплатинита калия $K_2[PtCl_4]$, хорошо растворимые в полярных растворителях, например воде или спиртах, может быть введение химически устойчивых ароматических N-донорных лигандов (например, пиридин (Py)) в координационную сферу платины с вытеснением прочно связанного хлорид-аниона во внешнюю сферу комплекса с его последующим связыванием солями серебра. Использованию этого подхода и исследованию свойств полученных карбоксилатов катиона $[PtPy_4]^{2+}$, в том числе гетерометаллических, посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в настоящей работе растворители (пиридин, *n*-гексан, циклогексан, диэтиловый эфир) очищали по стандартным методикам [22]. Соединения $K_2[PtCl_4]$ (РЕАХИМ, Россия), ацетат серебра ($MeCOOAg$ 99%, Sigma-Aldrich) и трифторацетат серебра (CF_3COOAg 98%, Sigma-Aldrich), пивалиновую кислоту (Me_3CCOOH 99%, Sigma-Aldrich), трифторуксусную кислоту (CF_3COOH 99%, Sigma-Aldrich), ферроценкарбоновую кислоту ($FcCOOH$, 97%, Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Катионно-ионный комплекс $[PtPy_4]Cl_2 \cdot 3H_2O$ получали по известной методике [23] и использовали для синтеза комплексов в качестве исходного соединения.

Элементный анализ выполняли на автоматизированном C,H,N-анализаторе EuroVector EA3000 (Italy, 2008). Инфракрасные спектры получали на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Bruker Alpha FTIR методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в области 4000–400 cm^{-1} .

Синтез $[PtPy_4](OOCMe)_2 \cdot 6H_2O$ (I). В химический стакан объемом 250 мл помещали 700 мг (1.2 ммоль) $[PtPy_4]Cl_2 \cdot 3H_2O$ и растворяли в 40 мл воды. Навеску 400 мг (2.4 ммоль) ацетата серебра помещали в химический стакан объемом 250 мл и растворяли в 60 мл воды при нагревании до 25°C. Полученный раствор ацетата серебра отфильтровывали на складчатом фильтре, после чего смешивали оба раствора. Выпавший мелкокристаллический осадок хлорида серебра отфильтровывали (фильтр Шотта). Фильтрат упаривали при пониженном давлении до объема 2 мл и оставляли на

кристаллизацию. Выход прозрачных кристаллов I 720 мг (82%).

Найдено, %: C 39.36; H 4.71; N 7.45.

Для $C_{24}H_{38}N_4O_{10}Pt$

вычислено, %: C 39.08; H 5.19; N 7.60.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 2920 с, 2852 ср, 1610 сл, 1560 ср, 1455 ср, 1376 ср, 1329 сл, 1244 сл, 1214 сл, 1156 сл, 1077 ср, 1050 сл, 1016 сл, 949 сл, 919 сл, 768 ср, 696 ср, 617 ср, 471 ср.

Синтез $[PtPy_4](OOCF_3)_2 \cdot 2H_2O$ (II). В химический стакан объемом 25 мл помещали 70 мг (0.120 ммоль) $[PtPy_4]Cl_2 \cdot 3H_2O$ и растворяли в 4 мл воды. Навеску 40 мг (0.240 ммоль) трифторацетата серебра помещали в химический стакан объемом 25 мл и растворяли в 6 мл воды при нагревании до 25°C. Полученный раствор трифторацетата серебра отфильтровывали от примесей на складчатом фильтре, после чего смешивали оба раствора. Выпавший осадок хлорида серебра $AgCl$ отделяли фильтрованием и водный раствор комплекса упаривали при пониженном давлении до образования кристаллической массы. Выход продукта 92 мг (98%).

Найдено, %: C 37.07; H 3.42; N 6.89.

Для $C_{24}H_{24}N_4O_6F_6Pt$

вычислено, %: C 37.26; H 3.13; N 7.24.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 3176 сл.ш, 3364 сл.ш, 3103 сл, 3079 сл, 3032 сл, 1679 с, 1608 ср, 1482 сл, 1455 ср, 1417 сл, 1375 сл, 1172 с, 1150 с.

Синтез $[PtPy_4](OOCF_3)_2 \cdot 4(OOCF_3)$ (IIIa). Навеску I массой 74 мг (0.1 ммоль) помещали в круглодонную колбу объемом 25 мл и растворяли в 1 мл воды. К полученному раствору приливали 3 мл 50%-ного раствора трифторуксусной кислоты в воде и нагревали на паровой бане в течение часа с обратным холодильником, затем упаривали досуха и добавляли 3 мл 100%-ной трифторуксусной кислоты с последующим нагреванием. Полученный в результате реакции прозрачный раствор концентрировали до объема 1 мл и оставляли на кристаллизацию. Бесцветные прозрачные кристаллы IIIa отделяли декантацией и промывали холодным диэтиловым эфиром. Выход IIIa 103 мг (86%).

Найдено, %: C 32.31; H 2.10; N 4.57.

Для $C_{32}H_{24}N_4O_{12}F_{18}Pt$

вычислено, %: C 32.20; H 2.03; N 4.69.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 1782 ср.уш, 1701 сл, 1613 сл, 1459 ср, 1317 сл, 1195 ср, 1143 с, 1077 ср,

1021 сл, 787 ср, 768 с, 693 с, 608 сл, 591 сл, 516 сл, 475 сл.

Синтез $[\text{PtPy}_4](\text{OOCMe}_3)_2 \cdot 5\text{HPiv}$ (III). Навеску комплекса I массой 200 мг (0.27 ммоль) помещали в круглодонную колбу на 50 мл и добавляли 4 г (39.16 ммоль) пивалиновой кислоты. Реакционную смесь нагревали при перемешивании на магнитной мешалке в течение 2 ч с обратным холодильником при 90°C на масляной бане. При медленном охлаждении расплава пивалиновой кислоты образовался кристаллический осадок, который отмывали от избытка пивалиновой кислоты, последовательно промывая его *n*-гексаном и холодным диэтиловым эфиром. Выход продукта 295 мг (89%).

Найдено, %: C 53.81; H 7.55; N 4.36.

Для $\text{C}_{55}\text{H}_{88}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Pt}$

вычислено, %: C 53.95; H 7.24; N 4.56.

ИК-спектр (НПВО; ν , см^{-1}): 3101 сл, 3034 сл, 2958 сл, 2930 сл, 2869 сл, 1733 сл, 1701 ср, 1665 сл, 1611 ср, 1562 ср, 1479 ср, 1458 сл, 1391 сл, 1279 сл, 1184 ср, 1149 ср, 1078 ср, 1018 ср, 934 ср, 885 ср, 862 ср, 774 ср, 700 с, 603 ср, 529 ср, 521 ср, 403 ср.

