

ISSN 0132-344X

Том 49, Номер 11

Ноябрь 2023



КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ

www.sciencejournals.ru

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



СОДЕРЖАНИЕ

Том 49, номер 11, 2023

К 70-летию академика Михаила Петровича Егорова	667
Синтез, строение и магнитные свойства гетерометаллических карбоксилатных комплексов с металлоостовами $\{\text{Co}_2\text{Ln}\}$ и $\{\text{Co}_2\text{Li}_2\}$ <i>И. К. Рубцова, С. А. Николаевский, И. Л. Еременко, М. А. Кискин</i>	669
Синтез и строение $(\mu^2\text{-OP(O)Ph}_2)$ -связанного димерного амидного комплекса лантана $\{[\text{PzI}_2^{\text{Me}_2}\text{CP(O)Ph}_2]\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\mu^2\text{-OP(O)Ph}_2)\}_2$, содержащего тридентатный гетероскорпионатный лиганд. Исследование каталитической активности в полимеризации <i>рац</i> -лактида и ϵ -капролактона <i>Н. Ю. Радькова, А. В. Черкасов, А. А. Трифонов</i>	685
Координационный полимер или кластер: <i>бис</i> (3,5-ди- $^t\text{Ос-}o$ -семихинолят) цинка с пиазином <i>А. В. Малеева, О. Ю. Трофимова, Т. Н. Кочерова, И. А. Якушев, А. С. Богомяков, А. В. Пискунов</i>	693
Гетерофазный синтез трифторацетата серебра с медью, индием, цинком. Стандартная энтальпия образования трифторацетата меди <i>И. П. Малкерова, Д. Б. Каюмова, Е. В. Белова, М. А. Шмелев, А. А. Сидоров, И. Л. Еременко, А. С. Алиханян</i>	706
Структура и магнитные свойства монокристалла жидкокристаллического комплекса Cu(II) с β -енаминокетоном <i>О. А. Туранова, А. Т. Губайдуллин, А. А. Суханов, Е. Н. Фролова, В. Н. Ковганко, А. Ф. Сайфина, А. Н. Туранов</i>	711
Комплексы 1,1,1,5,5,6,6-октафторгексан-2,4-дионата серебра с π -донорными лигандами: синтез, строение, термические свойства <i>Е. С. Викулова, И. Ю. Ильин, Т. С. Сухих, П. К. Артамонова, Н. Б. Морозова</i>	719

К 70-ЛЕТИЮ АКАДЕМИКА МИХАИЛА ПЕТРОВИЧА ЕГОРОВА

DOI: 10.31857/S0132344X23700317, EDN: MZNLAY



Академик Михаил Петрович Егоров – ученый с мировым именем, директор Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, академик-секретарь Отделения химии и наук о материалах РАН, член Президиума РАН.

Михаил Петрович родился 1 ноября 1953 г. в г. Звенигороде Московской области, окончил в 1976 г. химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. После окончания аспирантуры химического факультета МГУ в 1980 г. он успешно защитил кандидатскую диссертацию и продолжил работу на этом факультете. В 1984 г. М.П. Егоров перешел на работу в Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, в котором прошел путь от младшего научного сотрудника до заведующего лабораторией, действительного члена РАН и директора ИОХ РАН.

М.П. Егоров – широко известный специалист в области физической органической и элементо-органической химии. Его работы (около 350 научных публикаций, в том числе 21 – обзоры и главы в монографиях) получили признание отечественной и мировой научной общественности. Им внесен существенный вклад в развитие химии элементов подгруппы углерода, который включает установление механизмов термических, фотохимических и электрохимических реакций как валентно-ненасыщенных производных элементов 14 группы (аналогов карбенов в основном и возбужденных состояниях, элемент-центрированных радикалов, ионов, ион-радикалов), так и производных четырехвалентных элементов, прямую спектроскопическую идентификацию высоко реакционноспособных короткоживущих интермедиатов этих реакций, синтез первых стабильных представителей ряда напряженных малых кремниевых и германиевых гетероциклов и др. Использование тонких химических подходов в этих работах тесно переплетается с применением разнообразных физико-химических (ЭПР-, ИК-, УФ-спектроскопия, лазерный импульсный фотолит, химическая поляризация ядер, электрохимические методы) и квантово-химических методов.

Являясь директором ИОХ РАН и академиком-секретарем ОХНМ РАН, М.П. Егоров ведет большую научно-организационную деятельность. В частности, за время его руководства ИОХ РАН существенно упрочил свою позицию одного из ведущих химических институтов страны. Научный авторитет академика М.П. Егорова и возглавляемого им института подтверждают полученные мега-грант Российского научного фонда (2014–2018 гг.) и мега-грант Минобрнауки РФ (2020–2022 гг.), в которых Михаил Петрович являлся и является руководителем. Институт, возглавляемый М.П. Егоровым, регулярно организует крупные российские и международные конференции, в которых принимают участие выдающиеся ученые, нобелевские лауреаты, руководители международных научных фондов. С 2015 г. организовано 24 отечественных и 22 международных конференции.

Кроме того, академик М.П. Егоров является председателем Научного совета по органической химии РАН, председателем Координационного совета по экспертизе при ОХНМ РАН, членом ряда

других советов и комитетов, созданных в рамках Российской академии наук. В течение многих лет он входил в состав ряда советов при государственных органах Российской Федерации, включая Совет по науке и образованию при Президенте РФ, Научно-технический совет Минпромторга России, Научно-консультационный совет Минобрнауки России, в состав отделов ВАК, оргкомитетов ряда международных и многих отечественных научных конференций, а также был членом международных научных советов, в том числе, членом подкомиссии по структурной и механистической химии ИЮПАК. В настоящее время М.П. Егоров является членом межправительственного Координационного комитета по Совместному Российско-Вьетнамскому Тропическому научно-исследовательскому и технологическому центру (г. Ханой).

Еще одним направлением работы Михаила Петровича является научно-издательская деятельность. По его инициативе при ИОХ РАН создан кластер ключевых научных журналов, в который входят “Успехи химии”, “Mendeleev Communications”, “Известия Академии наук. Серия химическая”, “Кинетика и катализ”, “Химия твердого топлива”, “Журнал органической химии”, “Химия и технология органических веществ”, “Сверхкритические флюиды: теория и практика”, в которых институт является соучредителем. М.П. Егоров является главным редактором журналов “Известия Академии наук. Серия химическая”, “Успехи химии” и “Mendeleev Communications”, сопредседателем редакционного совета журнала “Химия и технология органических веществ”, членом редколлегии журнала “Известия высших

учебных заведений. Серия Химия и Химическая технология”.

Большое внимание Михаил Петрович уделяет воспитанию молодых научных кадров. В руководимом им институте, в том числе в его лаборатории, постоянно проходят практику и выполняют курсовые и дипломные работы студенты Высшего химического колледжа РАН, МГУ, РХТУ и ряда других вузов. Он является одним из кураторов Высшего химического колледжа РАН и председателем Диссертационного и Ученого советов ИОХ РАН. Во многом благодаря усилиям М.П. Егорова свыше 20 лет в институте эффективно действует не имеющая аналогов система непрерывного химического образования: школа — вуз — аспирантура — постдокторантура, которая обеспечивает постоянный приток молодых ученых в штат ИОХ РАН и другие институты ОХНМ РАН.

Научные и научно-организаторские заслуги М.П. Егорова отмечены Государственной премией РФ в области науки и техники за развитие химии низкокоординированных кремния, германия и олова (2001) и Орденом Дружбы за вклад в развитие науки и многолетнюю добросовестную работу (2023).

Вместе с тем коллеги по работе как внутри института, так и вне его стен знают Михаила Петровича Егорова не только как талантливого ученого и организатора науки, но и как в высшей степени интеллигентного, чуткого и отзывчивого человека.

Редколлегия и редакция журнала “Координационная химия” желают Михаилу Петровичу крепкого здоровья и дальнейших творческих успехов.

Редколлегия

Авторы сердечно поздравляют академика М.П. Егорова с 70-летним юбилеем!

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ С МЕТАЛЛООСТАВАМИ $\{\text{Co}_2\text{Ln}\}$ И $\{\text{Co}_2\text{Li}_2\}$

© 2023 г. И. К. Рубцова¹, С. А. Николаевский¹, *, И. Л. Еременко¹, М. А. Кискин¹

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

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

Поступила в редакцию 04.10.2022 г.

После доработки 01.12.2022 г.

Принята к публикации 09.12.2022 г.

В обзоре систематизированы результаты исследований гетерометаллических трехъядерных $\{\text{Co}_2^{\text{II}}\text{Ln}\}$ и тетраъядерных $\{\text{Co}_2^{\text{II}}\text{Li}_2\}$ карбоксилатных координационных соединений. Обсуждены методы их синтеза, также рассмотрены их строение и магнитные свойства.

Ключевые слова: карбоксилатные лиганды, гетерометаллические комплексы, кобальт(II), синтез координационных соединений, магнитные свойства

DOI: 10.31857/S0132344X23600297, **EDN:** FUDXFP

ВВЕДЕНИЕ

Карбоксилатные лиганды в сочетании с ионами переходных металлов являются удобным “строительным” материалом для направленной сборки моно- и полиядерных комплексов. Дизайн таких соединений осуществляется посредством изменений условий синтеза, вариацией природы растворителя, заместителя при карбоксилатной группе и др. Расширение границ возможностей этой системы посредством донорных лигандов позволяет настраивать их электронные характеристики, оптические и магнитные свойства, каталитическую активность и многое другое. Развитие химии гетерометаллических соединений способствовало получению новых уникальных соединений, сочетающих в одной молекуле ионы металлов различной природы, синергия которых придает новые функциональные свойства [1–4].

Отдельное направление по синтезу $3d$ – $4f$ -комплексов [5–10], в которых сочетаются ионы совершенно разных радиусов и степеней экранирования частично заполненных внешних d/f -уровней, дает богатую структурную химию новых соединений с ценными физико-химическими свойствами [11, 12]. В частности, комплексы на основе катионов Co(II) и Ln(III) перспективны в качестве молекулярных магнитов [13], материалов с ярко выраженным магнитокалорическим эффектом [14–16], материалов для спинтроники [17], предшественников катализаторов [18], высокоточных сенсоров

на присутствие паров ароматических углеводородов [19], люминесцентных термометров [20], магнитно-люминесцентных материалов [21, 22], а также эффективных агентов для фототераностики [23].

