

Том 49, Номер 6

ISSN 0132-344X
Июнь 2023



КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ

www.sciencejournals.ru

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



СОДЕРЖАНИЕ

Том 49, номер 6, 2023

Новый 5- <i>n</i> -C ₄ H ₉ -C ₂ B ₉ -карборановый лиганд и комплексы рутения на его основе <i>А. М. Зими́на, Т. В. Колпакова, С. А. Ануфриев, Е. И. Зуева, Н. В. Сомов, И. Б. Сиваев, И. Д. Гришин</i>	323
Взаимозамещение лигандов в реакциях комплексообразования никеля(II) с клозо-декаборатным анионом <i>В. В. Авдеева, А. С. Кубасов, С. Е. Никифорова, Л. В. Гоева, Е. А. Малинина, Н. Т. Кузнецов</i>	333
Бромантимонаты(III) vs бромовисмутаты(III): отличия в склонности к образованию полиядерных комплексов <i>А. Н. Усольцев, И. В. Корольков, С. А. Адонин</i>	341
Строение N-метилбензоилгидроксамата меди(II) в кристаллическом состоянии и в растворе <i>А. В. Ротов, И. А. Якушев, В. И. Жилов, А. Б. Корнев, Е. А. Уголкина, Н. Н. Бреславская, Е. Н. Тимохина, Н. Н. Ефимов, В. В. Минин</i>	347
Аддукты стерически затрудненного катехолата теллура с простыми эфирами <i>П. А. Петров</i>	354
Темплатный синтез трехъядерного комплекса кобальта(III) с лигандами на основе диарилимидазолов: синтез и свойства <i>И. А. Никовский, К. М. Карнаух, Т. М. Алиев, А. В. Полежаев, К. А. Спиридонов, А. А. Даньшина, Ю. В. Нелюбина, В. В. Новиков</i>	360
Циклопентаденильный комплекс лютеция с дианионом 2,6-ди- <i>трет</i> -бутилантрацена <i>Д. М. Ройтерштейн, К. А. Лысенко, И. Э. Нифантьев, М. Е. Миняев</i>	367
Новые сукцинатсодержащие полимеры уранила: синтез и строение <i>Л. Б. Серезкина, М. С. Григорьев, М. В. Сукачева, Е. Ф. Рогалева, В. Н. Серезкин</i>	375
К пятидесятилетию Константина Юрьевича Жижина	383

НОВЫЙ 5-*n*-C₄H₉-C₂V₉-КАРБОРАНОВЫЙ ЛИГАНД И КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2023 г. А. М. Зими́на¹, Т. В. Колпакова¹, С. А. Ануфриев², Е. И. Зуева¹,
Н. В. Сомов¹, И. Б. Сиваев², *, И. Д. Гришин¹, **

¹Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

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

**e-mail: grishin_i@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 21.12.2022 г.

После доработки 09.01.2023 г.

Принята к публикации 09.01.2023 г.

По реакции кросс-сочетания 9-иод-орто-карборана с *n*-бутилмагнийбромидом получен 9-*n*-бутил-орто-карборан, взаимодействием которого со щелочью в кипящем этаноле синтезирован новый *нидо*-карборан [5-Vu-7,8-C₂V₉H₁₁][−] (I), содержащий *n*-бутильный заместитель в нижнем поясе корзины. Его взаимодействие с RuCl₂(PPh₃)(Ph₂P(CH₂)₄PPh₂) привело к образованию соответствующего *клозо*-комплекса рутения(IV) 3,3-(Ph₂P(CH₂)₄PPh₂)-3-Н-3-Cl-9-Vu-*клозо*-3,1,2-RuC₂V₉H₁₀ (II), охарактеризованного методами двумерной ЯМР-спектроскопии. Установлено, что полученное производное при нагревании способно реагировать с четыреххлористым углеродом с образованием 17-электронного комплекса 3,3-(Ph₂P(CH₂)₄PPh₂)-3-Cl-9-Vu-*клозо*-3,1,2-RuC₂V₉H₁₀ (III). Структура III определена методом РСА (CCDC № 2180761). Проведенные электрохимические исследования показали, что комплекс III аналогично ранее исследованным рутенакарборанам претерпевает обратимый переход Ru(II) → Ru(III).

Ключевые слова: рутенакарбораны, рентгеноструктурный анализ, синтез, циклическая вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0132344X22600618, **EDN:** URBOGS

C₂V₉-*нидо*-карборановый лиганд является изолобальным аналогом циклопентадиенильного аниона и способен образовывать схожие по строению комплексы с широким спектром переходных металлов [1–6]. Существенным отличием *дикарболлидного* лиганда являются присущий ему двойной отрицательный заряд и пространственная ароматичность. Традиционным способом изменения реакционной способности и свойств карборановых кластеров переходных металлов является введение заместителей к атомам углерода и бора [7, 8]. С учетом неплоского строения карборанового лиганда, введение заместителей в его верхний пояс приводит к дополнительным стерическим затруднениям, способным привести к потере комплексами на его основе каталитической активности [9]. В этом плане наиболее интересны подходы, позволяющие получать металлкарбораны, замещенные по нижнему поясу.

Одной из проблем, решаемой посредством введения заместителей в структуру комплекса, является повышение его растворимости. Известно, что присутствие в составе комплексов переходных металлов алифатических фрагментов существенно увеличивает их растворимость в неполярных растворителях, что особенно важно для гомогенного катализа, в том числе и полимеризационных процессов. Ранее было показано, что карборановые кластеры рутения способны эффективно катализировать полимеризацию ряда метакриловых мономеров по механизму с переносом атома [10]. При этом ограниченная растворимость данного класса соединений в неполярных растворителях не позволяет использовать предложенные системы при полимеризации слабополярных мономеров. Введение длинных алкильных заместителей в нижний пояс карборанового лиганда могло бы решить обозначенную проблему.

Ранее нами был предложен подход к получению комплексов, содержащих метильные заместители в нижнем поясе карборанового лиганда [11, 12]. Примечательно, что присутствие указанных заместителей не оказало влияния на стерическую загруженность атома металла, однако способствовало увеличению электронодонорной способности лиганда, приводя к более высокой каталитической активности. Вместе с тем присутствие метильных заместителей не оказывало существенного влияния на растворимость соединений.

В настоящей работе с использованием ранее разработанного подхода были синтезированы новые рутенакарбораны, содержащие бутильный заместитель в нижнем поясе лиганда и исследованы их свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения [(Dppb)(Ph₃P)RuCl₂], [13] 9-иод-орто-C₂B₁₀H₁₁ [14] и [(Ph₃P)₂PdCl₂] [15] готовили в соответствии с методиками, описанными в литературе. Диэтиловый эфир, бензол и толуол сушили по стандартным методикам [16], 1-бромбутан перегоняли в точке кипения. Все остальные реактивы приобретали у компаний DALCHEM (Россия) и Sigma-Aldrich соответственно и использовали без очистки. Все реакции проводили в атмосфере аргона, если не указано иначе. За ходом реакции следили с использованием тонкослойной хроматографии (алюминиевые пластины с нанесенным силикагелем, Merck F254 silica), в качестве проявителя использовали 0.5% раствор PdCl₂ в 1% водно-метанольном (1 : 10) растворе HCl. Для колоночной хроматографии использовали силикагель Macherey-Nagel 60 Å (0.040–0.063 мм). Спектры ЯМР при 400 МГц (¹H) и 128 МГц (¹³C) регистрировали на спектрометрах Varian Unity Inova 400, Bruker Avance 400 и Agilent DD2 NMR 400NB. Остаточный сигнал ЯМР-растворителя относительно Me₄Si принимали за внутренний стандарт для спектров ЯМР ¹H. Для сравнения со спектрами ЯМР ¹³C использовали BF₃ Et₂O в качестве внешнего стандарта. Спектры ЭПР записывали в замороженном толуоле при 150 К на спектрометре Bruker-EMX, работающем на частоте 9.75 ГГц. MALDI-TOF масс-спектры комплексов получали в линейном режиме с использованием системы Bruker Microflex LT и транс-2-[3-(4-трет-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден]малонитрила (DCTB) в качестве матрицы. Растворы наносили на пластину-мишень из нержавеющей стали и анализировали в режимах положительных и отрицательных ионов. Анализ металлакарборанов методом ВЭЖХ проводили на приборе Knauer SmartLine, оснащенном диодно-мастричным детектором. Колонка Kromasil 300-5-CN (4.6 × 300 мм). Элюент – *n*-гексан : хлористый метилен (6 : 1), скорость потока 1 мл/мин. Электрохимические эксперименты проводили методом циклической

вольтамерометрии (ЦВА) в трехэлектродной ячейке с платиновыми электродами с использованием потенциостата IPC Pro. В качестве фонового электролита выступал тетрафтороборат тетрабутиламмония, измерения потенциалов проводили относительно серебряного псевдоэлектрода сравнения. Для пересчета потенциалов относительно ферроцена как внутреннего стандарта его вводили непосредственно в электрохимическую ячейку после проведения исследований комплекса и измеряли потенциал перехода Fc/Fc⁺, значение которого приняли за ноль. ИК-спектры комплексов записывали на ИК-спектрометре Infracum FT IR в твердой матрице KBr.

Синтез 9-бутил-орто-карборана (9-Bu-1,2-C₂B₁₀H₁₁) выполняли в соответствии с методикой [17]. К суспензии магниевой стружки (730 мг, 30 ммоль) в 25 мл диэтилового эфира добавляли 1-бромбутан (0.6 мл, 30% от общего количества). Полученную смесь кипятили до образования мутного раствора, после чего по каплям добавляли раствор оставшейся части 1-бромбутана (1.0 мл, всего 2055 мг, 15.0 ммоль) в 25 мл диэтилового эфира. Смесь кипятили в течение 1 ч, затем по каплям добавляли раствор 9-иод-орто-карборана (1350 мг, 5.0 ммоль) в 25 мл диэтилового эфира. Полученную суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч, после чего одной порцией добавляли [(Ph₃P)₂PdCl₂] (140 мг, 0.2 ммоль) и CuI (40 мг, 0.2 ммоль). Смесь кипятили в течение 40 ч. После охлаждения добавляли 50 мл 5%-ного раствора HCl. Органическую фракцию отделяли, водную – промывали диэтиловым эфиром (3 × 50 мл). Объединенные органические фракции сушили над Na₂SO₄, фильтровали и упаривали на ротонном испарителе. Полученный продукт очищали колоночной хроматографией с диэтиловым эфиром в качестве элюента, в результате чего получили 765 мг (72%) 9-бутил-орто-C₂B₁₀H₁₁ в виде янтарного масла.

NMR ¹H (CDCl₃; 25°C; δ, м.д.): 3.48 (уш.с., 1H, CH_{карб}), 3.41 (уш.с., 1H, CH_{карб}), 1.1–3.0 (уш.м., 9H, BH_{карб}), 1.26 (м., 4H, CH₂), 0.85 (т., 3H, J = 7.0 Гц, CH₃), 0.70 (уш.м., 2H, BCH₂). NMR ¹³C (CDCl₃; 25°C; δ, м.д.): 9.2 (с., 1B, B–C), –2.0 (д., 1B, J = 149 Гц), –8.9 (д., 2B, J = 149 Гц), –13.7 (д., 2B, J = 162 Гц), –14.4 (д., 2B, J = 136 Гц), –15.5 (д., 2B, J = 162 Гц).

Синтез (Me₃NH)[5-Bu-7,8-C₂B₉H₁₁]. Реакцию проводили на воздухе. Раствор 9-бутил-орто-карборана (765 мг, 3.8 ммоль) и NaOH (1400 мг, 35.0 ммоль) в 30 мл этанола кипятили в течение 24 ч. После охлаждения к смеси по каплям добавляли 30%-ный раствор HCl до нейтральной среды, суспензию фильтровали и упаривали на ротонном испарителе. Полученный остаток растворяли в 10 мл воды и добавляли раствор триметиламинный хлорида (570 мг, 6.0 ммоль) в 10 мл воды. Полученный органический слой экстрагировали 20 мл

хлористого метилена. Органическую фракцию отделяли, водную — промывали хлористым метиленом (3 × 20 мл). Объединенные органические фракции сушили над Na₂SO₄, фильтровали и упаривали на ротационном испарителе в результате чего получили 910 мг (96%) триметиламмониевой соли 5-бутил-нидо-C₂B₁₀H₁₁ в виде бежевого порошка.

NMR ¹H (CD₃COCD₃; 25°C; δ, м.д.): 3.14 (с., 9H, (CH₃)₃NH), 1.68 (уш.с., 1H, CH_{карб}), 1.49 (уш.с., 1H, CH_{карб}), 1.19 (м., 4H, CH₂), -0.5–2.6 (уш.м., 9. H, BH_{карб}), 0.78 (т., 3H, J = 7.0 Гц, CH₃), 0.48 (уш.м., 2H, BCH₂), -2.80 (уш.м., 1H, BHV). NMR ¹¹B (CD₃COCD₃; 25°C; δ, ppm): -3.5 (с., 1B, B–C), -9.4 (д., 1B, J = 134 Гц), -12.6 (д., 1B, J = 134 Гц), -18.2 (д., 1B, J = 159 Гц), -18.7 (д., 1B, J = 125 Гц), -21.2 (д., 1B, J = 141 Гц), -23.0 (д., 1B, J = 149 Гц), -31.6 (д.д., 1B, J₁ = 127 Гц, J₂ = 44 Гц), -36.8 (д., 1B, J = 141 Гц).

Синтез K[5-Bu-7,8-C₂B₉H₁₁] (I). В колбу Шленка загружали 47 мг (0.188 ммоль) (Me₃NH)-[5-Bu-7,8-C₂B₉H₁₁] и 10.6 мг (0.188 ммоль) гидроксида калия, затем приливали 5 мл метанола и перемешивали на магнитной мешалке в течение 24 ч. Полученный раствор упаривали под вакуумом и сушили над P₂O₅ в вакууме. Выход конечного продукта 40 мг (93%).

Синтез комплекса [3,3-(Ph₂P(CH₂)₄PPH₂)-3-Cl-3-*n*-клозо-9-Bu-3,1,2-RuC₂B₉H₁₀] (II). В круглодонную колбу Шленка помещали 138.7 мг [(Dppb)-(Ph₃P)RuCl₂] и 40 мг соединения I, приливали 10 мл аргонированного бензола. Содержимое колбы трижды дегазировали до остаточного давления ~1.3 Па. Реакция протекала при температуре 40°C на водяной бане в течение 3 ч в токе аргона при постоянном перемешивании. Полученный коричневый раствор упаривали, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя желтую и темно-красную полосы бензолом. Затем продукт перекристаллизовали из смеси хлористый метилен-*n*-гексан и получили желтые кристаллы. Выход 66.1 мг (54%).

ЯМР ¹H (CD₂Cl₂; 25°C; δ, м.д.): 7.30–7.63 (м., 20H, Ph), 3.61, 2.92 (уш.с., 2H CH_{карб}), 1.50, 2.12 (м., 4H PCH₂CH₂CH₂CH₂P), 2.52, 3.72 (м., 4H PCH₂CH₂CH₂CH₂P), 1.14, 1.01 (м., 4H CH₃–(CH₂)₂–CH₂B), 0.77 (м., 3H CH₃), 0.53 (м., 2H –CH₂B), -8.35 (т.д., 1H Ru–H). NMR ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂; 25°C; δ, м.д.): 38.02 (1P), 36.31 (1P). ЯМР ¹¹B{¹H} (CD₂Cl₂; 25°C; δ, м.д.): -19.6 (2B), -17.3 (1B), -5.7 (3B), -4.4 (1B), 6.5 (1B) и 8.2 (1B).

IR (KBr; ν, см⁻¹): 2561 ν(B–H). МАЛДИ МС ((M–H)⁻, 752.2), выч. 752.2.

Синтез комплекса [3,3-(Ph₂P(CH₂)₄PPH₂)-3-Cl-3-*n*-клозо-9-Bu-3,1,2-RuC₂B₉H₁₀] (III). В колбу Шленка помещали 114.6 мг соединения II. Содержимое колбы трижды дегазировали до остаточного давления ~1.3 Па. Затем добавляли 15 мл свежеперегнан-

ного под аргоном толуола и 200 мкл четыреххлористого углерода и нагревали на масляной бане в течение часа при температуре 90°C. Получившийся ярко-красный раствор упаривали и наносили на хроматографическую колонку. Красную полосу продукта элюировали смесью бензол-*n*-гексан (2 : 1). Полученный раствор высушивали, остаток растворяли в хлористом метилене и осаждали гексаном. Выход кристаллов 52.7 мг (46%).

IR (KBr; ν, см⁻¹): 2531 ν(B–H). МАЛДИ МС (M⁻, 752.2), выч. 752.2; ЭПР (толуол, 150 K): g₁ = 2.496, g₂ = 2.082, g₃ = 1.959.

РСА структуры III проведен на автоматическом рентгеновском монокристалльном дифрактометре Oxford Diffraction Gemini S (MoK_α-излучение, λ = 0.71073 Å, графитовый стержень, ω-сканирование) при T = 293 K. Первичный фрагмент структуры найден прямыми методами в программных комплексах SHELX [18] и ShelXle [19]. Параметры остальных атомов определены по разностному синтезу электронной плотности и уточнены по |F²| методом наименьших квадратов. Положения атомов водорода определены геометрически и уточнены по модели “наездник”. Основные кристаллографические параметры приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы — в табл. 2.

Результаты рентгеноструктурных исследований депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 2180761; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Калиевую соль 5-бутил-нидо-карборана получали в три стадии по схеме, аналогичной ранее опубликованной для схожих по строению метилзамещенных производных [12] (схема 1). На первом этапе по реакции Pd-катализируемого кросс-сочетания 9-иод-орто-карборана и *n*-бутилмагнийбромида был получен 9-метил-орто-карборан. Введение в структуру карборана бутильного заместителя подтверждается неэквивалентностью атомов водорода, связанных с атомами углерода карборанового лиганда, дающих два сигнала в спектре ЯМР ¹H при 3.48 и 3.41 м.д., а также присутствием сигналов при 1.26, 0.85 и 0.70 м.д. Сигнал метиленового фрагмента, связанного с атомом бора проявляется в наиболее сильнополюной области при 0.70 м.д.

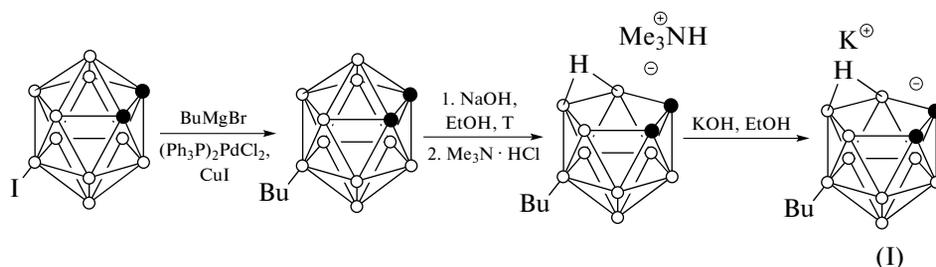
Кипячение 9-метил-орто-карборана с NaOH в этаноле с последующим добавлением хлорида триметиламмония позволило выделить триметиламмонийную соль соответствующего нидо-карборана, которая затем была переведена в калийную соль K⁺[5-Bu-7,8-C₂B₉H₁₁]⁻ (I) обработкой КОН. Образование нидо-карборана приводит к сдвигу сигналов протонов бутильного заместителя в спектре ЯМР ¹H в область сильного поля (1.19, 0.78 и 0.48 м.д.). При этом наиболее сильный сдвиг на-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры соединения III

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{34}H_{47}B_9ClP_2Ru$
M	751.46
Сингония, Z	Моноклинная, 2
Пр. группа	Pc
T, K	293(2)
$a, \text{Å}$	11.7911(10)
$b, \text{Å}$	10.1843(3)
$c, \text{Å}$	21.2753(17)
α , град	90
β , град	132.801(14)
γ , град	90
$V, \text{Å}^3$	1874.5(4)
ρ (выч.), г см^{-3}	1.331
μ , мм^{-1}	0.599
Поглощение T_{\min}/T_{\max}	0.79221/1
Учет поглощения	Мультискан
$F(000)$	774
Размер кристалла, мм	$0.644 \times 0.102 \times 0.055$
Диапазон θ , град	3.288–30.507
Диапазон индексов	$-16 \leq h \leq 16, -14 \leq k \leq 14, -30 \leq l \leq 30$
Измерено рефлексов	33894
Независимых рефлексов (R_{int})	11425 (0.0332)
Рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	9849
Число уточняемых параметров	425
GOOF	1.043
R -факторы для $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0412, wR_2 = 0.0944$
R -факторы для всех рефлексов	$R_1 = 0.0517, wR_2 = 0.1013$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e \text{ Å}^{-3}$	-0.46/0.551

блюдается для протонов метиленовой группы, присоединенной непосредственно к атому бора, что объясняется повышением электронной плотности за счет появления отрицательного заряда,

делокализованного по карборановой корзине. Схема получения замещенного *нидо*-карборана I представлена на схеме 1.

**Схема 1.**

Синтез новых комплексов рутения, содержащих бутильные заместители в карборановом лиганде, проводили по методике, апробирован-

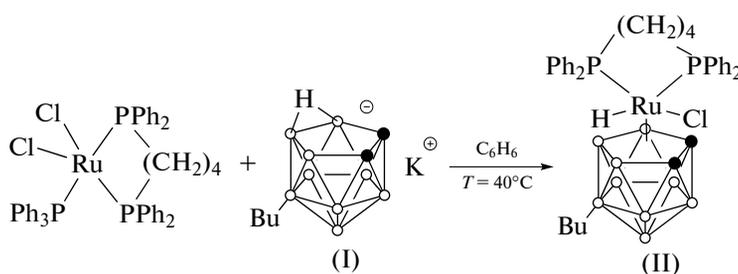
ной ранее для их аналогов с метильными заместителями [12]. Взаимодействие I с известным комплексом $[(Dppb)(Ph_3P)RuCl_2]$ в бензоле при

Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы в структуре III

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Ru–P(1)	2.3371(11)	Ru–B(7)	2.221(5)
Ru–P(2)	2.3677(12)	Ru–B(8)	2.261(6)
Ru–C(1)	2.4101(14)	C(1)–C(2)	1.607(7)
Ru–C(1)	2.258(4)	B(9)–B(12)	1.798(8)
Ru–C(2)	2.248(4)	B(9)–C(3)	1.575(9)
Ru–B(4)	2.289(5)		
Угол	ω, град	Угол	ω, град
P(1)RuP(2)	96.38(4)	P(2)RuC(1)	83.59(5)
P(1)RuC(1)	90.31(4)		

40°C в соответствии со схемой 2 позволило выделить целевой продукт [3,3-(Ph₂P(CH₂)₄PPh₂)-

3-Н-3-Cl-9-Вu-κлозо-3,1,2-RuC₂B₉H₁₀] (II) с выходом 54%.


Схема 2.

Строение соединения II было предположено на основании данных ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. В спектре ЯМР ³¹P{¹H} соединения II в CH₂Cl₂ зарегистрировано два сигнала при 38.02 и 36.31 м.д. Возникновение двух сигналов связано с неэквивалентностью атомов фосфора, возникшей при потере молекулой плоскости симметрии из-за наличия бутильного заместителя при атоме бора в положении 9 карборанового лиганда. В спектре ЯМР ¹¹B{¹H} наблюдаются сигналы от девяти атомов бора в области от –19.36 до –4.43 м.д. Следует отметить, что зарегистрированные для соединения II спектры ЯМР ³¹P{¹H} и ¹¹B{¹H} практически идентичны соответствующим спектрам, зарегистрированным для его метильного аналога [3,3-(Ph₂P(CH₂)₄PPh₂)-3-Н-3-Cl-9-Ме-κлозо-3,1,2-RuC₂B₉H₁₀] (IIa), что позволяет предположить для него аналогичную структуру.

Спектр ЯМР ¹H соединения II также аналогичен спектру его метильного аналога IIa. В области 7.30–7.63 м.д. наблюдается шесть мультиплетов от 20 протонов ароматических ядер дифосфинового лиганда. Два характерных уширенных синглета при 3.61 и 2.92 м.д. отвечают неэквивалентным СН-группам карборановой корзины. Протоны

СН₂-групп мостикового фрагмента и бутильного заместителя проявляются в виде мультиплетов в областях 3.7–1.5 и 1.1–0.5 м.д. соответственно. Атом водорода, связанный с рутением, проявляется при –8.35 м.д. в виде триплета дублетов, обусловленного расщеплением сигнала на атомах рутения и фосфора. Соотнесение данных сигналов в спектре ЯМР ¹H было выполнено методом двумерной спектроскопии ЯМР ¹H–¹H COSY (рис. 1). Сигнал атомов водорода метиленовой группы, связанной с карборановым лигандом, проявляется в сильном поле в виде мультиплета с центром при 0.53 м.д. Концевая метильная группа дает сигнал при 0.77 м.д. Двум оставшимся метиленовым фрагментам соответствуют мультиплеты с центрами при 1.14 и 1.01 м.д. Благодаря возможности свободного вращения протоны при каждом из атомов углерода являются эквивалентными. В отличие от них все протоны мостикового дифосфинового лиганда являются неэквивалентными, что наглядно проявляется в спектре ЯМР ¹H–¹³C HSQC, приведенном на рис. 2. Сигналы от протонов концевых групп, связанных с атомами фосфора, проявляются в области 3.7–2.5 м.д., тогда как протоны центральных групп дают сигнал в

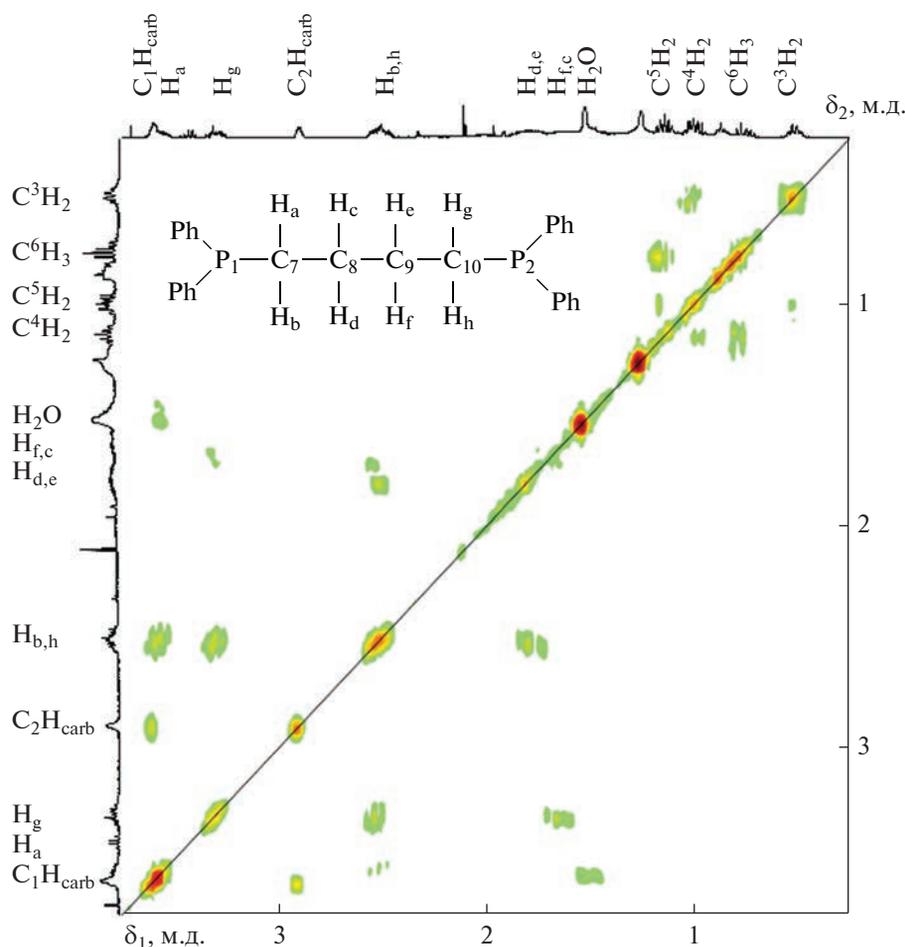


Рис. 1. Фрагмент двумерного ($^1\text{H}-^1\text{H}$) COSY спектра ЯМР соединения II.

более сильном поле в области 1.9–1.5 м.д. Образование соединения III представлено на схеме 3.

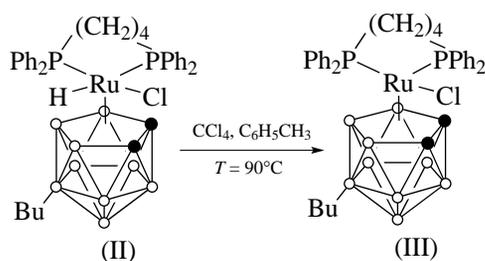


Схема 3.

Взаимодействие комплекса II с четыреххлористым углеродом в толуоле при 90°C позволило выделить новый комплекс [3,3-(Ph₂P(CH₂)₄PPh₂)-3-Cl-9-Bu-клозо-3,1,2-RuC₂B₉H₁₀] (III) в виде темно-красных кристаллов с выходом 46%. Следует отметить, что соединения II и III образуются с меньшими выходами, чем производные незамещенного карборана. В МАЛДИ-масс-спектре, зарегистрированном в режиме фиксации анионов, имеется характерный сигнал при 752.2 Да, отвечающий молекулярному аниону комплекса III.

Форма сигнала (рис. 3) отвечает теоретически рассчитанному изотопному распределению комплекса. Присутствие в масс-спектре сигнала при 190.2 Да отвечает *нидо*-карборану [5-Bu-C₂B₉H₁₁]⁻, образуемому при частичном разложении комплекса в условиях лазерной ионизации. Интенсивный сигнал свободного анионного лиганда свидетельствует об отсутствии ковалентной связи между карборановым лигандом и фенильными кольцами дифосфина, образование которой в ряде случаев сопровождается образованием 17-электронных комплексов.

17-Электронная природа соединения III подтверждается его спектром ЭПР с параметрами $g_1 = 2.496$, $g_2 = 2.082$, $g_3 = 1.959$. Полученные значения близки к соответствующим для его ранее полученного аналога на основе незамещенного дикарбороллид-дианиона [3,3-(Ph₂P(CH₂)₄PPh₂)-3-Cl-клозо-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁] (IV, $g_1 = 2.487$, $g_2 = 2.070$, $g_3 = 1.947$) [20] и аналогичного метильного производного [3,3-(Ph₂P(CH₂)₄PPh₂)-3-Cl-9-Ме-клозо-3,1,2-RuC₂B₉H₁₀] (IIIa, $g_1 = 2.477$, $g_2 = 2.075$, $g_3 =$

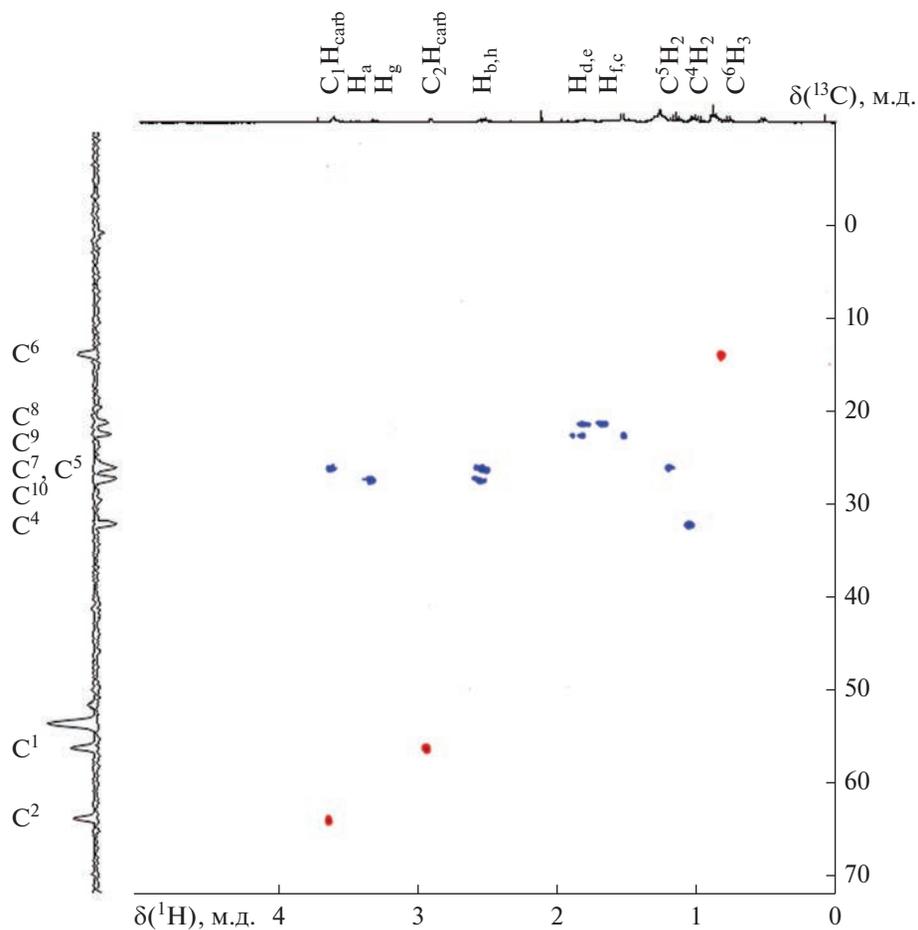


Рис. 2. Фрагмент двумерного (¹H–¹³C) HSQC спектра ЯМР соединения II.