Синтез $[\text{PtPy}_4](\text{OOCMe}_3)_2 \cdot 4\text{HPiv} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_{12}$ (IIIa). Навеску комплекса I массой 150 мг (0.2 ммоль) помещали в круглодонную колбу на 50 мл и добавляли раствор 102 мг (1 ммоль) пивалиновой кислоты в циклогексане (10 мл). Полученный раствор кипятили с обратным холодильником на масляной бане в течение часа, затем упаривали на ротаторном испарителе до получения маслообразной жидкости, и оставляли на кристаллизацию. Через 2 сут обнаружены крупные прозрачные кристаллы, которые отделяли декантацией и сушили в токе аргона от избытка растворителя. Выход пластинчатых кристаллов 210 мг (75%).

Найдено, %: C 59.38; H 8.42; N 4.13.

Для $\text{C}_{68}\text{H}_{114}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Pt}$

вычислено, %: C 59.87; H 8.03; N 4.01.

ИК-спектр (НПВО; ν , см^{-1}): 2955 ср, 2925 с, 2851 ср, 1728 ср, 1701 с, 1630 ср, 1562 сл, 1479 с, 1455 с, 1409 сл, 1391 сл, 1361 ср, 1279 ср, 1185 с, 1151 с, 1076 с, 936 сл, 862 с, 797 с, 773 с, 754 с, 700 с, 662 сл, 604 ср, 584 сл, 523 с, 475 сл, 449 сл, 405 ср.

Синтез $[\text{PtPy}_4](\text{OOCFe})(\text{OOCMe}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (IV). В химический стакан объемом 50 мл поместили 40 мг (0.173 ммоль) ферроценкарбоновой кислоты FcCOOH и растворяли в 13 мл метилового спирта. Полученный раствор отфильтровали от нерастворимых примесей на складчатом фильтре, и добавляли к раствору 54 мг (0.073 ммоль) I в 20 мл метилового спирта. Полученные растворы смешивали и отфильтровывали на складчатом филь-

тре от возможных механических примесей. Выделенные при медленном высыхании раствора желтые кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией, промывали *n*-гексаном и сушили на воздухе. Получено 24 мг продукта (выход 34%).

Найдено, %: C 43.71; H 4.69; N 5.87.

Для $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{FeN}_4\text{O}_{10}\text{Pt}$

вычислено, %: C 43.67; H 4.89; N 6.17.

ИК-спектр (НПВО; ν , см^{-1}): 3375 сл.ш., 3097 сл, 1649 ср, 1608 ср, 1555 ср, 1455 ср, 1384 ср, 1343 ср, 1321 ср, 1279 ср, 1217 ср, 1156 ср, 1106 ср, 1077 ср, 1052 ср, 1025 ср, 933 ср, 914 ср, 821 ср, 769 ср, 739 ср, 696 ср, 597 ср, 562 с.

РСА. Данные рентгеновской дифракции для комплекса I получены на рентгеновском пучке станции "Белок" Курчатовского центра синхротронного излучения в Национальном исследовательском центре "Курчатовский институт" (Москва, Российская Федерация) в режиме ф-сканирования с использованием CCD детектора Rayonix SX165 при 100 K ($\lambda = 0.74500 \text{ \AA}$) [24]. Определение и уточнение параметров элементарной ячейки, интегрирование отражений, а также поправка на поглощение интенсивности рефлексов произведены с использованием программного пакета XDS [25].

Данные рентгеновской дифракции для комплексов II–IV получены на дифрактометре Bruker D8 Venture Photon в режиме ф- и ω -сканирования в Центре коллективного пользования ИОХ РАН при температуре 100 K (150 K для кристаллов соединения IIa) с длиной волны рентгеновского излучения $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, микрофокусный источник рентгеновского излучения Incoatec I μ S 3.0. В случае комплекса III эксперимент проведен при $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$. Первичное индентирование, уточнение параметров элементарной ячейки и интегрирование отражений произведены с использованием пакета программ Bruker APEX3 [26]. Поправка на поглощение интенсивности отражений произведена по программе SADABS [26].

Структуры I–IV расшифрованы прямыми методами [27] и уточнены в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 для всех неводородных атомов [28] за исключением атомов фтора в меньшей компоненте разупорядоченности CF_3 -группы молекулы трифторуксусной кислоты в IIa и частично заселенной позиции молекулы сокристаллизационной пивалиновой кислоты в III. Разупорядоченные позиции атомов трифторацетатных групп в II уточнены с использованием ограничений на геометрические параметры модели (инструкция SADI), а сильно разупорядоченные *трет*-бутильные группы пивалат-анионов и нейтральной пивалиновой кислоты в III уточнены с использованием ограничений

на геометрические параметры (SADI, DFIX, FLAT) и тепловые смещения атомов (SIMU, RIGU).

Атомы водорода помещены в рассчитанные положения и уточнены в модели “наездника” с $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экв}}(\text{C})$ для атомов водорода метильных групп и $1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$ для атомов водорода пиридина и циклогексана. Положения атомов водорода воды, пивалиновой кислоты, трифторуксусной кислоты, участвующих в образовании водородных связей, выявлены из карты электронной плотности и уточнены в изотропном приближении без использования геометрических ограничений в случае II и IIa и с их применением в случае I, III, IIIa, IV (инструкции DFIX или SADI).

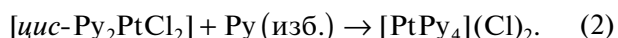
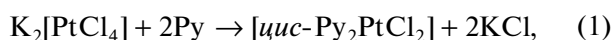
Расчеты выполнены с помощью программного пакета SHELXTL [28] в среде визуализации и обработки структурных данных OLEX2 [29].

Структуры зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (№ CCDC 2161100–2161105 для соединений I–IV 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).

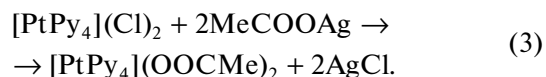
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Распространенный способ получения молекулярных [23], катионно-ионных [30], моно- и биметаллических комплексов платины [31] заключается в использовании $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ в качестве источника платины на начальных этапах синтеза. Вместе с тем обычным продуктом этих реакций являются хлоросодержащие комплексы общего строения $[\text{PtL}_2\text{Cl}_2]$, $[\text{PtL}_4](\text{Cl})_2$, или $[\text{Pt}(\text{LH})_2\text{L}_2]$ (в случае возможного депротонирования азотосодержащего лиганда LH), и такие соединения могут служить удобными “строительными блоками” для получения гетерометаллических комплексов [32]. При этом подходы к получению ацетатных и карбоксилатных систем в целом, а также их химические свойства менее исследованы [33], хотя показано, что некоторые карбоксилаты благородных металлов способны переноситься в газовую фазу [34], а комплексы платины с пиридином обладают высокой летучестью [9], причем важную роль в образовании металлосодержащих ионов имеет химическая природа и состав аниона.

Известно, что $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ легко вступает в реакции комплексообразования с N-донорными лигандами [23], что позволяет на первом этапе отделить платину от калия с получением комплексов платины *цис*-строения, а на втором – выделить катионно-анионный комплекс:



Соединение $[\text{PtPy}_4](\text{Cl})_2$ является удобным исходным реагентом для проведения реакций ионного обмена, замещения хлорид-анионов на другие карбоксилатные – ацетатные или трифторацетатные – при помощи растворимых солей серебра MeCOOAg или CF_3COOAg соответственно:



Комплекс $[\text{PtPy}_4](\text{OOCMe})_2$ (I) ввиду высокой растворимости остается в растворе и может быть выделен при концентрировании в виде кристаллов гексагидрата $[\text{PtPy}_4](\text{OOCMe})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1) согласно данным РСА, относящихся к триклинной пространственной группе $P\bar{1}$, причем атом платины Pt(1) находится на центре инверсии.