Другими перспективными объектами химии гетерометаллических комплексов являются соединения, содержащие ионы d - и s -металлов. В случае катионов лития наблюдается реализация его структурообразующей роли в молекулярных комплексах, дополненная другими важными функциями. Например, в Co-Li -комплексах катионы лития способны стабилизировать нетипичные степени окисления ионов кобальта [24, 25], а также модулировать их окислительно-восстановительный потенциал [26, 27]. Другой важной особенностью, подогревающей интерес к исследованию Co-Li -гетерометаллических комплексов, является возможность использования таких соединений в качестве прекурсоров редокс-активных материалов (в частности, LiCoO_2) для аккумуляторов [28–30] и каталитически активных наночастиц [31]. Следует отметить, что помимо значимых практически полезных свойств гетерометаллические соединения кобальта и лития являются важными интермедиатами многих реакций синтеза элементоорганических соединений [32, 33].

Карбоксилатные гетерометаллические комплексы $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}\}$ и $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{Li}\}$ формируют множе-

ство структурных типов. В настоящем обзоре мы сконцентрировались на рассмотрении относительно стабильных трехъядерных $\{Co_2Ln\}$ (A) и тетраядерных $\{Co_2Li_2\}$ (B) гетерометаллических комплексов преимущественно с анионами монокарбоновых кислот (схема 1), которые могут быть использованы в качестве платформы для модификации свойств в результате замещения карбоксилатных и терминальных лигандов и построения новых олигоядерных и полимерных структур, подобно известным строительным блокам $M_2(\mu-O_2CR)_4$ ($M = Cu, Zn$), $M_3O(\mu-O_2CR)_4$ ($M_3 = Fe_3, Fe_2Co, Fe_2Ni, Fe_2Zn$), $Zn_4O(\mu-O_2CR)_6$ и др. [34–37]. Основное внимание в обзоре уделено рассмотрению особенностей синтеза данных соединений и наличию у них свойств мономолекулярных магнитов.

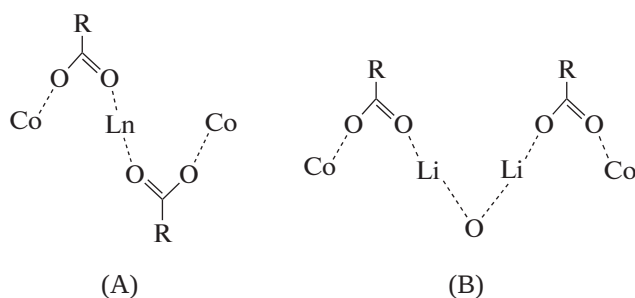


Схема 1.

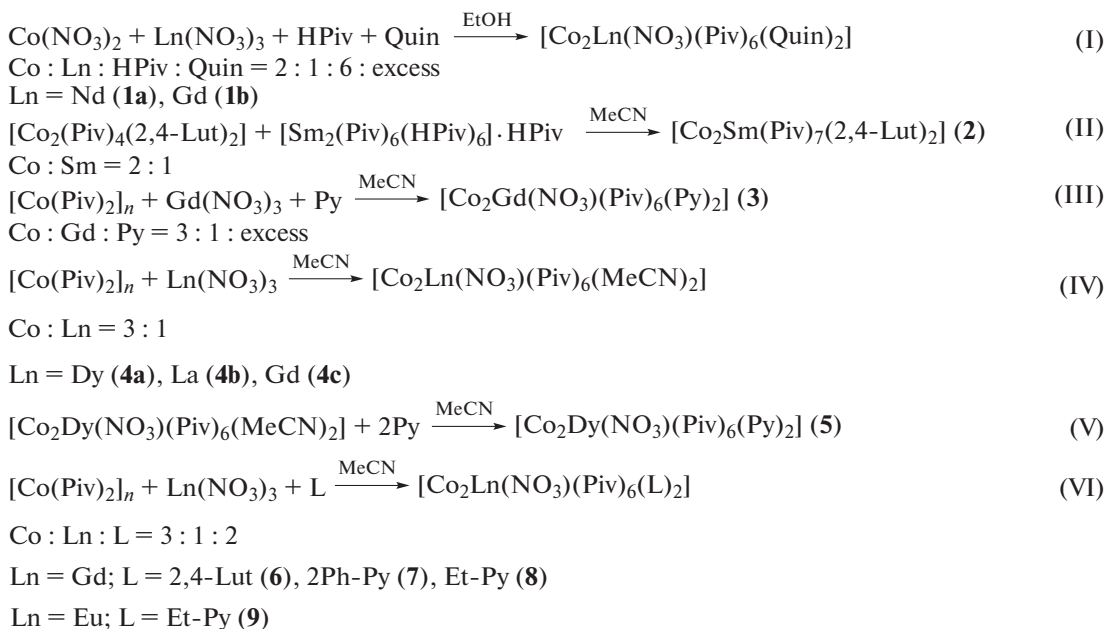
КАРБОКСИЛАТНЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ С МЕТАЛЛООСТОВОМ $\{Co_2Ln\}$

В зависимости от природы дополнительного лиганда известные к данному моменту карбоксилатные гетерометаллические комплексы с металлоостовом $\{Co_2Ln\}$ можно разделить на следующие группы:

- 1) комплексы с монодентатными N-донорными лигандами;
- 2) комплексы с бидентатными N-донорными лигандами;
- 3) комплексы с C-, O-, P-донорными лигандами;
- 4) комплексы с полидентатными лигандами.

Монодентатные N-донорные лиганды. Анализ литературных данных показывает, что среди комплексов с металлоостовом $\{Co_2Ln\}$ наиболее распространены соединения, содержащие монодентатные N-донорные лиганды, такие как ацетонитрил, пиридин (Py), 2-фенилпиридин (2Ph-Py), 2-этинилпиридин (Et-Py), хинолин (Quin) и 2,4-лутидин (2,4-Lut).

В литературе описано шесть способов получения комплексов с монодентатными N-донорными лигандами, представленных на схеме 2.



Piv = анион пивалиновой кислоты.

Схема 2.

В [38, 39] получение гетерометаллических пивалатных комплексов осуществлялось путем взаимодействия нитрата кобальта, нитрата лантаноида,

пивалиновой кислоты и хинолина в этаноле. Для образования трехъядерных комплексов необходимо стехиометрическое соотношение $Co : Ln : HPiv =$

$= 2 : 1 : 6$ (способ I, схема 2). В соответствии с данной методикой были получены комплексы с неодимом и гадолинием. Отметим, что проводившаяся в таком же соотношении реакция с участием нитрата эрбия привела к образованию принципиально другого продукта, был получен тетраядерный комплекс состава $[\text{Co}_2\text{Er}_2(\text{NO}_3)_2(\text{Piv})_8(\text{Quin})_2]$.

В [40] было получено гетерометаллическое соединение с металлоостовом $\{\text{Co}_2\text{Sm}\}$ в результате взаимодействия комплекса $[\text{Co}_2(\text{Piv})_4(2,4\text{-Lut})_2]$ и пивалата самария в соотношении $2 : 1$ (способ II, схема 2). Комплекс $[\text{Co}_2(\text{Piv})_4(2,4\text{-Lut})_2]$ получен по аналогии с соединением $[\text{Co}_2(\text{Piv})_4(2\text{-NH}_2\text{-5-Me-Py})_2]$, синтез которого описан в [41].

Взаимодействием пивалата кобальта, нитрата гадолиния и избытка пиридина в ацетонитриле получен комплекс состава $[\text{Co}_2\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Py})_2]$ (3) (способ III, схема 2) [42]. Было показано, что нагревание данного комплекса с терефталевой кислотой в N,N-диметилацетамиде (ДМА) при 110°C приводит к образованию координационного полимера $[\{\text{CoGd}(\text{DMA})_2\}_2(\text{Bdc})_5] \cdot 4\text{DMA}$ с 3D-каркасом, имеющим два типа каналов, заполненных скоординированными гостевыми молекулами DMA.

В [43] получена серия гетерометаллических соединений с металлоостовом $\{\text{Co}_2\text{Ln}\}$ в результате взаимодействия пивалата кобальта с нитратами лантаноидов в ацетонитриле в отношении $3 : 1$ (способ IV, схема 2).

Также было показано, что взаимодействие комплекса $[\text{Co}_2\text{Dy}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{MeCN})_2]$ (4a) (рис. 1) со стехиометрическим количеством пиридина в ацетонитриле приводит к образованию комплекса $[\text{Co}_2\text{Dy}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Py})_2]$ (5) (способ V, схема 2) [43]. Учитывая, что в данной реакции нет избытка пиридина, возможность такого замещения лиганда может быть объяснена более высокой донорной способностью пиридина по сравнению с MeCN. Получение (5) также возможно взаимодействием $[\text{Co}_2(\text{Piv})_4(\text{Py})_2]$, который образуется *in situ* в реакции пивалата кобальта с пиридином в ацетонитриле, с $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при соотношении $\text{Co} : \text{Dy} = 3 : 1$. Порядок смешивания реагентов и/или выделения промежуточных продуктов не влияет на состав конечного продукта.

В [44] в соответствии со способом VI (схема 2) получены новые комплексы состава $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{L})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$, $\text{L} = 2,4\text{-Lut}$ (6), 2Ph-Py (7), Et-Py (8); $\text{Ln} = \text{Eu}$, $\text{L} = \text{Et-Py}$ (9)). Ключевой особенностью методики VI является то, что она позволяет проводить реакции в среде ацетонитрила, используя пивалаты металлов без значительного избытка N-донорных лигандов. Два последних фактора обеспечивают четкую стехиометрию реакции. Среда ацетонитрила предпочтительнее этанола, так как ранее [43] было обнаружено, что

конечные трехядерные соединения $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{L})_2]$ являются продуктами термодинамически контролируемой самосборки, и комплекс $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{MeCN})_2]$ может рассматриваться как ключевой промежуточный продукт, приводящий к образованию целевого соединения, содержащего концевые N-донорные лиганды L.

Информация о реагентах и продуктах в синтезе гетерометаллических комплексов с металлоостовом $\{\text{Co}_2\text{Ln}\}$ и монодентатными N-донорными лигандами приведена в табл. 1.