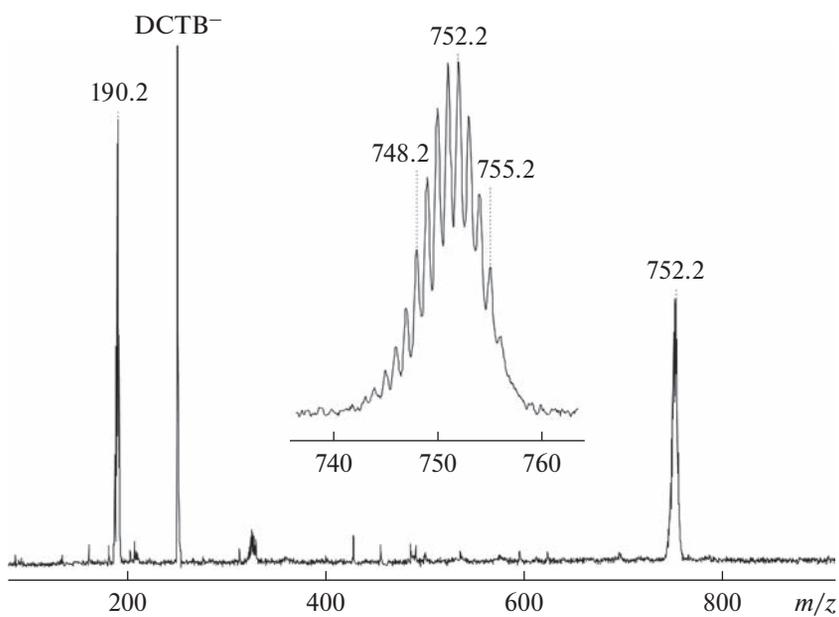


Рис. 3. МАЛДИ-масс-спектр, зарегистрированный для соединения III в режиме регистрации анионов.

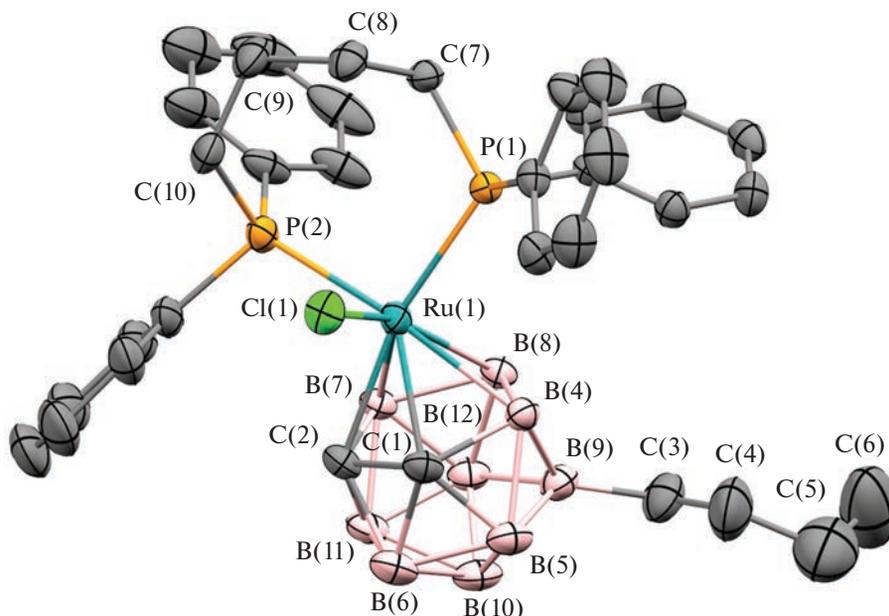


Рис. 4. Молекулярная структура комплекса III.

= 1.950) [11]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение заместителя в нижний пояс карборанового лиганда не оказывает влияния на распределение плотности неспаренного электрона и конфигурацию атома рутения.

Рентгеноструктурный анализ подтвердил *клозо*-строение комплекса III (рис. 4). Атом рутения связан с пятью атомами открытой плоскости карборанового лиганда, атомом хлора и двумя атомами фосфора 1,4-бис(дифенилфосфино)бутана. Определенные структурные параметры комплекса III в целом соответствуют таковым для IV. Так, расстояние между атомом рутения и центром C_2V_3 -плоскости карборанового лиганда составляет 1.711 Å, что чуть больше аналогичного в IV (1.697 Å) и является характерным для *клозо*-рутенакарборанов. Расстояние между атомами углерода в лиганде равно 1.607(7) Å, что чуть меньше, чем в случае IV (1.617(3) Å), тогда как длина связи B(9)–B(12), напротив, больше (1.798(8) по сравнению с 1.777(5) Å). Аналогичное увеличение расстояния B(9)–B(12) наблюдалось и при введении в нижний пояс лиганда метильных заместителей [12], что позволяет говорить о наблюдаемой закономерности. Интересной особенностью строения комплекса III в кристаллическом состоянии является достаточно большое значение валентного угла P(1)RuP(2) (96.38(4)°), что существенно больше такового для IV (92.06(2)°). При этом значение угла P(2)RuCl, напротив, имеет малое значение (83.59(5)°). Исследование соединений II и III методами ЯМР и ЭПР показало, что введение бутильного заместителя в нижний пояс карборанового лиганда не влияет на конфигурацию атома

металла. С учетом этого факта можно предположить, что изменение валентного угла обусловлено менее плотной кристаллической упаковкой III. Конформация комплекса в кристаллическом состоянии такова, что атом хлора находится практически над атомом углерода C(1) карборанового лиганда. Соответствующий межплоскостной угол H–C(1)–Ru–C(1) равен 12.28°. При этом атомы фосфора расположены над атомами бора B(9) и B(11) нижнего яруса. Углы P(1)–Ru–B(9)–C(3) и P(2)–Ru–B(11)–H равны 5.21° и 8.34° соответственно. Бутильный заместитель направлен в сторону от карборановой корзины. В кристаллическом состоянии не наблюдается его взаимодействия с другими частями молекулы. Вместе с тем в кристаллическом состоянии присутствуют короткие контакты между бутильным заместителем одной молекулы и фенильными кольцами дифосфина другой, что может приводить к небольшой деформации металацикла и соответствующего валентного угла.

Анализ полученных металакарборанов методом ВЭЖХ показал, что введение бутильного заместителя в структуру карборанового лиганда приводит к изменению полярности молекулы. В выбранных условиях анализа времена удерживания комплексов II и III составили 13.3 и 13.1 мин по сравнению с 20.5 и 25.1 мин для соответствующих производных незамещенного *нидо*-карборана, что отражает меньшую полярность комплекса с заместителем.

Проведенные методом ЦВА исследования показали (рис. 5), что 18-электронный комплекс II претерпевает необратимое окисление при значе-

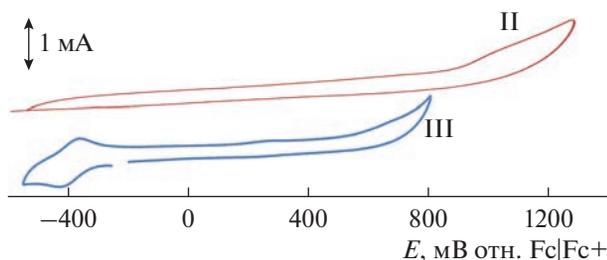


Рис. 5. Кривые ЦВА, зарегистрированные для комплексов II ($E_{pa} = 1100$ мВ) и III ($E_{pa1} = -343$ мВ, $E_{pc1} = -410$ мВ, $E_{1/2} = -377$ мВ, $E_{pa2} = 725$ мВ) в растворе 1,2-дихлорэтана ($c = 0.003$ моль/л). Фоновый электролит – Bu_4NPF_6 (0.2 М).

нии потенциала, равном 1010 мВ относительно ферроцена, что совпадает с таковым для его аналога Па, содержащего метильный заместитель при атоме В(9) карборанового лиганда [12]. Другие переходы в исследуемой области не наблюдаются.

17-Электронный комплекс III способен к обратимому восстановлению Ru(III)–Ru(II) при значении потенциала, равном -377 мВ. Сравнение полученного значения с таковым для его незамещенного аналога IV (-311 мВ [21]) свидетельствует о том, что введение алкильного заместителя в карборановый лиганд приводит к снижению потенциала окисления металлокомплекса на ~ 70 мВ. Аналогичное явление наблюдалось ранее на примере производных, содержащих метильные группы. Отметим, что окисление комплекса протекает необратимо при 725 мВ относительно ферроцена.

Проведенные исследования показали, что предложенный ранее подход может быть успешно применен для получения различных производных *нидо*-карборана и комплексов на его основе. Следует отметить, что введение заместителя в нижний пояс карборанового лиганда не оказывает существенного влияния на структурные параметры комплексов, однако приводит к снижению их окислительно-восстановительных потенциалов, причем последнее не зависит от природы алкильного заместителя. Вместе с тем введение длинных алкильных заместителей отражается в снижении полярности соответствующих соединений и повышении их растворимости в неполярных средах.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят доцента Ю.Б. Малышеву и профессора РАН А.В. Пискунова за регистрацию спектров ЯМР и ЭПР металакарборанов соответственно. Спектры ЯМР производных карборанов получены с

использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН, работающего при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых – докторов наук (грант МД-1474.2022.1.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D'yachikhin D.I., Dolgushin F.M., Godovikov I.A., Chizhevsky I.T. // *Mendeleev Commun.* 2010. V. 20. № 3. P. 174. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2010.05.018>
2. Powley S.L., Rosair G.M., Welch A.J. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. № 26. P. 11742. <https://doi.org/10.1039/C6DT01888B>
3. Jones J.J., English L.E., Robertson A. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2018. V. 865. P. 65. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.02.007>
4. D'yachikhin D.I., Kostyukovich A.Yu., Godovikov I.A. et al. // *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. № 1. P. 69. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.01.023>
5. Kellert M., Sárossi I., Rajaratnam R. // *Molecules.* 2020. V. 25. № 10. P. 2322. <https://doi.org/10.3390/molecules25102322>
6. Стогний М.Ю., Богданова Е.В., Ануфриев С.А., Сиваев И.Б. // Журн. неорг. химии. 2022. Т. 67. № 10. С. 1390 (Stogniy M.Yu., Bogdanova E.V., Anufriev S.A., Sivaev I.B. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 10. P. 1537). <https://doi.org/10.1134/S0036023622600858>
7. Tutusaus O., Vinas C., Nunez R. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 39. P. 11830. <https://doi.org/10.1021/ja036342x>
8. Ануфриев С.А., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 3. С. 712 (Anufriev S.A., Sivaev I.B., Bregadze V.I. // *Russ. Chem. Bull.* 2015. V. 64. № 3. P. 712). <https://doi.org/10.1007/s11172-015-0924-4>
9. Гришин И.Д., Тюрина Е.С., Чижевский И.Т., Гришин Д.Ф. // *Высокомолекуляр. соед. Б.* 2012. Т. 54. С. 1304 (Grishin I.D., Turmina E.S., Chizhevsky I.T., Grishin D.F. // *Polym. Sci. B.* 2012. V. 54. № 7–8. P. 383). <https://doi.org/10.1134/S1560090412080027>
10. Гришин И.Д., Князева Н.А., Пенкаль А.М. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 8. С. 1520 (Grishin I.D., Knyazeva N.A., Penkal' A.M. // *Russ. Chem. Bull.* 2020. V. 69. № 8. P. 1520). <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2931-3>
11. Зими́на А.М., Ануфриев С.А., Дерендяева М.А. и др. // Докл. РАН. 2021. Т. 498. № 1. С. 34 (Zimina A.M., Derendyaeva M.A., Knyazeva N.A. et al. // *Dokl. Chem.* 2021. V. 498. № 2. P. 97). <https://doi.org/10.31857/S2686953521030110>
12. Grishin I.D., Zimina A.M., Anufriev S.A. et al. // *Catalysts.* 2021. V. 11. № 11. P. 1409. <https://doi.org/10.3390/catal11111409>

13. *Jung C.W., Garrou P.E., Hoffman P.R., Caulton K.G.* // *Inorg. Chem.* 1984. V. 23. № 6. P. 726.
<https://doi.org/10.1021/ic00174a018>
14. *Andrews J.S., Zayas J., Jones M.* // *Inorg. Chem.* 1985. V. 24. № 22. P. 3715.
<https://doi.org/10.1021/ic00216a053>
15. Руководство по неорганическому синтезу. Т. 6 / Под ред. Брауэра Г.М.: Мир, 1986. С. 2122 (*Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* / Ed. Brauer G. Stuttgart (Germany): Ferdinand Enke Verlag, 1981).
16. *Armarego W.L.F., Chai C.L.L.* *Purification of Laboratory Chemicals.* Burlington (NJ, USA); Butterworth-Heinemann, 2009. 744 p.
17. *Zakharkin L.I., Kovredov A.I., Ol'shevskaya V.A., Shaugumbekova Zh.S.* // *J. Organomet. Chem.* 1982. V. 226. № 3. P. 217.
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)83405-1](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)83405-1)
18. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
19. *Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B.* // *J. Appl. Cryst.* 2011. V. 44. № 6. P. 1281.
<https://doi.org/10.1107/S0021889811043202>
20. *Grishin I.D., D'yachihin D.I., Piskunov A.V. et al.* // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. № 16. P. 7574.
<https://doi.org/10.1021/ic200487w>
21. *Гришин И.Д., Агафонова К.С., Тюрин А.П. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2014. № 4. С. 945 (*Grishin I.D., Agafonova K.S., Grishin D.F. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2014. V. 63. № 4. P. 945).
<https://doi.org/10.1007/s11172-014-0532-8>

ВЗАИМОЗАМЕЩЕНИЕ ЛИГАНДОВ В РЕАКЦИЯХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НИКЕЛЯ(II) С *клозо*-ДЕКАБОРАТНЫМ АНИОНОМ

© 2023 г. В. В. Авдеева¹*, А. С. Кубасов¹, С. Е. Никифорова¹,
Л. В. Гоева¹, Е. А. Малинина¹, Н. Т. Кузнецов¹

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

*e-mail: avdeeva.varvara@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2022 г.

После доработки 12.01.2023 г.

Принята к публикации 13.01.2023 г.

Изучена реакция комплексообразования никеля(II) с *клозо*-декаборатным анионом в воде и ацетонитриле. Выделены комплексы состава $[\text{Ni}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ ($\text{solv} = \text{H}_2\text{O}$ (I) или CH_3CN (II)). Комплексы охарактеризованы методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Из системы ацетонитрил–вода выделен комплекс $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]_{0.75}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_{0.25}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (III). Структура комплекса III определена методом РСА (CCDC № 2224702). Предложен механизм взаимозамещения лигандов в реакции комплексообразования никеля(II).

Ключевые слова: кластерные анионы бора, РСА, аквакомплексы, ацетонитрил

DOI: 10.31857/S0132344X22600576, **EDN:** UQYARU

Кластерные анионы бора $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 6–12$) [1–4] привлекают внимание исследователей благодаря своему строению и свойствам. Трехмерная ароматичность данных систем [5–8] объясняет их высокую химическую и термическую стабильность, что обуславливает области их практического применения [9–16]. Кластерные анионы бора способны участвовать в реакциях замещения экзо-полиэдрических атомов водорода на различные функциональные группы с образованием большого числа замещенных производных [17–22]. В то же время они могут являться лигандами в комплексообразовании металлов–мягких кислот по Пирсону [23–25].

С металлами М(II), которые относятся к кислотам промежуточной группы по Пирсону, кластерные анионы бора в основном образуют катионно-анионные соединения [26–28]. Полученные соединения, как правило, состоят из катионного комплекса металла с лигандами $[\text{ML}_x]^{2+}$ и кластерных анионов бора в качестве противоионов.

В последнее время активно начинает развиваться новое направление в материаловедении, связанное с синтезом боридов металлов с использованием комплексных соединений с кластерными анионами бора. Энергоемкость кластерных анио-

нов бора позволяет снижать температуру синтеза боридов, что облегчает процесс синтеза и снижает энергозатраты. В частности, термическая обработка ряда комплексов никеля и кобальта привела к синтезу бор-оксидной, бор-нитридной и боридной фаз различного состава [29–31]. Для комплекса никеля $[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ установлена возможность получения твердых растворов $\text{Ni}_3\text{C}_{1-x}\text{B}_x$ при термической обработке при 600°C [30].

Ряд комплексов никеля(II) с органическими лигандами и кластерными анионами бора в качестве противоионов описан в литературе. Синтезированы аквакомплекс никеля $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и смешанокатионный аквакомплекс $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [32, 33], *трис*-хелатные комплексы с органическими лигандами состава $[\text{NiL}_3][\text{B}_n\text{H}_n]$ ($n = 10, 12$) (L = бензоилгидразин, *мета*-нитробензоилгидразин [34]; 2,2'-бипиридил (**Bipy**), 1,10-фенантролин (**Phen**) [35–38]; этилендиамин [39]; производные бензимидазола [40, 41]), комплексы с молекулами растворителей в качестве лигандов $[\text{Ni}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (L = DMF, DMSO [30, 42, 43]) и смешанолигандные комплексы никеля(II) $[\text{NiL}_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}_n\text{H}_n]$ ($n = 10, 12$; L = *В*пу или 1,2-диаминобензол (**DAB**)) [36]. *Трис*-хелатные комплексы никеля(II) описаны для

ОН-замещенного производного *клозо*-декаборатного аниона $[\text{NiL}_3][\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OH}]$ ($\text{L} = \text{Bipy}, \text{Phen}, 2,2'$ -бипиридиламин (ВРА) или DAB) [44], димерного кластера $[\text{NiL}_3][\text{B}_{20}\text{H}_{18}]$ ($\text{L} = \text{Bipy}, \text{Phen}$) [45]. Для пергалогенированных кластерных анионов бора выделены комплексы $[\text{Ni}(\text{solvent})_6][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}, \text{DMF}, \text{DMSO}$) [46], $[\text{NiL}_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ ($\text{L} = \text{Bipy}, \text{Phen}$) [46], $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{B}_{12}\text{Hal}_{12}]$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) [47]. Строение большинства описанных соединений определено методом РСА.

Согласно данным физико-химических методов анализа, включая метод РСА, во всех указанных соединениях комплексные катионы никеля(II) $[\text{NiL}_3]^{2+}$ или $[\text{NiL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ имеют форму октаэдра, а кластерные анионы $[\text{An}]^{2-}$ расположены во внешней координационной сфере. Комплексы никеля(II) с окружением металла(II), отличным от октаэдрического, в литературе не описаны. Отметим, что для комплекса никеля(II) с этилендиамином и замещенным производным *клозо*-декаборатного аниона с пенадтной NH_2 -группой, отделенной от борного кластера алкоксильным спейсером, выделены изомеры $[\text{Ni}(\text{En})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]]$ с координированным замещенным производным кластерного аниона бора и различным расположением молекулы воды (координированной и сольватной) [48]. Комплексы различаются дентатностью монозамещенного производного: анион $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]]^{2-}$ выступает в роли тетрадентатного и тридентатного лиганда соответственно.

В настоящей работе изучена реакция комплексобразования никеля(II) с *клозо*-декаборатным анионом в воде, ацетонитриле и в системе ацетонитрил–вода. Предложен механизм процесса взаимозамещения лигандов в реакционном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксид никеля (99%, Aldrich), карбонат никеля(II) (98%, Химмед), ацетонитрил (HPLC, Aldrich) использовали без предварительной очистки. Декагидро-*клозо*-декаборат триэтиламония $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ синтезировали из декаборана-14 через стадию образования 6,9-бис(триэтиламин)декаборана согласно методике [49]. *Клозо*-декаборат калия получали кипячением $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ в водном растворе КОН до полного удаления триэтиламина. Путем катионного обмена на сильно-кислотном катионите КУ-2 синтезировали кислоту $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (20%).

Синтез $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (I). К раствору кислоты $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (3 ммоль) в воде (10 мл) добавляли раствор оксида или карбоната никеля(II) (3 ммоль) в воде (10 мл). Через несколько суток

наблюдали образование поликристаллического осадка цвета зеленого яблока. Осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход I 76%.

Найдено, %: H 7.71; B 37.66; Ni 20.72.

Для $\text{H}_{22}\text{O}_6\text{B}_{10}\text{Ni}$

вычислено, %: H 7.78; B 37.94; Ni 20.60.

ИК (NaCl ; ν , cm^{-1}): 3500–3200 $\nu(\text{OH})$; 2493, 2447 $\nu(\text{BH})$; 1648 $\delta(\text{HOH})$; 1040 $\delta(\text{BBH})$.

Синтез $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (II). К раствору соли $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (3 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) добавляли твердый хлорид никеля(II) (3 ммоль) при перемешивании; наблюдали постепенное растворение хлорида металла с образованием раствора цвета морской волны и постепенное образование поликристаллического осадка голубого цвета. Осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход II 89%.

Найдено, %: C 33.88; H 6.54; N 19.79; B 25.46; Ni 13.83.

Для $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{B}_{10}\text{Ni}$

вычислено, %: C 34.06; H 6.67; N 19.86; B 25.55; Ni 13.87.

ИК (NaCl ; ν , cm^{-1}): 2532, 2440 $\nu(\text{BH})$; 2326, 2291 $\nu(\text{CN})$; 1015 $\delta(\text{BBH})$.

Синтез $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]_{0.75}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_{10.25}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (III $\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$). К раствору соли $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (3 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) добавляли твердый хлорид никеля(II) (3 ммоль) при перемешивании. Наблюдали постепенное растворение хлорида металла с образованием раствора цвета морской волны и постепенное образование поликристаллического осадка голубого. К полученной смеси добавляли 2 мл воды, что приводило к мгновенному растворению осадка и образованию прозрачного раствора ярко-голубого цвета. Спустя сутки из реакционного раствора выпадали кристаллы голубого цвета, пригодные для РСА. Кристаллы отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход III $\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 69%.

Найдено, %: C, 28.89; H, 6.75; N, 16.79; B, 26.92; Ni, 14.69.

Для $\text{C}_{38}\text{H}_{107}\text{N}_{19}\text{O}_5\text{B}_{40}\text{Ni}_4$

Вычислено, %: C, 28.93; H, 6.84; N, 16.87; B, 27.41; Ni, 14.88.

ИК (NaCl ; ν , cm^{-1}): 3499, 3435 $\nu(\text{OH})$; 2480 $\nu(\text{BH})$; 2327, 2289 $\nu(\text{CN})$; 1612 $\delta(\text{HOH})$; 1017 $\delta(\text{BBH})$.

Элементный анализ проводили на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba). Определение содержания бора и никеля методом ICP MS выполняли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo. Для

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структуры III · 0.5H₂O

Параметр	Значение
Брутто-формула	C _{9.5} H _{27.75} B ₁₀ N _{4.75} O _{1.75} Ni
<i>M</i>	403.42
<i>T</i> , К	150.15
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	8.5172(7)
<i>b</i> , Å	14.9767(13)
<i>c</i> , Å	16.9977(15)
β, град	92.149(2)
<i>V</i> , Å ³	2166.7(3)
<i>Z</i>	4
ρ(выч.), г/см ³	1.237
μ, мм ⁻¹	0.907
<i>F</i> (000)	840.0
Область сбора данных по θ, град	4.234–60.06
Собрано отражений	18 502
Число независимых отражений	4465 ((<i>R</i> _{int} = 0.0548), (<i>R</i> _{sigma} = 0.0487))
GOOF	1.021
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> _o	<i>R</i> ₁ = 0.0499, <i>wR</i> ₂ = 0.1250
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по <i>N</i>	<i>R</i> ₁ = 0.0789, <i>wR</i> ₂ = 0.1401
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	1.31/–0.29

проведения анализа образцы высушивали до постоянной массы.

ИК-спектры исходных соединений и продуктов термолитиза записывали на ИК Фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-02 (НПФ АП “Люмекс” Россия); суспензия в вазелиновом масле (Aldrich), пластинки NaCl, область 4000–400 см⁻¹, разрешение 1 см⁻¹.

Рентгенофазовый анализ образцов проведен на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α-излучение) в низкофоновых кюветах с подложкой из ориентированного монокристалла кремния в интервале углов 2θ 5°–80° с шагом 0.01125°.

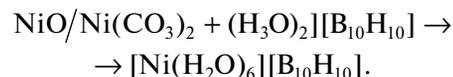
РСА. Набор дифракционных отражений для кристалла III получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX2 (MoK_α-излучение, λ = 0.71073, графитовый монохроматор, ω–φ-сканирование). Данные были проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT [50]. Применена поправка на поглощение, основанная на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [51]. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Все атомы водорода СН- и ВН-групп уточнены по модели наездника с тепловыми параметрами *U*_{изо} =

= 1.2*U*_{экви}(*U*_{изо}) соответствующего неводородного атома (1.5*U*_{изо} для СН₃-групп). Все расчеты проведены с использованием программы SHELXTL [52]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программного комплекса OLEX2 [53]. Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структуры приведены в табл. 1.

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2224702; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

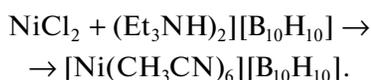
Аквакомплекс никеля [Ni(H₂O)₆][B₁₀H₁₀] ранее был получен при взаимодействии кислоты (H₃O)₂[B₁₀H₁₀] и гидроксида никеля(II) [30]. В настоящей работе использована методика получения аквакомплекса никеля(II) исходя из оксида или карбоната никеля.



Комплекс [Ni(H₂O)₆][B₁₀H₁₀] (I) охарактеризован методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. В ИК-спектре соединения присутствуют полосы валентных колебаний ВН-связей ν(ВН)

около 2500 см^{-1} и широкая полоса в области $3500\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, которая соответствует валентным колебаниям $\nu(\text{OH})$ молекул воды. Уширение данной полосы объясняется многочисленными водородными связями, которые образуются в структуре соединения.

При проведении реакции комплексообразования в ацетонитриле образуется аналогичный комплекс никеля, содержащий молекулы ацетонитрила в качестве лиганда.



Соединение $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (II) выпадает в виде поликристаллического осадка голубого цвета. С поверхности кристаллов быстро вывет-

ривается растворитель, так что полученные кристаллы не подходят для проведения РСА исследований. В ИК-спектре комплекса II присутствует полоса поглощения в области около 2300 см^{-1} , характерная для колебаний $\nu(\text{CN})$ молекул растворителя, а также широкая интенсивная полоса с двумя максимумами при 2532 и 2440 см^{-1} , соответствующая колебаниям $\nu(\text{BH})$.

При добавлении в реакционный раствор, содержащий комплекс II в ацетонитриле, небольшого количества воды (примерно 1 : 5 объемн.), наблюдается мгновенное растворение кристаллов и образование ярко-голубого раствора, из которого образовывались кристаллы комплекса $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]_{0.75}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_{0.25}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (III $\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) голубого цвета.

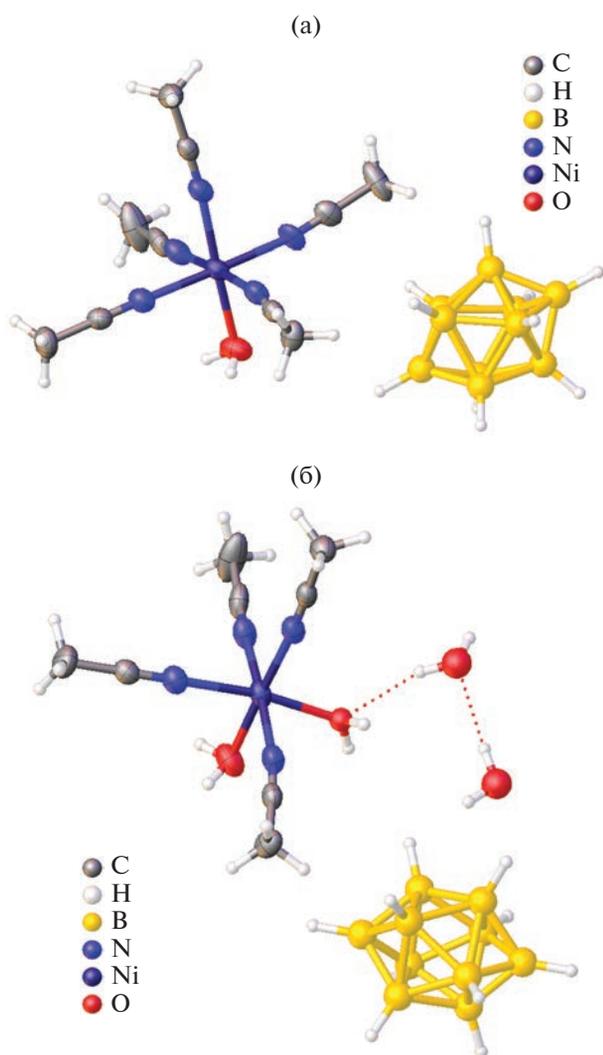


Рис. 1. Строение катионов $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (а) и $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (б), сокристаллизующихся в соединении III $\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

В ИК-спектре соединения III наблюдаются широкая интенсивная полоса при 2480 см^{-1} , отвечающая колебаниям $\nu(\text{BH})$, а также полосы в областях $3500\text{--}3200$ и $\sim 2290\text{--}2320\text{ см}^{-1}$, обусловленные колебаниями $\nu(\text{OH})$ и $\nu(\text{CN})$ координированных молекул воды и ацетонитрила соответственно.

Согласно данным РСА (рис. 1), комплекс III $\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ состоит из двух комплексов состава $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ и $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в соотношении 0.75 : 0.25. Аналогично разупорядоченности катионной части комплекса анион разупорядочен на две позиции с соответствующей заселенностью. Окружение атома металла в комплексных катионах искаженно-октаэдрическое, длины связи Ni—N в комплексах лежат в диапазоне $2.046(3)\text{--}2.099(6)\text{ \AA}$, а длины связи Ni—O составляют $2.086(2)\text{ \AA}$ для связи Ni—O(1) и $1.988(17)\text{ \AA}$ для связи Ni—O(2), что соответствует средним значениям длин связи для ацетонитрильных комплексов никеля [54–57] и аквакомплексов [58–60] никеля.