В целом структура образована дискретными катионами $[\text{PtPy}_4]^{2+}$ и ацетат-анионами, связанными с молекулами воды посредством водородных связей, не входящих в ближайшее координационное окружение атомов платины – наименьшее расстояние Pt(1)–O(1) до атомов кислорода аниона составляет 4.785(2) Å, что исключает какое-либо прямое взаимодействие между центральным атомом платины катиона и ацетат-анионами. Сам катион обнаруживает ожидаемое плоско-квадратное окружение для атомов платины и соответствующих атомов азота координированного пиридина с межатомным расстоянием Pt(1)–N 2.020(2)–2.025(2) Å, характерным для этого катиона [35]. Угол между основными плоскостями соседних молекул координированного пиридина составляет 83.52(8)°, а межплоскостные углы, образованные четырьмя атомами азота катиона и плоскостями пиридинов N(1)C(1)C(2)C(3)C(4)C(5) и N(2)C(6)C(7)C(8)C(9)C(10) составляют 66.35(9)° и 72.23(9)° соответственно (подробная информация о межатомных расстояниях и углах в кристаллах I–IV приведена в табл. 1–3). Кристаллизационная вода образует множество водородных связей как между молекулами самой воды, так и между молекулами воды и ацетат-анионами и разделяет слои катионов и анионов в структуре I (рис. 2), при этом наименьшее расстояние между атомами платины соседних катионов составляет 8.6555(10) Å. Параметры водородных связей в структурах I–IV приведены в табл. 4).

По аналогичной методике при помощи реакции обмена с трифторацетатом серебра может быть получен комплекс $[\text{PtPy}_4](\text{OOCF}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II) (рис. 3), для которого ранее показана способность образовывать платиносодержащие катионы в газовой фазе при термоллизе в условиях масс-спектрометрического эксперимента [9]. В твердой фазе комплекс выделен в виде дигидрата $[\text{PtPy}_4](\text{OOCF}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кристаллизующегося в

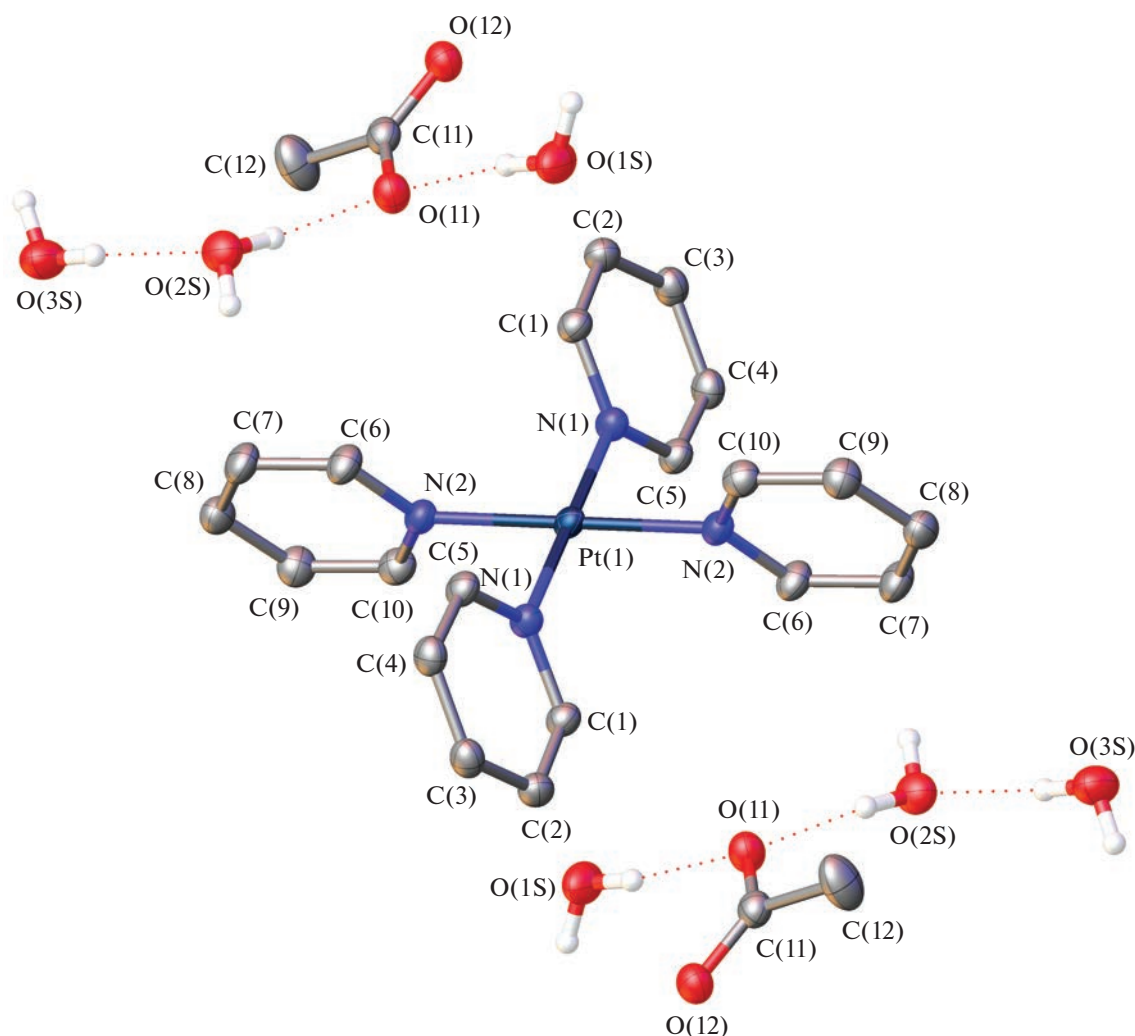


Рис. 1. Структура и схема нумерации атомов $[\text{PtPy}_4](\text{OAc})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (I). Тепловые параметры смещения атомов показаны с вероятностью 50%, атомы водорода метильных групп и пиридина не показаны.

триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ с основными геометрическими параметрами катиона, близкими к ацетатному комплексу I (табл. 1–3).

Наибольшее отличие от структуры I заключается в наличии относительно короткого контакта $\text{Pt}(1)–\text{O}(1\text{S})$ с межатомным расстоянием $3.3315(11) \text{ \AA}$ между атомом платины и нейтральной молекулой кристаллизационной воды. Это меньше суммы кристаллографических ван-дер-ваальсовых радиусов $3.60 \text{ \AA}$ платины и кислорода молекулы воды (2.05 и $1.55 \text{ \AA}$ для Pt и O соответственно) [36]. При этом атом кислорода входит в непосредственное координационное окружение платины, аналогично хлорид-анионам, занимающим псевдоаксиальные положения в комплексах платины с замещенными пиридинами [37].