Молекулярная структура соединений (1–9) построена из трехядерного металлоостова с центральным атомом лантаноида и периферийными атомами кобальта, каждый из которых соединяется с центральным атомом посредством трех карбоксилатных мостиков. Атомы лантаноидов во всех случаях находятся в восьмикоординационном окружении, которое выстраивается из шести атомов кислорода монодентатных пивалат-анионов и двух атомов кислорода хелатирующего нитрат-аниона. Только в случае комплекса $[\text{Co}_2\text{Sm}(\text{Piv})_7(2,4\text{-Lut})_2]$ (2) в структуру входят семь пивалат-анионов, поскольку синтез этого соединения проводился в отсутствие нитрат-анионов. Атомы кобальта во всех случаях имеют координационное число 4 за счет трех атомов кислорода от пивалат-анионов и атома азота координированной молекулы лиганда.

Комплекс (2) (рис. 2) был структурно охарактеризован при 293 и 160 К. При 160 К происходит изменение пространственной группы с $C2/c$ на $P2_1/c$, расстояния $\text{Co} \dots \text{Sm}$ и длины связей между ионами металлов и атомами азота и кислорода становятся короче, все *трет*-бутильные группы упорядочены. В соответствии с полученными данными PCA, а также в результате измерения теплоемкости комплекса (2), было установлено, что он претерпевает фазовый переход в интервале температур 210–260 К.

Также для комплекса (2) был определен набор термодинамических функций, таких как теплоемкость (C_p), энтальпия ($H_T^0 - H_{180}^0$), энтропия (S_T), и параметры твердофазного термолитиза, в результате которого образуется кобальтат самария SmCoO_3 .

Комплексы с металлоостовом $\{\text{Co}_2\text{Ln}\}$ представляют интерес с точки зрения их магнитных свойств. Анизотропные ионы, такие как кобальт(II), способны демонстрировать медленную релаксацию намагниченности, которая является свойством, характерным для мономолекулярного магнита (SMM). В связи с этим во многих работах изучалось магнитное поведение полученных соединений (табл. 2).

Как видно из табл. 2, для соединений, содержащих гадолиний, характерны ферромагнитные

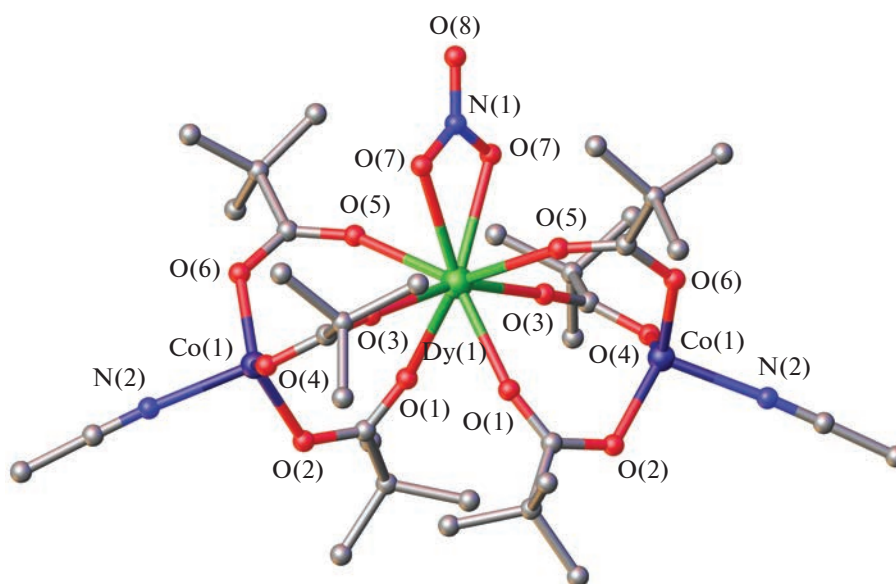


Рис. 1. Строение комплекса $[\text{Co}_2\text{Dy}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{MeCN})_2]$ (4a) (здесь и далее на рисунках атомы водорода не показаны для ясности).

обменные взаимодействия. Ни для одного из этих комплексов не наблюдаются свойства SMM. В случае соединения **9** наблюдалась медленная релаксация намагниченности. Зависимость $\tau(1/T)$ комплекса $[\text{Co}_2\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Et-Py})_2]$ (**9**) во всем диапазоне температур хорошо описывается механизмом релаксации Орбаха. В результате проведенного анализа экспериментальных данных были получены следующие значения операционных параметров – барьера перемангничивания $\Delta E/k_B = 4$ К и времени релаксации $\tau_0 = 4.7 \times 10^{-6}$ с. Таким образом, данное соединение является молекулярным магнитом (SMM).

Бидентатные N-донорные лиганды. Помимо монодентатных N-донорных лигандов для получения трехъядерных комплексов с металлоостовом $\{\text{Co}_2\text{Ln}\}$ используются также бидентатные лиганды, такие как 2,2'-бипиридин (Bpy) и 1,10-фенантролин (Phen).

В [45–47] в результате двухстадийных синтезов получены трехъядерные гетерометаллические комплексы с анионами метакриловой кислоты и Bpy в качестве дополнительного N-донорного лиганда – $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_6(\text{Bpy})_2]$ (схема 3).

Таблица 1. Реагенты и продукты в синтезе комплексов с монодентатными N-донорными лигандами

Соединение	Источник Co	Источник Ln	Кислота	Лиганд	Продукт
1a–b [38, 39]	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Ln = Nd, Gd	HPiv	Quin	$[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Quin})_2]$
2 [40]	$[\text{Co}_2(\text{Piv})_4(2,4\text{-Lut})_2]$	$[\text{Sm}_2(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_6] \cdot \text{HPiv}$			$[\text{Co}_2\text{Sm}(\text{Piv})_7(2,4\text{-Lut})_2]$
3 [42]	$[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		Py	$[\text{Co}_2\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Py})_2]$
4a–c [43]	$[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Ln = Dy, La, Gd		MeCN	$[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{MeCN})_2]$
5 [43]		$[\text{Co}_2\text{Dy}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{MeCN})_2]$		Py	$[\text{Co}_2\text{Dy}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Py})_2]$
5 [43]	$[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$	$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		Py	$[\text{Co}_2\text{Dy}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Py})_2]$
6 [44]	$[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		2,4-Lut	$[\text{Co}_2\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(2,4\text{-Lut})_2]$
7 [44]	$[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		2Ph-Py	$[\text{Co}_2\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(2\text{Ph-Py})_2]$
8 [44]	$[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		Et-Py	$[\text{Co}_2\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Et-Py})_2]$
9 [44]	$[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		Et-Py	$[\text{Co}_2\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Et-Py})_2]$

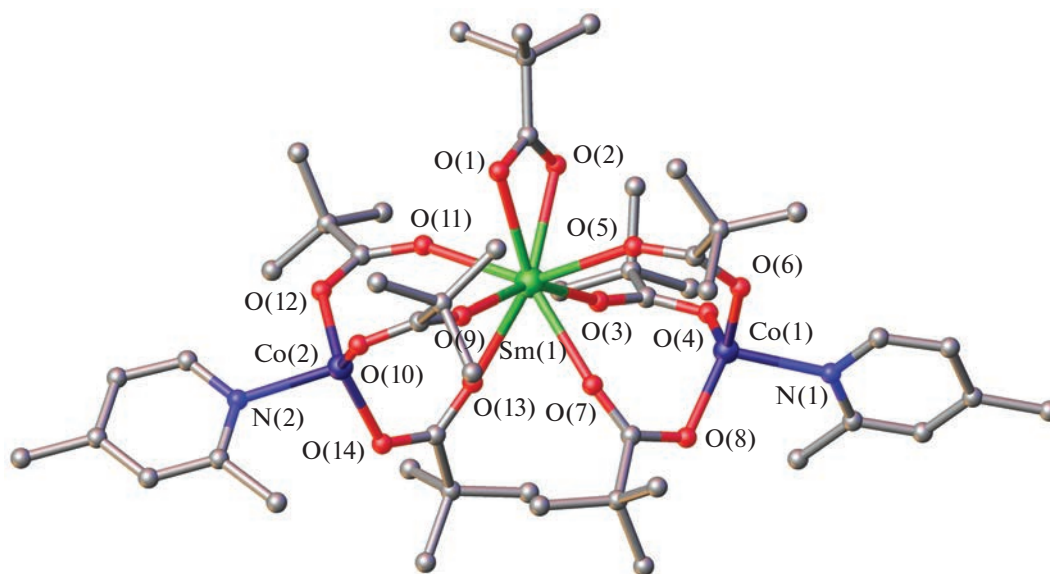
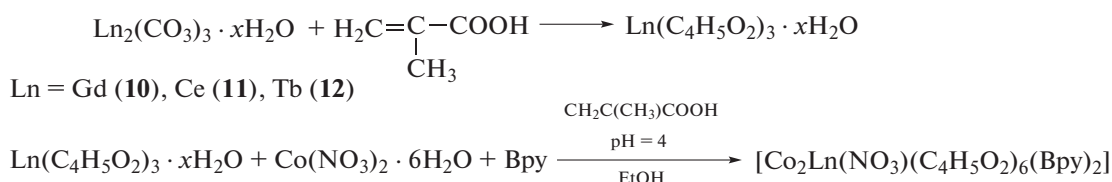

 Рис. 2. Строение комплекса $[\text{Co}_2\text{Sm}(\text{Piv})_7(2,4\text{-Lut})_2]$ (2).


Схема 3.

На первой стадии синтеза, в соответствии с методикой [48], осуществлялось взаимодействие карбоната лантаноида и метакриловой кислоты. На второй стадии полученный метакрилат лантаноида и нитрат кобальта растворяли в воде и до-

бавляли метакриловую кислоту до $\text{pH} = 4$. Затем добавляли раствор Вру в этаноле.

В [49] получены трехъядерные комплексы на основе анионов бензойной и 3-нитробензойной кислот с Phen (схема 4).

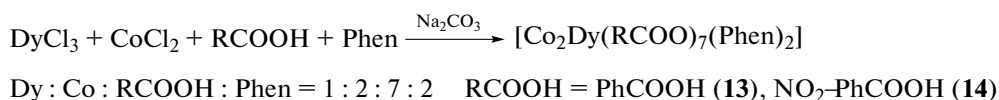


Схема 4.