В кристалле комплексные катионы образуют димерные пары, которые связаны водородными связями через молекулы воды аквакомплекса, в комплексе $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ катионы дополнительно связаны водородными связями сольватными молекулами воды (рис. 2). Димерные пары образуют стопки, параллельные оси *a*, которые, в свою очередь, образуют слои параллельные плоскости *ab*. Анионы $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ расположены между слоями катионов и связывают их между собой слабыми взаимодействиями $\text{BH}\dots\text{CN}$.

Соединение III можно рассматривать как интермедиат реакции замещения лигандов в ходе комплексообразования никеля(II) в присутствии *клиззо*-декаборатного аниона. Полученные данные позволяют предположить механизм ступенчатого процесса взаимозамещения молекул растворителя

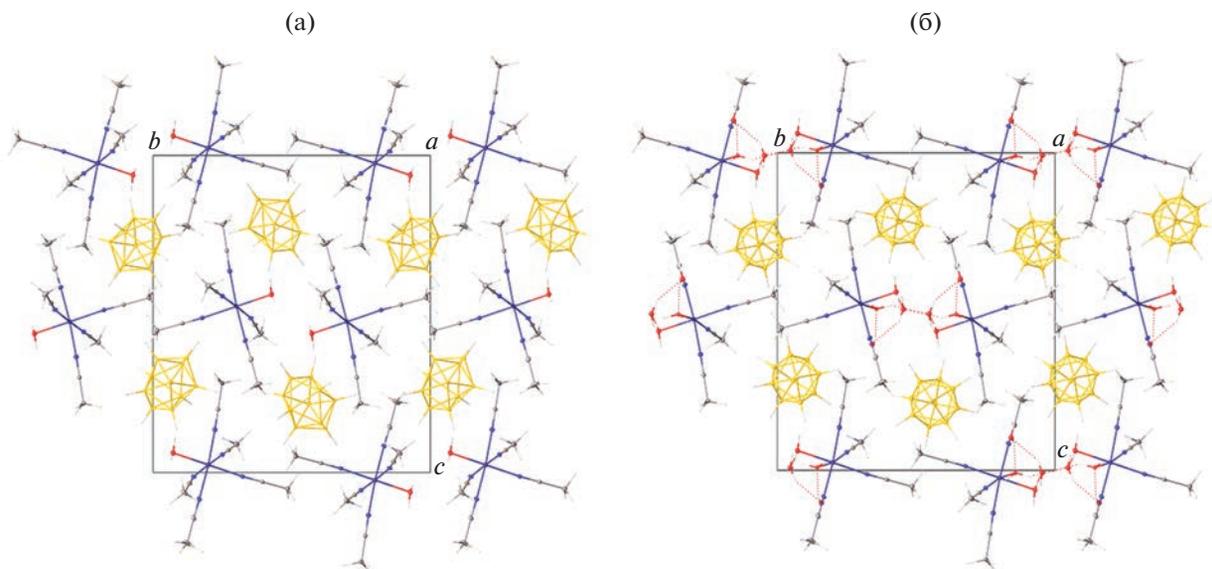


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки комплексов $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (а) и $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (б), сокристаллизующихся в соединении III $\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

как лигандов в системе $\text{sol}_1/\text{sol}_2$ в ходе реакции комплексообразования никеля(II) в присутствии

κлозо-декаборатного аниона, который в идеальном случае протекает согласно схеме 1.

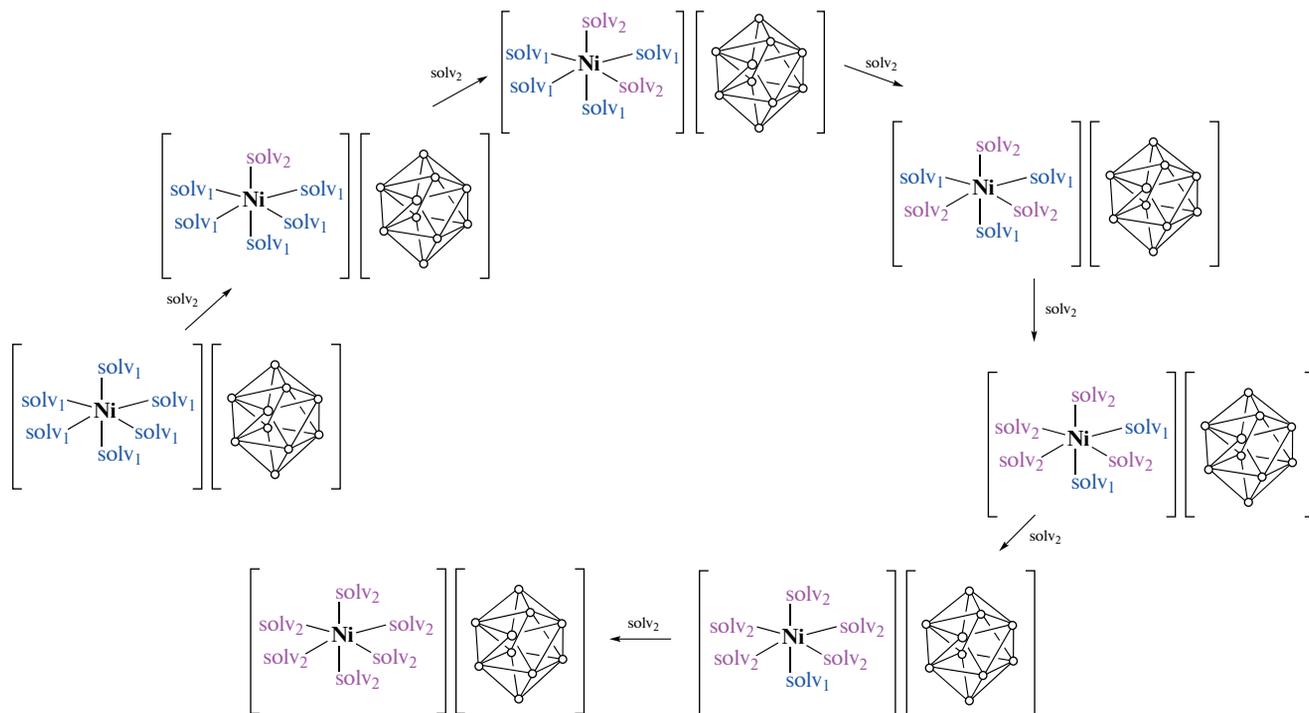


Схема 1.

Фактически при проведении реакции в смеси ацетонитрил–вода в зависимости от соотношения растворителей в реакционном растворе, по-видимому, присутствуют несколько возможных

катионов с близким соотношением растворителей (о чем свидетельствует сокристаллизация двух катионов никеля с различным содержанием воды и ацетонитрила). При этом из реакционного

раствора выпадает наименее растворимое соединение. В случае проведения реакции комплексообразования в одном растворителе, образуется соединение, содержащее шесть молекул соответствующего растворителя $[\text{Ni}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ ($\text{solv} = \text{H}_2\text{O}$ или CH_3CN). Данный механизм можно распространить на любую пару растворителей $\text{solv}_1/\text{solv}_2$; если комплекс $[\text{Ni}(\text{solv}_1)_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ растворяется в растворителе solv_2 , можно предполагать протекание процесса взаимозамещения лигандов $\text{solv}_1 \rightarrow \text{solv}_2$.

Механизм процесса взаимозамещения лигандов ранее изучен для стартового комплекса $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_4[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ при проведении реакции комплексообразования меди(I) с трифенилфосфинном в ацетонитриле с образованием конечного соединения $[\text{Cu}_2(\text{Ph}_3\text{P})_4[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$, при этом были выделены интермедиаты процесса $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_{4-x}(\text{Ph}_3\text{P})_x[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ ($x = 3, 2, 1$) [61], которые охарактеризованы в том числе методом РСА. Селективное образование интермедиатов определенного состава с различным содержанием органического лиганда и молекул ацетонитрила наблюдалось при варьировании содержания лиганда Ph_3P по отношению к содержанию меди(I) в реакционном растворе.

Принимая во внимание вышеописанную возможность использования комплексов вида $[\text{Ni}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ ($\text{solv} = \text{DMF}, \text{H}_2\text{O}$) в синтезе боридов и карбидов, очевидно, что полученные в работе комплексы также могут быть в дальнейшем использованы в качестве прекурсоров для получения боридов, так как молекулы ацетонитрила при термоллизе удаляются из комплексов при более низкой температуре в неизменном виде и тем самым не загрязняют полученный продукт.

Таким образом, в данной работе изучен процесс взаимозамещения лигандов в ходе реакции комплексообразования никеля(II) в присутствии *клозо*-декаборатного аниона в системе ацетонитрил–вода. Выделены и охарактеризованы методом ИК-спектроскопии и элементного анализа комплексы $[\text{Ni}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ ($\text{solv} = \text{H}_2\text{O}$ или CH_3CN). Методом РСА установлена структура интермедиата $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]_{0.75}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_{0.25}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$. Предложен механизм процесса взаимозамещения лигандов в ходе реакции комплексообразования никеля(II).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках госзадания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. Butterworth-Heinemann, 1997. 1364 p.
2. Boron Science: New Technologies and Applications / Ed. Hosmane N.S. CRC Press, 2012.
3. Boron-Based Compounds: Potential and Emerging Applications in Medicine / Eds. Hey-Hawkins E., Viñas Teixidor C. John Wiley & Sons Ltd., 2018. <https://doi.org/10.1002/9781119275602>
4. Сиваев И.Б. // Журн. неорган. химии. 2020. № 12. С. 1643 (Sivaev I.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1854). <https://doi.org/10.1134/S0036023620120165>
5. King R.B. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 1119. <https://doi.org/10.1021/cr000442t>
6. Chen Z., King R.B. // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 3613. <https://doi.org/10.1021/cr0300892>
7. Ren L., Han Y., Hou X., Wu J. // Chem. 2021. V. 7. P. 3442. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2021.11.003>
8. Klyukin I.N., Vlasova Yu.S., Novikov A.S. et al. // Symmetry. 2021. V. 13. P. 464. <https://doi.org/10.3390/sym13030464>
9. Núñez R., Romero I., Teixidor F., Viñas C. // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. P. 5147. <https://doi.org/10.1039/C6CS00159A>
10. Knapp C. // Comprehensive Inorganic Chemistry II / Eds. Reedijk J., Poeppelmeier K. Elsevier, 2013. P. 651. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00125-X>
11. Plešek J. // Chem. Rev. 1992. V. 92. P. 269.
12. Teixidor F., Vinas C., Demonceau A., Núñez R. // Pure Appl. Chem. 2003. V. 75. P. 1305.
13. Goswami L.N., Ma L., Chakravarty Sh. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 1694.
14. Sivaev I.B., Bregadze V.I., Kuznetsov N.T. // Russ. Chem. Bull. 2002. V. 51. P. 1362.
15. Авдеева В.В., Гараев Т.М., Малинина Е.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 1. С. 33 (Avdeeva V.V., Garaev, T.M. Malinina E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 28). <https://doi.org/10.1134/S0036023622010028>
16. Sivaev I.B., Bregadze V.I. // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. P. 1433.
17. Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2010. V. 75. P. 1149. <https://doi.org/10.1135/cccc2010054>
18. Zhao X., Yang Z., Chen H. et al. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 444. P. 214042. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214042>
19. Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2002. V. 67. P. 679. <https://doi.org/10.1135/cccc20020679>
20. Matveev E.Y., Avdeeva V.V., Zhizhin K.Y. et al. // Inorganics. 2022. V. 10. P. 238. <https://doi.org/10.3390/inorganics10120238>
21. Клюкин И.Н., Колбунова А.В., Селиванов Н.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. С. 1679 (Klyukin I.N.,

- Kolbunova A.V., Selivanov N.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1798.
<https://doi.org/10.1134/S003602362112007X>
22. *Zhao X., Yang Z., Chen H. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 444. P. 214042.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214042>
23. *Авдеева В.В., Малинина Е.А., Кузнецов Н.Т.* // Журн. неорган. химии. 2020. 65. № 3. С. 224 (*Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 335).
<https://doi.org/10.1134/S003602362003002X>
24. *Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Korolenko S.E. et al.* // Polyhedron. 2022. V. 223. P. 115932.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115932>
25. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T.* // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 469. P. 214636.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214636>
26. *Авдеева В.В., Кубасов А.С., Корленко С.Е. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 5. С. 582 (*Avdeeva V.V., Kubasov A.S., Korolenko S.E. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 628).
<https://doi.org/10.1134/S0036023622050023>
27. *Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Kubasov A.S. et al.* // Inorganics. 2022. V. 10. P. 99.
<https://doi.org/10.3390/inorganics10070099>
28. *Kravchenko E.A., Gippius A.A., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 546.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620040105>
29. *Авдеева В.В., Полякова И.Н., Вологжанина А.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 9. С. 1182 (*Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Vologzhanina A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 1125).
<https://doi.org/10.1134/S0036023616090023>
30. *Малинина Е.А., Гоева Л.В., Бузанов Г.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 1. С. 124 (*Malinina E.A., Goeva L.V., Buzanov G.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 126).
<https://doi.org/10.1134/S0036023620010118>
31. *Малинина Е.А., Гоева Л.В., Бузанов Г.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 11. С. 1136 (*Malinina E.A., Goeva L.V., Buzanov G.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1325).
<https://doi.org/10.1134/S0036023619110123>
32. *Tiritiris I., Van Ng.-D., Schleid Th.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2004. V. 630. P. 1763.
33. *Van N.-D.* New Salt-Like Dodecahydro-closo-Dodecaborates and Efforts for the Partial Hydroxylation of $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ Anions. PhD Thesis. Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart. 2009.
34. *Каюмов А., Гоева Л.В., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т.* // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. С. 1771.
35. *Каюмов А.Д., Гоева Л.В., Кузнецов Н.Т. и др.* // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 8. С. 1936.
36. *Авдеева В.В., Полякова И.Н., Гоева Л.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 3. С. 318 (*Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Goeva L.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 302).
<https://doi.org/10.1134/S0036023616030037>
37. *Zhao X., Yao C., Chen H. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 20945.
<https://doi.org/10.1039/C9TA06573C>
38. *Fu Z., Cai Z., Pan K., Zhang L.* // Chin. J. Struct. Chem. 1984. V. 3. P. 231.
39. *Каюмов А., Солнцев К.А., Гоева Л.В., Кузнецов Н.Т.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1990. V. 35. P. 1729.
40. *Авдеева В.В., Полякова И.Н., Гоева Л.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 7. С. 901 (*Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Goeva L.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 817).
<https://doi.org/10.1134/S0036023615070037>
41. *Zhang Z., Zhang Y., Li Zh. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. V. 8. P. 981.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201701206>
42. *Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Goeva L.V. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2016. V. 451. P. 129.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.07.016>
43. *Гоева Л.В., Авдеева В.В., Малинина Е.А. и др.* // Журн. неорган. химии. Т. 63. № 8. С. 1015 (*Goeva L.V., Avdeeva V.V., Malinina E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1050).
<https://doi.org/10.1134/S0036023618080089>
44. *Матвеев Е.Ю., Новиков И.В., Кубасов А.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 187 (*Matveev E.Yu., Novikov I.V., Kubasov A.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 187).
<https://doi.org/10.1134/S0036023621020212>
45. *Avdeeva V.V., Kubasov A., Korolenko S.E. et al.* // Polyhedron. 2022. V. 217. P. 115740.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115740>
46. *Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Ugolkova E.A. et al.* // J. Solid State Chem. 2021. V. 296. P. 121989.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.121989>
47. *Zakharova I.A., Kuznetsov N.T., Gaft Yu.L.* // Inorg. Chim. Acta. 1978. V. 28. P. 271.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)87446-0](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)87446-0)
48. *Kubasov A.S., Matveev E.Y., Retinov V.M. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. P. 187.
<https://doi.org/10.1007/s11172-014-0412-2>
49. *Knoth W.H., Miller H.C., Sauer J.C. et al.* // Inorg. Chem. 1964. V. 3. P. 159.
50. SAINT, Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2018.
51. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D.* // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
52. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
53. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
54. *Cook T.D., Tyler S.F., McGuire C.M. et al.* // ACS Omega. 2017. V. 2. P. 3966.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00714>
55. *Pegis M.L., Roberts J.A.S., Wasylenko D.J. et al.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 11883.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139465>

56. *Matsia S., Kaoulla A., Menelaoua M. et al.* // Polyhedron. 2022. V. 212. P. 115577.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115577>
57. *Prabha D., Singh D., Kumar P., Gupta R.* // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 17889.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02479>
58. *He Y., Gorden J.D., Goldsmith C.R.* // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 12651.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120526>
59. *Benmansour S., Setifi F., Triki S., Gómez-García C.J.* // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 2359.
<https://doi.org/10.1021/ic202361p>
60. *Begum A., Seewald O., Flörke U., Henkel G.* // ChemSelect. 2022. V. 1. P. 2257.
<https://doi.org/10.1002/slct.201600505>
61. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Churakov A.V. et al.* // Polyhedron. 2019. V. 169. P. 144.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.05.018>

БРОМОАНТИМОНАТЫ(III) VS БРОМОВИСМУТАТЫ(III): ОТЛИЧИЯ В СКЛОННОСТИ К ОБРАЗОВАНИЮ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ¹

© 2023 г. А. Н. Усольцев¹, И. В. Корольков¹, С. А. Адонин¹, *

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

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

Поступила в редакцию 27.09.2022 г.

После доработки 28.10.2022 г.

Принята к публикации 02.11.2022 г.

Синтезированы бромидные комплексы Sb(III) с двухзарядными катионами на основе пиридинов – (PyC₃)₃[Sb₂Br₉]₂ (I), (PyC₄)[Sb₂Br₈] (II), (PyC₅)₂[α-Sb₄Br₁₆] (III), (PyC₆)₂[Sb₂Br₁₀] (IV), (4-MePyC₂)₂[Sb₂Br₁₀] (V), (4-MePyC₃)₂[α-Sb₄Br₁₆] (VI), (4-MePyC₅)₂[α-Sb₄Br₁₆] (VII) и охарактеризованы методом РСА (CCDC № 2204718–2204724). Представлено сравнение структур данных соединений с родственными бромовисмутатами(III).

Ключевые слова: сурьма, висмут, галогенидные комплексы, полиядерные комплексы, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X22600400, **EDN:** UPZMDC

Гомолигандные галогенидные комплексы, или галогенометаллаты (ГМ), составляют обширный класс координационных соединений, который, будучи известным на протяжении многих десятилетий, остается объектом живого интереса химиков-неоргаников [1, 2]. Среди областей потенциального применения можно отметить фотокатализ (особенно для производных Cu [3, 4] и Ag [5, 6]), пьезоэлектрические материалы [7–9] и др., особое внимание привлекают иодидные комплексы Pb(II), которые могут применяться [10–18] в качестве светопоглощающих компонентов солнечных батарей и фотодетекторов.

С точки зрения кристаллохимии, наибольшее разнообразие демонстрируют ГМ элементов 14 и 15 групп: известны анионы различного состава и геометрии (до 8- и 18-ядерных для Bi(III) [19, 20] и Pb(II) [21] соответственно), а также одно-, двух- и трехмерные (для Pb(II) и Sn(II)) координационные полимеры. Так, для Bi(III) известно более 40 структурных типов ГМ, и можно ожидать, что это число не является окончательным [22].

Вопрос “почему ГМ типа X образуется в ходе реакции Y” остается нерешенной проблемой. Считается, что в растворах существуют фрагменты с низкой ядерностью, которые претерпевают самосборку с образованием более сложных структур лишь при формировании кристаллических фаз [23]. Доказано, что на исход реакций получения ГМ (т.е. на образование ГМ определенного типа) влияет несколько факторов, в частности, растворитель и соотношение реагентов. Однако наиболее важную роль играет природа катиона, соль которого используется в синтезе [24]. К сожалению, многочисленные попытки поиска корреляций между природой катион-анионных нековалентных взаимодействий и предпочтительным образованием ГМ того или иного типа [23, 25] пока не увенчались успехом. Нельзя исключать, что общий ответ на поставленный выше вопрос не существует в принципе. Тем не менее, очевидно, что новые исследования в этой области требуют большего количества экспериментальных данных о структурах различных ГМ.

Ранее отмечалось [26], что галогеноантимонаты (ГА) и галогеновисмутаты (ГВ) часто демонстрируют структурное сходство (что кажется логичным, учитывая их место в Периодической системе).

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0132344X22600400 для авторизованных пользователей.

Мы решили проверить, насколько схожими будут структуры ГА и ГВ, образующихся в аналогичных условиях и в присутствии одинаковых органических катионов. Для наших экспериментов мы выбрали дибромидные соли 1,1'-(алкан-1,ω-диил)-бис(пиридиния): их существенным преимуществом является возможность получения серий подобных соединений с практически количественными выходами взаимодействием соответствующих замещенных пиридинов и 1,ω-дибромомалканов (реагенты обоих этих классов сравнительно дешевы и доступны) [27–30]. Далее, данные соединения обозначены как PyC_n^{2+} (Py = замещенный пиридин, n = число метиленовых фрагментов).

В настоящей работе нами было получено семь новых бромантимонатов(III): $(\text{PyC}_3)_3[\text{Sb}_2\text{Br}_9]_2$ (I), $(\text{PyC}_4)[\text{Sb}_2\text{Br}_8]$ (II), $(\text{PyC}_5)_2[\alpha\text{-Sb}_4\text{Br}_{16}]$ (III), $(\text{PyC}_6)_2[\text{Sb}_2\text{Br}_{10}]$ (IV), $(4\text{-MePyC}_2)_2[\text{Sb}_2\text{Br}_{10}]$ (V), $(4\text{-MePyC}_4)_2[\alpha\text{-Sb}_4\text{Br}_{16}]$ (VI) и $(4\text{-MePyC}_3)_2[\alpha\text{-Sb}_4\text{Br}_{16}]$ (VII). Обсуждены их кристаллические структуры, а также представлено сравнение с релевантными комплексами Bi(III) , полученными и описанными ранее.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили на воздухе. Исходные реагенты получали из коммерческих источников. Дибромиды 1,1'-(алкан-1,ω-диил)-бис(пиридиния) получали по общей методике, описанной в литературе [31]: соответствующий пиридин и 1,ω-дибромомалкан (2.1 : 1) растворяли в кипящем ацетонитриле и кипятили в течение 12 ч, что вело к образованию продуктов в виде белого порошка с выходами, близкими к количественным.

Синтез I–VII. В начальных экспериментах 100 мг (0.34 ммоль) Sb_2O_3 растворяли 4 мл HBr , затем добавляли раствор эквимольного количества PyC_nBr_2 в 4 мл HBr . Во всех случаях через некоторое время (от десятков минут до 12 ч) образовывались бледно-желтые кристаллы, пригодные для проведения РСА. После определения структуры соотношение реагентов в последующих синтезах меняли соответствующим образом, что вело к повышению выхода (73–87%).

РСА. Детали экспериментов приведены в приложении с дополнительной информацией. Дифракционные данные для монокристаллов получены при 130 К на дифрактометре Agilent Xcalibur с двухкоординатным детектором AtlasS2 (MoK_α -излучение, λ 0.71073 Å, ω -сканирование) при $T = 140$ К. Интегрирование, учет поглощения, определение

параметров элементарной ячейки проведены с использованием пакета программ CrysAlisPro. Кристаллические структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием программ SHELX 2014/7 [32] и ShelXle [33].

Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 2204718–2204724; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

Рентгенофазовый анализ проводили с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000. Построение дифрактограмм и обработка данных проводили с помощью программы X'Pert Plus.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структуры I–VII принадлежат к четырем типам. Структуры I, IV и V содержат биядерные анионы $[\text{Sb}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$ и $[\text{Sb}_2\text{Br}_9]^{3-}$ соответственно, которые состоят из двух октаэдров $\{\text{SbBr}_6\}$ с общей гранью либо ребром (рис. 1). Данные мотивы сравнительно типичны для ГМ элементов 15 группы [26], но не для Sb(III) : согласно данным CSD, известно лишь 4 и 15 структур с анионами $[\text{Sb}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$ [34–36] и $[\text{Sb}_2\text{Br}_9]^{3-}$ [35, 37–45] соответственно.

Длины связей $\text{Sb}-\text{Br}_{\text{конц}}$ и $\text{Sb}-\mu_2\text{-Br}$ в I, IV и V приведены в табл. 1. Их сопоставление с литературными данными для соответствующих бромовисмутатов(III) показывает, что длины $\text{M}-\text{Br}_{\text{конц}}$ схожи, в то время как $\text{M}-\mu_2\text{-Br}$ заметно больше для соединений Sb(III) . Согласно данным CSD, наибольшие расстояния $\text{Bi}-\mu_2\text{-Br}$ для $[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$ и $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$ составляют 3.172 [46] и 3.229 Å [25]. Наиболее вероятной причиной является влияние неподеленной пары, которое должно быть существенно выше в случае Sb(III) .

Альфа-изомеры (согласно классификации, предложенной нами ранее [2]) анионов $[\text{M}_4\text{X}_{16}]^{4-}$ не являются необычными для Bi(III) [2]. Для Sb(III) , они были описаны в нескольких структурах иодо- [47, 48] и двух – бромантимонатов [49, 50] соответственно. В I–VII есть три соединения с анионами данных типов (III, VI и VII) (рис. 2).

Комплекс II содержит биядерные анионы $[\text{Sb}_2\text{Br}_8]^{2-}$, в которых атомы Sb являются пентакоординированными (рис. 3). Подобные структуры крайне редки для Bi(III) [51, 52], который практи-

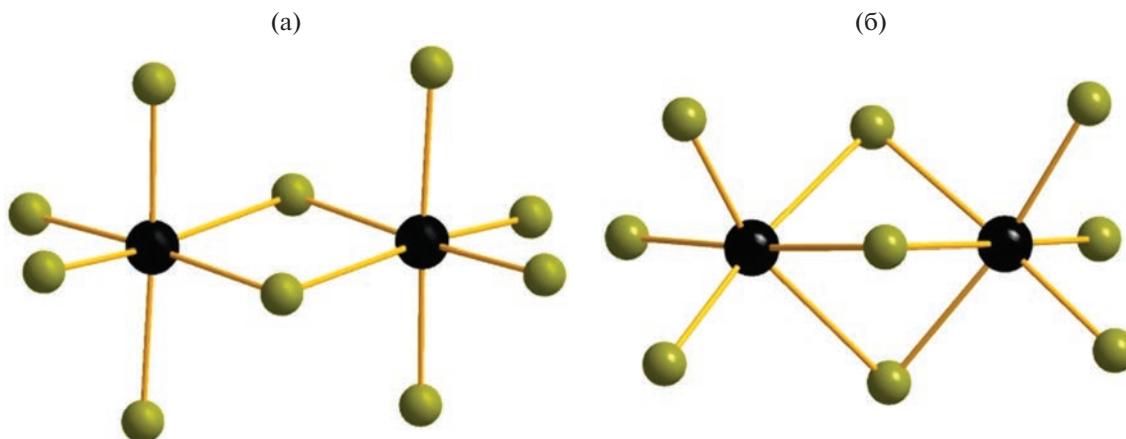


Рис. 1. Анионы $[Sb_2Br_{10}]^{4-}$ (а) и $[Sb_2Br_9]^{3-}$ (б). Здесь и далее атомы Sb обозначены черным, Br оливково-зеленым цветом.

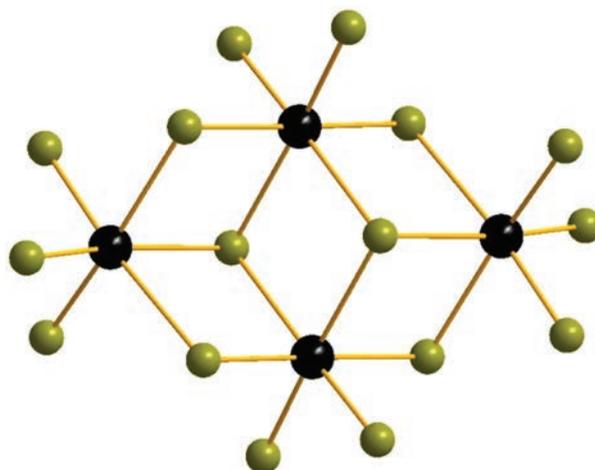


Рис. 2. Анион $[\alpha-Sb_4Br_{16}]^{4-}$.

чески всегда имеет октаэдрическое координационное окружение в галогенидных комплексах. Длины связей $Sb-Br_{конц}$ и $Sb-\mu_2-Br$ составляют 2.524–2.659 и 2.940–3.156 Å соответственно.

В табл. 2 приведены все имеющиеся на сегодняшний день данные о структурах бромантимонатов(III) и бромовисмутатов(III) с 1,1'-(ал-

кан-1,ω-диил)-бис(пиридилий)-дикатионами, включая как данную работу, так и опубликованные ранее результаты (часть из которых была также получена нами). Как следует из оригинальных статей, практически все эти соединения были получены по аналогичной или, по меньшей мере,

Таблица 1. Длины связей $Sb-Br_{конц}$ и $Sb-\mu_2-Br$ в I, IV, V

Комплекс	$Sb-Br_{конц}$, Å	$Sb-\mu_2-Br$, Å
I	2.567–2.670	2.988–3.216
IV	2.668–2.792	2.953–3.064
V	2.602–2.809	3.138–3.208

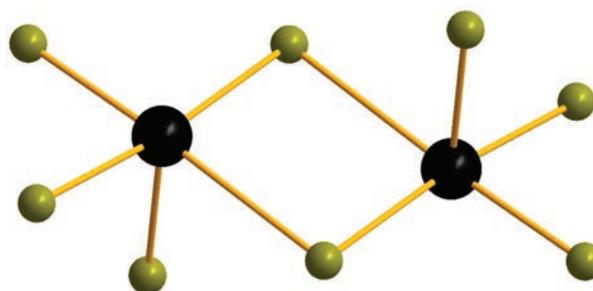


Рис. 3. Анион $[\alpha-Sb_2Br_8]^{2-}$.

Таблица 2. Бромантимонаты(III) и бромовисмутаты(III) с 1,1'-(алкан-1,ω-дил)-бис(пиридиний)-дicationами (обобщение)

Катион	Sb(III)	Литература	Bi(III)	Литература
PyC ₂	[Sb ₂ Br ₁₀] ⁴⁻ /[SbBr ₅] ²⁻	[53]	[Bi ₂ Br ₁₀] ⁴⁻	[54]
PyC ₃	[Sb ₂ Br ₉] ³⁻ (I)	Настоящая работа	[Bi ₂ Br ₉] ³⁻	[55]
PyC ₄	[Sb ₂ Br ₈] ²⁻ (II)	»	[BiBr ₆] ³⁻	[56]
PyC ₅	[α-Sb ₄ Br ₁₆] ⁴⁻ (III)	»	[Bi ₂ Br ₉] ³⁻	[56]
PyC ₆	[Sb ₂ Br ₁₀] ⁴⁻ (IV)	»	[BiBr ₆] ³⁻	[28]
(4-MePy)C ₂	[Sb ₂ Br ₁₀] ⁴⁻ (V)	»	[Bi ₂ Br ₁₀] ⁴⁻	[27]
(4-MePy)C ₃	[α-Sb ₄ Br ₁₆] ⁴⁻ (VI)	»	n/a	n/a
(4-MePy)C ₄	[Sb ₂ Br ₈] ²⁻ /[α-Sb ₄ Br ₁₆] ⁴⁻	[57]	[BiBr ₆] ³⁻	[27]
(4-MePy)C ₅	[α-Sb ₄ Br ₁₆] ⁴⁻ (VII)	Настоящая работа	[Bi ₂ Br ₁₀] ⁴⁻	[27]
(3-MePy)C ₂	[Sb ₂ Br ₉] ³⁻	[55]	[Bi ₂ Br ₁₁] ⁵⁻ /[BiBr ₆] ³⁻	[58]
(3-MePy)C ₃	[β-Sb ₄ Br ₁₆] ⁴⁻	[55]	[Bi ₂ Br ₉] ³⁻	[55]
(3-MePy)C ₄	[α-Sb ₄ Br ₁₆] ⁴⁻	[55]	n/a	n/a

схожей схеме (кислые растворы Sb(III) с избытком бромидного лиганда). Этот факт позволяет провести прямое сопоставление полученных данных.