Представленная синтетическая схема реакций (1)–(3) позволяет получать трифторацетат или ацетат с катионом тетрапиридинплати-

ны(II), а другие комплексы могут быть получены исходя из I при помощи реакций вытеснения избытком более сильной трифторуксусной кислоты при нагревании. Одним из ожидаемых продуктов реакции взаимодействия I с сильной кислотой в таких условиях является мооядерный комплекс *транс*- $[\text{Py}_2\text{Pt}(\text{OOCF}_3)_2]$. Однако даже после длительного нагревания из реакционной смеси выделен только один продукт $[\text{PtPy}_4](\text{OOCF}_3)_2 \cdot 4\text{CF}_3\text{COOH}$ (IIa) (рис. 4) в виде крупных бесцветных кристаллов, согласно данным РСА кристаллизующихся в моноклинной пространственной группе $C2/c$. Аналогично структуре соединения II наблюдается укороченный контакт между атомом платины и атомом кислорода нейтральной кристаллизационной трифторуксусной кислоты $\text{Pt}(1)–\text{O}(11)$ с межатомным расстоянием $3.327(2) \text{ \AA}$. Также следует отметить, что в структуре найдены исключительно короткие ($2.451(3) \text{ \AA}$) водородные

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

Расстояния, Å	I	II	IIa	III	IIIa	Расстояния, Å	IV
Pt(1)–N(1)	2.020(2)	2.0232(9)	2.019(2)	2.010(5)	2.018(2)	Pt(1)–N(4)	2.017(2)
Pt(1)–N(1) ^{#1}	2.020(2)	2.0232(9)	2.019(2)	2.010(5)	2.018(2)	Pt(1)–N(1)	2.021(2)
Pt(1)–N(2)	2.025(2)	2.0218(9)	2.0181(19)	2.018(4)	2.017(2)	Pt(1)–N(3)	2.022(2)
Pt(1)–N(2) ^{#1}	2.025(2)	2.0218(9)	2.0182(19)	2.018(4)	2.017(2)	Pt(1)–N(2)	2.023(2)
Углы, град						Углы, град	
N(1)Pt(1)N(1) ^{#1}	180.0	180.00(5)	180.0	180.00(11)	180.0	N(4)Pt(1)N(1)	90.81(10)
N(1)Pt(1)N(2)	88.48(8)	91.83(4)	88.39(8)	89.70(18)	90.81(9)	N(4)Pt(1)N(3)	89.44(10)
N(1) ^{#1} Pt(1)N(2)	91.52(8)	88.17(4)	91.61(8)	90.29(18)	89.19(9)	N(1)Pt(1)N(3)	178.81(10)
N(1)Pt(1)N(2) ^{#1}	91.52(8)	88.17(4)	91.61(8)	90.29(18)	89.19(9)	N(4)Pt(1)N(2)	177.25(10)
N(1) ^{#1} Pt(1)N(2) ^{#1}	88.48(8)	91.83(4)	88.39(8)	89.70(18)	90.81(9)	N(1)Pt(1)N(2)	89.56(10)
N(2)Pt(1)N(2) ^{#1}	180.0	179.999(19)	180.0	180.0	180.0	N(3)Pt(1)N(2)	90.25(10)
Операции симметрии	$-x + 2,$ $-y + 1,$ $-z + 2$	$-x,$ $-y + 1,$ $-z$	$-x + 1,$ $-y + 1,$ $-z + 1$	$-x,$ $-y + 1,$ $-z + 1$	$-x + 1,$ $-y + 1,$ $-z + 1$		

связи O(12)–H(12)...O(22), дополнительно укорачивающиеся, вероятно, за счет электростатического взаимодействия катиона через нейтральную молекулу трифторуксусной кислоты с анионом.

В то же время синтез других карбоксилатов по схеме (1)–(3) также затруднен низкой рас-

творимостью пивалатов и других солей серебра. Тем не менее при обработке комплекса I менее летучей и существенно более слабой, чем уксусная, кислотой – расплавленной пивалиновой – при нагревании с высоким выходом также получен соответствующий комплексный пивалат

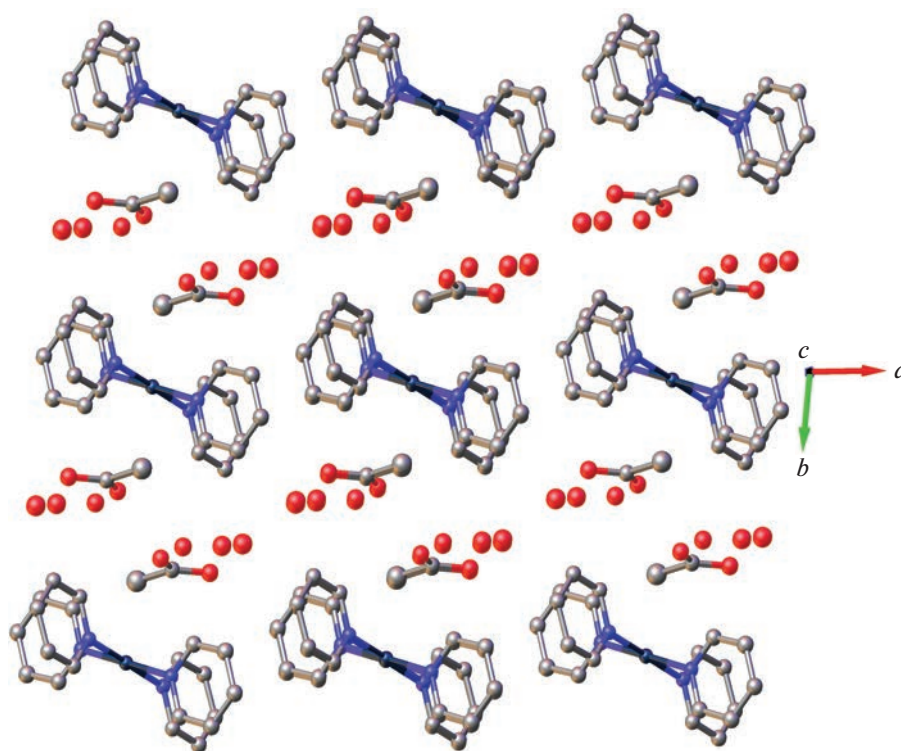


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса I. Вид вдоль кристаллографической оси *c*.