В процессе синтеза комплексов $[\text{Co}_2\text{Dy}(\text{RCOO})_7(\text{Phen})_2]$ смешивали водные растворы DyCl_3 , CoCl_2 , бензойной или 3-нитробензойной кислот, 1,10-фенантролина и Na_2CO_3 . Полученный раствор в запаянном реакторе нагревали до 210°C в течение 5 сут, после чего охлаждали до комнатной температуры ($3^\circ\text{C}/\text{ч}$). Отмечается, что для синтеза данных соединений имеют значение следующие факторы:

– температура реакции (наименьшая допустимая температура составляет 180°C , чистую фазу возможно получить только при 210°C);

– необходимо присутствие слабого основания, такого как Na_2CO_3 или K_2CO_3 (чистая фаза образуется только в присутствии Na_2CO_3);

– стехиометрия, для получения трехъядерных комплексов необходимо соотношение хлорида диспрозия и хлорида кобальта $1 : 2$ и присутствие семи эквивалентов кислоты.

Информация о реагентах и продуктах в синтезе гетерометаллических комплексов с металлоостовом $\{\text{Co}_2\text{Ln}\}$ и бидентантными N-донорными лигандами суммирована в табл. 3.

Молекулярная структура соединений (10–14) построена на основе трехъядерного металлоосто-

Таблица 2. Магнитные свойства комплексов (1–9)

Соединение	Комплекс	Обменные взаимодействия (Co–Ln)	Наличие свойств SMM
1a [38]	[Co ₂ Nd(NO ₃)(Piv) ₆ (Quin) ₂]	Антиферромагнитные	Не исследовалось
1b [39]	[Co ₂ Gd(NO ₃)(Piv) ₆ (Quin) ₂]	Ферромагнитные	Не является SMM
2 [40]	[Co ₂ Sm(Piv) ₇ (2,4-Lut) ₂]	Антиферромагнитные	Не исследовалось
3 [42]	[Co ₂ Gd(NO ₃)(Piv) ₆ (Py) ₂]	Ферромагнитные	Не является SMM
4a [43]	[Co ₂ Dy(NO ₃)(Piv) ₆ (MeCN) ₂]	Ферромагнитные	Не является SMM
4b [43]	[Co ₂ La(NO ₃)(Piv) ₆ (MeCN) ₂]	Отсутствуют	Не исследовалось
4c [43]	[Co ₂ Gd(NO ₃)(Piv) ₆ (MeCN) ₂]	Ферромагнитные	Не является SMM
5 [43]	[Co ₂ Dy(NO ₃)(Piv) ₆ (Py) ₂]	Ферромагнитные	Не исследовалось
6 [44]	[Co ₂ Gd(NO ₃)(Piv) ₆ (2,4-Lut) ₂]	Ферромагнитные	Не является SMM
7 [44]	[Co ₂ Gd(NO ₃)(Piv) ₆ (2Ph-Py) ₂]	Ферромагнитные	Не является SMM
8 [44]	[Co ₂ Gd(NO ₃)(Piv) ₆ (Et-Py) ₂]	Ферромагнитные	Не является SMM
9 [44]	[Co ₂ Eu(NO ₃)(Piv) ₆ (Et-Py) ₂]	Отсутствуют	SMM

ва с центральным атомом лантаноида и периферийными атомами кобальта, каждый из которых соединяется с центральным атомом посредством трех карбоксилатных мостиков. Атомы кобальта характеризуются координационным числом 5 за счет трех атомов кислорода карбоксилатных групп и двух атомов азота от хелатирующей молекулы лиганда. Атомы лантаноидов находятся в октакоординационном окружении LnO₈, для (10–12) оно выстраивается из шести атомов кислорода монодентатных метакрилат-анионов и двух атомов кислорода хелатирующего нитрат-аниона, для (13–14) — координацией семи анионов карбоновой кислоты: шести монодентатных и одного хелатного.

Изучение магнитных свойств Co₂La-комплекса (4b) показало, что парамагнитные ионы кобальта(II) в молекуле не взаимодействуют друг с другом и магнитное поведение образца определяется орбитальным моментом ионов кобальта в тетраэдрическом окружении [43]. Положительное значение параметра D_{Co} указывает на планарную анизотропию иона, аналогичное электронное строение наблюдается для ионов кобальта(II) в других комплексах с подобной геометрией [43, 50]. Замена диамагнитно-

го лантана на изотропный парамагнитный гадолиний(III) привела к реализации ферромагнитных обменных взаимодействий между гетерометаллами, но значение параметра J_{Co–Gd} не превышает 1 см^{–1}, что согласуется с реализацией магнитного обмена через мостиковые карбоксилатные лиганды [43, 44]. Комплексы с анизотропными не взаимодействующими ионами кобальта(II), дополненные ферромагнитно-связанным центральным анизотропным диспрозием(III), могут проявлять медленную релаксацию намагниченности, индуцированную магнитным полем, что говорит о наличии у них свойств мономолекулярных магнитов.

С-, О-, Р-донорные лиганды. Кроме комплексов с N-донорными лигандами в литературе также встречаются трехъядерные комплексы с металлоостовом {Co₂Ln}, содержащие О-донорные [51], С-донорные [52] или Р-донорные лиганды [53]. Во всех описанных случаях синтез целевых соединений осуществлялся путем замещения лигандов в ранее синтезированных комплексах состава [Co₂Ln(NO₃)(Piv)₆(L)₂]. Получение комплексов с О-, С-, Р-донорными лигандами представлено на схеме 5.

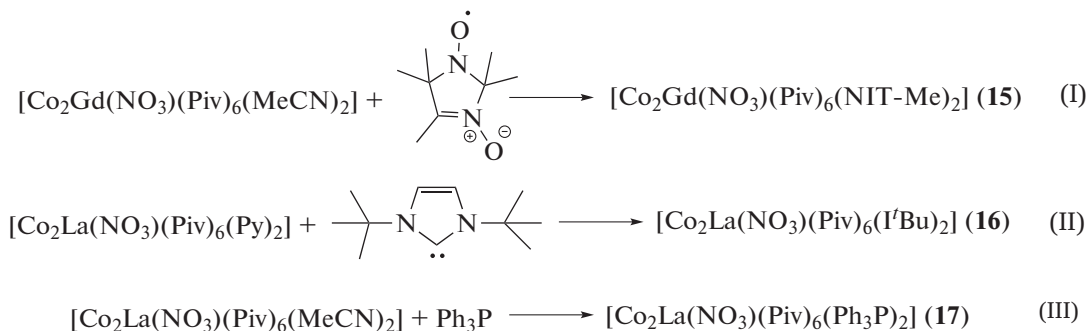


Схема 5.

В [51] осуществлено взаимодействие комплекса $[\text{Co}_2\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{MeCN})_2]$ с нитронилнитроксидом (**NIT-Me**) в различных растворителях (Et_2O , PhMe , CH_2Cl_2) (синтез I, схема 5). Во всех случаях образовывался комплекс состава $[\text{Co}_2\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{NIT-Me})_2]$ (**15**) (рис. 3).

По данным магнитных измерений этого соединения в интервале температур 2–300 К, между неспаренными электронами координированных молекул **NIT-Me** и ионами кобальта наблюдаются сильные антиферромагнитные обменные взаимодействия, которые приводят практически к полному спариванию спинов координированных нитроксильных групп с одним из неспаренных электронов каждого иона $\text{Co}(\text{II})$ уже при 200 К.

В [52] разработан простой синтетический подход к получению $3d$ – $4f$ -гетерометаллических карбоксилатных комплексов с N -гетероциклическими карбенами. Он основан на замещении лиганда в соединениях со стабильным полиядерным металлоостовом. В соответствии с данной методикой был получен комплекс $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{I}^t\text{Bu})_2]$ (**16**) путем замещения пиридина в ранее синтезированном комплексе $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Py})_2]$ на 1,3-ди-*трет*-бутилимидазол-2-илиден (**I^tBu**) (синтез II, схема 5, рис. 4).

В [53] взаимодействием гетерометаллического комплекса $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{MeCN})_2]$ с трифенилфосфином (синтез III, схема 5, рис. 5) было получено соединение $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (**17**). Попытка провести аналогичную реакцию за-

мещения пиридина в комплексе $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Py})_2]$ на трифенилфосфин не привела к образованию целевого продукта. Это можно объяснить тем, что константы устойчивости комплексов с трифенилфосфином и пиридином явно выше по сравнению с аналогичной константой стабильности комплекса с ацетонитрилом.

Комплекс $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (**17**) интересен тем, что проявляет свойства SMM в ненулевом поле (1 кЭ) с небольшим значением барьера переманичивания $\Delta E/k_B = 5$ К и временем релаксации $\tau_0 = 2.7 \times 10^{-6}$ с.

Полидентатные лиганды. В литературе также имеется ряд работ, в которых получены трехядерные комплексы с $\{\text{Co}_2\text{Ln}\}$ -металлоостовом с полидентатными лигандами.

В [54] получена серия комплексов с металлоостовом $\{\text{Co}_2\text{Ln}\}$ с 2,6-*бис*(ацетобензоил)пиридином (**H₂L¹**). Было осуществлено взаимодействие хлорида лантаноида, **H₂L¹** и ацетата кобальта в отношении 1 : 2 : 2, что приводило к образованию комплексов состава $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{L}^1)_2(\text{OAc})_3]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ (**18a**), Ce (**18b**)). Также были проведены аналогичные реакции, где вместо ацетата кобальта использовали хлорид кобальта и добавляли три эквивалента бензойной кислоты. Все реакции проводились в присутствии триэтиламина. В результате были получены комплексы с 2,6-*бис*(ацетобензоил)пиридином состава $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{L}^1)_2(\text{O}_2\text{CPh})_3]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ (**19a**), Ce (**19b**)) (схема 6).