Можно отметить несколько интересных моментов. Во-первых, для Sb(III) есть шесть случаев, в которых в структуре присутствуют четырехъядерные дискретные анионы (почти всегда [α-Sb₄Br₁₆]⁴⁻), но нет соответствующих бромовисмутатов(III) (практически всегда для аналогичных катионов они образуют биядерные анионы). Во-вторых, ни в одном из случаев не наблюдается образования комплексов с моноядерными [SbBr₆]³⁻. В случаях, когда Bi(III) образует [BiBr₆]³⁻, Sb(III) образует би- или даже тетраядерные анионы (случай необычного полиморфизма с катионом (4-MePy)C₄²⁺ был описан нами ранее [57] и представляется особенно интересным). Эти наблюдения можно обобщить следующим образом: “висмут, как правило, в аналогичных условиях образует дискретные ГМ-анионы с меньшей ядерностью, чем сурьма”.

Авторы сообщают, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-73-10040) и (частично) – Минобрнауки РФ (структурная характеристика образцов, 121031700313-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu L.-M., Wu X.-T., Chen L. // *Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. № 23–24. P. 2787. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2009.08.003>
2. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. // *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 312. P. 1. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2015.10.010>
3. Yue C.-Y., Hu B., Lei X.-W. et al. // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 18. P. 10962. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01171>
4. Lei X.-W., Yue C.-Y., Wang S. et al. // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. № 13. P. 4209. <https://doi.org/10.1039/c7dt00262a>
5. Lei X.-W., Yue C.-Y., Wu F. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* 2017. V. 77. P. 64. <https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2017.01.010>
6. Lei X.-W., Yue C.-Y., Zhao J.-Q. et al. // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. № 22. P. 10593. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01324>

7. *Bi W., Leblanc N., Mercier N. et al.* // Chem. Mater. 2009. V. 21. № 18. P. 4099.
<https://doi.org/10.1021/cm9016003>
8. *Wojta M., Bator G., Jakubas R. et al.* // J. Phys. Condens. Matter 2003. V. 15. № 33. P. 5765.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/33/310>
9. *Leblanc N., Mercier N., Allain M. et al.* // J. Solid State Chem. 2012. V. 195. P. 140.
<https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2012.03.020>
10. *Marchenko E.I., Fateev S.A., Petrov A.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 42. P. 26036.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08995>
11. *Frolova L.A., Anokhin D.V., Piryazev A.A. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2017. V. 8. № 7. P. 1651.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b00210>
12. *Belich N.A., Tychinina A.S., Kuznetsov V.V. et al.* // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. № 5. P. 487.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.09.011>
13. *Fateev S.A., Petrov A.A., Khrustalev V.N. et al.* // Chem. Mater. 2018. V. 30. № 15. P. 5237.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01906>
14. *Petrov A.A., Sokolova I.P., Belich N.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 38. P. 20739.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08468>
15. *Fateev S.A., Stepanov N.M., Petrov A.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 7. P. 992.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622070075>
16. *Fateev S.A., Khrustalev V.N., Simonova A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 7. P. 997.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622070087>
17. *Petrov A.A., Marchenko E.I., Fateev S.A. et al.* // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. № 3. P. 311.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.05.006>
18. *Petrov A.A., Fateev S.A., Khrustalev V.N. et al.* // Chem. Mater. 2020. V. 32. № 18. P. 7739.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02156>
19. *Sharutin V.V., Egorova I.V., Klepikov N.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 11. P. 1768.
<https://doi.org/10.1134/S0036023609110126>
20. *Krautscheid H.* // Zeitschrift Anorg. Allg. Chem. 1995. V. 621. № 12. P. 2049.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19956211212>
21. *Krautscheid H., Vielsack F.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1995. V. 34. № 18. P. 2035.
<https://doi.org/10.1002/anie.199520351>
22. *Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 14.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617140029>
23. *Mercier N., Louvain N., Bi W.* // CrystEngComm. 2009. V. 11. № 5. P. 720.
<https://doi.org/10.1039/b817891g>
24. *Adonin S.A., Gorokh I.D., Novikov A.S. et al.* // Polyhedron. 2018. V. 139.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.11.002>
25. *Adonin S.A., Gorokh I.D., Samsonenko D.G. et al.* // Polyhedron. 2019. V. 159. P. 318.
<https://doi.org/10.1016/J.POLY.2018.12.017>
26. *Fisher G.A., Norman N.C.* // Adv. Inorg. Chem. 1994. V. 41. P. 233.
[https://doi.org/10.1016/S0898-8838\(08\)60173-7](https://doi.org/10.1016/S0898-8838(08)60173-7)
27. *Kotov V.Y., Ilyukhin A.B., Simonenko N.P. et al.* // Polyhedron. 2017. V. 137. P. 122.
<https://doi.org/10.1016/J.POLY.2017.08.016>
28. *Kotov V.Y., Simonenko N.P., Ilyukhin A.B.* // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. № 5. P. 454.
<https://doi.org/10.1016/J.MENCOM.2017.09.007>
29. *Kotov V.Y., Ilyukhin A.B., Sadovnikov A.A. et al.* // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. № 3. P. 271.
<https://doi.org/10.1016/J.MENCOM.2017.05.018>
30. *Buikin P.A., Rudenko A.Y., Baranchikov A.E. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 6. P. 373.
<https://doi.org/10.1134/S1070328418060015>
31. *Chang J.-C., Ho W.-Y., Sun I.-W. et al.* // Polyhedron. 2010. V. 29. № 15. P. 2976.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.08.010>
32. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
33. *Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. № 6. P. 1281.
<https://doi.org/10.1107/S0021889811043202>
34. *Zhang W., Sun Z., Zhang J. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. № 38. P. 9967.
<https://doi.org/10.1039/c7tc02721d>
35. *Stewart J.M., McLaughlin K.L., Rossiter J.J. et al.* // Inorg. Chem. 1974. V. 13. № 11. P. 2767.
<https://doi.org/10.1021/ic50141a046>
36. *Terao H., Ninomiya S., Hashimoto M. et al.* // J. Mol. Struct. 2010. V. 965. № 1–3. P. 68.
<https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2009.11.040>
37. *Kharrat H., Kamoun S., Michaud F.* // Acta Crystallogr. E. 2013. V. 69. № 7. P. M353.
<https://doi.org/10.1107/S1600536813014335>
38. *Sun Z., Zeb A., Liu S. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. № 39. P. 11854.
<https://doi.org/10.1002/anie.201606079>
39. *Hall M., Nunn M., Begley M.J. et al.* // Dalton Trans. 1986. № 6. P. 1231.
<https://doi.org/10.1039/DT9860001231>
40. *Wojtaś M., Jakubas R., Ciunik Z. et al.* // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. № 4–5. P. 1575.
<https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2003.12.011>
41. *Bujak M., Zaleski J.* // Acta Crystallogr. E. 2007. V. 63. № 1. P. M102.
<https://doi.org/10.1107/S1600536806051920>
42. *Jaschinski B., Blachnik R., Reuter H.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1999. V. 625. № 4. P. 667.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3749\(199904\)625:4<667::AID-ZAAC667>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3749(199904)625:4<667::AID-ZAAC667>3.0.CO;2-B)

43. Porter S.K., Jacobson R.A. // J. Chem. Soc. A. 1970. P. 1359.
<https://doi.org/10.1039/J19700001359>
44. Jha N.K., Rizvi S.S.A. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1974. V. 36. № 7. P. 1479.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(74\)80610-X](https://doi.org/10.1016/0022-1902(74)80610-X)
45. Wang Q., Zhang W.-Y., Shi P.-P. et al. // Chem. – An Asian J. 2018. V. 13. № 19. P. 2916.
<https://doi.org/10.1002/asia.201801056>
46. Wang Y.K., Wu Y.L., Lin X.Y. et al. // J. Mol. Struct. 2018. V. 1151. P. 81.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.09.033>
47. Dennington A.J., Weller M.T. // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 10. P. 3469.
<https://doi.org/10.1039/c7dt04280a>
48. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Sharutina O.K. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2004. V. 30. № 8. P. 541.
<https://doi.org/10.1023/B:RUCCO.0000037432.61330.07>
49. Antolini L., Benedetti A., Fabretti A.C. et al. // Dalton Trans. 1988. № 9. P. 2501.
<https://doi.org/10.1039/DT9880002501>
50. Wojtaś M., Bil A., Gagor A. et al. // CrystEngComm. 2016. V. 18. № 14. P. 2413.
<https://doi.org/10.1039/c6ce00160b>
51. Alcock N.W., Ravindran M., Willey G.R. // Chem. Commun. 1989. № 15. P. 1063.
<https://doi.org/10.1039/C39890001063>
52. Krautscheid H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1999. V. 625. № 2. P. 192.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3749\(199902\)625:2<192::AID-ZAAC192>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3749(199902)625:2<192::AID-ZAAC192>3.0.CO;2-6)
53. Usoltsev A.N., Sukhikh T.S., Novikov A.S. et al. // Inorg. Chem. 2021.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03699>
54. Adonin S.A., Rakhmanova M.I., Samsonenko D.G. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2016. V. 450.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.06.010>
55. Usol'tsev A.N., Sokolov M.N., Fedin V.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 6. P. 827.
<https://doi.org/10.1134/S003602362106019X>
56. Adonin S.A., Gorokh I.D., Samsonenko D.G. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 469.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.08.058>
57. Usol'tsev A.N., Petrov M.D., Korol'kov I.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 9. P. 620.
<https://doi.org/10.1134/S107032842108008X>
58. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. № 10. P. 1655.
<https://doi.org/10.1134/S0022476619100111>

СТРОЕНИЕ N-МЕТИЛБЕНЗОИЛГИДРОКСАМАТА МЕДИ(II) В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ И В РАСТВОРЕ

© 2023 г. А. В. Ротов¹, И. А. Якушев¹, В. И. Жиллов¹, А. Б. Корнев², Е. А. Уголкина¹,
Н. Н. Бреславская¹, Е. Н. Тимохина³, Н. Н. Ефимов^{1, *}, В. В. Минин¹

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

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

³Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

*e-mail: nnefimov@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.05.2022 г.

После доработки 14.11.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Методами рентгеноструктурного анализа в кристаллическом состоянии и стационарной спектроскопии ЭПР в растворе изучено геометрическое строение соединения CuL_2 , где $\text{L} = \text{R}_1\text{N}(\text{O})-(\text{O})\text{CR}_2$, $\text{R}_1 = \text{Me}$, $\text{R}_2 = \text{Ph}$, (I). В кристаллическом состоянии I представляет собой многоядерный комплекс цепочечной структуры. По данным ЭПР, в замороженном растворе комплекс I существует в виде трех форм: двух моноядерных и одной биядерной. Определены магнитно-резонансные параметры и концентрации форм в замороженном растворе. В рамках неограниченного метода теории функционала плотности (DFT) выполнены расчеты электронной структуры комплекса с полной оптимизацией геометрии всех систем.

Ключевые слова: комплексы меди(II), гидроксамовые кислоты, рентгеноструктурный анализ, электронный парамагнитный резонанс, электронное строение комплексов

DOI: 10.31857/S0132344X2370024X, **EDN:** POYWVV

Как сами гидроксамовые кислоты, так и комплексные соединения металлов с ними могут существовать в виде различных изомеров и полимолекулярных структур [1]. Большинство N-замещенных гидроксаматов меди(II) в кристаллическом состоянии являются моноядерными плоско-квадратными комплексами с *транс*-координацией лигандов [2–5]. В настоящее время известно структурно охарактеризованное биядерное соединение $[\text{CuL}_2]_2$ ($\text{L} = \text{R}_1\text{N}(\text{O})-(\text{O})\text{CR}_2$, $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Me}$) [6]. Кристаллические гидроксаматы меди при растворении в органических растворителях при комнатной температуре существуют в виде двух форм, спектры ЭПР которых характерны для моноядерных комплексов. При этом различия параметров спектров ЭПР мономерных форм объясняют сосуществованием в растворе *цис*- и *транс*-изомеров комплексов. По данным ЭПР, обе формы комплекса присутствуют в растворе как при комнатной температуре, так и в низкотемпературном стекле. При охлаждении раствора комплексов гидроксаматов меди(II) ниже температуры замерзания растворителя в спектрах ЭПР помимо мономерных форм CuL_2 могут

существовать димерные формы $[\text{CuL}_2]_2$ [6, 7]. В спектрах стационарного ЭПР не удается зарегистрировать сверхтонкую структуру спектра (СТС), обусловленную взаимодействием неспаренного электрона с атомами лигандов. Однако известны литературные данные импульсного ЭПР о дополнительном сверхтонком взаимодействии неспаренного электрона с атомами азота лигандов в гидроксаматах $\text{Cu}(\text{II})$ [8].

В настоящей работе методом рентгеноструктурного анализа (РСА) было установлено строение гидроксамата меди(II) CuL_2 , где $\text{L} = \text{R}_1\text{N}(\text{O})-(\text{O})\text{CR}_2$, $\text{R}_1 = \text{Me}$, $\text{R}_2 = \text{Ph}$, (I). Методом спектроскопии ЭПР определено строение комплекса при растворении в толуоле. В рамках метода теории функционала плотности (DFT) выполнены расчеты электронной структуры комплексов меди с полной оптимизацией геометрии всех систем. На этой основе определены магнитные параметры соединения I и проведено их сравнение с экспериментальными данными ЭПР.

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры комплекса I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{16}H_{16}N_2O_4Cu$
<i>M</i>	363.85
Цвет, габитус	Зеленый, призма
Размеры кристалла, мм	$0.045 \times 0.030 \times 0.025$
Температура съемки, К	150(2)
Длина волны, Å	0.71073
Сингония	Орторомбическая
Пр. группа	<i>Pbca</i>
<i>a</i> , Å	6.7643(3)
<i>b</i> , Å	14.3222(7)
<i>c</i> , Å	31.2441(15)
<i>V</i> , Å ³	3026.9(2)
<i>Z</i>	8
ρ (выч.), г/см ³	1.597
μ , мм ⁻¹	1.465
<i>F</i> (000)	1496
θ_{\min} – θ_{\max} , град	2.608–30.605
Интервалы индексов отражений	$-9 \leq h \leq 9, -20 \leq k \leq 20, -44 \leq l \leq 44$
Измерено отражений	47535
Независимых отражений (<i>R</i> _{int})	4656 (0.0392)
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3793
Отражения/ограничения/параметры GOOF	4656/0/210 1.089
<i>R</i> -факторы по <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	$R_1 = 0.0372, wR_2 = 0.0793$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0495, wR_2 = 0.0839$
Остаточная электронная плотность, (min/max), e Å ⁻³	-0.326/0.494

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплекс I синтезирован по методике, приведенной в [9]. Для более точной интерпретации спектров ЭПР синтез образцов проводили с использованием только одного изотопа меди ⁶⁵Сu.

РСА монокристалла соединения I, полученного при медленном испарении раствора комплекса в толуоле, проведен в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН на дифрактометре Bruker D8 Venture Photon в режиме φ- и ω-сканирования при температуре 150 К ($\lambda = 0.71073$ Å, микрофокусный источник рентгеновского излучения Incoates IμS 3.0). Определение параметров элементарной ячейки, их уточнение, интегрирование интенсивностей экспериментальных наборов отражений для I выполнены с помощью пакета программ Bruker APEX3 [10]. Учет поглощения проведен по программе SADABS [10]. Структура расшифрована прямыми методами [11] и уточнена полноматричным МНК по *F*² [12] в анизотропном приближении для всех неводород-

ных атомов без применения ограничений на геометрические или тепловые параметры атомов в модели. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели “наездника” с *U*_{izo}(H), равным 1.5*U*_{eq}(C) для атомов водорода метильных групп и 1.2*U*_{eq}(C) для атомов водорода фенильных заместителей. Расчеты выполнены с помощью программного пакета SHELXTL [12] в среде визуализации и обработки структурных данных OLEX2 [13].

Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры I приведены в табл. 1, значения наиболее важных длин связей и углов – в табл. 2.

Полный набор рентгеноструктурных параметров структуры I депонирован в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC № 2128056; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре Elexsys-E680X фирмы BRUKER в ЦКП

ИОНХ РАН (Москва, Российская Федерация). Рабочая частота спектрометра ~9.8 ГГц (X-диапазон). Растворы комплексов охлаждали до $T = 100$ К с помощью термоблока “Oxford Instruments”.

Параметры спиновых гамильтонианов (СГ) комплексов определяли методом наилучшего приближения между экспериментальным и теоретическим спектрами минимизацией функционала ошибки [14]:

$$F = \sum_i (Y_i^T - Y_i^E)^2 / N,$$

где Y_i^E – массив экспериментальных значений интенсивности сигнала ЭПР с постоянным шагом по магнитному полю H ; Y_i^T – теоретические значения при тех же значениях поля H ; N – число точек. В качестве функции формы линии использовали сумму функций Лорентца и Гаусса [15]. В соответствии с теорией релаксации [16] ширину линий задавали выражением:

$$\Delta H = \alpha + \beta m_I + \gamma m_I^2,$$

где m_I – проекция ядерного спина на направление магнитного поля, α , β , γ – параметры. В ходе минимизации варьировали относительные концентрации комплексов, g -факторы, константы СТС, параметры ширины и формы линий для каждого комплекса, для димера варьировали также параметры расщепления в нулевом поле D и ромбического искажения E , расстояние между точечными диполями R , ξ – угол между радиусом-вектором, соединяющим атомы металла и осью z локального окружения металла, η – угол между осью X и проекцией радиуса-вектора, соединяющего атомы металла, на плоскость XY .

Расчеты электронной структуры с полной оптимизацией геометрии всех систем выполнены в рамках неограниченного метода DFT с функционалом BP86 [17, 18] и валентно-расщепленным базисным набором def2-TZVP [18]; использовалась интеграционная сетка Grid4 (в номенклатуре ORCA). Рассчитанные колебательные частоты характеризуют оптимизированные структуры как энергетические минимумы. Расчеты магнитных параметров в соответствии с рекомендациями [19] проводили в приближении V3PW91/def2-TZVP [20–22] в сочетании с вспомогательным базисным набором aug-cc-pVTZ-J [23] на атоме металла и интеграционной сеткой Grid6. Все расчеты выполнены по программе ORCA version 4.2.3 [24].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, комплекс I кристаллизуется без включения растворителя в структуру кристалла в орторомбической пространственной группе $Pbca$. Все атомы

Таблица 2. Избранные расстояния (d) и валентные углы (ω) в структуре I

Связь	d , Å
Cu(1)–O(1)	1.9335(12)
Cu(1)–O(2)	1.9494(12)
Cu(1)–O(3)	1.9314(12)
Cu(1)–O(4)	1.9525(12)
Cu(1)–O(1) ^{#1}	2.5963(14)
Cu(1)–O(3) ^{#2}	2.6106(13)
Угол	ω , град
O(1)Cu(1)O(2)	83.72(5)
O(3)Cu(1)O(4)	83.77(5)
O(2)Cu(1)O(3)	95.34(5)
O(1)Cu(1)O(4)	97.19(5)
O(2)Cu(1)O(4)	178.20(5)
O(1)Cu(1)O(3)	179.02(5)
O(3)Cu(1)O(1) ^{#1}	83.88(5)
O(1)Cu(1)O(1) ^{#1}	96.31(5)
O(2)Cu(1)O(1) ^{#1}	86.70(5)
O(4)Cu(1)O(1) ^{#1}	91.64(5)
O(3)Cu(1)O(3) ^{#2}	96.32(5)
O(1)Cu(1)O(3) ^{#2}	83.45(5)
O(2)Cu(1)O(3) ^{#2}	90.66(5)
O(4)Cu(1)O(3) ^{#2}	90.99(5)
O(1) ^{#1} Cu(1)O(3) ^{#2}	177.36(4)
Операция симметрии ^{#1}	$x + 1/2, y, -z + 3/2$
Операция симметрии ^{#2}	$x - 1/2, y, -z + 3/2$

независимой части элементарной ячейки находятся в общем положении (рис. 1), и ближайшее координационное окружение атомов меди(II), являющихся в данном случае центральными атомами комплекса, представлено атомами кислорода лигандов с равномерным распределением межатомных расстояний Cu(1)–O в пределах 1.9314(12)–1.9525(12) Å, что близко к аналогичным расстояниям в ранее описанных структурах [5], хотя и несколько превышает их. Углы OCu(1)O находятся в пределах от 83.72(5)° до 97.19(5)°. Атом Cu(1) практически не выходит из плоскости O(1)–O(2)–O(3)–O(4); отклонение составляет всего 0.0113(6) Å, в то время как основные плоскости противоположащих лигандов, образующих пятичленные циклы Cu(1)–O(1)–N(1)–C(2)–O(2) и Cu(1)–O(3)–N(2)–C(9)–O(4), развернуты друг относительно друга на 3.32(11)°.

Следует отметить, что в кристаллической упаковке эти молекулярные фрагменты образуют стопки, ориентированные вдоль кристаллографической

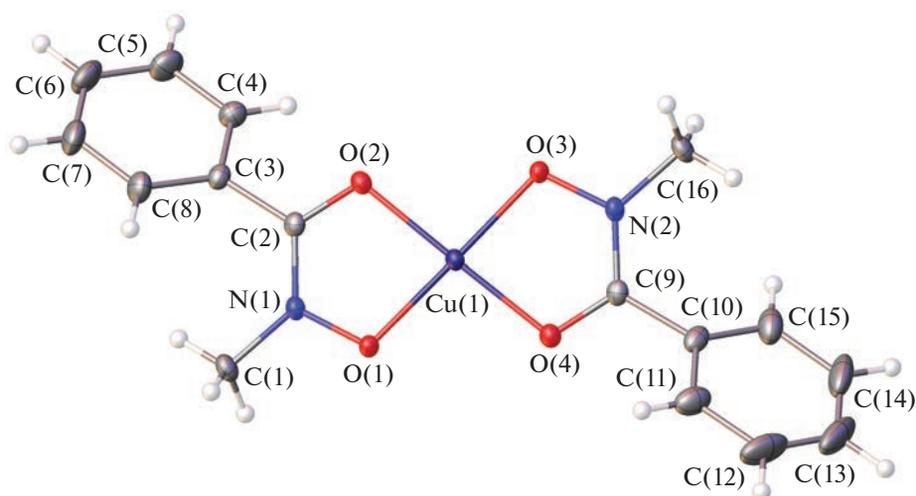


Рис. 1. Структура молекулярного фрагмента комплекса I и схема нумерации атомов; эллипсоиды среднеквадратичных отклонений атомов приведены на уровне вероятности 50%.

оси a , при этом координационное окружение атомов меди достраивается до несколько искаженного квадратно-бипирамидального (КБП), и в основании бипирамиды лежат атомы кислорода O(1)–O(4) одной молекулы, а в вершинах – атомы O(1) и O(3) соседних фрагментов (рис. 2). Расстояния Cu(1)–O(1)^{#1} и Cu(1)–O(3)^{#2} (^{#1} $x + 1/2, y, -z + 3/2$, ^{#2} $x + 1/2, y, -z + 3/2$) достаточно велики и составляют 2.5963(14) и 2.6106(13) Å соответственно, что существенно превосходит сумму ковалентных радиусов для меди и кислорода ($r_{\text{cov}}(\text{Cu}) = 1.32$ Å, $r_{\text{cov}}(\text{O}) = 0.66$ Å, $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Cu}, \text{O}) = 1.98$ Å) [25], но находится в пределах суммы ван-дер-ваальсовых радиусов ($r_{\text{vdw}}(\text{Cu}) = 2.38$ Å, $r_{\text{vdw}}(\text{O}) = 1.50$ Å, $\Sigma r_{\text{vdw}}(\text{Cu}, \text{O}) = 3.88$ Å) [26], что в совокупности с молекулярной геометрией в целом обеспечивает сближение металлоцентров и формирование цепочечной структуры, в которой наблюдается также укороченное по сравнению с комплексами с *N*-*tert*-бутилбензоилгидроксамовой кислотой [5] расстояние между металлоцентрами в цепи Cu(1)–Cu(1) 3.38302(16) Å.

При комнатной температуре спектр ЭПР раствора комплекса в толуоле является суперпозицией спектров двух моноядерных комплексов, каждый из которых описывается изотропным СГ следующего вида:

$$H_i = g_i \beta H S_i + a_i I_i S_i,$$

где β – магнетон Бора; $i = \text{A}, \text{B}$; S – спин электрона, равный 1/2; I – ядерный спин изотопа меди ⁶⁵Cu, равный 3/2. При симуляции спектров параметры СГ двух соединений при комнатной температуре существенно различаются. Соединение, спектр ЭПР которого описывается СГ с большей константой СТС, обозначим как соединение в форме **A**. Соединением в форме **B** будем называть

комплекс, спектр ЭПР которого описывается СГ с меньшей константой СТС. Для соединения **A** – $g_{\text{A}} = 2.119$, $a_{\text{A}} = 88.4 \times 10^{-4}$ см⁻¹, для соединения **B** – $g_{\text{B}} = 2.118$, $a_{\text{B}} = 76.4 \times 10^{-4}$ см⁻¹, отношение концентраций комплексов $c_{\text{A}}/c_{\text{B}} = 1.5$. По данным измерения молекулярной массы гидроксаматов меди в растворах, комплексы моноядерны [27], поэтому наличие двух мономерных форм можно объяснить существованием в растворе *цис*- и *транс*-изомерных форм комплекса. Ранее предполагалось, что спектры ЭПР комплексов с *цис*-координацией лигандов описываются СГ с большими константами сверхтонкой структуры спектра (СТС) по сравнению со спектрами комплексов с *транс*-координацией [4, 5]. На этом основании соединение **A** отнесено к *цис*-изомеру комплекса, а соединение **B** – к *транс*-изомеру.

Спектр ЭПР замороженного раствора соединения **I** в толуоле представляют собой суперпозицию спектров двух форм (**A** и **B**) моноядерных соединений меди(II) и спектра димерного комплекса (рис. 3). Спектр ЭПР димерного комплекса характеризуется следующими параметрами: $g_z = 2.233$, $g_x = 2.029$, $g_y = 2.060$; $A = 190.9 \times 10^{-4}$ см⁻¹, $B = 13.9 \times 10^{-4}$ см⁻¹, $C = 36.0 \times 10^{-4}$ см⁻¹. Параметры, соответствующие взаимодействию мономерных фрагментов в димере $R = 3.5$ Å, $\xi = 29.75^\circ$, $\eta = 2.8^\circ$, $D = 122 \times 10^{-4}$ см⁻¹, $E = 19.3 \times 10^{-4}$ см⁻¹. Концентрация мономерных комплексов, образующих димеры, 69%. Геометрическое и электронное строение димерных комплексов *N*-замещенных гидроксаматов Cu(II) в кристаллическом состоянии и в замороженных растворах подробно описано в [6, 7]. По данным рентгеноструктурного анализа, соединение CuL₂ (L = R₁N(O)–(O)CR₂, R₁ = R₂ = Me) в кристаллическом состоянии является ди-

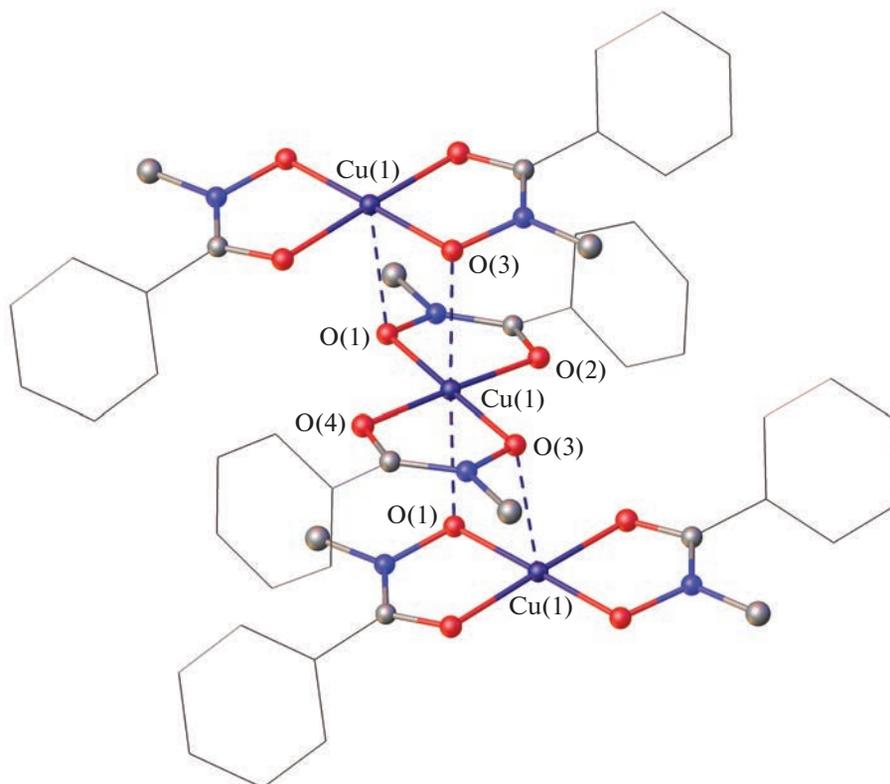


Рис. 2. Фрагмент стопочной упаковки молекул комплекса I. Фенильные группы показаны схематично для ясности.

мером [6]. По данным ЭПР, в замороженном растворе этого соединения регистрируются димерные формы комплекса со спектральными параметрами, близкими к параметрам соединения I.

Спектры моноядерных комплексов описываются СГ ромбической симметрии следующего вида:

$$H_i = g_{iz}\beta H_z S_{iz} + g_{ix}\beta H_x S_{ix} + g_{iy}\beta H_y S_{iy} + A_i I_{iz} S_{iz} + B_i I_{ix} S_{ix} + C_i I_{iy} S_{iy},$$

где β – магнетон Бора; $i = A, B$; g_{iz}, g_{ix}, g_{iy} – z -, x -, y -компоненты g -тензора; A_i, B_i, C_i – z -, x -, y -компоненты тензора СТС; S_{iz}, S_{ix}, S_{iy} – проекции оператора спина электрона на координатные оси; $S = 1/2$; I_{iz}, I_{ix}, I_{iy} – проекции оператора ядерного спина центрального атома комплекса на координатные оси ($I = 3/2$). Параметры СГ спектров ЭПР соединений меди в замороженных растворах, полученные в результате наилучшей аппроксимации экспериментальных данных, приведены в табл. 3. Также в табл. 3 приведены значения $g_{iso} = (g_{iz} + g_{ix} + g_{iy})/3$ и $a_{iso} = (A_i + B_i + C_i)/3$ и параметры СГ спектров ЭПР моноядерных комплексов не образующих димерных форм в замороженных растворах CuL_2 ($L = R_1N(O)-(O)CR_2$, где $R_1 = mpem-Bu$, $R_2 = Me$ (соединение II) [4] и $R_1 = mpem-Bu$, $R_2 = Ph$ (соединение III)) [5]. Предполагается, что соединения, спектры ЭПР которых описываются СГ с

меньшими g -факторами и большими константами СТС (форма А), являются *цис*-изомерами комплекса, а соединения, спектры которых описываются СГ с большими g -факторами и меньшими константами СТС (форма Б), являются *транс*-изомерами.