Таблица 3. Основные торсионные углы (φ) в структурах комплексов I–IV

Угол	φ , град
I	
Pt(1)N(1)C(11)C(12)	178.18(18)
Pt(1)N(1)C(15)C(14)	–179.69(18)
Pt(1)N(2)C(21)C(22)	177.8(2)
Pt(1)N(2)C(25)C(24)	–179.02(19)
II	
Pt(1)N(1)C(11)C(12)	178.01(8)
Pt(1)N(1)C(15)C(14)	–177.69(9)
Pt(1)N(2)C(21)C(22)	177.53(8)
Pt(1)N(2)C(25)C(24)	–176.81(8)
IIa	
Pt(1)N(1)C(1)C(2)	–177.9(2)
Pt(1)N(1)C(5)C(4)	177.9(2)
Pt(1)N(2)C(6)C(7)	–177.1(2)
Pt(1)N(2)C(10)C(9)	176.6(2)
III	
Pt(1)N(1)C(1)C(2)	177.5(6)
Pt(1)N(1)C(5)C(4)	–177.9(5)
Pt(1)N(2)C(6)C(7)	178.9(5)
Pt(1)N(2)C(10)C(9)	–177.8(5)
IIIa	
Pt(1)N(1)C(1)C(2)	176.5(2)
Pt(1)N(1)C(5)C(4)	–177.0(2)
Pt(1)N(2)C(6)C(7)	175.7(2)
Pt(1)N(2)C(10)C(9)	–175.9(2)
IV	
Pt(1)N(1)C(1)C(2)	177.9(2)
Pt(1)N(1)C(5)C(4)	–177.7(2)
Pt(1)N(2)C(6)C(7)	179.3(2)
Pt(1)N(2)C(10)C(9)	–179.5(2)
Pt(1)N(3)C(11)C(12)	–179.1(2)
Pt(1)N(3)C(15)C(14)	179.2(2)
Pt(1)N(4)C(16)C(17)	–179.4(2)
Pt(1)N(4)C(20)C(19)	178.7(2)

[PtPy₄](Piv)₂ · 5HPiv (III) (рис. 5), фактически являющийся сокристаллизатом [PtPy₄](Piv)₂ с пивалиновой кислотой. Изменение условий реакции, в том числе замена растворителя на инертный по отношению к реагентам циклогексан и уменьшение соотношения исходного комплекса и пивалиновой кислоты до 1 : 5 приводит к изменению состава получаемого конечного комплекса [PtPy₄](OOC-CMe₃)₂ · 4HPiv · 3C₆H₁₂ (IIIa) (рис. 6), а часть нейтральной пивалиновой кислоты замещается молекулами циклогексана. В обоих комплексах

III и IIIa, кристаллизующихся в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$ и $P\bar{1}$ соответственно, присутствует схожий структурный мотив взаимодействия катионов [PtPy₄]²⁺, пивалиновой кислоты и ее анионов. Присутствующая в каждой структуре нейтральная кислота входит в сферу координационного взаимодействия атомов платины через карбонильный атом кислорода O(11) на расстоянии Pt(1)–O(11) 3.301(5)–3.322(2) Å, а своей гидроксильной группой O(12)–H(12) образует водородную связь O(12)–H(12)...O(21) с ани-

Таблица 4. Параметры водородных связей в соединениях I–IV

D–H...A	Преобразование симметрии	Расстояние, Å			Угол DHA, град
		D–H	H–A	D...A	
I					
O(2S)–H(2SA)...O(1)	–x + 2, –y + 2, –z + 2	0.825(19)	1.90(2)	2.719(3)	174(4)
O(2S)–H(2SB)...O(1S)		0.804(19)	1.95(2)	2.746(3)	173(4)
O(3S)–H(3SB)...O(2S)		0.816(19)	1.95(2)	2.766(3)	175(5)
O(3S)–H(3SA)...O(2)	–x + 2, –y + 2, –z + 1	0.821(19)	1.920(19)	2.741(3)	178(5)
O(1S)–H(1SA)...O(1)	x – 1, y, z	0.816(19)	1.88(2)	2.692(3)	171(5)
O(1S)–H(1SB)...O(3S)		0.816(19)	1.93(2)	2.744(3)	174(5)
II					
O(1S)–H(1SA)...O(12)	–x, –y, –z	0.84(2)	1.93(2)	2.7544(14)	164(2)
O(1S)–H(1SB)...O(11)		0.80(2)	2.04(2)	2.7644(15)	150(2)
IIa					
O(12)–H(12)...O(22)		1.08(5)	1.38(5)	2.451(3)	178(5)
O(32)–H(32)...O(21)		0.99(6)	1.65(6)	2.633(3)	170(5)
III					
O(12)–H(12)...O(21)		0.846(14)	1.67(2)	2.501(6)	167(9)
O(32)–H(32)...O(22)		0.85(2)	1.72(3)	2.559(7)	172(12)
O(42)–H(42)...O(31)		0.84	2.21	2.903(15)	139.7
IIIa					
O(12)–H(12)...O(21)		0.99(3)	1.52(4)	2.487(3)	165(5)
O(32)–H(32)...O(22)		0.99(3)	1.61(4)	2.574(3)	165(4)
IV					
O(4S)–H(4SB)...O(2)	x + 1, y, z	0.827(19)	1.97(2)	2.788(3)	172(4)
O(4S)–H(4SA)...O(5S)		0.821(19)	1.948(19)	2.767(3)	175(4)
O(5S)–H(5SB)...O(1)		0.807(19)	1.943(19)	2.748(3)	175(4)
O(5S)–H(5SA)...O(1A)	–x + 1, –y + 1, –z + 1	0.838(18)	1.94(2)	2.738(3)	158(4)
O(3S)–H(3SB)...O(2S)		0.84	1.98	2.737(5)	149.3
O(3S)–H(3SA)...O(6S)		x + 1, y, z	0.84	1.95	2.787(4)
O(2S)–H(2SB)...O(3S)	x + 1, y, z	0.84	1.91	2.740(5)	170.5
O(2S)–H(2SA)...O(2A)		0.84	1.91	2.730(5)	165.9
O(1S)–H(1SB)...O(2)		0.840(19)	1.99(3)	2.772(3)	155(5)
O(1S)–H(1SA)...O(2A)	x + 1, y, z	0.840(19)	1.95(2)	2.754(4)	160(5)
O(6S)–H(6SB)...O(1)		0.84	2.20	2.956(4)	149.8
O(6S)–H(6SA)...O(1A)		0.84	1.87	2.698(5)	168.6

оном. В свою очередь, на каждый анион также посредством водородной связи O(32)–H(32)...O(22) координируется еще одна молекула пивалиновой кислоты, что и обуславливает состав сокристаллизата III и его сольватоморфа IIIa.