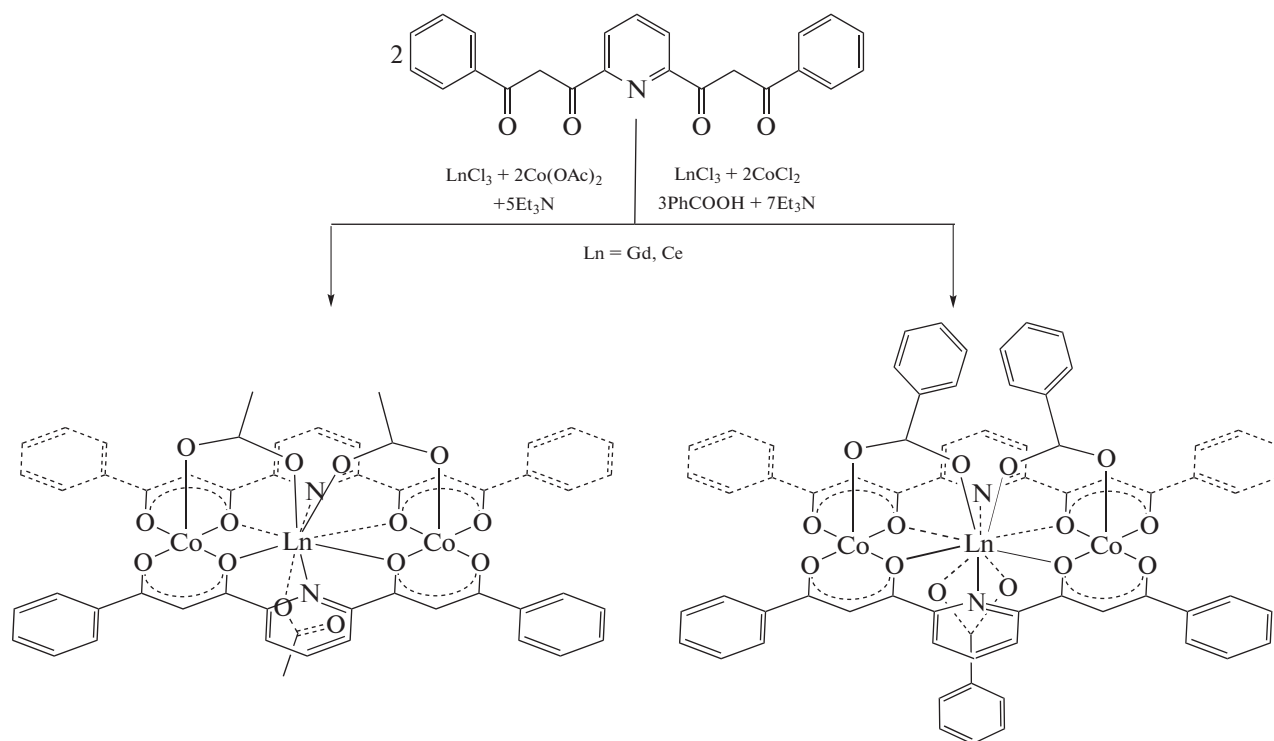


Схема 6.

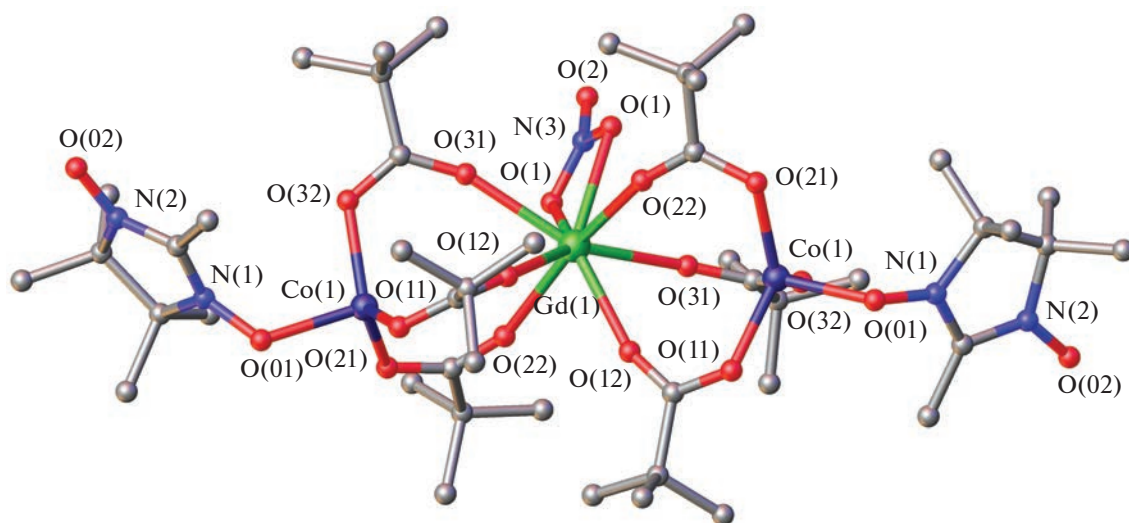
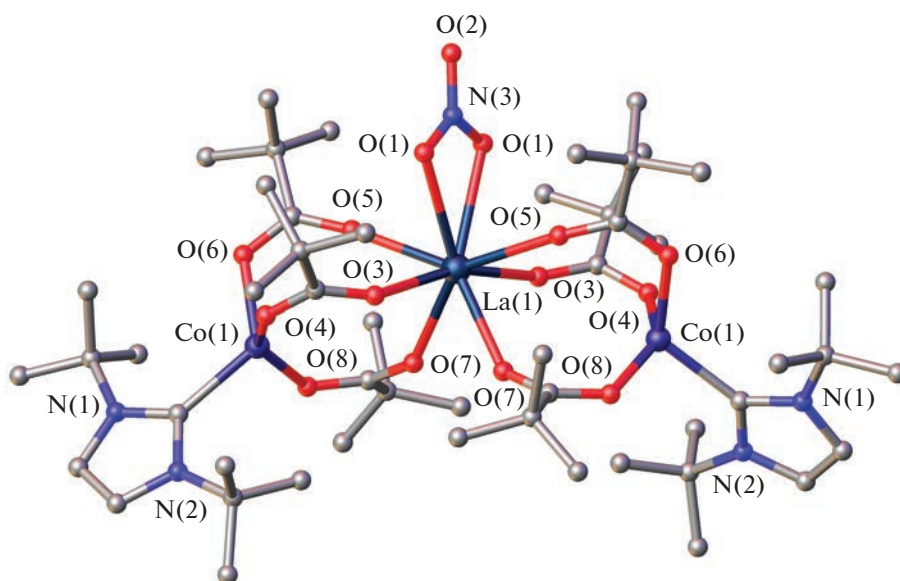
Рис. 3. Строение комплекса $[\text{Co}_2\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{NIT-Me})_2]$ (15).Рис. 4. Строение комплекса $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{I}'\text{Bu})_2]$ (16).

Таблица 3. Реагенты и продукты в синтезе комплексов с бидентатными N-донорными лигандами

Соединение	Источник Co	Источник Ln	Кислота	Лиганд	Продукт
10 [45]	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Gd}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		Bpy	$[\text{Co}_2\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_6(\text{Bpy})_2]$
11 [46]	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ce}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Bpy	$[\text{Co}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_6(\text{Bpy})_2]$
12 [47]	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Tb}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		Bpy	$[\text{Co}_2\text{Tb}(\text{NO}_3)(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_6(\text{Bpy})_2]$
13 [49]	CoCl_2	DyCl_3	PhCOOH	Phen	$[\text{Co}_2\text{Dy}(\text{PhCOO})_7(\text{Phen})_2]$
14 [49]	CoCl_2	DyCl_3	$\text{NO}_2\text{-PhCOOH}$	Phen	$[\text{Co}_2\text{Dy}(\text{NO}_2\text{-PhCOO})_7(\text{Phen})_2]$

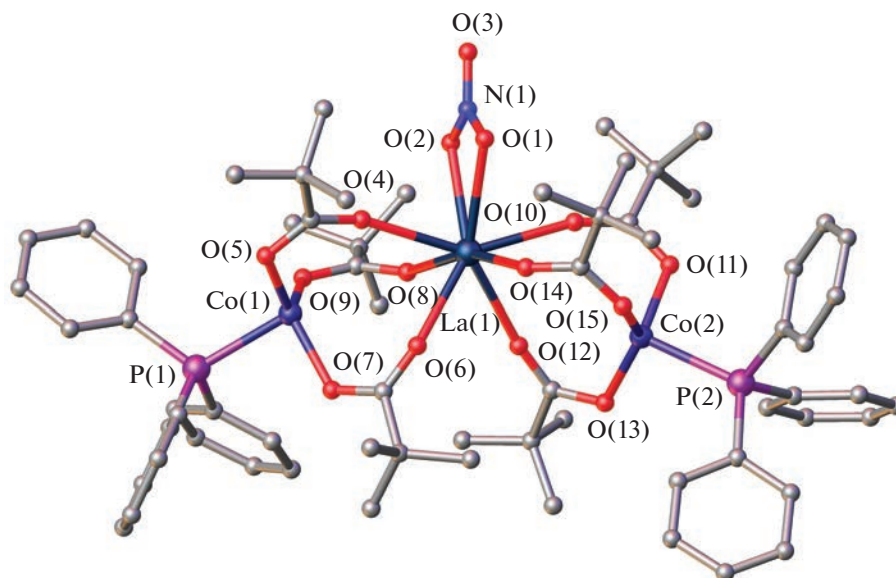


Рис. 5. Структура комплекса $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (17).

В [55] получена серия комплексов $\{\text{Co}_2\text{Ln}\}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}\}$ с 2,6-дипиколиноил-*бис*-*N,N*-диэтилтиомочевинной (H_2L^2). Осуществлялось взаимодействие между H_2L^2 , ацетатом кобальта и хлоридом лантаноида в соотношении 2 : 2 : 1. Реакция проводилась в метаноле в

присутствии триэтиламина. В зависимости от лантаноида было получено два типа продуктов: $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{OAc})_2\text{Cl}]$ в случае $\text{Ln} = \text{Ce}$ (20a), Nd (20b), Sm (20c), Dy (20d), Er (20e), Yb (20f) и $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{OAc})_3]$ в случае $\text{Ln} = \text{La}$ (21a), Gd (21b) (схема 7).