Для интерпретации экспериментальных данных ЭПР полезным оказывается использование

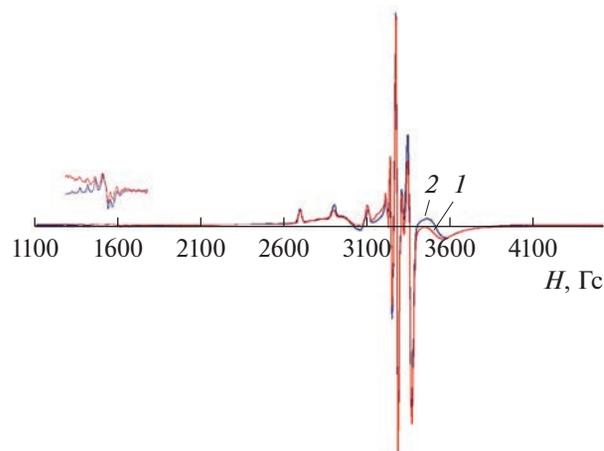


Рис. 3. Спектры ЭПР замороженного раствора соединения I: экспериментальный (1), теоретический (2) (отношение концентраций комплексов $c_{IA}/c_{IB} = 2$).

Таблица 3. Параметры СГ спектров ЭПР гидроксаматов Cu(II) в низкотемпературном стекле толуола при 100 К*

Соединение	g_z	g_x	g_y	A	B	C	g_{iso}	a_{iso}	Концентрация, %
				$\times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$					
IA	2.229	2.049	2.039	210.2	22.9	20.4	2.106	84.4	67
IB	2.241	2.047	2.048	206.4	31.0	15.1	2.112	84.1	33
IIA	2.229	2.061	2.046	205.7	26.7	23.7	2.112	85.4	63
IIB	2.247	2.080	2.051	198.5	11.8	33.7	2.126	81.2	37
IIIA	2.235	2.055	2.053	204.9	24.2	23.8	2.114	84.2	65
IIIB	2.243	2.077	2.044	187.5	6.5	36.3	2.121	77.0	35

* Константа a_{iso} и компоненты тензора A , B , C относятся к ядрам ^{65}Cu .

Таблица 4. Значения констант сверхтонкого взаимодействия (A , B , C) и z , x , y -компоненты g -тензора, рассчитанные в толуоле (по данным ВЗPW91/def2-TZVP//BP86/def2-TZVP расчета)

Изомер	g_z	g_x	g_y	Cu			N		
				A	B	C	A	B	C
				$\times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$			$\times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$		
<i>цис</i>	2.172	2.050	2.053	218.8	10.0	13.1	0.75	0.33	0.53
<i>транс</i>	2.173	2.048	2.055	211.3	1.2	9.0	0.73	0.32	0.52

квантовохимических расчетов электронного и геометрического строения комплексов [28]. В табл. 4 представлены значения параметров СГ, описывающие спектры ЭПР *цис*- и *транс*-изомеров соединения I в толуоле. Для обоих изомерных форм значения g -факторов близки и слабо отражают различие в строении соединений. Константы СТС оказались более структурно чувствительными. Для *цис*-изомера значение константы g_{iso} и $A_{цис}$ больше, чем g_{iso} и $A_{транс}$ для *транс*-изомера. Отметим также, что различие плоскостных параметров B и C для *цис*-изомера меньше чем для *транс*-изомера. В спектрах стационарного ЭПР гидроксаматов меди не удается зарегистрировать СТС, обусловленную взаимодействием неспаренного электрона с атомами лигандов. Однако известны литературные данные импульсного ЭПР о дополнительном сверхтонком взаимодействии неспаренного электрона с атомами азота лигандов в гидроксаматах Cu(II). По данным [8], величина константы дополнительного сверхтонкого взаимодействия $a_{iso} = 0.43 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Результаты проведенного нами расчета также приведены в табл. 4.

Таким образом, по данным рентгеноструктурного анализа, в кристаллическом состоянии соединение I существует в виде цепочечной полиядерной структуры. По данным ЭПР, в растворе при комнатной температуре соединение существует в виде двух мономерных форм, предположительно *цис*- и *транс*-изомеров. На основе анализа данных ЭПР и результатов квантовохимических расчетов обосновано отнесение изомерных

форм. Показано, что константы СТС являются наиболее структурно чувствительными к геометрии изомеров. В замороженном растворе, помимо мономерных форм, регистрируется димерная форма комплекса.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований. Работы по химическому синтезу проведены в рамках государственного задания ИПХФ РАН (№ АААА-А19-119071190045-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Codd R. // Coord. Chem. Rev. 2008. V. 252. P. 1387.
2. Baugman R.G., Brink D.J., Butle J.M., New P.R. // Acta Crystallogr. C. 2000. V. 56. P. 528.
3. Dzyuba V.I., Koval L.I., Dudko A.V. et al. // J. Coord. Chem., 2014, V. 67. № 8. P. 1437.
4. Rotov A.V., Ugolkova E.A., Lermontova E.Kh. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 7. P.866. <https://doi.org/10.1134/S0036023615070128>
5. Rotov A.V., Yakushev I.A., Ugolkova E.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 6. P. 376. <https://doi.org/10.1134/S1070328421060051>
6. Rotov A.V., Ugolkova E.A., Efimov N.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 12. P. 1474. <https://doi.org/10.1134/S0036023614120201>

7. *Rotov A.V., Ugolkova E.A., Efimov N.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 7. P. 186.
<https://doi.org/10.1134/S0036023613020216>
8. *Kofman V., Shane J.J., Dikanov S.A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 12771.
9. *Dzyba V.I., Ternovaya T.V., Kostromina N.A., Ksaverov A.N.* // Ukr. Khim. Zhur. 1986. V. 52. № 5. С. 453.
10. APEX3, SAINT and SADABS. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2016.
11. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
12. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
13. *Donomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
14. *Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В.* // Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. М.: Наука, 1993. 339 с.
15. *Wilson R., Kivelson D.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. № 1. P. 154.
16. *Лебедев Я.С., Муромцев В.И.* // ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов. М.: Химия, 1972. С. 25.
17. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3098.
18. *Perdew J.P.* // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. P. 8822.
19. *Weigend F., Ahlrichs R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3297.
20. *Gómez-Piñeiro R.J., Pantazis D.A., Orto M.* // Chem. Phys. Chem. 2020. V. 21. P. 2667.
21. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
22. *Perdew J.P., Wang Y.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 13244.
23. *Weigend F.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. P. 1057.
24. *Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C.* // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. P. 224108.
25. *Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al.* // Dalton Trans. 2008. P. 2832.
26. *Alvarez S.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 8617.
27. *Brown D.A., McKeith D., Glass W.K.* // Inorg. Chem. Acta. 1979. V. 35. P. 35.
28. *Garipov R.R., Shtyrlin V.G., Safin D.A. et al.* // Chem. Phys. 2006. V. 320. P. 59.

АДДУКТЫ СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННОГО КАТЕХОЛАТА Теллура С ПРОСТЫМИ ЭФИРАМИ

© 2023 г. П. А. Петров*

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

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

Поступила в редакцию 18.10.2022 г.

После доработки 21.12.2022 г.

Принята к публикации 27.12.2022 г.

Получены и охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа аддукты 3,6-ди-*трет*-бутилкateхолата теллура(IV) ($\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2$) с 1,2-диметоксиэтаном (Dme), *бис*(2-метокси)этиловым эфиром (diglyme) и краун-эфиром 18-краун-6 (18c6) – $[\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2(\text{Dme})]_2$ (I), $[\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2(\text{diglyme})]$ (II), $[\text{Te}_2(\text{Cat}^{36})_4(18\text{c}6)]$ (III) соответственно (CCDC № 2208717 (I), 2208718 (II), 2208719 (III)). Комплексы также охарактеризованы методами ЯМР- (^1H , ^{125}Te) и ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: теллур, хиноны, рентгеноструктурный анализ, ЯМР

DOI: 10.31857/S0132344X22600448, **EDN:** UQDOJA

Халькоген-азотные гетероциклы рассматриваются как потенциальные предшественники материалов с интересными оптическими, электронными и магнитными свойствами [1]. Для 2,1,3-бензотеллурадиазола и его аналогов (схема 1а; Q = S, Se, Te) характерно образование устойчивых анион-радикалов, которые в случае Q = S и Se были выделены в виде солей как с диа-, так и с парамагнитным катионами [2]. С другой стороны, для химии 2,1,3-бензотеллурадиазола характерно образование халькогеновых связей $\text{Te}\cdots\text{N}$, которые приводят к олигомеризации и полному спиновому спариванию анион-радикальных фрагментов [3]. Как было показано нами, структурный аналог 2,1,3-бензотеллурадиазола (схема 1в) может быть получен исходя из редокс-активного лиганда – производного *о*-бензохинона [4]. Координация двух феноксильных фрагментов к атому Te, а также наличие в комплексе объемных *трет*-бутильных групп препятствует его олигомеризации. В результате восстановления данного комплекса кобальтоценом нам удалось выделить его анион-радикал, который представляет собой первый пример парамагнитного производного теллур-азотного гетероцикла, охарактеризованный структурно. Полученный результат побудил нас изучить комплексы теллура с другими редокс-активными лигандами. Катехолаты теллура(IV) известны достаточно давно [5–7], однако их строение и электронная структура были систематически изучены лишь недавно [8]. Как оказалось, катехолаты теллура склонны к образованию аддуктов с разнообразными O- и N-донор-

ными лигандами. Для серии аддуктов с замещенными пиридинами нами была установлена линейная зависимость длины связи $\text{Te}\cdots\text{N}$ и химического сдвига $\delta(^{125}\text{Te})$ от ρK_b лиганда [9]. Настоящая работа посвящена синтезу и характеристике комплексов $\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2$ (схема 1г) с простыми эфирами – 1,2-диметоксиэтаном (Dme), *бис*(2-метокси)этиловым эфиром (diglyme) и краун-эфиром 18-краун-6 (18c6).

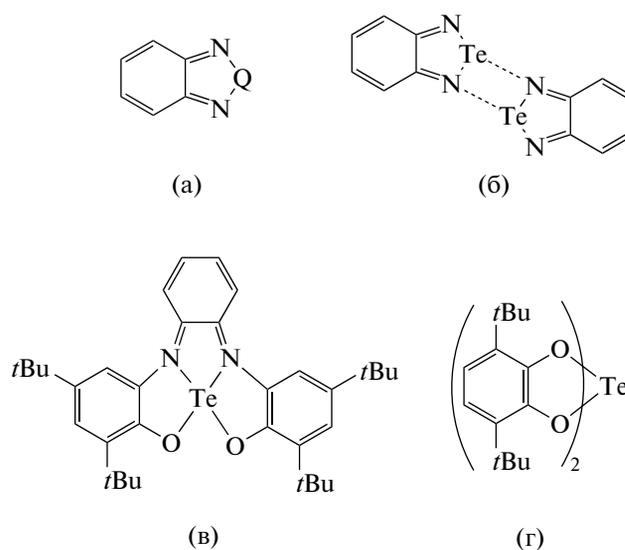


Схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили в инертной атмосфере с использованием стандартной аппаратуры Шленка. Растворители подвергали обезвоживанию и дегазации кипячением и перегонкой в атмосфере аргона с использованием соответствующих осушителей [10]. $\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2$ получали по литературной методике [9]. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance III 500 с рабочей частотой 500.03 МГц для ядер ^1H и 150.76 МГц для ядер ^{125}Te . ИК-спектры в таблетках KBr записывали на приборе SCIMITAR FTS 2000. Элементный анализ выполняли в Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН.

Синтез $[\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2(\text{Dme})]_2$ (I). $\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2$ (95 мг, 0.167 ммоль) помещали в сосуд Шленка и конденсировали в него при пониженном давлении и охлаждении ~5 мл сухого 1,2-диметоксиэтана (Dme). После самопроизвольного отогревания смеси от -196°C до комнатной температуры получили желтый раствор, который запаляли в Г-образную ампулу [11]. После медленного упаривания растворителя в свободное колено ампулы образовались желтые кристаллы I, пригодные для РСА. Выход 75 мг (69%).

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м.д.): 1.26 (с., 36H, CH_3 (Cat)), 3.41 (с., 6H, CH_3 (Dme)), 3.56 (с., 4H, CH_2), 6.68 (с., 4H, CH (Cat)). ЯМР ^{125}Te (CH_2Cl_2 ; δ , м.д.): 1615.0.

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 3096 сл, 3083 сл, 2949 с, 2907 с, 2867 с, 1601 сл, 1546 сл, 1491 сл, 1467 сл, 1456 сл, 1398 с, 1384 с, 1357 с, 1306 сл, 1272 с, 1232 с, 1202 сл, 1145 с, 1087 с, 1029 сл, 978 с, 938 с, 922 с, 857 с., 808 с, 801 с, 717 с, 686 с, 647 с, 602 с, 585 с.

Найдено, %:	C 58.65;	H 7.90.
Для $\text{C}_{64}\text{H}_{100}\text{O}_{12}\text{Te}_2$		
вычислено, %:	C 58.38;	H 7.66.

Синтез $[\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2(\text{diglyme})]$ (II). $\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2$ (58 мг, 0.102 ммоль) растворяли в смеси 10 мл сухого CH_2Cl_2 и 2 мл толуола, после чего добавляли к раствору 2 капли диглима. Медленное упаривание раствора на воздухе привело к образованию желтых кристаллов II, пригодных для РСА. Выход 68 мг (95%).

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м.д.): 1.26 (с., 36H, CH_3 (Cat)), 3.39 (с., 6H, CH_3 (diglyme)), 3.57 (м., 4H, CH_2), 3.62 (м., 4H, CH_2), 6.68 (с., 4H, CH (Cat)). ЯМР ^{125}Te (CH_2Cl_2 ; δ , м.д.): 1618.6.

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 3092 сл, 2946 с, 2913 с, 2867 с, 1598 сл, 1542 сл, 1489 с, 1467 с, 1454 сл, 1397 с, 1384 с, 1359 с, 1306 с, 1284 с, 1269 с, 1236 с, 1226 с, 1203 с, 1159 сл, 1143 с, 1112 с, 1079 с, 1026 сл,

1014 с, 970 с, 939 с, 921 с, 856 с, 808 с, 801 с, 707 с, 688 с, 647 с, 600 с, 587 сл.

Найдено, %:	C 58.35;	H 7.60.
Для $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{O}_7\text{Te}$		
вычислено, %:	C 58.14;	H 7.75.

Синтез $[\text{Te}_2(\text{Cat}^{36})_4(18\text{сб})]$ (III). Смесь $\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2$ (52 мг, 0.092 ммоль) и 18-краун-6 (18сб) (26 мг, 0.098 ммоль) растворяли в смеси 10 мл сухого CH_2Cl_2 и 2 мл толуола. Медленное упаривание раствора на воздухе привело к образованию желтых кристаллов III, пригодных для РСА. Выход 54 мг (84%).

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м.д.): 1.26 (с., 36H, CH_3 (Cat)), 3.69 (с., 24H, CH_2), 6.68 (с., 4H, CH (Cat)). ЯМР ^{125}Te (CH_2Cl_2 ; δ , м.д.): 1616.3.

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 3093 сл, 2948 с, 2907 с, 2876 с, 1638 сл, 1598 сл, 1489 с, 1467 с, 1399 с, 1384 с, 1355 с, 1307 сл, 1270 с, 1235 с, 1202 сл, 1144 с, 1111 с, 1028 сл, 971 с, 922 с, 845 с, 807 с, 686 с, 647 с, 598 с.

Найдено, %:	C 58.15;	H 7.30.
Для $\text{C}_{68}\text{H}_{104}\text{O}_{14}\text{Te}_2$		
вычислено, %:	C 58.30;	H 7.48.

РСА. Все измерения проведены по стандартной методике на автоматическом четырехкратном дифрактометре Bruker-Nonius X8 APEX (двухкоординатный CCD детектор, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при $T = 150 \text{ K}$. Интенсивности отражений измерены методом ϕ -сканирования узких (0.5°) фреймов. Поглощение учтено эмпирически (SADABS) [12]. Структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT [13] и уточнены с использованием программы SHELXL [14] в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием программной оболочки Olex2 [15]. Атомы водорода локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические характеристики комплекса и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1.

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2208717 (I), 2208718 (II), 2208719 (III)) и могут быть получены по адресу: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Попытки получения аддуктов с $\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2$ с ТГФ и диэтиловым эфиром успехом не увенчались, однако кристаллизация из 1,2-диметоксиэтана привела к образованию пригодных для РСА кристаллов $[\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2(\text{Dme})]_2$ (I). Кристаллическая структура I образована фрагментами $\{\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2\}$,

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

Параметр	Значение		
	I	II	III
Брутто-формула	$C_{64}H_{100}O_{12}Te_2$	$C_{34}H_{54}O_7Te$	$C_{68}H_{104}O_{14}Te_2$
M	1316.63	702.37	1400.71
Сингония, пр. группа	Триклинная, $P\bar{1}$	Моноклинная, $P2_1/n$	Моноклинная, $P2_1/n$
a , Å	10.3536(4)	10.9930(4)	16.6233(5)
b , Å	10.8293(4)	28.9366(10)	19.5644(5)
c , Å	15.9290(6)	11.7287(4)	42.6515(12)
α , град	71.4380(10)	90	90
β , град	73.5960(10)	114.5880(10)	95.5130(10)
γ , град	83.1050(10)	90	90
V , Å ³	1623.28(11)	3392.6(2)	13807.2(7)
Z	1	4	8
μ , мм ⁻¹	0.955	0.921	0.905
$F(000)$	684.0	1464.0	5824.0
Размер кристалла, мм	0.2 × 0.06 × 0.04	0.16 × 0.15 × 0.14	0.14 × 0.11 × 0.09
Область сбора данных 2θ , град	4.104–54.298	4.744–55.866	2.554–55.778
Диапазон индексов h, k, l	$-13 \leq h \leq 13$, $-13 \leq k \leq 13$, $-20 \leq l \leq 20$	$-14 \leq h \leq 12$, $-38 \leq k \leq 34$, $-15 \leq l \leq 14$	$-21 \leq h \leq 17$, $-25 \leq k \leq 25$, $-56 \leq l \leq 50$
Число измеренных, независимых и наблюдаемых ($I > 2\sigma(I)$) отражений	28804, 7182, 6370	28869, 8091, 7298	140961, 32861, 27594
R_{int}	0.0495	0.0294	0.0542
Число уточняемых параметров	366	393	1571
Число ограничений	0	0	51
GOOF	0.956	1.130	1.194
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0320, 0.0801	0.0316, 0.0776	0.0945, 0.2007
R_1, wR_2 (все отражения)	0.0385, 0.0849	0.0363, 0.0801	0.1086, 0.2064
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, e Å ⁻³	0.65/–0.49	0.55/–0.56	2.43/–1.82

соединенными двумя молекулами Dme в центросимметричный димер. Расстояния $Te \cdots O_{Dme}$ (3.002(2)–3.554(3) Å) существенно больше, чем таковые в дикатехолатном фрагменте $\{Te(Cat^{36})_2\}$ (табл. 2). Известно, что в катехолатах теллура(IV) и их аддуктах всегда присутствует более короткая и более длинная связь $Te-O_{cat}$, отличающиеся на 0.05–0.10 Å. Как и в ранее описанных производных $Te(Cat^{36})_2$, более короткие расстояния $Te \cdots O_{Dme}$ в I находятся в *транс*-положении к более коротким связям $Te-O_{cat}$ (1.9377(17) и 1.9449(17) Å). Несмотря на то что структура бинарного катехолата $[Te(Cat^{36})_2]$ неизвестна, сравнение геометрических характеристик изомерного 3,5-ди-*трет*-бутилкатехолата $[Te(Cat^{35})_2]_2$ указывает на слабое влияние координации эфира на длины связей $Te-O$ и хелатные углы (табл. 2). Известные аддукты

катехолата олова(IV) состава $[Sn(Cat^{36})_2L_2]$ ($L = Et_2O, Thf$) имеют иное строение: молекулы простого эфира находятся в *транс*-положении друг относительно друга [16]. Расстояния $Sn-O_{cat}$ в катехолатах олова(IV), в отличие от их теллурических аналогов, практически идентичны. Длины связей $C-O$ и $C-C$ в хелатных циклах комплекса I и остальных аддуктов $Te(Cat^{36})_2$ однозначно указывают на дианионную природу диоксоленового лиганда.

Несмотря на большие расстояния $Te \cdots O_{Dme}$ в комплексе I, лиганд Dme можно рассматривать как координированный по ранее неизвестному для него мостиковому $\mu-k^2O, O':k^2O, O'$ -типу (рис. 1, I). Подобный способ координации 2,2'-бипиридинового лиганда (Bipy) был зафиксирован нами ранее в аддукте $[Te(Cat^{36})_2(Bipy)]_2$, в котором рас-

Таблица 2. Основные геометрические характеристики аддуктов I–III

Связь, Å и угол, град	I*	II*	III*		[Te(Cat ³⁵) ₂] ₂ **
			молекула 1	молекула 2	
$d(\text{Te}-\text{O}_{\text{cat}})$, Å	1.9377(17), 2.0246(17), 1.9449(17), 2.0172(17)	1.9595(15), 2.0190(15), 1.9606(14), 2.0286(15)	1.957(5), 2.032(5), 1.950(5), 2.037(5), 1.946(5), 2.038(5), 1.958(5), 2.008(5)	1.941(6), 2.027(6), 1.962(5), 2.030(5), 1.951(6), 2.025(6), 1.943(6), 2.044(6)	1.952(1), 2.008(1), 1.952(1), 2.042(1)
$d(\text{Te}\cdots\text{O}_L)$, Å	3.002(2), 3.114(2), 3.392(2), 3.554(3)	2.9184(16), 3.1338(17), 2.8434(16)	2.800(6), 3.086(6), 2.873(6), 3.091(7)	2.890(11), 2.940(13), 2.944(11)	
Угол ($\text{O}_{\text{cat}}\text{TeO}_{\text{cat}}$), град	81.09(6), 80.80(6)	80.32(6), 80.40(6)	80.7(2), 80.1(2), 80.2(2), 81.4(2)	80.9(2), 80.8(2), 80.3(2), 80.5(2)	80.96(5), 81.84(5)

* Настоящая работа.

** [8].

стояния $\text{Te}\cdots\text{N}$ находятся в интервале 2.9463(19)–3.582(2) Å [9]. По-видимому, большие расстояния $\text{Te}\cdots\text{O}$ и $\text{Te}\cdots\text{N}$ благоприятствуют данному способу координации. Средние расстояния $\text{Te}\cdots\text{O}$ в известных аддуктах $[\text{TeCl}_4(\text{Dme})_2]$ (2.777 Å), $[\text{TeF}_4(\text{Dme})_2]$ (2.859 Å) и $[\text{TeF}_2(\text{CN})_2(\text{Dme})_2]$ (2.806 Å) существенно меньше таковых в соединении I, что указывает на заметно большую льюисовскую кислотность галогенидов и псевдогалогенидов теллура(IV) по сравнению с катехолами [17, 18].

Кристаллизация $\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2$ из смеси CH_2Cl_2 –толуол в присутствии диглима привела к выделению кристаллов молекулярного комплекса $[\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2(\text{diglyme})]$ (II) (рис. 1, II). Данный комплекс является крайне редким примером координации диглима к неметаллу (ранее были описаны комплексы $[\text{Te}(\text{CN})_4(\text{diglyme})_2]$ и $[\text{Te}(\text{CN})_4(\text{diglyme})]_\infty$ [19]). В структуре комплекса II двугранный угол между плоскостями катехолатных лигандов сравнительно мал (65.4°), что можно объяснить присутствием объемной молекулы диглима. Последняя координирована к атому Te тремя атомами кислорода. Соответствующие расстояния равны 2.8434(16), 2.9184(16) и 3.1338(17) Å, причем наибольшее из них соответствует связи с центральным атомом кислорода. Расстояния $\text{Te}\cdots\text{O}$ в вышеупомянутом комплексе $[\text{Te}(\text{CN})_4(\text{diglyme})]_\infty$ (2.621(7)–2.821(7) Å)

существенно меньше таковых в II даже несмотря на большее КЧ атома Te.

Взаимодействие $\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2$ с циклическим эфиром 18-краун-6 привело к образованию кристаллов аддукта $\{[\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2]_2(18\text{c}6)\}$ (II) (рис. 1, III). Его кристаллическая структура содержит две независимые молекулы. В каждой из них два фрагмента $\{\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2\}$ связаны с молекулой краун-эфира через слабые контакты $\text{Te}\cdots\text{O}_{18\text{c}6}$ (табл. 2). Кратчайшие контакты для каждого атома Te близки к 2.80–2.98 Å; эти значения несколько меньше контактов в комплексах I и II и близки к таковому в аддукте $\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2$ с ацетоном (2.7997(13) Å). Следующие по длине контакты $\text{Te}\cdots\text{O}_{18\text{c}6}$ увеличиваются до 2.94–3.09 Å. Данная тенденция прослеживается и для ранее описанного аддукта тетрагалоаркатехолат теллура(IV), $[\text{Te}(\text{CatCl}_4)_2(18\text{c}6)]$, для которого кратчайшие контакты $\text{Te}\cdots\text{O}_{18\text{c}6}$ равны 2.983(7), 3.104(7) и 3.117(7) Å [7].

Данные спектроскопии ¹H ЯМР подтверждают состав аддуктов I–III. Химические сдвиги ¹²⁵Te ЯМР полученных аддуктов находятся в интервале 1615.0–1618.6 м.д., что близко к хим. сдвигу $\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2$ в Thf (1617.9 м.д.) [9].

Таким образом, были получены аддукты 3,6-ди-*трет*-бутилкатехолат теллура(IV) ($\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2$)

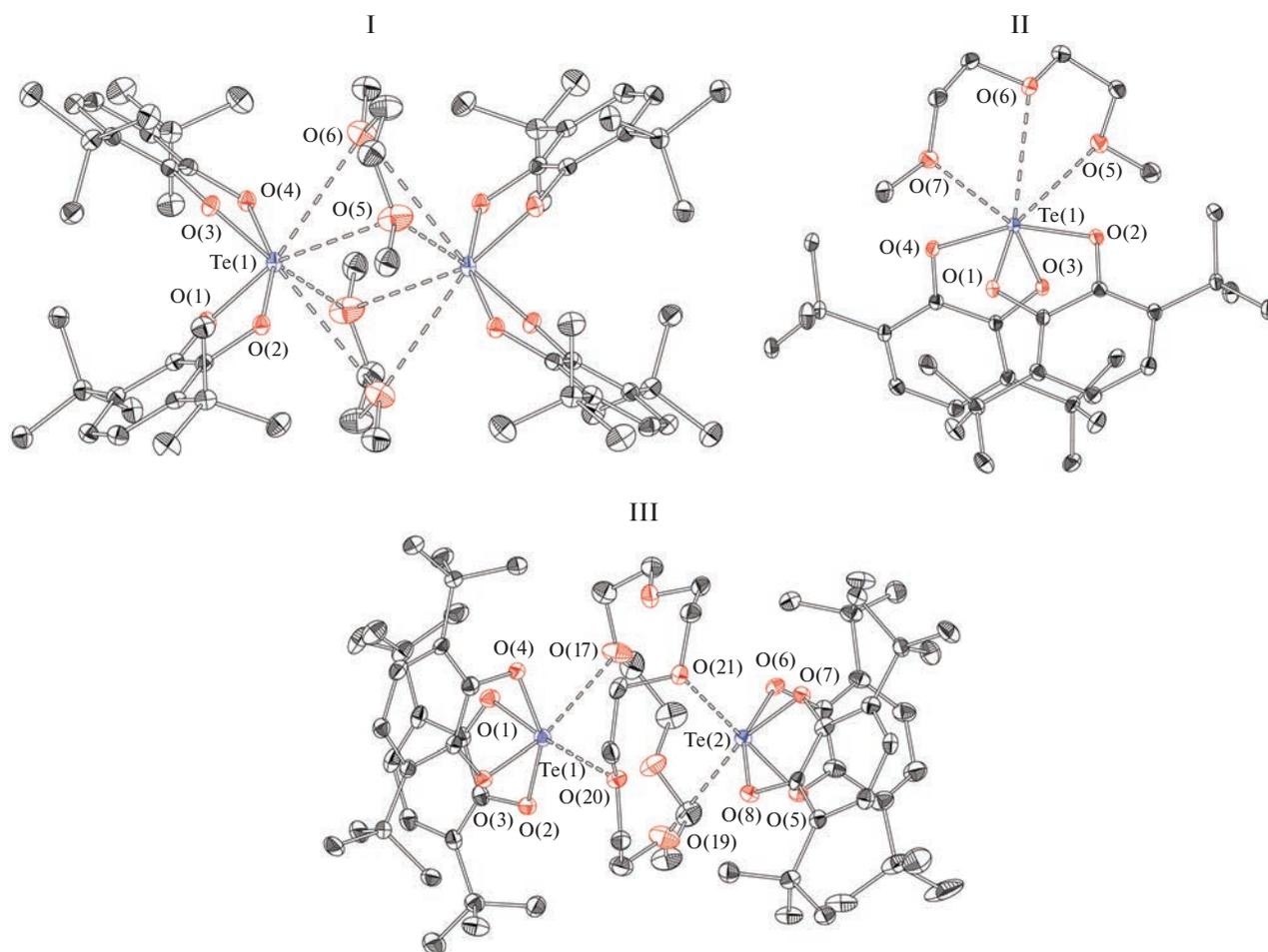


Рис. 1. Молекулярные структуры комплексов I–III (тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности; атомы Н не показаны; для комплекса III показана одна независимая молекула и кратчайшие контакты $\text{Te}\cdots\text{O}_{18\text{c}6}$).

с 1,2-диметоксиэтаном, бис(2-метокси)этиловым эфиром и краун-эфиром 18-краун-6. Согласно данным РСА, комплекс с диглимом является мономерным. Два других комплекса имеют биядерное строение с мостиковыми молекулами эфира, причем для Dme зафиксирован ранее неизвестный тип координации $\mu\text{-}\kappa^2\text{O}, \text{O}'\text{:}\kappa^2\text{O}, \text{O}'$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит ЦКП ИНХ СО РАН и Т.С. Сухих за предоставление рентгенодифракционных данных и Н.Б. Компанькова за регистрацию ЯМР-спектров.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700313-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chivers T. A Guide to Chalcogen–Nitrogen Chemistry. London: World Scientific, 2005.
2. Грицан Н.П., Зибарев А.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. Т. 60. С. 2091 (Gritsan N.P., Zibarev A.V. // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. P. 2131). <https://doi.org/10.1007/s11172-011-0331-4>
3. Puskarevsky N.A., Smolentsev A.I., Dmitriev A.A. et al. // Chem. Commun. 2020. V. 56. P. 1113.
4. Petrov P.A., Kadilenko E.M., Sukhikh T.S. et al. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 14688.
5. Antikainen P.J., Mälkönen P.J. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1959. V. 299. P. 292.
6. Lindqvist O., Jerslev B., Cyvin S.J. et al. // Acta Chem. Scand. 1967. V. 21. P. 1473.
7. Annan T.A., Ozarowski A., Tian Z., Tuck D.G. // Dalton Trans. 1992. P. 2931.
8. Kieser J.M., Jones L.O., Lin N.J. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 3460.
9. Petrov P.A., Filippova E.A., Sukhikh T.S. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. P. 9184.

10. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976 (*Gordon A., Ford R.* The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References, N.Y.: Wiley, 1972).
11. *Petrov P.A., Smolentsev A.I., Bogomyakov A.S., Konchenko S.N.* // Polyhedron. 2017. V. 129. P. 60.
12. APEX2 (version 1.08), SAINT (version 7.03), SADABS (version 2.11), SHELXTL (version 6.12). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
13. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
14. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
15. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
16. *Piskunov A.V., Lado A.V., Fukin G.K. et al.* // Heteroatom. Chem. 2006. V. 17. P. 481.
17. *Fritz S., Lentz D., Szwaka M.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. P. 4683.
18. *Shlykov S.A., Giricheva N.I., Titov A.V. et al.* // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 3245.
19. *Lentz D., Szwaka M.* // Dalton Trans. 2008. P. 1289.