Интересно отметить, что попытки введения металлосодержащей карбоновой кислоты, а

именно ферроценкарбоновой, в анионную часть комплекса в мягких условиях (без нагревания раствора) при взаимодействии I с эквимольным количеством FcCOOH приводят к выделению гетероанионного комплекса-кристаллогидрата [PtPy₄](FcCOO)(OOCMe) · 6H₂O (рис. 7), являющимся продуктом вытеснения одного ацетат-

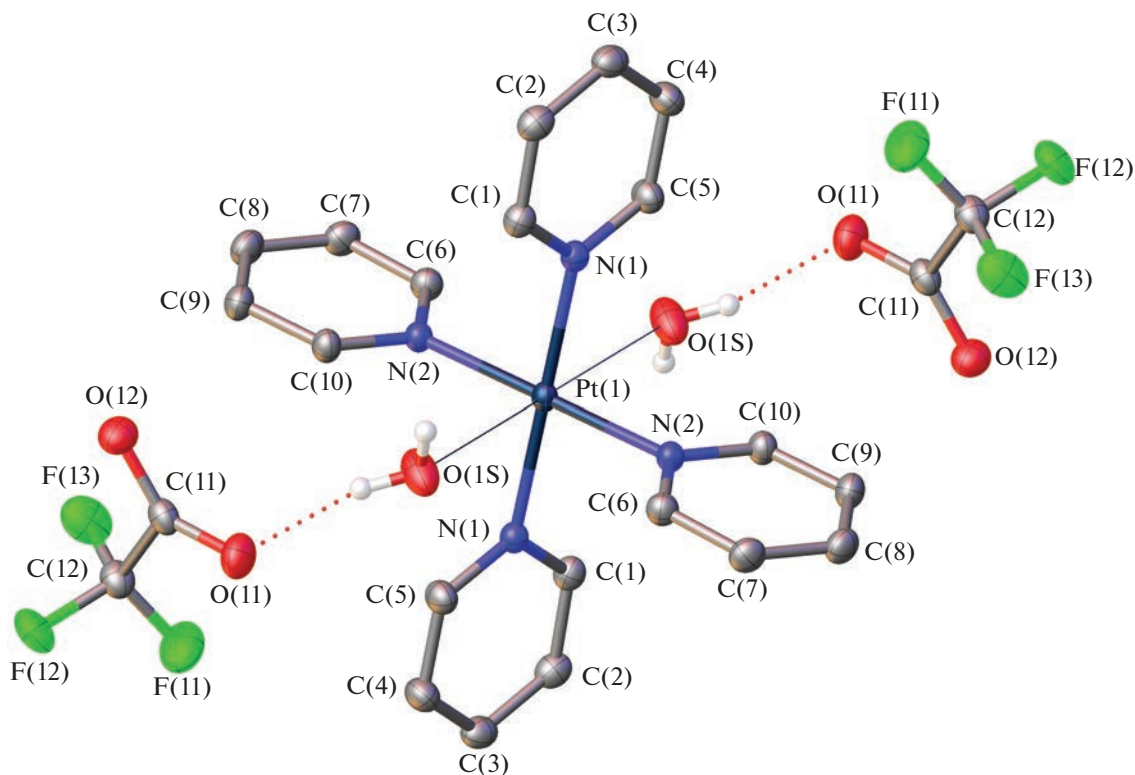


Рис. 3. Структура и схема нумерации атомов $[\text{PtPy}_4](\text{OOC CF}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II). Тепловые параметры смещения атомов показаны с вероятностью 50%, атомы водорода пиридина не показаны.

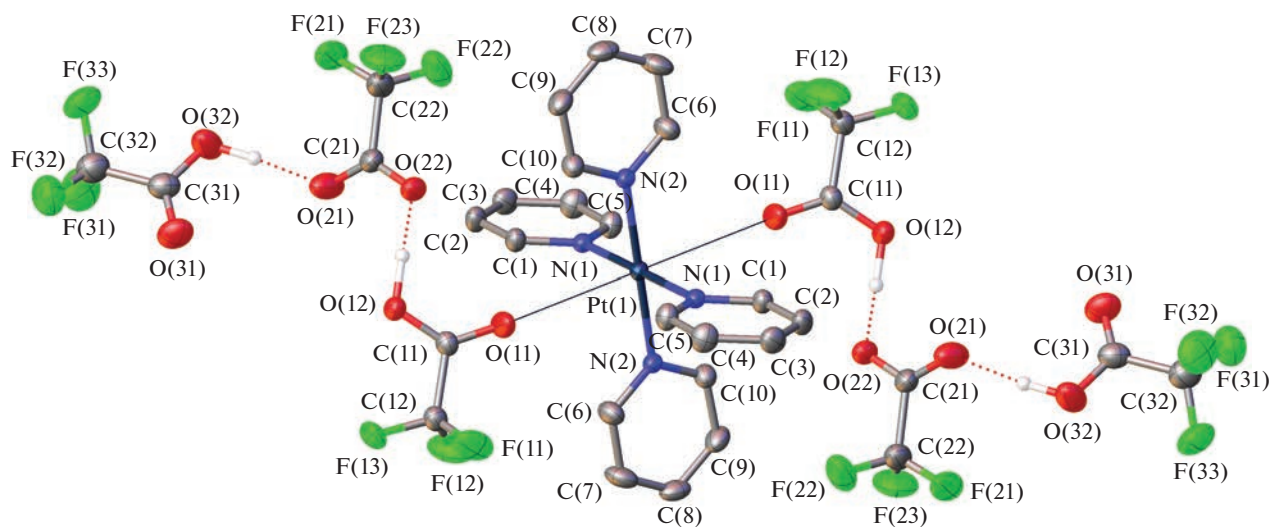


Рис. 4. Структура и схема нумерации атомов $[\text{PtPy}_4](\text{OOC CF}_3)_2 \cdot 4\text{CF}_3\text{COOH}$ (IIa). Тепловые параметры смещения атомов показаны с вероятностью 50%, атомы водорода пиридина не показаны.

аниона и замены его на ферроцен-карбоксилатный. Это хорошо растворимое гетерометаллическое соединение кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/n$, а все атомы независимой части элементарной ячейки и ее катионной части $[\text{PtPy}_4]^{2+}$, в отличие от всех рассмотренных

выше комплексов, находятся в общем положении. Межатомное расстояние $\text{Pt}(1)–\text{O}(1\text{S})$ составляет $3.286(3) \text{ \AA}$, что несколько меньше, чем в соединениях I–III. В анионной части молекулы ацетат-анион находится ближе к атому платины, чем ферроцен-карбоксилатный, металлоцентр кото-