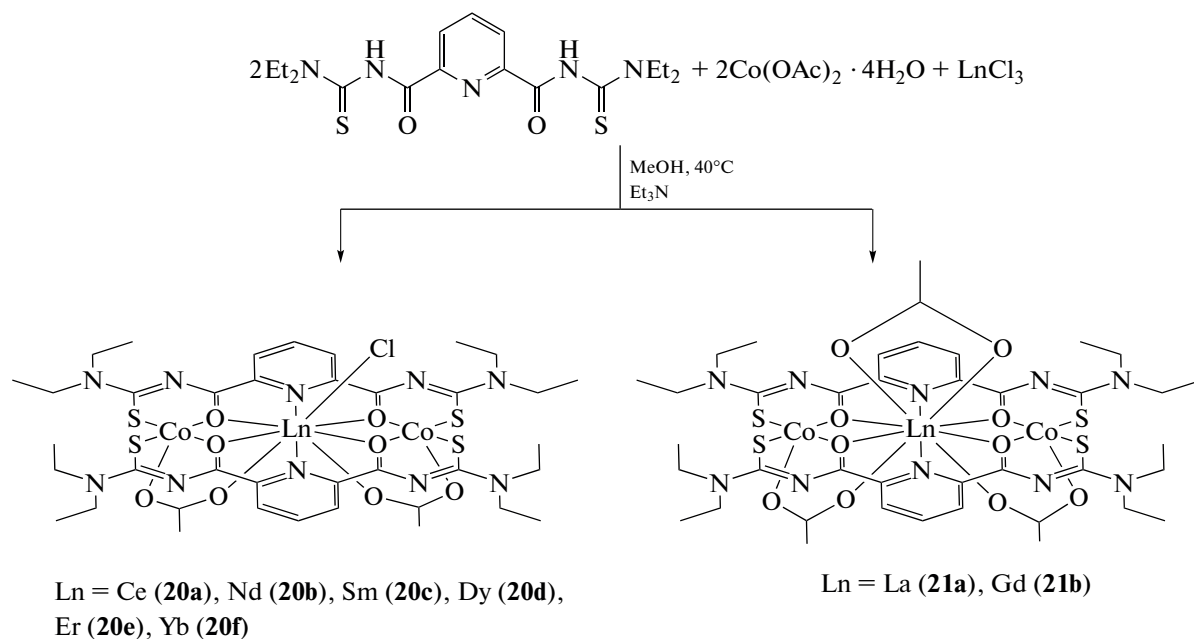


Схема 7.

Сводная информация о деталях синтезов, осуществленных в [54, 55] приведена в табл. 4.

Молекулярная структура соединений (18–21) построена на основе трехъядерного металлоосто-

ва с центральным атомом лантаноида и периферийными атомами кобальта, каждый из которых соединяется с центральным атомом через один карбоксилатный мостик и два атома кислорода от координированного лиганда L^1 или L^2 . Во всех случаях атомы кобальта характеризуются координационным числом 5, которое образовано одним атомом кислорода мостиковой карбоксилатной группы и четырьмя атомами кислорода от молекул лиганда L^1 (комплексы 18–19) или двумя атомами кислорода и двумя атомами серы от молекул лиганда L^2 (комплексы 20, 21). В комплексах (18 и 20) атомы лантаноидов имеют координационное число 9 за счет тридентатной координации двух молекул лиганда L^1 или L^2 и монодентатной координации трех ацетат-анионов в случае комплексов (18a–b), или монодентатной координации двух ацетат-анионов и атома хлора, в случае комплексов (20a–f). В комплексах (19 и 21) атомы лантаноидов имеют координационное число 10 за счет тридентатной координации двух молекул лиганда L^1 или L^2 , одного хелатирующего и двух монодентатных бензоат-анионов (19a–b) или ацетат-анионов (21a–b).

Были проведены измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости серии комплексов (20, 21). Установлено, что между ионами металлов Co(II) и Ln(III) наблюдаются антиферромагнитные обменные взаимодействия в случае комплекса с Dy^{3+} и ферромагнитные обменные взаимодействия в случае комплексов с Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} и Er^{3+} .

В [56] взаимодействием 1,3,5-трис((4,7-бис(2-карбоксиэтил)-1,4,7-триазациклонон-1-ил)метил)бензола (H_6L , схема 8), $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ($Ln = Dy, Yb$) в соотношении 1 : 3 : 1 синтезированы шестиядерные комплексы состава $[Co_4Ln_2(LH_{2.5})_2(H_2O)_4] \cdot (ClO_4)_6 \cdot NO_3 \cdot nH_2O$ ($Ln = Dy, n = 12$ (22); $Ln = Yb, n = 9$ (23)). Полученные соединения изоструктурны и отличаются только количеством молекул воды, присутствующих в кристаллической решетке. Структура данных комплексов приведена на рис. 6.

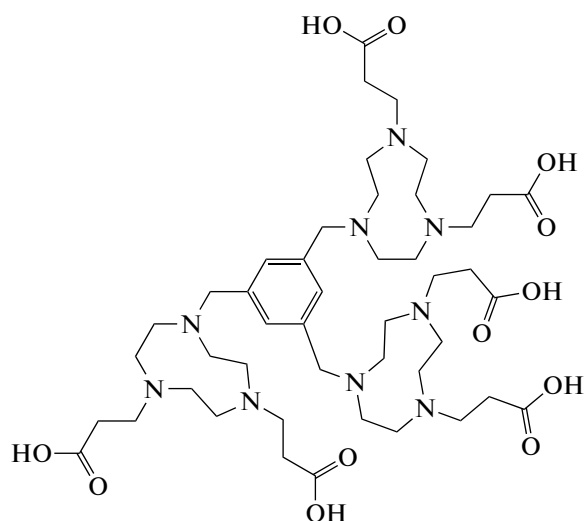


Схема 8.

В полученных комплексах два отдельных трехъядерных фрагмента с металлоостовом $\{Co_2Ln\}$ соединяются друг с другом с помощью двух трис-триазамакроциклических лигандов. Один трициклический лиганд может действовать как потенциальный трехъядерный каркас, однако, только два из трех его замещенных макроциклов координируются к атомам кобальта тремя атомами азота и двумя атомами кислорода. Каждый периферийный атом кобальта соединяется с центральным атомом лантаноида через карбоксилатный мостиковый фрагмент и атом кислорода карбоксилатной группы, координированного макроцикла лиганда.

Данные комплексы, представляющие собой гетерометаллические 3d–4f-клетки, могут использоваться в качестве флуоресцентных хемосенсоров для нитроароматических соединений благодаря их люминесцентным эмиссионным свойствам и каркасным конструкциям, устойчивым к воздействию нитроароматических соединений, в том числе кислотной природы.

В [57] замещением молекул ацетонитрила в раннее синтезированном комплексе $[Co_2Gd(NO_3)(Piv)_6(MeCN)_2]$ на гексагидро-1,3,5-триметил-1,3,5-триазин (TACH) получен комплекс состава $[Co_2Gd(NO_3)(Piv)_6(TACH)_2]$ (24) (схема 9).

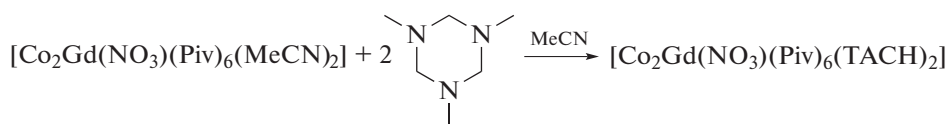


Схема 9.

В полученном комплексе центральный атом гадолиния соединяется с терминальными атома-

ми кобальта с помощью трех мостиковых пивалат-анионов. Атомы кобальта тридентатно коор-

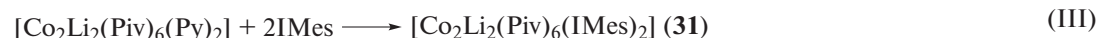
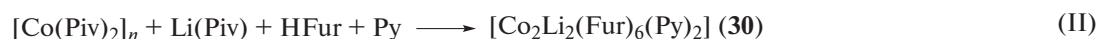
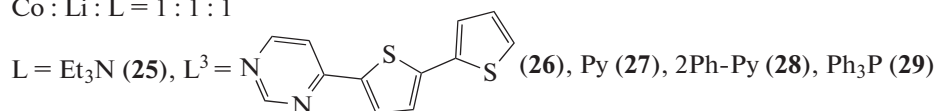
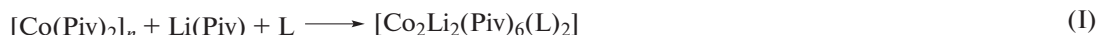
Таблица 4. Реагенты и продукты в синтезе комплексов с полидентатными лигандами ([54, 55])

Соединение	Источник Co	Источник Ln	Кислота	Лиганд	Продукт
18a–b [54]	Co(OAc) ₂ · 4H ₂ O	LnCl ₃ · xH ₂ O Ln = Gd, Ce	PhCOOH	H ₂ L ¹	[Co ₂ Ln(L ¹) ₂ (OAc) ₃]
19a–b [54]	CoCl ₂ · 6H ₂ O	LnCl ₃ · xH ₂ O Ln = Gd, Ce		H ₂ L ¹	[Co ₂ Ln(L ¹) ₂ (O ₂ CPh) ₃]
20a–f [55]	Co(OAc) ₂ · 4H ₂ O	LnCl ₃ Ln = Ce, Nd, Sm, Dy, Er, Yb		H ₂ L ²	[Co ₂ Ln(L ²) ₂ (OAc) ₂ Cl]
21a–b [55]	Co(OAc) ₂ · 4H ₂ O	LnCl ₃ Ln = La и Gd		H ₂ L ²	[Co ₂ Ln(L ²) ₂ (OAc) ₃]

динируют молекулы ТАСН и имеют координационное число 6. Отмечается, что координация молекул ТАСН к ионам кобальта(II) приводит к значительному искажению координационного окружения и конформационным изменениям 1,3,5-триметил-1,3,5-триазадициклогексана.

КОМПЛЕКСЫ С МЕТАЛЛООСТОВОМ {Co₂Li₂}

В литературе описано семь способов получения комплексов с металлоостовом {Co₂Li₂}, представленных на схеме 10.


Схема 10.

В [50, 58–61] получение целевых соединений осуществлялось путем взаимодействия пивалата кобальта, пивалата лития и соответствующего лиганда (триэтиламина, 4-[2,2']-бифиофен-5-ил-пиридина (L³), пиридина, 2-фенилпиридина, трифенилфосфина) в отношении 1 : 1 : 1 (способ I, схема 10).