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ ТРЕХЪЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА(III) С ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ ДИАРИЛИМИДАЗОЛОВ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

© 2023 г. И. А. Никовский^{1, 2}, К. М. Карнаух³, Т. М. Алиев¹, А. В. Полежаев^{1, 2},
К. А. Спиридонов^{1, 4}, А. А. Даньшина^{1, 5}, Ю. В. Нелюбина^{1, 2, *}, В. В. Новиков^{1, 2, **}

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

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

³Калифорнийский университет в Санта-Барбаре, Санта-Барбара, Калифорния, 93106 США

⁴Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁵Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская обл., Россия

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

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

Поступила в редакцию 26.08.2022 г.

После доработки 16.09.2022 г.

Принята к публикации 08.10.2022 г.

Темплатной реакцией 2,2'-(1*H*-имидазол-4,5-диил)бис(4-этилфенола) (L) и бис(2,2-бипиридин)дихлорида кобальта(II) в присутствии диазабициклоундецена получен трехъядерный комплекс кобальта(III) [(Vipr)₅Co₃(L)₂](Cl)₃ (I), выделенный в индивидуальном виде и охарактеризованный при помощи элементного анализа, циклической вольтамперометрии, спектроскопии УФ-вид. и рентгеновской дифракции (CCDC № 2201135). Согласно полученным данным, ионы кобальта в трехъядерном комплексе I имеют степень окисления +3, и реакция комплексообразования протекает с окислением исходных ионов кобальта(II).

Ключевые слова: полиядерные комплексы кобальта, редокс-активные лиганды, рентгеноструктурный анализ, циклическая вольтамперометрия, УФ-вид. спектроскопия

DOI: 10.31857/S0132344X23700238, **EDN:** POVWLR

Разработка молекулярных систем, способных к внутримолекулярному переносу электрона, лежит в основе передовых концепций создания устройств сверхплотного хранения информации, молекулярных переключателей и других материалов [1, 2]. Примером таких систем являются комплексы переходных металлов (в том числе полиядерные), содержащие не менее двух окислительно-восстановительных центров: ион металла [3] и/или редокс-активный лиганд [4], которые связаны мостиком, благодаря чему становится возможным взаимодействие металл–металл или перенос электрона лиганда на металл [5].

В качестве такого лиганда для обеспечения внутримолекулярного переноса электрона часто выбирают диоксаленовые комплексы металлов [6, 7] или лиганды типа Salen [8] (N,N'-бис(салицилиден)этилендиамин) с донорным набором

N₂O₂, так как именно они часто склонны к валентной таутомерии между катехолатными и *o*-семихиноновыми комплексами металла [8, 9]. Подобные соединения способны давать разные продукты в зависимости от внешнего воздействия, например температуры [1, 8] или геометрии лиганда (схема 1) [10], аналогично комплексам переходных металлов, которые претерпевают спиновый переход при изменении температуры, давления или облучении светом [11, 12].

На данный момент синтезированы различные функциональные комплексы с лигандами Salen путем комплексообразования с соответствующими источниками металлов [13, 14]. Однако примеров двуйядерных и трехъядерных систем, содержащих диоксаленовые фрагменты, в литературе мало [15].

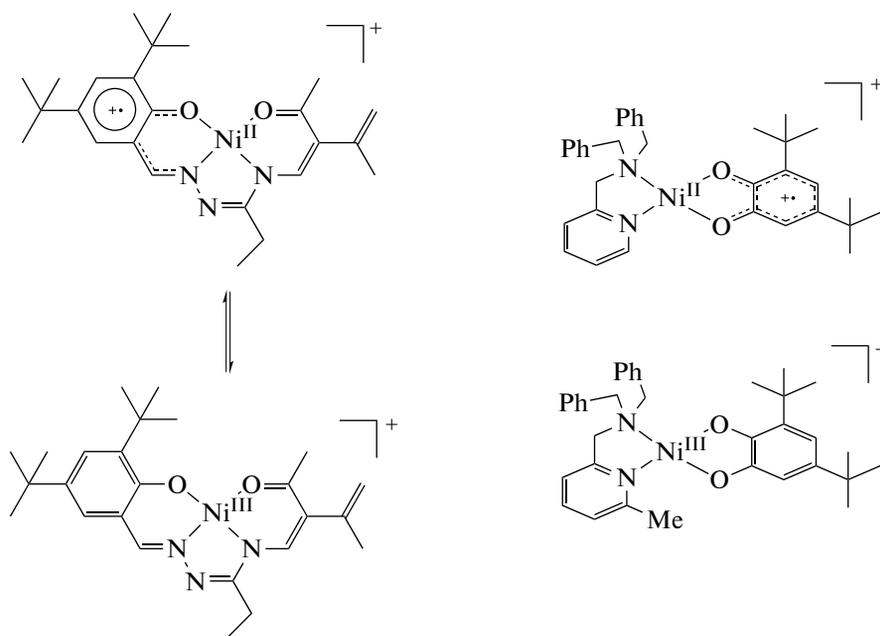


Схема 1.

Развитие химии стабильных фенокси-радикальных комплексов дало толчок изучению их координационного поведения, в том числе в составе полиядерных комплексов со смешанной валентностью [1]. Большая часть этих усилий была сосредоточена на мостиковых азотсодержащих гетероциклических лигандах, которые, как хорошо известно, способствуют взаимодействию между атомами металлов через π -систему лиганда. В качестве таких мостиковых лигандов применялись 2,2-бипиридин [16], 1,2,5-оксадиазол и 1,2,5-тиадиазол [17], имидазол [18] и другие [19].

Ранее нами был получен лиганд 2,2'-(1*H*-имидазол-4,5-диил)бис(4-этилфенол) (**L**) с донорным набором N_2O_2 и показана возможность протекания лиганд-центрированных окислительных процессов в биядерных комплексах на его основе [20]. В настоящей работе мы получили ранее неизвестный трехядерный комплекс $[(\text{Vpy})_5\text{Co}_3(\text{L})_2](\text{Cl})_3$ (**I**) и проанализировали его электрохимические и оптические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все синтетические операции выполняли на воздухе с использованием коммерчески доступных органических растворителей, перегнанных в атмосфере аргона. Комплекс $(\text{Vpy})_2\text{CoCl}_2$ [21] и лиганд **L** [20] получали по ранее описанным методам. Анализ на углерод, азот и водород проводили на микроанализаторе CarloErba, модель 1106. Спектры УФ-вид. соединений регистрировали в растворе ацетонитрила при комнатной температуре на двухлучевом спектрофотометре

Shimadzu UV-2600i в диапазоне длин волн от 240 до 1400 нм.

Синтез $[(\text{Vpy})_5\text{Co}_3(\text{L})_2](\text{Cl})_3$ (I**).** В круглодонной колбе объемом 50 мл готовили раствор лиганда **L** (0.1 г, 0.00032 моль) в 15 мл метанола, к нему прикапывали диазабициклоундецен (**DBU**) (0.17 мл, 0.0011 моль) и перемешивали 5 мин при комнатной температуре. Затем добавляли раствор *цис*-бис(2,2-бипиридин) дихлоркобальта(II) (0.30 г, 0.00068 моль) в 10 мл метанола и перемешивали при комнатной температуре 4 ч. Полученный темно-зеленый раствор упаривали, растворяли в ацетонитриле и хлористом метиле в соотношении 2 : 1 по объему и фильтровали. При медленном испарении растворов образвались темно-зеленые кристаллы трехядерного комплекса кобальта(III). Выход 0.36 г.

Найдено, %:	C 63.40;	H 4.36;	N 12.07.
Для $\text{C}_{88}\text{H}_{74}\text{N}_{14}\text{O}_4\text{Cl}_3\text{Co}_3$			
вычислено, %:	C 63.11;	H 4.45;	N 11.71.

РСА монокристаллов комплекса **I** проведен на дифрактометре Bruker Quest D8 (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Структура расшифрована с использованием программы ShelXT [22] и уточнена в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [23] в анизотропном приближении по F_{hkl}^2 . Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в изотропном приближении по модели наездника. Разупорядоченные молекулы растворителя (ацетонитрила) описывали в виде диффуз-

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для [(Vіру)₅Co₃(L)₂](Cl)₃ (I)

Параметр	Значение
Брутто-формула	C ₈₈ H ₇₄ N ₁₄ O ₄ Cl ₃ Co ₃
<i>M</i>	1674.75
<i>T</i> , К	100
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	<i>C2/c</i>
<i>Z</i>	4
<i>a</i> , Å	22.697(7)
<i>b</i> , Å	24.612(7)
<i>c</i> , Å	20.932(7)
α , град	90
β , град	115.115(11)
γ , град	90
<i>V</i> , Å ³	10588(6)
ρ (выч.), г см ⁻³	1.051
μ , см ⁻¹	5.87
<i>F</i> (000)	3456
2 θ_{\max} , град	50
Число измеренных отражений	35869
Число независимых отражений	9262
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	3445
Количество уточняемых параметров	513
<i>R</i> ₁	0.1263
<i>wR</i> ₂	0.4203
GOOF	1.113
Остаточная электронная плотность (min/max), e Å ⁻³	1.105/–1.047

ного вклада в общее рассеяние с помощью опции Solvent Mask программы Olex2 [23]. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1.

Структурные данные для комплекса I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2201135; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

Циклическая вольтамперометрия (ЦВА). Циклические вольтамперограммы регистрировали на потенциостате-гальваностате Autolab PGSTAT128N с программным обеспечением NOVA 2.0 в стандартной трехэлектродной ячейке с рабочим электродом из стеклоуглерода диаметром 3 мм, противоелектродом из платиновой проволоки и электродом сравнения Ag/AgCl в насыщенном растворе KCl. В качестве электролита использовали 0.1 М раствор ТВАРФ₆ в ацетонитриле. Все вольтамперные кривые измеряли при скорости развертки потенциала 100 мВ/с. Перед каждым экспериментом исследуемый раствор продували аргоном в течение 5 мин для удаления растворенного возду-

ха, а рабочий электрод тщательно полировали. Все измерения проводили при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Темплатной реакцией *бис*(2,2-бипиридин)дихлорида кобальта(II) (Vіру₂CoCl₂) и 4,5-дизамещенного имидазола (L) [20] в присутствии основания DBU (схема 2) получен трехъядерный комплекс [(Vіру)₅Co₃(L)₂](Cl)₃ (I), все ионы кобальта в котором находятся в степени окисления +3, что говорит о протекании окислительных процессов в данном превращении. Такое основание, как DBU, было выбрано по причине его низкой координирующей способности. Повторный синтез данного комплекса в инертной атмосфере перчаточного бокса приводит к аналогичному продукту реакции. Соотношение металл–лиганд в данной реакции составляло 2 : 1, поскольку изначальной целью было проведение синтеза двухъядерного комплекса кобальта(II). Истинная стехиометрия в данной реакции не установлена, поскольку ме-

ханизм окисления ионов кобальта до конца неясен. Исследования полученного соединения методом спектроскопии ЯМР ^1H затруднительно из-за наличия большого количества неразрешенных сигналов несмотря на диамагнитный характер самого спектра. По всей видимости, суммар-

ная спиновая мультиплетность комплекса I равна нулю вследствие того, что все ионы кобальта(III) находятся в низкоспиновом состоянии, достаточно характерном для данного иона в этой степени окисления.

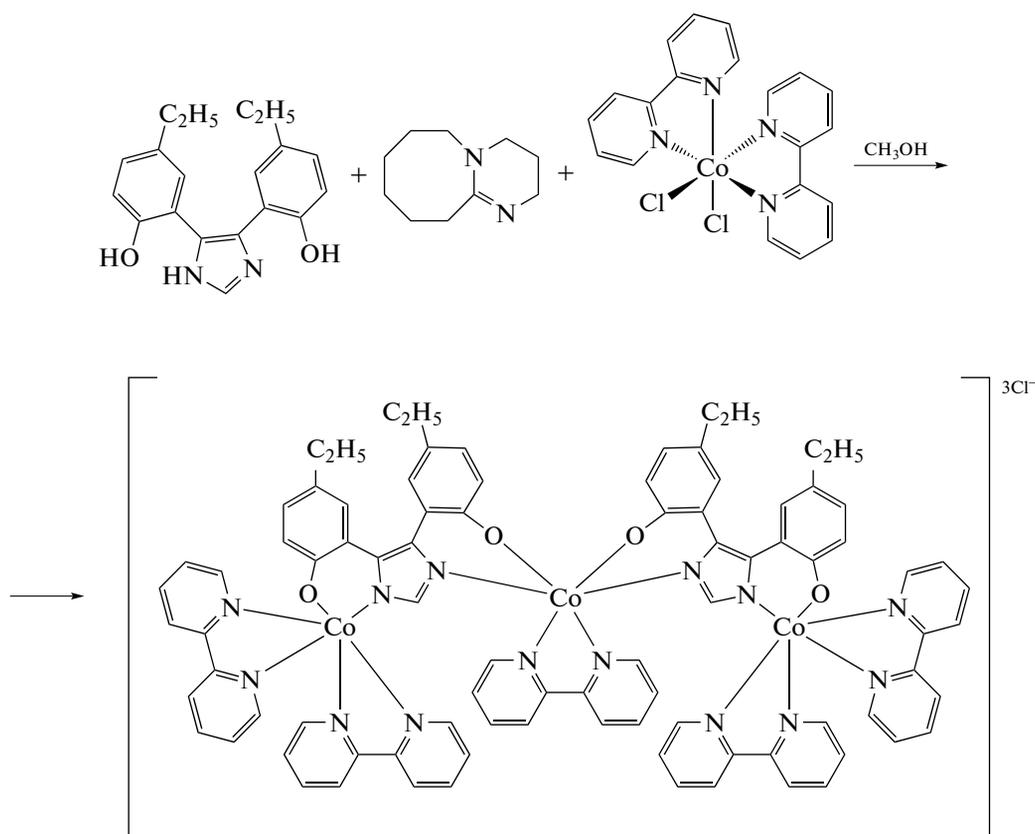


Схема 2.

Строение полученного комплекса I подтверждено данными рентгеноструктурного анализа (рис. 1). Согласно этим данным, лиганд L в комплексе депротонирован по атому азота имидазольного кольца и двум ОН-группам. Соответствующие длины связей С–О (1.327(13)–1.426(13) Å) попадают в диапазон значений, характерных для одинарной связи С–О (1.38–1.42 Å) [24], что свидетельствует об отсутствии окисленной формы лиганда в составе комплекса, так как связи С–О в этом случае короче (1.28–1.30 Å) [10]. Катион $[(\text{Вир})_5\text{Co}_3(\text{L})_2]^{3+}$ в кристалле комплекса I занимает частное положение – ось второго порядка, проходящую через центральный ион кобальта(III) – $\text{Co}(2)$ – и центр отрезка $\text{N}\dots\text{N}$ в координированном к нему бипиридине ($\text{Co}-\text{N}$ 1.873(18) и 1.94(2) Å). Координационное окружение этого иона достраивается до октаэдрического двумя атомами азота имидазольного кольца ($\text{Co}-\text{N}$ 1.930(7) Å) и двумя атомами кислорода групп С–О ($\text{Co}-\text{O}$ 1.866(8) Å) двух лигандов L. Близость формы полиэдра к октаэдру подтвер-

ждают так называемые “меры симметрии” [25], описывающие ее отклонение от идеального октаэдра (OC-6). Чем эти значения меньше, тем лучше форма полиэдра описывается соответствующим многогранником. Для иона кобальта(III) – $\text{Co}(2)$ – величина октаэдрической “меры симметрии” $S(\text{OC}-6)$, оцененной на основе рентгенодифракционных данных при помощи программы Share 2.1 [25], составляет всего 0.514 (табл. 2). Для сравнения “мера симметрии”, характеризующая отклонение формы его полиэдра от еще одного идеального многогранника с шестью вершинами – тригональной призмы (TR-6) – принимает заметно более высокое значение, равное 14.555 (табл. 2).

Координационное окружение второго симметрически-независимого иона кобальта(III) – $\text{Co}(1)$ – образовано четырьмя азотами азота двух бипиридинов ($\text{Co}-\text{N}$ 1.909(10)–1.969(10) Å) и атомами азота и кислорода ($\text{Co}-\text{N}$ 1.929(9), $\text{Co}-\text{O}$ 1.896(8) Å) одного лиганда L, выполняющего роль мостикового лиганда ($\text{Co}\dots\text{Co}$ 5.833(2) Å). Форма

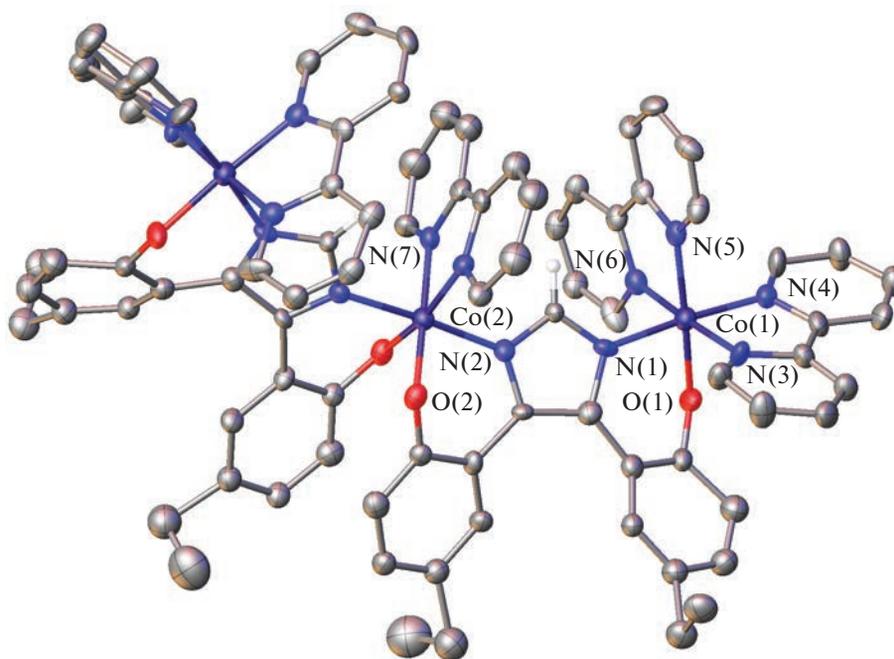


Рис. 1. Общий вид катионов $[(\text{Viru})_5\text{Co}_3(\text{L})_2]^{3+}$ в кристалле комплекса I в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 20\%$). Атомы водорода (за исключением принадлежащих имидазольному кольцу лиганда L) и минорные компоненты разупорядоченных лигандов не показаны. Нумерация приведена только для симметрически-независимых ионов металла и гетероатомов. Катион $[(\text{Viru})_5\text{Co}_3(\text{L})_2]^{3+}$ в кристалле занимает частное положение – ось второго порядка, проходящую через ион Co(2) и центр отрезка N...N в координированном к этому иону бипиридине.

образующегося координационного полиэдра мало отличается от идеального октаэдра. Значения октаэдрической и тригонально-призматической “мер симметрии” $S(\text{OC}-6)$ и $S(\text{TP}-6)$ составляют 0.310 и 15.500 соответственно (табл. 2).

По данным УФ-спектроскопии, все ионы металла находятся в одинаковой степени окисления (рис. 2), что подтверждается отсутствием полос поглощения, вызванных переносом заряда между ионами металла с разными степенями окисления [1]. Коротковолновые полосы поглощения (<368 нм) вызваны $\pi-\pi^*$ -переходами в бифениловом и фенольном фрагментах лиганда [26]. Более длинноволновые полосы соответствуют переходам с меньшей энергией. В частности, полосы поглощения при 475 и 661 нм соответствуют переносу заряда с лиганда на металл (LMCT) и $d-d$ -переходу в ионе металла соответственно [27].

В окислительной области циклических вольтамперограмм, полученных для ацетонитрильного раствора комплекса I, содержащего гексафторфосфат тетрабутиламмония в качестве фонового электролита, отсутствовали волны, соответствующие каким-либо окислительным процессам. В восстановительной области (рис. 3) присутствовала одна необратимая волна восстановления с $E_{1/2} = -2.08$ В относительно пары Fc/Fc^+ , которую можно отнести к протеканию редокс-процесса $\text{Co}(\text{III})/\text{Co}(\text{II})$, в результате которого происходит

дестабилизация и разложение комплекса. Подобная дестабилизация, по всей видимости, возникает и в ходе синтеза I, в результате чего основным продуктом реакции является трехъядерный комплекс кобальта(III), а не биядерный комплекс кобальта(II).

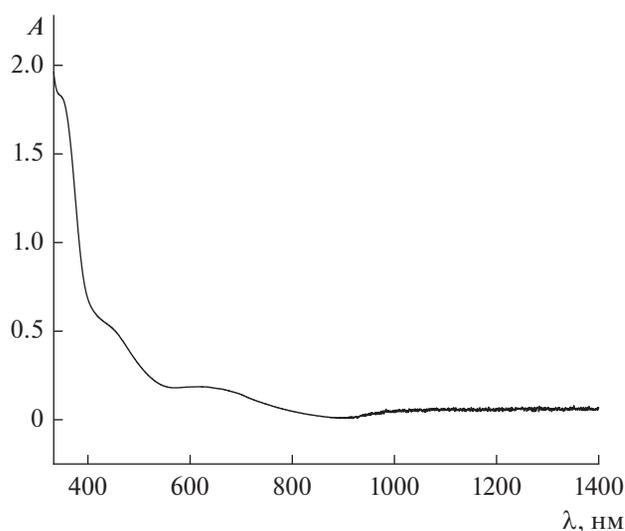


Рис. 2. Спектр УФ-вид. раствора 1 мМ комплекса I в ацетонитриле.

Таблица 2. Основные геометрические параметры* для комплекса I по данным рентгеноструктурного исследования при 100 К

Параметр	Co(1)	Co(2)
Co–N(Py), Å	1.909(10)–1.969(10)	1.873(18), 1.94(2)
Co–N(L), Å	1.929(9)	1.930(7)
Co–O(L), Å	1.896(8)	1.866(8)
S(TP-6)	15.500	14.555
S(OC-6)	0.310	0.514

* Атомы N(Py), N(L) и O(L) соответствуют атомам азота бипиридина и атомам азота и кислорода лиганда L. S(TP-6) и S(OC-6) – отклонения формы полиэдра CoN_6 от идеальной тригональной призмы (TP-6) и идеального октаэдра (OC-6) соответственно.

Таким образом, мы получили новый трехъядерный комплекс кобальта(III) с 2,2'-(1*H*-имидазол-4,5-диил)бис(4-этилфенолом). Исследование полученного комплекса методами РСА, ЦВА и спектроскопии УФ-вид. показало, что все ионы кобальта имеют степень окисления +3 и реакция комплексообразования протекает с окислением исходных ионов кобальта(II) под действием лиганда. Таким образом, несмотря на способность самого лиганда к окислению, полученный комплекс кобальта(III) не демонстрирует лиганд-центрированных окислительных процессов, характерных для диоксоленовых комплексов металлов.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

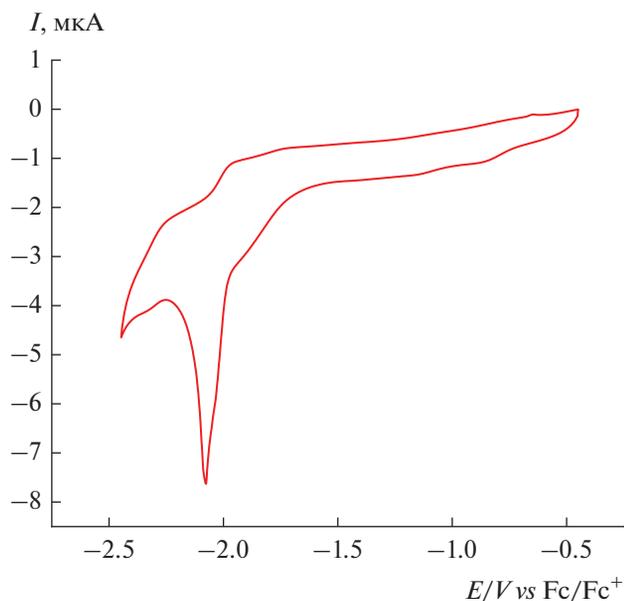


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма 1 мМ раствора комплекса I в ацетонитриле в восстановительной области ($\text{с}_{\text{ТВАРФ}_6} = 0.1 \text{ М}$, скорость развертки потенциала – 100 мВ/с, стеклогуглеродный электрод – 3 мм).

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенодифракционные исследования проведены с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № 075-00697-22-00.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-33-90295).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Evangelio E., Ruiz-Molina D.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. V. 2005. P. 2957.
2. *Gütlich P., Garcia Y., Woike T.* // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 219–221. P. 839.
3. *Tezgerevska T., Rousset E., Gable R.W. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 11674.
4. *Rajput A., Sharma A.K., Barman S.K. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 414. P. 213240.
5. *Slater J.W., D'Alessandro, D.M., Keene, F.R. et al.* // Dalton Trans. 2006. V. 0. P. 1954.
6. *Bubnov, M.P., Piskunov, A.V., Zolotukhin, A.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 224. <https://doi.org/10.1134/S107032842003001X>
7. *Gransbury G.K., Livesay B.N., Janetzki J.T. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. P. 10692.
8. *Arion V.B., Rapta P., Telser J. et al.* // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 2918.
9. *Shimazaki Y., Tani F., Fukui K. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 10512.
10. *Ohtsu H., Tanaka K.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. P. 6301.
11. *Nikovskiy I., Polezhaev A., Novikov V. et al.* // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 5629.
12. *Aleshin D.Y., Nikovskiy I., Novikov V.V. et al.* // ACS Omega. 2021. V. 6. P. 33111.
13. *Freire C., Nunes M., Pereira C. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 394. P. 10434.
14. *Venkataramanan N.S., Kuppuraj G., Rajagopal S.* // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 1249.

15. *Mondal I., Chattopadhyay S.* // *J. Coord. Chem.* 2019. V. 72. P. 3183.
16. *Gould C.A., Mu E., Vieru V. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. P. 21197.
17. *Richardson C., Steel P.J., D'alessandro D.M. et al.* // *Dalton Trans.* 2002. P. 2775.
18. *Chen S.-S.* // *CrystEngComm.* 2016. V. 18. P. 6543.
19. *Kaim W.* // *Coord. Chem. Rev.* 2001. V. 219–221. P. 463.
20. *Nikovskiy I.A., Karnaukh K.M., Spiridonov K.A. et al.* // *Magnetochemistry.* 2022. V. 8. P. 132.
21. *Váhovská L., Potočňák I., Vitushkina S. et al.* // *Polyhedron.* 2016. V. 117. P. 359.
22. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr.* 2008. V. 64. P. 112.
23. *Dolomanov O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J. et al.* // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339.
24. *Demaison J., Császár A.G.* // *J. Mol. Struct.* 2012. V. 1023. P. 7.
25. *Alvarez S.* // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. P. 134473.
26. *Freiherr von Richthofen C.G., Stammer A., Bögge H. et al.* // *J. Org. Chem.* 2012. V. 77. P. 1435.
27. *Servedio L.T., Lawton J.S., Zawodzinski T.A.* // *J. Appl. Electrochem.* 2021. V. 51. P. 87.

ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС ЛЮТЕЦИЯ С ДИАНИОНОМ 2,6-ДИ-*трет*-БУТИЛАНТРАЦЕНА

© 2023 г. Д. М. Ройтерштейн^{1, 2}, К. А. Лысенко³, И. Э. Нифантьев^{1, 2, 3}, М. Е. Миняев^{2, *}

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

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

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 14.11.2022 г.

Принята к публикации 17.11.2022 г.

Взаимодействие 2,6-ди(*трет*-бутил)антрацена с графитидом калия и тетрагидрофуранатом моноциклопентадиениллютецийдихлорида в среде ТГФ приводит к антраценидному комплексу $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Lu}(\eta^2\text{-2,6-}t\text{Bu}_2\text{C}_{14}\text{H}_8)(\text{THF})_2] (\text{I})$, строение которого установлено методом РСА (CCDC № 2215512). Комплекс I кристаллизуется в орторомбической группе $P2_12_12_1$. Продемонстрирована структурная жесткость узла $\text{Lu}(\text{O})_2\text{Cr}$ (антрацен). Методами ЯМР продемонстрировано сохранение строения комплекса I в растворе.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, лютеций, антрацен, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X22600497, **EDN:** UQIJUF

Значительную роль в химии координационных и металлоорганических соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) играет выбор лигандов. Согласно общепринятым представлениям [1] для образования кинетически устойчивых комплексов РЗЭ необходима оптимизация электростатических взаимодействий лиганд–металл, обеспечиваемая отрицательно заряженными лигандами, и насыщение координационной сферы металла, достигаемое использованием объемистых лигандов. Этим критериям удовлетворяют $4n + 2$ π -электронные ароматические лиганды, такие как различные замещенные и незамещенные циклопентадиенильные анионы (Cp^-), дианионы циклооктатетраена (COT^{2-}) и их аналоги. Эти лиганды входят в состав подавляющего большинства металлоорганических комплексов РЗЭ. Очевидно, что дианионы ароматических углеводородов и их гетероатомные аналоги прекрасно удовлетворяют обоим перечисленным критериям. Кроме того, вследствие более высокого отрицательного заряда, последние должны обеспечивать кинетическую устойчивость соединений РЗЭ даже при меньшей стерической нагрузке по сравнению с классическими лигандами Cp^- и COT^{2-} . Тем не менее, эта область металлоорганической химии РЗЭ остается сравнительно малоизученной. Немногочисленные исследования та-

ких соединений преимущественно сосредоточены на комплексах типа $[\text{LnX}_2]_2^+[(\mu\text{-L})]^- [2\text{--}8]$, где X^- – вспомогательный моноанионный лиганд, L^{2-} – дианионный лиганд. Подобную систему металл–лиганд можно представить как ионный тройник, образованный двумя однозарядными катионами и дианионом антрацена или другого ароматического углеводорода. Однако значительно больший интерес представляют системы типа $[\text{XLnL}]^0 [9\text{--}11]$ или $[\text{X}_2\text{Ln}^{3+}\text{L}^{2-}]^- [12\text{--}14]$. В молекулах или комплексных анионах соединений этого типа одновременно присутствует как сильная кислота (Ln^{3+}), так и сильное основание Льюиса (L^{2-}). Поэтому их можно рассматривать как аналог стериически-затрудненных нескомпенсированных льюисовских пар [15–17] и, следовательно, ожидать аналогичной реакционной способности. К этому типу соединений относятся комплексы на основе дианионов ароматических углеводородов, таких как антрацен, нафталин, их аналоги и т.д. Хотя дианион антрацена начал использоваться в металлоорганической химии РЗЭ достаточно давно [9, 13, 18, 19], комплексы с этим лигандом до сих пор мало изучены. Более того, комплексы РЗЭ с дианионом замещенного антрацена не известны вовсе.

Цель настоящей работы – изучение особенностей координации дианионного антраценидного лиганда, содержащего объемные алкильные (*трет*-бутильные) заместители, а также выявление потенциальных электронных эффектов, отражающихся на параметрах взаимодействий Ln–лиганд, которые могут быть вызваны введением этих заместителей, в сравнении с аналогичными комплексами РЗЭ, имеющими в своем составе незамещенный антраценидный лиганд.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтетические операции проводили в атмосфере очищенного аргона в среде безводных растворителей с использованием перчаточного бокса СПЕКС-ГБ2. Тетрагидрофуран перегоняли над калием/бензофеноном. Гексан перегоняли над калий-натриевой эвтектикой/бензофеноном. Толуол перегоняли над натрием/бензофеноном. $\text{LuCl}_3(\text{THF})_3$ получали в соответствии с известной методикой [20]. Циклопентадиенилнатрий получали по методике [21], K_8 – аналогично по методике [22]. 2,6-Ди(*трет*-бутил)антрацен получали согласно методике [23] и очищали перед использованием сублимацией в динамическом вакууме 5×10^{-2} мм рт. ст. Элементный анализ выполняли на приборе Thermo Scientific FLASH 2000 CHNS/O Analyzer. Содержание лютеция определяли комплексонометрическим титрованием с индикатором ксилеоловым оранжевым.