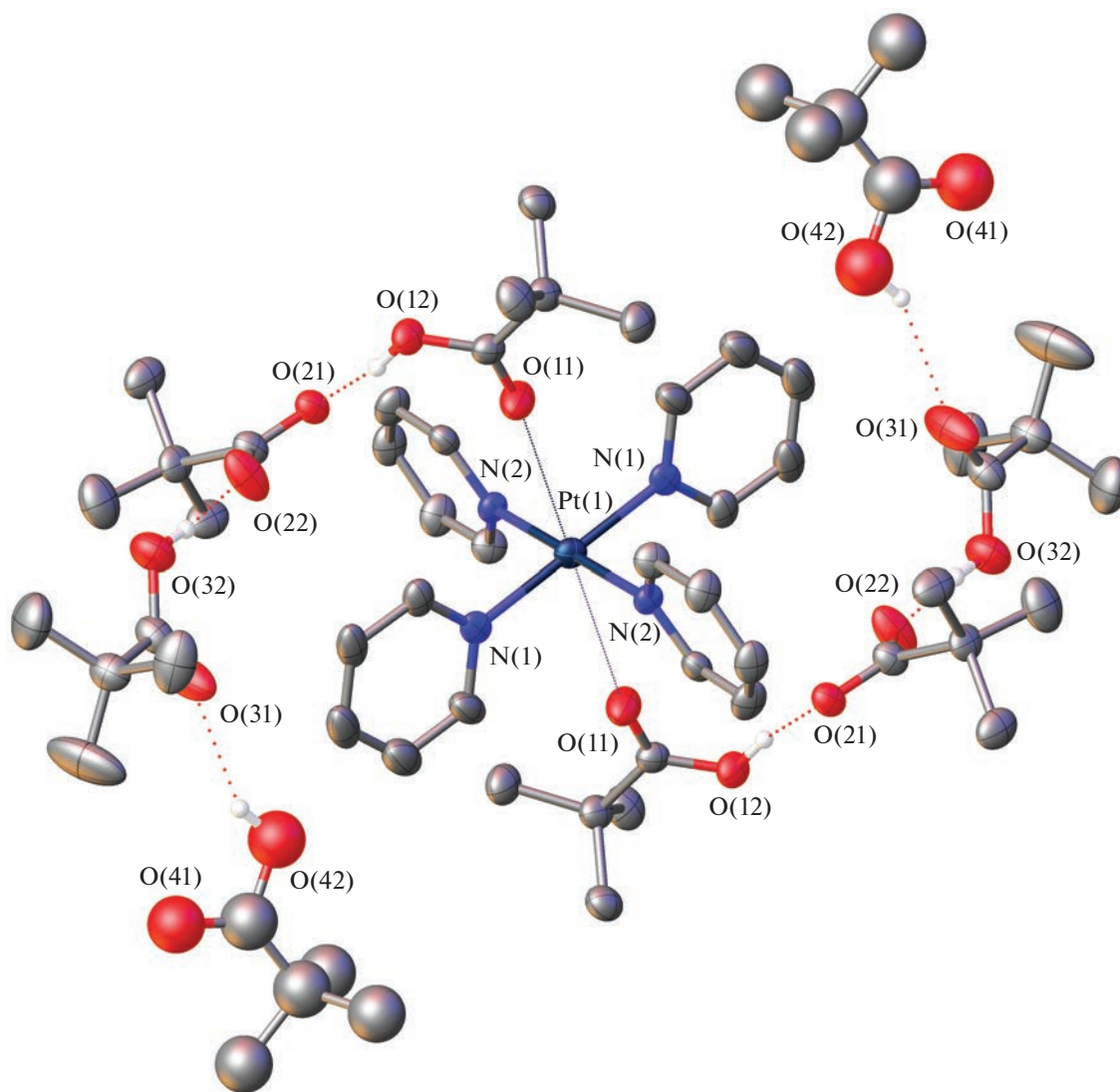


Рис. 5. Молекулярная структура и схема нумерации гетероатомов $[\text{PtPy}_4](\text{Piv})_2 \cdot 5\text{HPiv}$ (III). Не показаны атомы водорода метильных групп и пиридина. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%.

рого (Fe(1)), в свою очередь, формирует гетерометаллическую структуру с тремя самыми короткими межатомами расстояниями Pt(1)–Fe(1) 6.2597(5), 6.5891(5), 7.0083(5) Å.

Таким образом, показана возможность синтеза хорошо растворимых комплексных соединений Pt(II) при помощи синтеза соответствующих карбоксилатов и получен ряд новых координационных соединений платины: ацетат $[\text{PtPy}_4](\text{OOCMe})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (I), трифторацетат $[\text{PtPy}_4](\text{OOCF}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II), пивалат $[\text{PtPy}_4](\text{Piv})_2 \cdot 5\text{HPiv}$ (III) и его сольватоморф $[\text{PtPy}_4](\text{Piv})_2 \cdot 4\text{HPiv} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_{12}$ (IIIa), гетероанионный ацетат-ферроценкарбоксилат $[\text{PtPy}_4](\text{OOCFc})(\text{OOCMe}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (IV); их структура установлена в кристаллическом состоянии. Показана высокая устойчивость комплексного катиона терапиридинплатины к гидролизу, а также

воздействию сильных органических кислот на примере трифторуксусной кислоты, которые полностью вытесняет уксусную из комплекса I, образуя сольватоморф $[\text{PtPy}_4](\text{OOCF}_3)_2 \cdot 4\text{CF}_3\text{COOH}$ (IIa). Показано, что в более мягких условиях, без дополнительного нагревания реакция обмена ацетатных лигандов в комплексе I при обработке ферроценкарбоновой кислотой проходит не полностью и ведет к выделению в кристаллическом состоянии гетероанионного биметаллического комплекса $[\text{PtPy}_4](\text{OOCFc})(\text{OOCMe}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, который в дальнейшем можно применять для получения нанесенных гетерометаллических систем.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

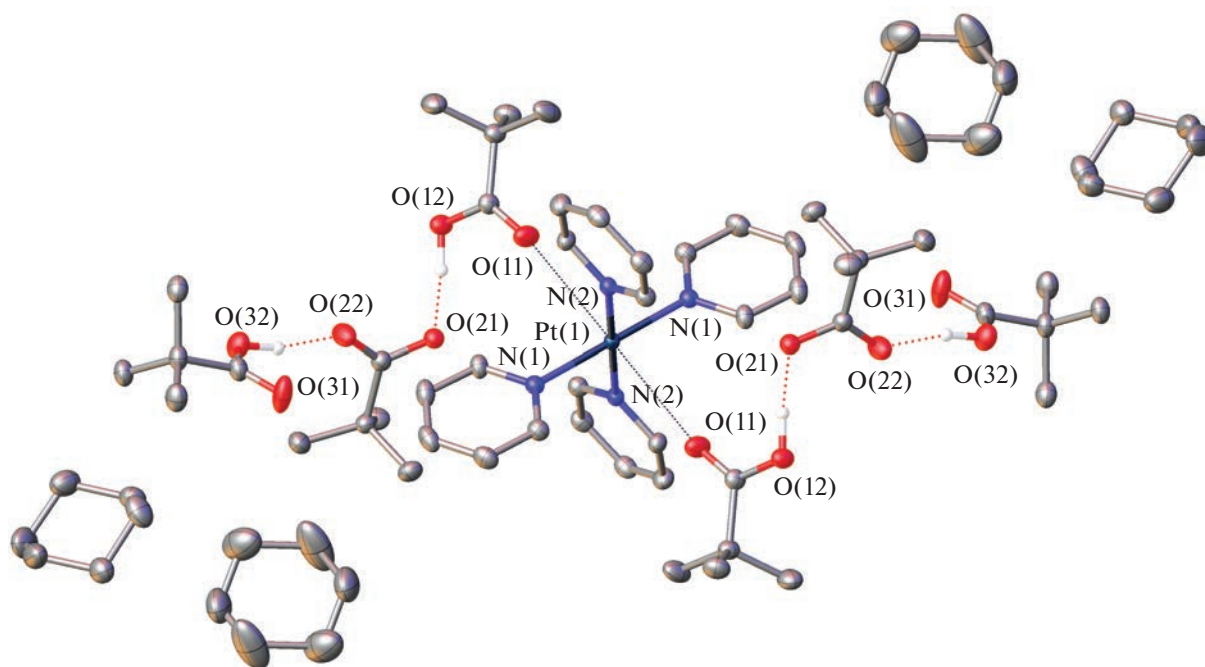


Рис. 6. Молекулярная структура и схема нумерации гетероатомов $[\text{PtPy}_4](\text{OOCCMe}_3)_2 \cdot 4\text{HPiv} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_{12}$ (IIIa). Не показаны атомы водорода метильных групп, пиридина, циклогексана. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%.