Помимо соединения [Co₂Li₂(Piv)₆(Ph₃P)₂] (29) (рис. 7) в [50] также были получены комплексы [Co₂Li₂(Fur)₆(Py)₂] (30) и [Co₂Li₂(Piv)₆(IMes)₂] (IMes = 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазол-2-илиден) (31) (рис. 8, 9). Получение комплекса на основе анионов 2-фуранкарбоновой кислоты

осуществлялось взаимодействием пивалата кобальта, пивалата лития, 2-фуранкарбоновой кислоты и пиридина в отношении 1 : 1 : 3 : 1 (способ II, схема 10). Пивалатный комплекс с IMes получен путем замещения пиридина в ранее синтезированном комплексе [Co₂Li₂(Piv)₆(Py)₂] (27) на молекулы IMes (способ III, схема 10).

В [62] было синтезировано два комплекса с металлоостовом {Co₂Li₂}. Взаимодействие ранее синтезированного соединения [Co₂(Piv)₄(2,4-Lut)₂] и двух эквивалентов пивалата лития приводило к образованию комплекса [Co₂Li₂(Piv)₆(2,4-Lut)₂] (32) (способ IV, схема 10).

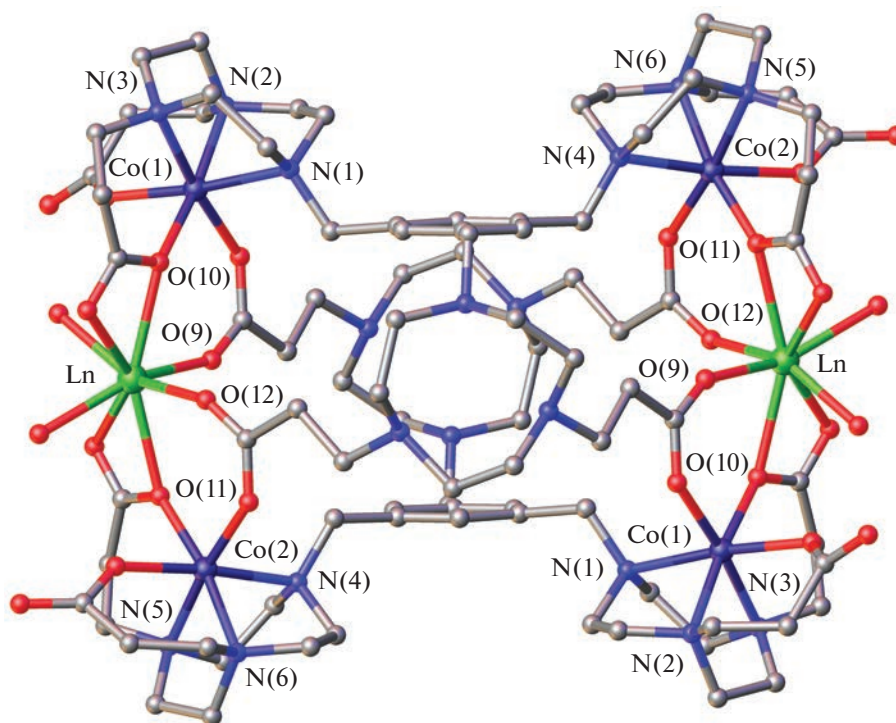


Рис. 6. Строение комплексов $[\text{Co}_4\text{Ln}_2(\text{LH}_{2.5})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{ClO}_4)_6 \cdot \text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$ (22), Yb (23)).

Комплекс $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{tBuCH}_2\text{COO})_6(2,4\text{-Lut})_2]$ (33) получен в результате реакции между хлоридом кобальта, литиевой солью *трет*-бутилуксусной кислоты и 2,4-лутидином (способ V, схема 10).

В [63] к нитрату кобальта добавляли 2,2'-бипиридин и калиевую соль 2-нафтойной кислоты, перемешивали реакционную смесь в течение 30 мин, после чего добавляли 2-нафтоиную кислоту и гидроксид лития. Перемешивали реакционную смесь в течение часа. В результате был получен комплекс состава $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Naph})_6(\text{Bpy})_2]$ (Naph = анион 2-нафтойной кислоты, комплекс 34) (способ VI, схема 10).

В [64] был получен комплекс $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Myr})_6(2,4\text{-Lut})_2]$ (35) путем двухстадийного синтеза. На первой стадии осуществлялось взаимодействие гидроксида калия, миртеновой кислоты, хлорида кобальта и 2,4-лутидина. В результате образовывался комплекс состава $[\text{Co}_3(\text{Myr})_6(2,4\text{-Lut})_2]$ (Myr = анион миртеновой кислоты). Затем к полученному соединению добавляли гидроксид лития и миртеновую кислоту, что приводило к образованию комплекса $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Myr})_6(2,4\text{-Lut})_2]$ (35) (способ VII, схема 10).

Обобщенная информация о синтезе комплексов с металлоостовом $\{\text{Co}_2\text{Li}_2\}$ приведена в табл. 5.

Комплексы (25–35) представляют собой гетерометаллические тетраядерные соединения. Атомы кобальта и лития соединены друг с другом

тремя карбоксилатными мостиками, атомы лития соединены между собой через атом кислорода от анионов кислот. Каждый атом кобальта координирует по одной молекуле лиганда и характеризуется координационным числом 4 в случае комплексов (25–33, 35) и 6 для комплекса (34).

В случае комплексов (28, 34, 35) исследовались только особенности структуры полученных соединений.

Исследованы термические свойства соединений (25, 32, 33). В результате твердотельного термолитиза установлено, что данные комплексы могут рассматриваться как потенциальные прекурсоры в синтезе тонких пленок кобальтата-лития.

На основе комплекса $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{Py})_2]$ (27) и органических трикарбоксилатных лигандов, таких как тримезат (Btc^{3-}) и 1,3,5-бензолтрибензоат (Btb^{3-}) были синтезированы металл-органические каркасы (MOFs) состава $[\text{LiCo}(\text{Btc})(\text{DMA})_2] \cdot 2\text{DMA}$, $[\text{LiCo}(\text{Btb})(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{DMF}$, $[\text{LiCo}(\text{Btb})(\text{DMA})_2] \cdot 2\text{DMA}$ [60].

Показано, что комплексы $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (29), $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Fur})_6(\text{Py})_2]$ (30), $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{IMes})_2]$ (31) являются молекулярными магнитами в переменном магнитном поле. *Ab initio* расчеты показали планарную магнитную анизотропию ионов кобальта(II) в этих соединениях, что обуславливает релаксацию, реализуемую суммой механизмов Рамана и прямого.

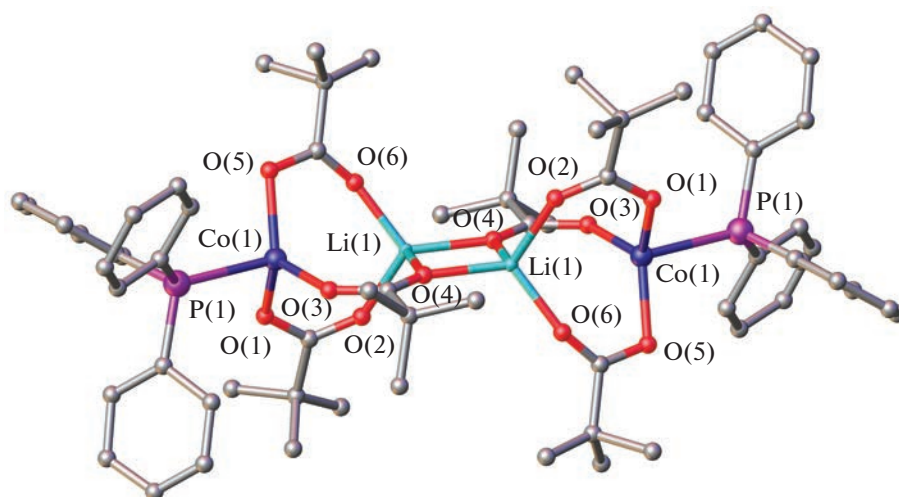


Рис. 7. Структура комплекса $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (29).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературных данных показывает, что карбоксилатные комплексы с металлоостовами $\{\text{Co}_2\text{Ln}\}$ и $\{\text{Co}_2\text{Li}_2\}$ представлены в литературе относительно небольшим количеством структурно охарактеризованных соединений, при этом систематическое исследование магнитных свойств (в том числе в переменных магнитных полях) для большинства этих соединений не проводилось. В то же время наличие у иона Co^{2+} собственного непогашенного орбитального момента, а также возможности настройки полного спина системы, характера и силы спин-спиновых обменных взаимодействий за счет вариации ионов Ln^{3+} делает

комплексы типа $\{\text{Co}_2\text{Ln}\}$ перспективными системами для поиска новых мономолекулярных магнитов. Не менее перспективны в этом отношении и тетраядерные $\{\text{Co}_2\text{Li}_2\}$ -системы, в которых атомы лития, разделяющие атомы кобальта(II) в пространстве, создают магнитное разбавление на молекулярном уровне, что должно способствовать подавлению нежелательных внутримолекулярных обменных взаимодействий и релаксационных процессов, снижающих эффективность мономолекулярных магнитов. Доступность исходных реагентов и относительная простота синтеза соединений с металлоостовами $\{\text{Co}_2\text{Li}_2\}$ и $\{\text{Co}_2\text{Ln}\}$, а также высокая устойчивость гетероме-