Спектры ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY, $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ HSQC, $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ HMBC регистрировали на приборе Bruker DRX500.

Синтез $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^2\text{-2,6-}^i\text{Bu}_2\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{Lu}(\text{THF})_2]$ (I). $\text{LuCl}_3(\text{THF})_3$ (2 ммоль, 995 мг) суспендировали в 20 мл ТГФ, к суспензии добавляли 2,6-ди(*трет*-бутил)антрацен (2 ммоль, 580 мг). К полученной смеси по каплям в течение 5 мин добавляли раствор SrNa (2 ммоль, 176 мг) в 10 мл ТГФ, при этом суспензия растворилась с образованием прозрачного бледно-желтого раствора, который перемешивали в течение 30 мин. Далее, при перемешивании добавляли порциями 0.649 г (4.8 ммоль, 20%-ный избыток) графитида калия (K_8) и перемешивали 12 ч, затем осадок отделяли центрифугированием (6000 об./мин, 15 мин). Полученный раствор упаривали в вакууме, твердый остаток растворяли в 10 мл ТГФ и осторожно добавляли слой гексана (30 мл) и оставляли для кристаллизации на 5 сут. Получили темно-оранжевые кристаллы, которые отделили от раствора декантацией и высушили в вакууме. Выход I 1.215 г (90%).

Найдено, %: Lu 25.49; C 61.14; H 6.62.

Для $\text{C}_{35}\text{H}_{47}\text{O}_2\text{Lu}$

вычислено, %: Lu 25.93; C 62.30; H 7.02.

ЯМР ^1H (ТГФ- d_8 ; δ , м.д.): 1.02 (с., *t*-Bu, 18H), 1.58 (ТГФ- d_7), 1.63 (м., THF, 8H), 3.41 (с., H_9 , H_{10} , 2H), 3.43 (ТГФ- d_7), 3.47 (м., THF, 8H), 5.50 (с., C_9 , 5H), 5.96 (д., $J = 7.8$ Гц, H_4 , H_8 , 2H), 6.11 (д., $J = 1.9$ Гц, H_1 , H_5 , 2H), 6.24 (д.д., $J = 7.8$, 1.9 Гц, H_3 , H_7 , 2H). ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (ТГФ- d_8 ; δ , м.д.): 22.0 (ТГФ), 23.1 (ТГФ- d_8), 28.9 (*t*-Bu- CH_3), 31.1 ($\text{C}_{t\text{-Bu}}$), 63.7 (C_9 , C_{10}), 64.1 (ТГФ), 65.0 (ТГФ- d_8), 107.1 (Cp), 114.2 (C_1 , C_5), 115.1 (C_3 , C_7), 116.7 (C_4 , C_8), 133.2 (C_2 , C_6), 135.6 (C_{9A} , C_{10A}), 140.5 (C_{4A} , C_{8A}).

Пригодные для РСА кристаллы получали медленной диффузией гексана в раствор I в тетрагидрофуране.

РСА комплекса I проведен на дифрактометре Bruker SMART APEX II (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Интенсивности отражений получены по программе SAINT [24]. Учет поглощения проведен полуэмпирически по эквивалентным отражениям в программе TWINABS [24]. Структуры расшифрованы прямым методом по программе SHELXT [25] и уточнены МНК в анизотропном

полноматричном приближении по F_{hkl}^2 в программе SHELXL-2018 [26]. Одна из координированных молекул ТГФ разупорядочена по двум положениям (атомы $\text{C}(24)\dots\text{C}(27)$) с соотношением заселенности положений 0.71(4) : 0.29(4) (см. рис. 1б). Одна из *трет*-бутильных групп (атомы $\text{C}(15)\dots\text{C}(18)$) также разупорядочена по двум положениям (0.79(1) : 0.21(1)). При уточнении разупорядоченных фрагментов использованы ограничения для параметров атомных смещений и позиционных параметров (инструкции SADI и EADP программы SHELXL). Атомы водорода рассчитаны по модели жесткого тела (расстояние $\text{C}-\text{H} = 0.950 \text{ \AA}$ для ароматических, 0.980 \AA для метильных, 0.990 \AA для метиленовых и 1.000 \AA для циклопентадиенильных атомов водорода) и уточнены в относительном изотропном приближении $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экр}}(\text{C})$ для метильных групп и $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экр}}(\text{C})$ для остальных атомов водорода. Использована модель вращающейся метильной группы. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для соединения I приведены в табл. 1. Для минимизации и расчета среднеквадратичных отклонений положений атомов при сравнении структур использовали программу Mercury [27].

Координаты атомов и прочие параметры структур депонированы в Кембриджский банк структурных данных (КБСД) (CCDC № 2215512 (I), deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Немногочисленные известные кристаллические структуры антраценидных комплексов РЗЭ

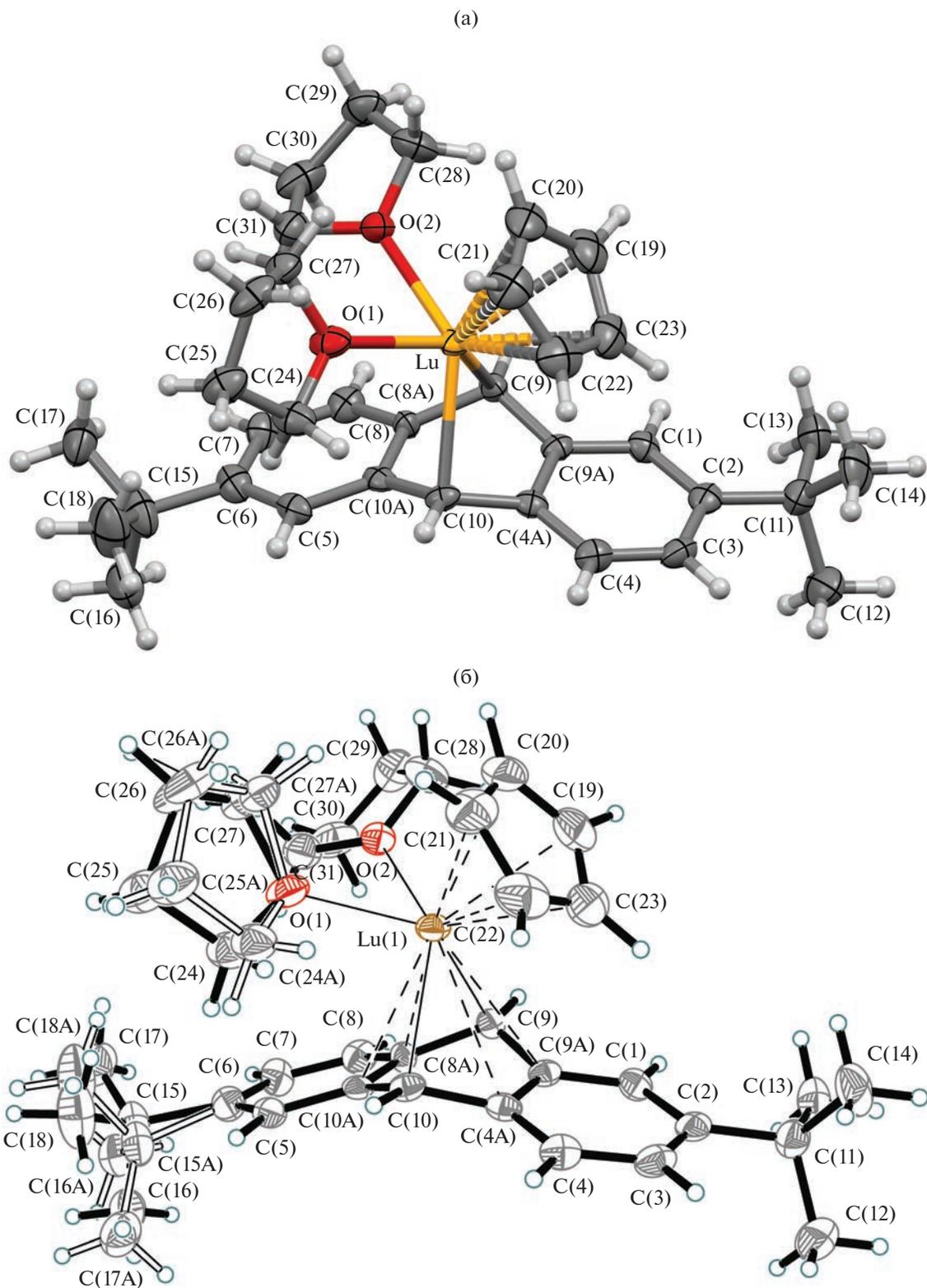


Рис. 1. Молекулярное строение комплекса I с $p = 50\%$ и без учета разупорядоченности (а); более детальное строение комплекса I с короткими контактами Lu–C и разупорядоченностью координированной молекулы ТГФ и *tert*-бутильной группы (б).

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для соединения I

Параметр	Значение
Брутто-формула	C ₃₅ H ₄₇ O ₂ Lu
<i>M</i>	674.69
Температура, К	120(2)
Сингония	Орторомбическая
Пр. группа	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> , Å	9.9818(10)
<i>b</i> , Å	15.8941(16)
<i>c</i> , Å	19.352(2)
β, град	90
<i>V</i> , Å ³	3070.3(5)
<i>Z</i> / <i>Z'</i>	4/1
ρ(выч.), г см ⁻³	1.460
μ, мм ⁻¹	3.244
<i>F</i> (000)	1376
Размеры кристалла, мм	0.24 × 0.21 × 0.14
Область сбора данных по θ, град	2.105–28.998
Диапазоны <i>hkl</i> индексов	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 12, –21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, –26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Число отражений собранных	25491
независимых (<i>R</i> _{int})	8181 (0.0544)
наблюдаемых с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	7195
<i>T</i> _{max} / <i>T</i> _{min}	0.670/0.498
Данные/ограничения/параметры	8181/80/379
Параметр <i>S</i> (по <i>F</i> ²)	1.022
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ для отражений* с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	0.0397/0.0792
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по всем данным*	0.0503/0.0828
Δρ _{max} /Δρ _{min} , е Å ⁻³	2.095/–0.912

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

(КБСД, версия 2022.2.0 [21, 22]) можно условно разбить на три типа координации дианионного лиганда: *бис*-аллильный мостиковый тип μ₂-η³:η³ (А), мостиковый μ₂-η⁴:η⁴ или μ₂-η⁶:η⁶ тип (В), тип координации η² с преимущественной двухцентровой локализацией ВЗМО дианиона (С); также комплексы содержат моноанионный лиганд X (схема 1).

Тип А, {[Ln³⁺(C₅Me₅)₂]₂⁺(μ₂-η³:η³-C₁₄H₁₀)₂²⁻}, содержит плоский мостиковый дианион антрацена и два объемных комплексных катиона [Ln³⁺Cp₂^{*-}]⁺ (Ln = La, Sm; коды КБСД NAGSOD [18], WEVNAM [19]). Координация катиона Ln³⁺ с дианионом осуществляется с атомами, находящимися в положениях 4, 4а, 10 и 8, 8а, 9; способ координации дианиона лучше всего можно описать как *бис*-аллильный.

В комплексах {[Ln³⁺X₂⁻]₂⁺(C₁₄H₁₀)₂²⁻} типа В, где X₂⁻ – либо два отдельных моноанионных лиганда, либо дианионный лиганд с разделенными в пространстве зарядами, Ln³⁺ координируется по положениям 1, 2, 3, 4 и 8а, 9, 10, 10а (μ₂-η⁴:η⁴) или 1, 2, 3, 4, 4а, 9а и 4а, 8а, 9, 9а, 10, 10а (μ₂-η⁶:η⁶) с противоположных сторон дианиона C₁₄H₁₀²⁻, координированные кольца которого изогнуты или слегка изогнуты по прямым линиям, проходящим через атомы углерода в положениях 9, 10 и 1, 4 (UXUMIK [3], WIYLIZ [6], SIRRAO [5]). Похожая координация плоского антрацена наблюдается в комплексе итербия(II) {[Yb²⁺X⁻]₂⁺(μ₂-η⁴:η⁴-C₁₄H₁₀)₂²⁻} (ABONIS [2]), где X – хелатный моноанионный лиганд. В этом типе комплексов, характерном только для

катионов Sc^{3+} , Y^{3+} и Yb^{2+} , координация дианиона антрацена с катионом РЗЭ отчасти напоминает

координацию ароматических лигандов в классических π -комплексах d -металлов.

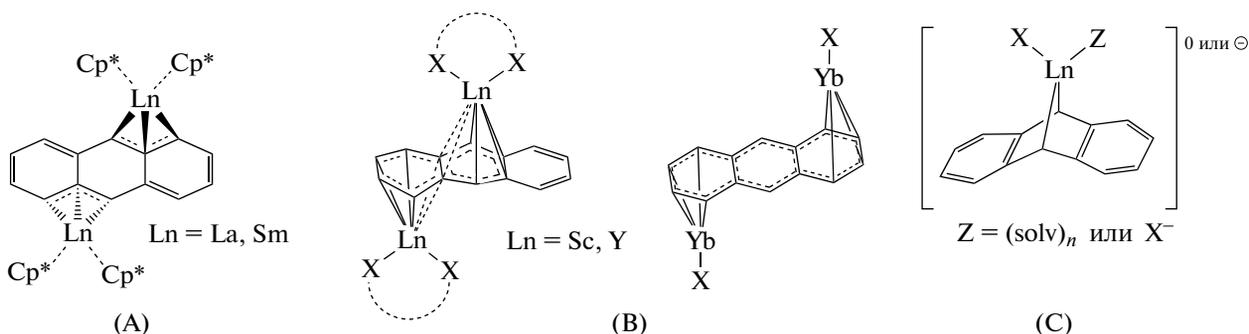


Схема 1.

В моноядерных комплексах $[\text{X}^-\text{Ln}^{3+}(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})^{2-}]$ типа С (QOFFIB [11], UCOXEP [28], VUJDAF [9]) и комплексных анионах $[\text{X}_2^-\text{Ln}^{3+}(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})^{2-}]^-$ (NURLOE, NURLUK, NURMAR [12], YAXSUL [13], YEMYEV [4]) неплоский дианион имеет преимущественно двухцентровую локализацию ВЗМО (положения 9 и 10). Иногда этот η^2 -тип координации описывается в литературе как η^4 или даже несимметричный η^6 -тип, поскольку имеются четыре коротких контакта с атомами среднего кольца: два более коротких (с атомами в положениях 4а и 9а) и два более длинных (положения 8а и 10а). Одновременно оба типа координации А и С наблюдаются в антраценидном ат-комплексе скандия(III) $\{[(\eta^5\text{-}1,3\text{-Ph}_2\text{C}_5\text{H}_3)\text{Sc}(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})]_2(\mu_2\text{-}\eta^3\text{-}\eta^3\text{-C}_{14}\text{H}_{10})\}$ (QIBKIY) [29].

Наиболее интересен наименее исследованный тип С, который характерен для катионов Ln^{3+} с

небольшими ионными радиусами (лантаниды конца ряда, Sc и Y).

Следует отметить, что комплексы металлов на основе замещенного дианиона антрацена в литературе ранее описаны не были за исключением комплексов магния с дианионами 1,4-диметилантрацена [30] и 9,10-бис(триметилсилил)антрацена [31, 32].

Комплекс $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Lu}(\eta^2\text{-}2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{C}_{14}\text{H}_8)(\text{THF})_2]$ (I) был получен (схема 2) реакцией дикалиевого производного 2,6-ди(*mpem*-бутил)антрацена, генерируемого *in situ* действием графитида калия (2 экв.) на 2,6-ди(*mpem*-бутил)антрацен, с $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{LuCl}_2(\text{THF})_3]$ генерируемым *in situ* из тетрагидрофураната хлорида лютеция и стехиометрического количества циклопентадиенида натрия, аналогично методике, ранее использовавшейся нами для синтеза антраценидных комплексов лютеция типа С [9, 11, 13]. Строение I установлено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1).

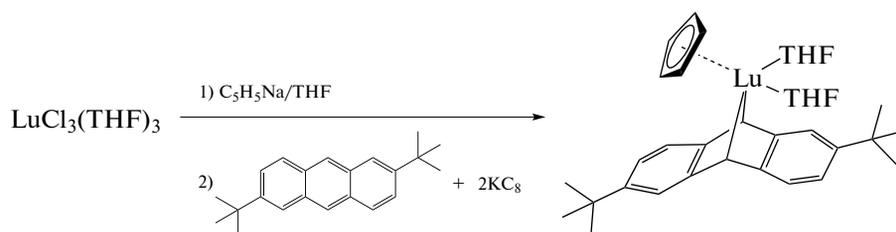


Схема 2.

Комплекс I построен подобно двум другим известным комплексам такого же типа: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Lu}(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})(\text{THF})_2]$ (II) ($Z' = 2$) [9] и $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{Lu}(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})(\text{DME})] \cdot (\text{DME})$ (III) [11]. В силу существенной локализации ВЗМО и НСМО дианиона 2,6-ди(*mpem*-бутил)антрацена на атомах С(9) и С(10), а также взаимодействия дианиона с сильно поляризующим катионом Lu^{3+} дианион η^2 -координирован с ка-

тионом металла этими атомами, а соответствующие длины связей ($\text{Lu}-\text{C}(9)/\text{C}(10)$, табл. 2) аналогичны таковым в II (2.43(1)–2.463(9) Å) и III (2.399(6), 2.436(7) Å). Дианион перегнут вдоль линии С(9)–С(10), а угол перегиба составляет 31.08(11)° в I (29.9°–38.7° в II и III). Как и в комплексах II и III, в молекуле I наблюдаются четыре коротких контакта с атомами центрального кольца: два более коротких (с атомами С(8а) и С(10а), табл. 2) и два более длинных (с атомами С(4а) и

Таблица 2. Избранные длины связей в комплексе I

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Lu(1)–C(9)	2.427(7)	Lu(1)–O(1)	2.321(5)
Lu(1)–C(10)	2.429(7)	Lu(1)–O(2)	2.321(5)
Lu(1)–C(4A)	2.860(6)	C(4A)–C(9A)	1.419(9)
Lu(1)–C(8A)	2.759(6)	C(8A)–C(10A)	1.412(9)
Lu(1)–C(9A)	2.861(7)	C(8A)–C(9)	1.475(9)
Lu(1)–C(10A)	2.742(7)	C(9A)–C(9)	1.464(10)
Lu(1)–C(19)	2.555(9)	C(4A)–C(10)	1.459(9)
Lu(1)–C(20)	2.607(8)	C(10)–C(10A)	1.483(10)
Lu(1)–C(21)	2.627(7)	C(19)–C(20)	1.406(13)
Lu(1)–C(22)	2.569(7)	C(19)–C(23)	1.398(14)
Lu(1)–C(23)	2.556(8)	C(20)–C(21)	1.362(13)
Среднее Lu–C _{Ср}	2.583(7)	C(21)–C(22)	1.393(12)
Lu–Ср(центроид)	2.297(4)	C(22)–C(23)	1.384(13)
Lu–Ср(плоскость)	2.295(4)	Среднее C _{Ср} –C _{Ср}	1.389(12)

C(9a)). Аналогичные расстояния в II и III лежат в интервалах 2.681–2.720 и 2.839–3.011 Å.

Длины связей Ln–C_{Ср} в I (табл. 2) одинаковы с учетом погрешностей, а расстояние Ln–Ср(центроид) и длина нормали Ln–Ср(плоскость) одинаковы, что свидетельствует о симметричной η⁵-координации Ср-лиганда. Сравнивая расстояния Lu–C_{Ср}, Lu–Ср(центроид), Lu–Ср(плоскость) и C_{Ср}–C_{Ср} в I, II и III, можно отметить, что отличия наблюдаются только для связей C_{Ср}–C_{Ср} в III (1.410(9)–1.437(9) Å), которые в среднем незначительно удлиненны на 0.03 Å, по сравнению с таковыми в I и II, из-за наличия алкильного заместителя в кольце. Координационное число Lu³⁺ составляет 7, так же как и в II и III, но ниже, чем для большинства лютетийорганических соединений.

Расстояния Lu–O в I (табл. 2) находятся в интервале, характерном для *n*-донорных незаряженных координированных молекул растворителя (ТГФ, ДМЭ и т.д.). В частности, в II и III они составляют 2.290(6)–2.364(7) Å.

Сравнение конформаций узла Lu(O–solv)₂–(C₅–Ср)(C₁₄–антрацен) в ряду комплексов лютетия I, II и III показало, что он фактически не изменен. Отметим, что несмотря на постулируемую преимущественно ионную связь Ln–лиганд [33], взаимное расположение лигандов, межатомные взаимодействия и длины связи не зависят от эффектов кристаллической упаковки, которые в неизоструктурных соединениях *a priori* различаются. Среднеквадратичное отклонение (RMSD) положений атомов Lu, атомов углерода антраценидного лиганда (C₁₄) и циклопентаденильного лиганда (C₅), двух атомов кислорода достаточно мало и составляет 0.133 Å (22 пары атомов, наложение ком-

плексов изображено на рис. 2), а без учета атомов кислорода заметно меньше – 0.109 Å (20 пар атомов). RMSD для I и одной из молекул II для тех же 22 пар атомов скелета составляет 0.100 Å.

С целью установления сохраняется ли строение I при переходе из кристаллической фазы в раствор, I был исследован методами спектроскопии ЯМР в растворе ТГФ-d₈. Согласно данным ЯМР ¹H, ¹³C{¹H}, ¹H–¹H COSY и ¹³C–¹H HSQC, комплекс сохраняет свое строение в растворе.

Смещение сигналов протонов H(9) и H(10), а также атомов углерода C(9) и C(10) в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C{¹H} в сильное поле, по сравнению с остальными сигналами антраценидного лиганда, свидетельствует о сохранении неплоской структуры антраценидного лиганда в растворе с перегибом по линии C(9)–C(10). Спектры 2D ¹H–¹H COSY и ¹³C–¹H HSQC (рис. 3) полностью подтверждают предполагаемое строение комплекса I, позволяя произвести полное отнесение сигналов антраценидного лиганда. В спектре ¹H–¹H COSY кросс-пики, соответствующие ³J_{HH}, ожидаемо наблюдаются для протонов H(3) (H7) и H(4) (H8) антраценидного лиганда, а также для протонов тетрагидрофурана. Для протонов H(1) (H5) и H(3) (H7) наблюдаются кросс-пики небольшой интенсивности (⁴J_{HH}). Для H(9) (H10) наблюдаются только диагональные пики.

Таким образом, в результате данного исследования впервые получен комплекс РЗЭ с антраценидным лигандом [(η⁵-C₅H₅)Lu(η²-2,6-^tBu₂C₁₄H₈)(THF)₂], имеющим в своем составе объемные алкильные заместители. Методом РСА установлено его строение в кристалле, продемонстрирована структурная жесткость комплекса. Методами ЯМР-

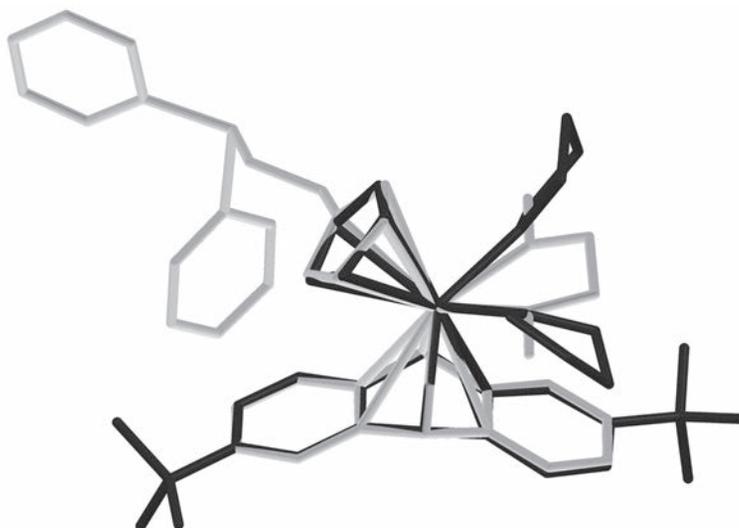


Рис. 2. Наложение схожих структурных фрагментов комплексов I (темно-серый цвет) и III (светло-серый) без учета разупорядоченности в I.

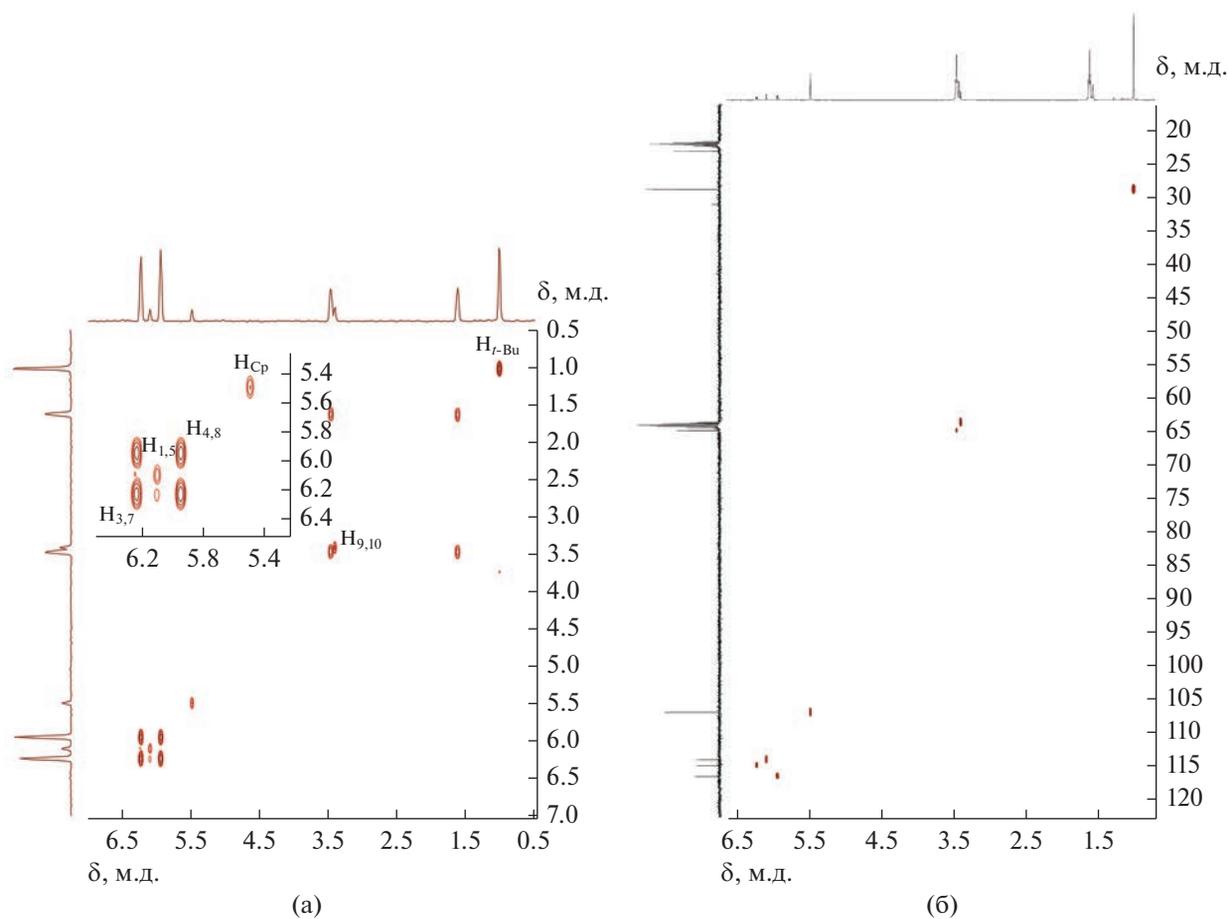


Рис. 3. Спектры ЯМР ^1H - ^1H COSY (а) и ^{13}C - ^1H HSQC (б) комплекса I в ТГФ- d_8 .

спектроскопии показано, что антраценидный комплекс сохраняет свое строение в растворе.

Авторы сообщают, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Evans W.J.* // Polyhedron 1987. V. 6. P. 803.
2. *Richardson G.M., Douair I., Cameron S.A. et al.* // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. P. 13144.
3. *Huang W., Khan S.I., Diaconescu P.L.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 10410.
4. *Huang W., Dulong F., Wu T.* // Nature Commun. 2013. V. 4. Art. 1448.
5. *Huang W., Abukhalil P.M., Khan S.I., Diaconescu P.L.* // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 5221.
6. *Fryzuk M.D., Jafarpour L., Kerton F.M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. P. 767.
7. *Huang W., Diaconescu P.L.* // Chem. Commun. 2012. V. 48. P. 2216.
8. *Huang W., Diaconescu P.L.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. P. 4090.
9. *Roitershtein D.M., Ellern A.M., Antipin M.Y. et al.* // Mendeleev Commun. 1992. V. 2. P. 118.
10. *Protchenko A.V., Zakharov L.N., Bochkarev M.N., Struchkov Y.T.* // J. Organomet. Chem. 1993. V. 447. P. 209.
11. *Roitershtein D.M., Romanenkov A.V., Lyssenko K.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2007. V. 56. P. 1749.
12. *Ghana P., Hoffmann A., Spaniol T.P., Okuda J.* // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 10290.
13. *Roitershtein D.M., Rybakova L.F., Petrov E.S.* // J. Organomet. Chem. 1993. V. 460. P. 39.
14. *Cassani M.C., Gun'ko Yu.K., Hitchcock P.B. et al.* // Organometallics. 1999. V. 18. P. 5539.
15. *Stephan D.W., Erker G.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. P. 6400.
16. *Stephan D.W.* // Science. 2016. V. 354. Art. aaf7229.
17. *Jupp A.R., Stephan D.W.* // Trends Chem. 2019. V. 1. P. 35.
18. *Thiele K.-H., Bambirra S., Schumann H., Hemling H.* // J. Organomet. Chem. 1996. V. 517. P. 161.
19. *Evans W.J., Gonzales S.L., Ziller J.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 2600.
20. *Edelmann F., Poremba P.* // Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry / Eds. Edelmann F.T., Herrmann W.A. Stuttgart (Germany): Verlag, 1997. P. 34.
21. *Panda T.K., Gamer M.T., Roesky P.W.* // Organometallics. 2003. V. 22. P. 877.
22. *Ottmers D.M., Rase H.F.* // Carbon. 1966. V. 4. P. 125.
23. *Wang J., Wan W., Jiang H. et al.* // Org. Lett. 2010. V. 12. P. 3874.
24. APEX-III. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2019.
25. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
26. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
27. *Macrae C.F., Sovago I., Cottrell S.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2020. V. 53. P. 226.
28. *Fedushkin I.L., Bochkarev M.N., Dechert S., Schumann H.* // Chem. Eur. J. 2001. V. 7. P. 3558.
29. *Ellis J.E., Minyaev M.E., Nifant'ev I.E., Churakov A.V.* // Acta Crystallogr. C. 2018. V. 74. P. 769.
30. *Bogdanovic B., Janke N., Kruger C.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1985. V. 24. P. 960.
31. *Lehmkuhl H., Shakoov A., Mehler K., Kruger C. et al.* // Chem. Ber. 1985. V. 118. P. 4239.
32. *Alonso T., Harvey S., Junk P.C. et al.* // Organometallics. 1987. V. 6. P. 2110.
33. *Raymond K.N., Eigenbrot C.* // Acc. Chem. Res. 1980. V. 13. P. 276.