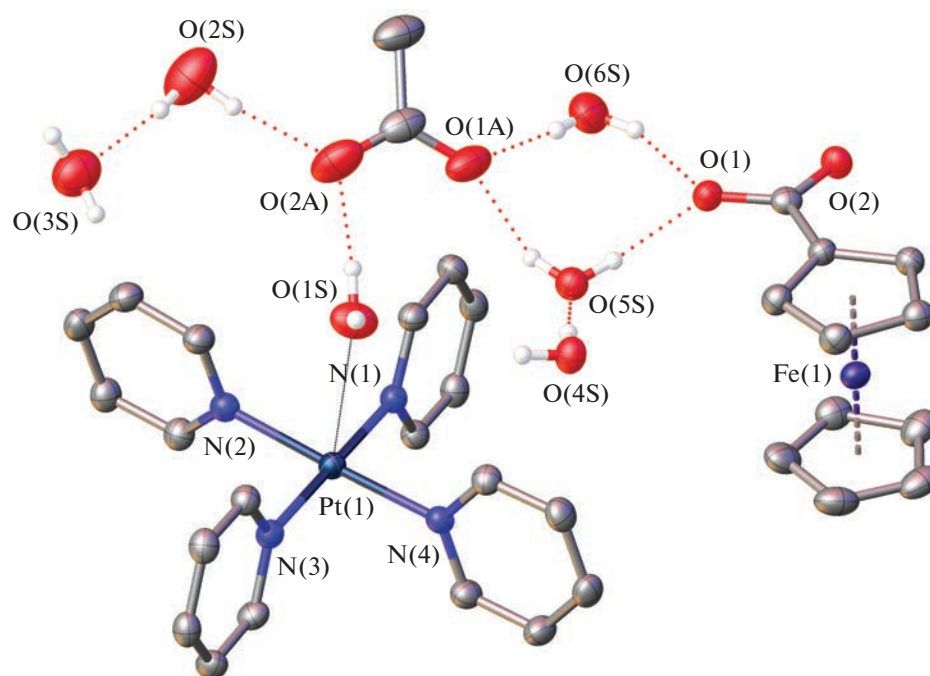


Рис. 7. Молекулярная структура и схема нумерации гетероатомов $[\text{PtPy}_4](\text{FcCOO})(\text{OOCCMe}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Не показаны атомы водорода метильных групп и пиридина. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Treese S.A., Pujado P.R., Jones D.S.J. Handbook of Petroleum Processing. Springer, 2015. P. 317.
2. Song J.Y., Jang J.H., Chuang S., Joo J.M. // Bull. Korean Chem. Soc. 2021. V. 42. P. 489.
3. Labinger J.A. // Chem. Rev. 2016. V. 117. № 13. P. 8483.
4. Rosenberg B., Vancamp L., Krigas T. // Nature. 1965. V. 205. № 4972. P. 698.
5. Connors R. Platinum Coordination Complexes in Cancer Chemotherapy. Springer-Verlag, 1974.
6. Lippard S.J. Progress in Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons, Inc., 1982. V. 29. 401 p.
7. Yaru Li, Ziru Sun, Yujun Cui et al. // Bioorg. Chem. 2021. V. 107. Art. 104636.
8. Vikse K.L., McIndoe J.S. // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. № 4. P. 361.
9. Markov A.A., Yakushev I.A., Churakov A.V. et al. // Dokl. Phys. Chem. 2016. V. 468. № 1. P. 72.
10. Radlik, M., Śrębowata, A., Juszczyk, W. et al. // Adsorption. 2019. V. 25. № 4. P. 843.
11. Vana J., Bartacek J., Hanusek J. et al. // J. Org. Chem. 2019. V. 84. № 20. P. 12746.
12. Stephenson T.A., Morehouse S.M., Powell A.R. et al. // J. Chem. Soc. (Resumed). 1965. P. 3632.
13. Skapski A.C., Smart M.L. // J. Chem. Soc. D. 1970. № 11. P. 658.
14. Carrondo M.A.A.F. de C.T., Skapski A.C. // Chem. Commun. 1976. № 11. P. 410.
15. Carrondo M.A.A.F. de C.T., Skapski A.C. // Acta Crystallogr. B. 1978. V. 34. P. 1857.
16. Markov A.A., Yakushev I.A., Churakov A.V. et al. // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. № 5. P. 489.
17. Cherkashina N.V., Kochubey D.I., Kanazhevskiy V.V. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 16. P. 8397.
18. 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>
19. Yakushev I.A., Stolarov I.P., Cherkashina N.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 508. P. 119631.
20. Stolarov I.P., Cherkashina N.V., Yakushev I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 507. <https://doi.org/10.1134/S003602362004021X>
21. Cherkashina N.V., Nefedov S.E., Uvarova M.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 5. P. 446. <https://doi.org/10.1134/S0036023614050076>
22. Perrin D.D., Armarego W.L.F. Purification of Laboratory Chemicals. Oxford: Pergamon, 1988. 544 p.
23. Kauffman G.B. // Inorg. Synth. 1961. V. 7. P. 249.
24. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. // Cryst. Res. Technol. 2020. V. 55. P. 1900184.
25. Kabsch W. // Acta Crystallogr. D. 2010. V. 66. P. 125.
26. APEX3, SAINT and SADABS. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2016.
27. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
28. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
29. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
30. Carroll J., Gagnier J.P., Garner A.W. et al. // Organometallics. 2013. V. 32. № 17. P. 4828.
31. Baddour F.G., Fiedler S.R., Shores M.P. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 9. P. 4926.
32. Umakoshi K., Kojima T., Saito K. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 12. P. 5033.
33. Cherkashina N.V., Kozitsyna N.Y., Aleksandrov G.G. et al. // Mendeleev Commun. 2002. V. 12. № 2. P. 49.
34. Gérébéléu N.V., Timko G.A., Indrichan K.M., Popovich G.A. // Theor. Exp. Chem. 1986. V. 22. № 3. P. 304.
35. Wei C.H., Hingerty B.E., Busing W.R. // Acta Crystallogr. C. 1989. V. 45. № 17. P. 26.
36. Batsanov S.S. // Inorg. Mater. 2001. V. 37. № 9. P. 871.
37. Lewis N.A., Pakhomova S., Marzilli P.A., Marzilli L.G. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 16. P. 9781.

ПОПРАВКА

DOI: 10.31857/S0132344X22700189, EDN: IWZGMK

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2022, том 48, № 11, с. 686–689

ПОИСК ПУТЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ ОДНОВАЛЕНТНОГО ТУЛИЯ

А. А. Фагин¹, С. Ю. Бухвалова¹, М. Н. Бочкарев¹, *

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

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

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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