УДК 548.31

НОВЫЕ СУКЦИНАТСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ УРАНИЛА: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

© 2023 г. Л. Б. СЕРЕЖКИНА^{1, *}, М. С. ГРИГОРЬЕВ², М. В. СУКАЧЕВА¹,
Е. Ф. РОГАЛЕВА¹, В. Н. СЕРЕЖКИН^{1, **}

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

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: lserezh@samsu.ru

**e-mail: serezhkin@samsu.ru

Поступила в редакцию 12.10.2022 г.

После доработки 04.12.2022 г.

Принята к публикации 10.01.2023 г.

Проведены синтез, рентгеноструктурное и ИК-спектроскопическое и термографическое исследования двух сукцинатсодержащих полимеров уранила: $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{Suc})(\text{HSuc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) и $[\text{UO}_2(\text{Suc})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (II), где Suc = сукцинат-ион $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ (CCDC № 2202634 и 2202635 соответственно). Основными структурными единицами кристаллов I являются бесконечные зигзагообразные цепочки состава $[\text{UO}_2(\text{Suc})(\text{HSuc})]^-$ с кристаллохимической формулой $\text{AQ}^{02}\text{B}^{01}$ ($\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{Q}^{02} = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$, а $\text{B}^{01} = \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4^-$). Установлено, что в структуре II электронейтральным цепочкам $[\text{UO}_2(\text{Suc})(\text{H}_2\text{O})_2]$ соответствует кристаллохимическая формула $\text{AQ}^{02}\text{M}_2^1$ ($\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{Q}^{02} = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$, а $\text{M}^1 = \text{H}_2\text{O}$). С помощью метода молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле проведен анализ межмолекулярных взаимодействий в структурах I и II.

Ключевые слова: комплексы уранила, сукцинат-ионы, кристаллическая структура, полиэдры Вороного–Дирихле

DOI: 10.31857/S0132344X22600424, **EDN:** UQDFFB

Комплексообразование U(VI) с янтарной кислотой в водных растворах достаточно активно изучается разнообразными экспериментальными (в частности, спектроскопическими и дифракционными) и теоретическими (теории функционала плотности) методами. Выяснено, что в структурно охарактеризованных сукцинатсодержащих комплексах отношение Suc : U(VI) (Suc = сукцинат-ион $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$) обычно составляет 0.5, 1, 1.5 или 2 [1–10], хотя авторы [11] обнаружили комплекс, в котором отношение Suc : U(VI) равно 3. Как известно, янтарная кислота является членом гомологического ряда дикарбоновых кислот. Благодаря наличию двух карбоксильных групп сукцинат-ионы способны одновременно связывать от двух до четырех атомов U(VI) [12], поэтому уранилсукцинаты являются частным случаем металл-органических координационных полимеров, активно изучающихся в последние годы [13–15]. В охарактеризованных уранилсукцинатах встречаются 1D, 2D или 3D структурные группировки, в которых

атомы U(VI) проявляют КЧ 7 или 8. Еще одним фактором, вызывающим разнообразие строения полимеров, является гибкость сукцинат-ионов, склонных к реализации как скошенной (φ^1), так и трансoidalной (φ^3) конформации [16]. Настоящая работа посвящена синтезу и изучению строения новых координационных полимеров уранила: сукцинатогидросукцинатоуранилата аммония моногидрата $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{Suc})(\text{HSuc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) и сукцината уранила дигидрата $\text{UO}_2(\text{Suc}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реагенты, использованные в статье, имели квалификацию не ниже “ч. д. а.”.

Синтез кристаллов $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{Suc})(\text{HSuc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I). К водному раствору гексагидрата нитрата уранила (0.578 ммоль, 0.290 г) последовательно добавляли янтарную кислоту (2.305 ммоль, 0.272 г), фторид аммония (2.892 ммоль, 0.107 г) и перемешивали до полного растворения (рН раствора ра-

вен 2). Исходное мольное соотношение реагентов составляло 1 : 4 : 5. Полученный раствор оставляли для кристаллизации при комнатной температуре. Через 4–6 сут сформировались желтые кристаллы. Выход 65.8%.

Найдено, %: U 43.9.

Для $C_8H_{15}O_{11}NU$

вычислено, %: U 44.15.

ИК-спектр I (ν , cm^{-1}): 3597 ср, 3435 ср $\nu(H_2O)$, $\nu(NH)$; 3170 ш.ср $\nu(CH_2)$; 1704 сл $\nu(COOH)$; 1633 сл $\delta(H_2O)$; 1535 с $\nu_{as}(COO)$; 1453 с, 1404 ср $\nu_s(COO)$; 1298 сл, 1283 сл, 1230 сл $\nu(CO)$, $\delta(CH_2)$; 1189 сл, 1163 сл $\nu(CCC)$, $\delta(CH_2)$, $\omega(CH_2)$; 931 с $\nu_{as}(UO_2)$; 685 ср $\gamma(COO)$.

Синтез кристаллов $[UO_2(Suc)(H_2O)_2]$ (II). В нагретый до 60°C раствор янтарной кислоты (0.33 г, 2.8 ммоль в 10 мл воды) последовательно добавляли ацетамид (0.21 г, 2.8 ммоль) и оксид урана(VI) (0.2 г, 0.7 ммоль). Полученную суспензию продолжали нагревать при постоянном перемешивании на магнитной мешалке до полного растворения оксида (рН раствора равен 3). Мольное соотношение реагентов составляло 4 : 4 : 1. Через 3–4 сут из раствора выделялись желтые кристаллы. Выход 78.2%.

Найдено, %: U 56.7.

Для $C_4H_8O_8U$

вычислено, %: U 56.40.

ИК-спектр II (ν , cm^{-1}): 3389 ср.ш, 3219 ср $\nu(H_2O)$; 2947 сл $\nu(CH_2)$; 1629 сл $\delta(H_2O)$; 1513 с $\nu_{as}(COO)$; 1462 с, 1406 сл $\nu_s(COO)$; 1392 ср $\nu_s(COO)$, $\delta(CH_2)$, $\omega(CH_2)$; 1310 ср $\nu(CO)$, $\delta(CH_2)$; 1183 сл $\nu(CCC)$, $\delta(CH_2)$, $\omega(CH_2)$; 970 сл $\nu(CC)$; 937 с $\nu_{as}(UO_2)$; 901 сл $\nu(C-C)$; 699 ср $\gamma(COO)$; 597 ср $\rho(CH_2)$; 553 сл $\delta(CCC)$. В спектрах I и II наиболее интенсивные полосы поглощения отвечают колебаниям иона уранила и сукцинатогрупп.

РСА проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II (MoK_{α} -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, стержень ϕ - и ω -сканирование). Параметры элементарной ячейки уточнены по всему массиву данных [17]. В экспериментально определенные значения интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программы SADABS [18]. Структуры расшифрованы прямым методом SHELXS97 [19] и уточнены полноматричным МНК по F^2 SHELXL-2018/3 [20] по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы Н групп CH_2 размещены в геометрически вычисленных позици-

ях с $U_{изо} = 1.2U_{экр}(C)$. Атомы Н катиона аммония, молекул воды и карбоксильной группы (в I) найдены из разностного Фурье-синтеза электронной плотности. Атомы Н катиона аммония в I уточнены с $U_{изо} = 1.2U_{экр}(N)$ и наложением условий равенства расстояний N–H и углов HNH. Атомы Н молекулы воды в I уточнены с $U_{изо} = 1.5U_{экр}(O)$ и ограничением расстояний O–H и угла HOH. Атом Н карбоксильной группы в I уточнен с $U_{изо} = 1.2U_{экр}(O)$. В структуре II атомы Н молекулы воды уточнены с индивидуальными изотропными температурными факторами и наложением условия равенства расстояний O–H.

Параметры рентгеноструктурного эксперимента и окончательные значения факторов недоверности для кристаллов I и II приведены в табл. 1, характеристики основных длин связей и валентных углов полиэдров UO_8 и параметры водородных связей – в табл. 2 и 3. Координационные числа атомов в структурах рассчитаны с помощью метода пересекающихся сфер [21].

Координаты атомов и величины температурных параметров депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC № 2202634 (I) и 2202635 (II)).

Дифференциальный термический и термогравиметрический анализы проводили на дериватографе Shimadzu DTG-60 при скорости нагрева 10 град/мин. Навески составляли 7–8 мг. Прокаливание проводили до 900°C в платиновых тиглях с использованием Pt–Pt/Rh термпары и эталона из прокаленного оксида алюминия в воздушной атмосфере.

ИК-спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре ФТ-801 при комнатной температуре в области 500–4000 cm^{-1} . Образцы готовили пресованием таблеток с КВг. Отнесение полос проводили с использованием литературных данных [22, 23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изученные структуры содержат по одному кристаллографическому сорту атомов U(VI), которые в I занимают общие позиции 4e, а в II – центросимметричные позиции 4c. В обоих случаях координационным полиэдром (КП) атомов урана является гексагональная бипирамида UO_8 , на главной оси которой находятся атомы кислорода ионов UO_2^{2+} . Ионы уранила в структуре I практически симметричны и линейны, расстояния U=O равны 1.769 и 1.772 \AA , угол O=U=O равен 178.8°, а в II – U=O 1.751 \AA , угол O=U=O 180° (табл. 2, 3). Объем полиэдра Вороного–Дирихле

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

Параметр	Значение	
	I	II
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа, <i>Z</i>	<i>P2₁/n</i> , 4	<i>C2/c</i> , 4
<i>a</i> , Å	11.8569(4)	12.7711(11)
<i>b</i> , Å	9.5179(4)	7.5930(6)
<i>c</i> , Å	12.7079(5)	10.6556(9)
β, град	103.437(1)	122.375(1)
<i>V</i> , Å ³	1394.86(9)	872.67(13)
ρ, г/см ³	2.568	3.213
μ, мм ⁻¹	11.694	18.615
<i>T</i> , К	100(2)	296(2)
Размеры кристалла, мм	0.18 × 0.16 × 0.16	0.10 × 0.08 × 0.06
θ _{max} , град	29.997	29.976
Область <i>h, k, l</i>	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Число отражений измеренных/независимых (<i>N</i> ₁)	24 143/4064	4741/1277
<i>R</i> _{int}	0.0256	0.0215
Число отражений с <i>I</i> > 1.96σ(<i>I</i>) (<i>N</i> ₂)	3757	871
Число уточняемых параметров	212	70
<i>R</i> ₁ по <i>N</i> ₂	0.0294	0.0271
<i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₁	0.0144	0.0133
<i>S</i>	1.071	0.991
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	-0.655/0.751	-0.922/0.730

(ПВД) атома урана, имеющего форму гексагональной призмы, в структурах I и II равен 9.40 и 9.39 Å³ соответственно, что в пределах σ совпадает со средним значением 9.2(2) Å³, установленным для атомов U(VI) в составе КП UO_{*n*} при *n* в диапазоне от 6 до 9 [24].

В структуре I четыре из шести экваториальных атомов кислорода принадлежат сукцинат-ионам, которые проявляют тип координации Q⁰², а два — гидросукцинат-ионам, координированным по типу В⁰¹. Согласно [25], символы “Q” и “B” (первые буквы слов “quadridentate” и “bidentate”) характеризуют общую дентатность лигандов. Сукцинат-ионы типа Q⁰² связаны с каждым координированным атомом урана бидентатно, поэтому надстрочная цифра “2”, указывающая общее число таких атомов металла, стоит во второй позиции. Каждый

гидросукцинат-ион связан бидентатно только с одним атомом урана, поэтому тип координации этого лиганда обозначается как В⁰¹. В структуре I сукцинат- и гидросукцинат-ионы реализуют, соответственно, скошенную (φ¹) и трансoidную (φ³) конформации, при которых торсионные углы C–C–C–C равны 72.4° и 176.9°. Обозначения типов координации лигандов и кристаллохимические формулы (КХФ) комплексов даны в соответствии с [25]. В структуре I атомы урана объединены сукцинат-ионами в бесконечные зигзагообразные цепочки состава [UO₂(Suc)(HSuc)]⁻, которым отвечает КХФ AQ⁰²B⁰¹, где A = UO₂²⁺, Q⁰² = C₄H₄O₄²⁻, а В⁰¹ = C₄H₅O₄⁻ (рис. 1).

В структуре II из шести экваториальных атомов кислорода бипирамид UO₈ четыре принадлежат сукцинат-анионам, которые проявляют та-

Таблица 3. Геометрические параметры структуры [UO₂(Suc)(H₂O)₂] (II)

Гексагональная бипирамида UO ₈					
Связь	<i>d</i> , Å	Ω, %	Угол	ω, град	
U(1)–O(1)	1.751(3) × 2	22.11	O(1)U(1)O(1)	180.0	
U(1)–O(2)	2.537(2) × 2	8.37	O(3)U(1)O(2)	51.50(7) × 2	
U(1)–O(3)	2.462(2) × 2	9.29	O(4)U(1)O(2)	64.35(9) × 2	
U(1)–O(4)	2.456(3) × 2	10.20	O(4)U(1)O(3)	64.27(9) × 2	
Параметры водородных связей					
D–H···A	Расстояние, Å			Угол D–H···A, град	Ω (H···A), %
	D···A	D–H	H···A		
O(4)–H(1)···O(2)	2.895(4)	0.72(4)	2.21(4)	157	17.3
O(4)–H(2)···O(3)	2.813(4)	0.72(4)	2.11(4)	167	17.4
C(2)–H(3)···O(1)	3.750(5)	0.97	2.84	157	12.5
C(2)–H(4)···O(1)	3.334(5)	0.97	2.47	148	17.1

ных полиэдров Вороного–Дирихле (ММПВД) [26], который учитывает все возможные меж-атомные контакты A/Z, а не только те, которые принято считать важными. Поскольку в составе I и II присутствуют атомы пяти и четырех элементов, то в структурах кристаллов теоретически могло возникнуть соответственно 15 и 10 типов

контактов, различающихся природой атомов A и Z. Однако согласно полученным данным, в обеих структурах реализуются межмолекулярные взаимодействия лишь шести типов с идентичным сочетанием контактов: H/H, H/C, C/C, H/O, C/O и O/O (табл. 4). Максимальный вклад в общую площадь граней молекулярных ПВД (⁰S в табл. 4) в I

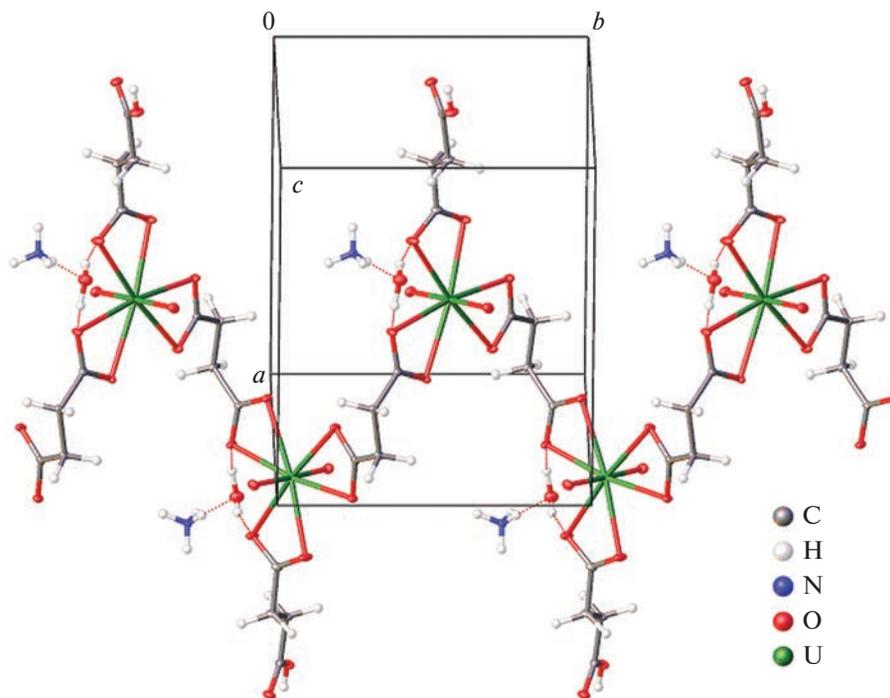


Рис. 1. Фрагмент структуры NH₄[UO₂(Suc)(HSuc)] · H₂O.

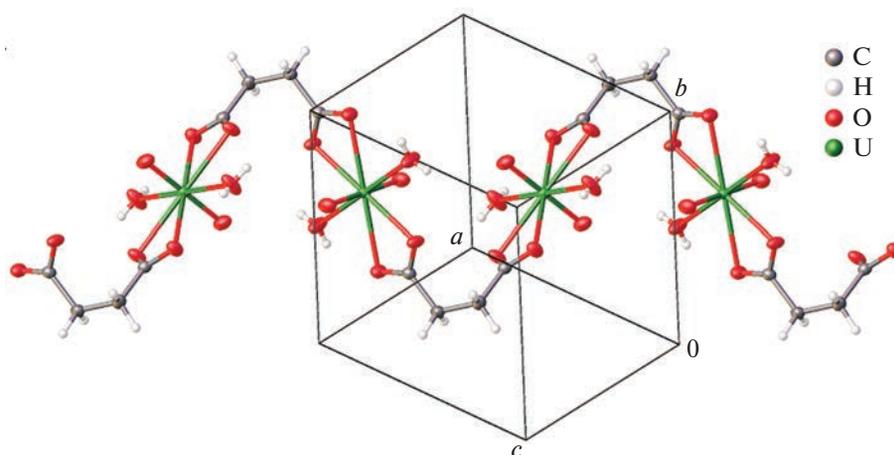


Рис. 2. Фрагмент зигзагообразной цепочки $[\text{UO}_2(\text{Suc})(\text{H}_2\text{O})_2]$ с КХФ $\text{AQ}^{02}\text{M}_2^1$ в структуре II.

и II вносят водородные связи (контакты Н/О), которым соответствуют парциальные вклады ~ 64 и 68% . Вторыми по значимости являются дисперсионные взаимодействия Н/Н ($\sim 25\%$), совместно с контактами Н/О им отвечает ~ 90 – 93% величины $^\circ\text{S}$. Общий парциальный вклад остальных четырех типов межмолекулярных контактов (табл. 4) в сумме не превышает 10% . Детальные характеристики ряда наиболее важных водородных связей в I и II, которые по классификации [27] относятся к связям средней прочности, указаны в табл. 2, 3.

Отметим, что кроме впервые изученного в данной работе дигидрата сукцината уранила II уже давно был известен моногидрат сукцината

уранила (III), для которого к настоящему времени охарактеризованы три модификации: α - [6], β - [7] и γ - [28]. Интересно, что несмотря на особенности строения 3D-каркасов в кристаллах α -, β - и γ - $[\text{UO}_2(\text{Suc})(\text{H}_2\text{O})]$ (различия подробно обсуждены в [28]), эти три моногидрата имеют идентичную КХФ AQ^4M^1 , где $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{Q}^4 = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$, а $\text{M}^1 = \text{H}_2\text{O}$. Согласно указанной КХФ, в моногидратах все атомы U проявляют КЧ 7, а не 8, как в дигидрате II, которому отвечает КХФ $\text{AQ}^{02}\text{M}_2^1$. Согласно данным дифференциального термического и термогравиметрического анализов (рис. 4), разложение γ - $[\text{UO}_2(\text{Suc})(\text{H}_2\text{O})]$ можно описать схемой 2.

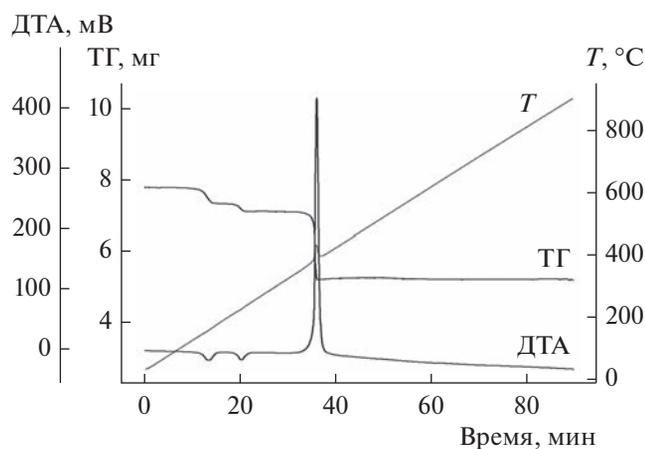
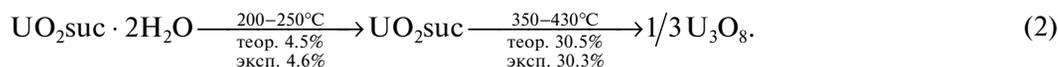


Рис. 3. Дериватограмма $[\text{UO}_2(\text{Suc})(\text{H}_2\text{O})_2]$.

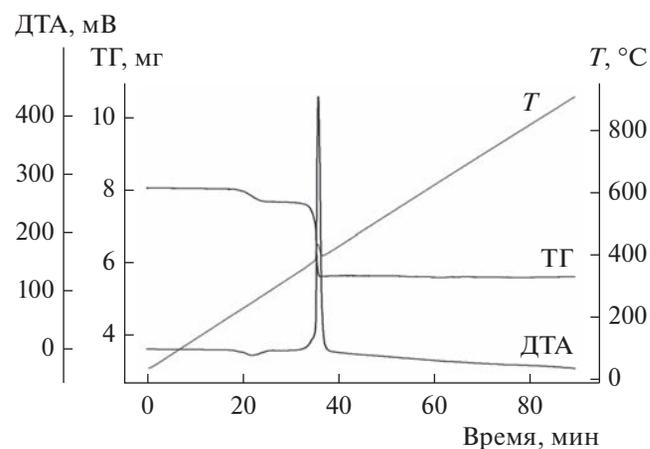


Рис. 4. Дериватограмма γ - $[\text{UO}_2(\text{Suc})(\text{H}_2\text{O})]$.

Таблица 4. Основные параметры межмолекулярных взаимодействий в структурах кристаллов I и II*

Контакты A/Z	NH ₄ [UO ₂ (Suc)(HSuc)] · H ₂ O (I)				[UO ₂ (Suc)(H ₂ O) ₂] (II)			
	k _{AZ}	d, Å	S _{AZ} , Å ²	Δ _{AZ} , %	k _{AZ}	d, Å	S _{AZ} , Å ²	Δ _{AZ} , %
H/H	83	2.35–4.29	105.88	26.03	44	2.62–4.28	47.39	24.95
H/C	20	3.04–4.24	9.22	2.27	12	2.83–3.41	6.75	3.55
C/C	4	3.60–3.77	0.42	0.10	2	3.80–3.80	0.04	0.02
H/O	140	2.00–4.31	261.70	64.33	64	2.12–4.23	129.93	68.41
C/O	16	3.00–3.95	12.47	3.07	8	3.75–4.21	0.24	0.13
O/O	31	3.04–4.31	17.14	4.21	12	3.22–4.19	5.60	2.95
Сумма	294	2.00–4.31	406.84	100	142	2.12– 4.28	189.94	100

* k_{AZ} – общее число всех граней ПВД с рангом грани = 0; d – диапазон соответствующих межатомных расстояний A–Z; S_{AZ} – общая площадь всех граней указанного типа у ПВД атомов, содержащихся в одной формульной единице вещества; Δ_{AZ} – парциальный вклад соответствующих невалентных контактов A/Z в величину интегрального параметра $^0S = \sum S_{AZ}$ молекулярного ПВД.

Существенно, что при термическом разложении дигидрата невозможно получить моногидрат, поскольку уже на первой стадии разложения II, как видно из схемы А, образуется UO₂(Suc) · 0.5H₂O. Этот результат обусловлен, по-видимому, тем, что гипотетический моногидрат с КХФ AQ⁰²M¹ неустойчив, а одновременное изменение типа координации всех сукцинат-ионов в структуре кристалла от Q⁰² в Q⁴ (при этом синхронно должны разорваться и изменить пространственную ориентацию, по крайней мере, половина имеющихся экваториальных связей U–O) энергетически невыгодно.

Результаты ИК-спектроскопии для I и II согласуются с приведенными данными РСА.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Рентгенодифракционные эксперименты проведены в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН при частичном финансировании Министерством науки и высшего образования РФ (тема № 122011300061-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щелоков Р.Н., Михайлов Ю.Н., Орлова И.М. и др. // Коорд. химия. 1985. Т. 11. С. 1010.
2. Mihalcea I., Falaise C., Volklinger C. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2014. V. 44. P. 63.
3. Juan Wang, Zhen Wei, Fengwan Guo et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 13809.
4. Qing Lin Guan, Feng Ying Bai, Yong Heng Xing et al. // Inorg. Chem. Commun. 2015. V. 59. P. 36.
5. Серезжкин В.Н., Пересыпкина Е.В., Серезжкина Л.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. С. 1684 (Serezhkin V.N., Peresyupkina E.V., Serezhkina L.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 12. P. 1437). <https://doi.org/10.1134/S0036023614120237>
6. Bombieri G., Benetollo F., Del Pra A., Rojas R. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1979. V. 41. P. 201.
7. Kim Jong-Young, Norquist A.J., O'Hare D. // Dalton Trans. 2003. P. 2813.
8. Qing Lin Guan, Xue Gao, Jing Liu et al. // J. Coord. Chem. 2016. V. 69. P. 1026.
9. Novikov S.A., Grigoriev M.S., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. // J. Solid State Chem. 2017. V. 248. P. 178.
10. Sladkov V., Bessonov A., Roques J. et al. // New J. Chem. 2018. V. 42. № 10. P. 7780. <https://doi.org/10.1039/C7NJ04061J>
11. Lucks C., Rossberg A., Tsushima S. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 12. P. 12288. <https://doi.org/10.1021/ic301565p>

12. *Сережкин В.Н., Рогалева Е.Ф., Шилова М.Ю. и др.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 8. С. 1289 (*Serezhkin V.N., Rogaleva E.F., Shilova M.Yu. et al.* // R. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 8. P. 1535). <https://doi.org/10.1134/S0036024418080228>
13. *Andrews M.B., Cahill C.L.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 1121. <https://doi.org/10.1021/cr300202a>
14. *Loiseau T., Mihalcea I., Henry N., Volkringer C.* // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 266–267. P. 69. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.08.038>
15. *Su J., Chen J.* // Lanthanide Metal-Organic Frameworks / Ed. Cheng P. Berlin–Heidelberg: Springer, 2014. p. 265. https://doi.org/10.1007/430_2014_158
16. *Кан Р., Дермер О.* Введение в химическую номенклатуру. М.: Химия, 1983. С. 165.
17. SAINT-Plus (version 7.68). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2007.
18. SADABS. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2008.
19. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
20. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
21. *Сережкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А.* // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
22. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Pt A, B. Hoboken (NY, USA): Wiley, 2009.
23. *Tarakeshwar P., Manogaran S.* // J. Mol. Struct. Theorem. 1996. V. 362. P. 77. [https://doi.org/10.1016/0166-1280\(95\)04375-6](https://doi.org/10.1016/0166-1280(95)04375-6)
24. *Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B.* // Appl. Solid State Chem. 2018. № 2. P. 2. <https://doi.org/10.18572/2619-0141-2018-2-3-2-16>
25. *Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al.* // Acta Crystallogr. B. 2009. V. 65. № 1. P. 45. <https://doi.org/10.1107/S0108768108038846>
26. *Serezhkin V.N., Savchenkov A.V.* // CrystEngComm. 2021. V. 23. P. 8269. <https://doi.org/10.1039/d1ce01300a>
27. *Steiner T.* // Angew. Chem. 2002. V. 41. № 1. P. 48. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020104\)41:13.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020104)41:13.0.CO;2-U)
28. *Serezhkina L.B., Grigor'ev M.S., Rogaleva E.F., Serezhkin V.N.* // Radiochemistry. 2021. V. 63. № 4. P. 428. <https://doi.org/10.1134/S1066362221040056>

К ПЯТИДЕСЯТИЛЕТИЮ КОНСТАНТИНА ЮРЬЕВИЧА ЖИЖИНА

DOI: 10.31857/S0132344X23800010, EDN: RBROPQ



20 июня 2023 г. исполняется 50 лет Константину Юрьевичу Жижину – выдающемуся российскому химику, члену-корреспонденту РАН, доктору химических наук, профессору.

К.Ю. Жижин родился в г. Бежецке (Тверская область), в 1996 г. окончил с красным дипломом Московскую государственную академию тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ). Одновременно с обучением работал в лаборатории энергоемких веществ и материалов ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН. После окончания вуза продолжил обучение в аспирантуре ИОНХ РАН. В 2002 г. защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук, а в 2009 г. – доктора химических наук.

Научная деятельность К.Ю. Жижина неразрывно связана с ИОНХ, где он прошел путь от лаборанта до главного научного сотрудника и заместителя директора. Под руководством К.Ю. Жижина откры-

ты и всесторонне изучены основные закономерности реакционной способности ряда неорганических кластеров бора и их замещенных производных, что позволило разработать новые подходы к химическому конструированию бионеорганических систем на основе гидридов бора. Круг полученных новых веществ и материалов весьма широк: синтезированы новые типы биологически активных соединений на основе карбонил-*клозо*-боратов; модифицированные *клозо*-боратами амфифильные производные, *клозо*-борат-клатрохелаты и фталоцианины – новые типы молекулярных платформ для “сборки” потенциальных веществ для бор-нейтронозахватной терапии. Продуктивность предложенных подходов и высокая перспективность полученных соединений для медицины подтверждена широкой серией успешных медико-биологических испытаний.

К.Ю. Жижин впервые разработана и реализована система методологических подходов к функционализации кластерных анионов бора $B_nH_n^{2-}$ и их замещенных производных, ставшая основой создания новых неорганических борсо-державших материалов и электрохимических селективных сенсоров. Данное направление исследований базируется на подходе к кластерам бора как пространственно ароматическим системам, что обеспечивает региоселективность процессов замещения и высокие выходы целевых продуктов. Впервые реализованы и изучены реакции нуклеофильного замещения в кластерных анионах бора, протекающие при содействии карбокатионов, галогенидов металлов или суперкислот. Определены закономерности и условия направленной функционализации замещенных и незамещенных *клозо*-боратов, идентифицированы продукты этих реакций, установлено влияние природы реагентов и электрофильных индукторов на состав и строение замещенных производных.

Благодаря К.Ю. Жижину впервые замещенные *клозо*-боратные анионы использованы в синтезе высокомолекулярных ионных жидкостей, что стало основой для разработки новых методов неразрушающего контроля содержания биологически активных веществ для бор-нейтронозахватной терапии в биологических объектах и лабораторных образцах с помощью электрохимических селективных сенсоров на основе новых супрамолекулярных полимерных систем. Предложены оптимальные

составы мембран для ионоселективных электродов, показавшие высокую селективность к определению целевых кластерных анионов бора и их замещенных производных.

Многие публикации К.Ю. Жижина посвящены комплексным исследованиям реакционной способности октагидротриборатного аниона, показано, что процессы взаимодействия солей аниона $[B_3H_8]^-$ с нуклеофилами в присутствии кислот Льюиса могут стать надежной основой для синтеза его замещенных производных, а также комплексов металлов с участием октагидротриборатов.

К.Ю. Жижиним организованы исследования по созданию новых рентгеноконтрастных препаратов на основе соединений гафния, которые могут стать эффективной альтернативой “йодным” контрастам при проведении компьютерной томографии у пациентов с индивидуальной непереносимостью соединений йода.

Константин Юрьевич ведет большую преподавательскую работу, под его руководством подготовлены и защищены 8 кандидатских и множество магистерских диссертаций.

Большой вклад К.Ю. Жижина в российскую науку отмечен Государственной премией РФ в области науки и техники, премией им. Л.А. Чугаева РАН, главной премией МАИК “Наука/Интерпериодика” за лучшие публикации. В 2016 г. К.Ю. Жижину присвоено звание профессора РАН, в том же году он избран членом-корреспондентом РАН.

Редколлегия журнала “Координационная химия”, а также коллектив ИОНХ РАН поздравляют Константина Юрьевича с юбилеем! Желаем новых научных успехов, талантливых учеников, верных соратников и академических вершин!

Редколлегия