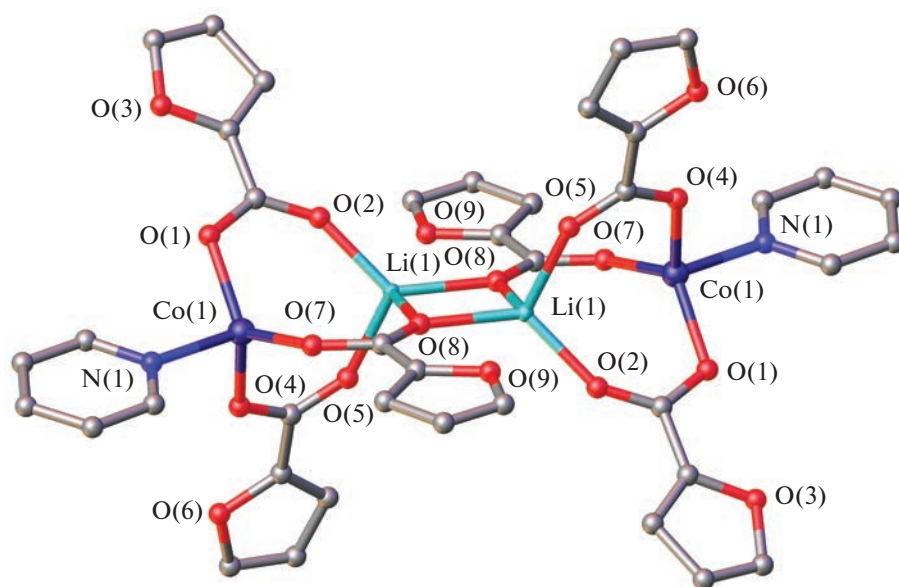
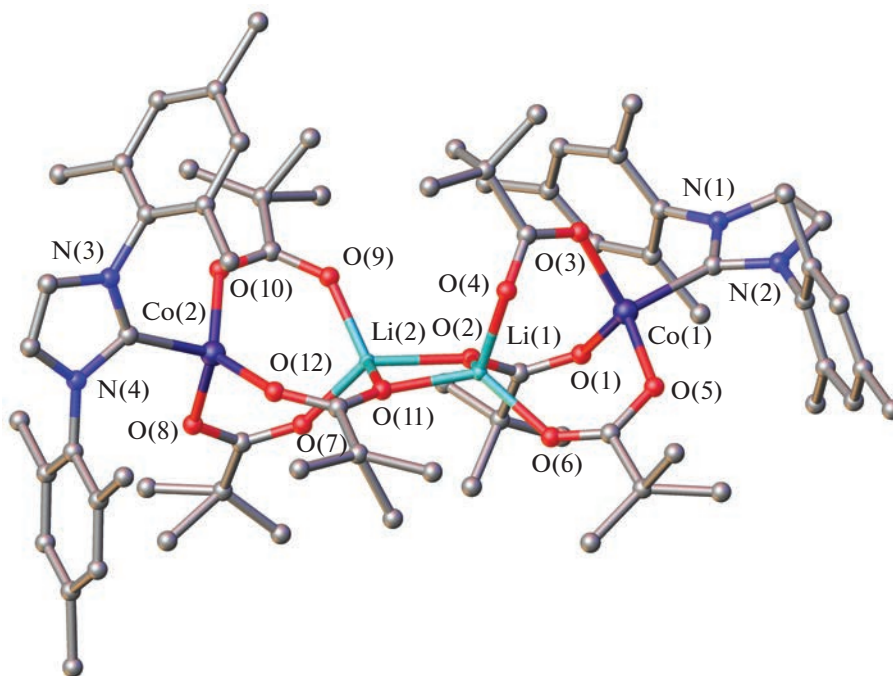


Рис. 8. Структура комплекса $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Fur})_6(\text{Py})_2]$ (30).

Рис. 9. Строение комплекса $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{IMes})_2]$ (31).Таблица 5. Реагенты и продукты в синтезах комплексов с металлоостовом $\{\text{Co}_2\text{Li}_2\}$

Соединение	Источник Co	Источник Li	Кислота	Лиганд	Продукт
25 [58]	$[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$	Li(Piv)		Et_3N	$[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{Et}_3\text{N})_2]$
26 [59]	$[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$	Li(Piv)		L^3	$[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{L}^3)_2]$
27 [60]	$[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$	Li(Piv)		Py	$[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{Py})_2]$
28 [61]	$[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$	Li(Piv)		2Ph-Py	$[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(2\text{Ph-Py})_2]$
29 [50]	$[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$	Li(Piv)		Ph_3P	$[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{Ph}_3\text{P})_2]$
30 [50]	$[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$	Li(Piv)	HFur	Py	$[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Fur})_6(\text{Py})_2]$
31 [50]	$[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{Py})_2]$			IMes	$[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{IMes})_2]$
32 [62]	$[\text{Co}_2(\text{Piv})_4(2,4\text{-Lut})_2]$	Li(Piv)			$[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(2,4\text{-Lut})_2]$
33 [62]	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}(\text{'BuCH}_2\text{COO})$		2,4-Lut	$[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{'BuCH}_2\text{COO})_6(2,4\text{-Lut})_2]$
34 [63]	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	LiOH	HNaph	Bpy	$[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Naph})_6(\text{Bpy})_2]$
35 [64]	$[\text{Co}_3(\text{Myr})_6(2,4\text{-Lut})_2]$	LiOH	HMyr		$[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Myr})_6(2,4\text{-Lut})_2]$

таллических комплексов такого типа к действию кислорода и влаги воздуха будут обеспечивать дальнейший интерес исследователей к развитию этого направления координационной химии на протяжении длительного времени.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-13-00436-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang D., Chen Y., Su Z. *et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 428. P. 213619.
2. Rice A.M., Leith G.A., Ejegbavwo O.A. *et al.* // *ACS Energy Lett.* 2019. V. 4. № 8. P. 1938.
3. Lamiel C., Hussain I., Rabiee H. *et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2023. V. 480. P. 215030.
4. Shen J.-Q., Liao P.-Q., Zhou D.-D. *et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. № 5. P. 1778.
5. Rosado Piquer L., Sañudo E.C. // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. № 19. P. 8771.
6. Dey A., Acharya J., Chandrasekhar V. // *Chem. Asian J.* 2019. V. 14. № 24. P. 4433.
7. Wang J. Feng M., Akhtar M.N., Tong M.-L. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 387. P. 129.
8. Monteiro B., Coutinho J.T., Pereira L.C.J. *Lanthanide-Based Multifunctional Materials.* Elsevier, 2018. P. 233.
9. Sidorov A.A., Kiskin M.A., Aleksandrov G.G. *et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2016. V. 42. № 10. P. 621.
10. Sidorov A.A., Gogoleva N.V., Bazhina E.S. *et al.* // *Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92. № 7. P. 1093.
11. Andruh M., Costes J.-P., Diaz C., Gao S. // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. № 8. P. 3342.
12. Andruh M. // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. № 38. P. 16633.
13. Darago L.E., Boshart M.D., Nguyen B.D. *et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. № 22. P. 8465.
14. Zheng Y.-Z., Evangelisti M., Tuna F., Winpenny R.E.P. // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. № 2. P. 1057.
15. Zheng Y.-Z., Evangelisti M., Winpenny R.E.P. // *Chem. Sci.* 2011. V. 2. № 1. P. 99.
16. Peng J.-B., Zhang Q.-C., Kong X.-J. *et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. № 7. P. 3314.
17. Le Roy J.J., Cremers J., Thomlinson I.A. *et al.* // *Chem. Sci.* 2018. V. 9. № 45. P. 8474.
18. Elias J.S., Risch M., Giordano L. *et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 49. P. 17193.
19. Zhang H., Ma J., Chen D. *et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 2. № 48. P. 20450.
20. Kumar K., Chorazy S., Nakabayashi K. *et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2018. V. 6. № 31. P. 8372.
21. Wang J., Chorazy S., Nakabayashi K. *et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2018. V. 6. № 3. P. 473.
22. Xin Y., Wang J., Zychowicz M. *et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. № 45. P. 18211.
23. Zhu M., Zhang H., Ran G. *et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. № 19. P. 7541.
24. Hong S., Pfaff F.F., Kwon E. *et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. № 39. P. 10403.
25. Hong S., Pfaff F.F., Kwon E. *et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. № 36. P. 10630.
26. King E.R., Betley T.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 40. P. 14374.
27. Andrez J., Guidalb V., Scopelliti R. *et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. № 25. P. 8628.
28. Wei Z., Han H., Filatov A.S., Dikarev E.V. // *Chem. Sci.* 2014. V. 5. № 2. P. 813.
29. Tey S.L., Reddy M.V., Subba Rao G.V. *et al.* // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. № 6. P. 1587.
30. Boyle T.J., Rodriguez M.A., Ingersoll D. *et al.* // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. № 20. P. 3903.
31. Chen C., Hecht M.B., Kavara A. *et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. № 41. P. 13244.
32. Goetz M.K., Hill E.A., Filatov A.S., Anderson J.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 41. P. 13176.
33. Nurdin L., Spasyuk D.M., Fairburn L. *et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 47. P. 16094.
34. Rowsell J.L.C., Yaghi O.M. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2004. V. 73. № 1–2. P. 3.
35. Chui S.S.-Y., Lo S.M.-F., Charmant J.P.H. *et al.* // *Science.* 1999. V. 283. № 5405. P. 1148.
36. Serre C., Mellot-Draznieks C., Surblé S. *et al.* // *Science.* 2007. V. 315. № 5820. P. 1828.
37. Agafonov M.A., Alexandrov E.V., Artyukhova N.A. *et al.* // *J. Struct. Chem.* 2022. V. 63. № 5. P. 671.
38. Cui Y., Chen J.-T., Long D.-L. *et al.* // *Dalton Trans.* 1998. № 18. P. 2955.
39. Cui Y., Chen G., Ren J. *et al.* // *Inorg. Chem.* 2000. V. 39. № 18. P. 4165.
40. Bykov M.A., Emelina A.L., Orlova E.V. *et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2009. V. 54. № 4. P. 548.
41. Pakhmutova E.V., Malkov A.E., Mikhailova T.B. *et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2003. V. 52. № 10. P. 2117.
42. Sapijanik A.A., Lutsenko I.A., Kiskin M.A. *et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2016. V. 65. № 11. P. 2601.
43. Kiskin M., Zorina-Tikhonova E., Kolotilov S. *et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 2018. № 12. P. 1356.
44. Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Nikolaevskii S.A. *et al.* // *ChemistrySelect.* 2019. V. 4. № 48. P. 14261.
45. Wu B. // *J. Coord. Chem.* 2008. V. 61. № 16. P. 2558.
46. Wu B., Hou T. // *Acta Crystallogr. E.* 2010. V. 66. № 4. P. m457.
47. Wu B., Zhao C.-X. // *Acta Crystallogr. E.* 2010. V. 66. № 9. P. m1075.
48. Lu W.M., Wu J.-B., Dong N., Chun W.-G. // *Acta Crystallogr. C.* 1995. V. 51. № 8. P. 1568.
49. Zhu Y., Luo F., Feng X.-F. *et al.* // *Aust. J. Chem.* 2013. V. 66. № 1. P. 75.
50. Yambulatov D.S., Nikolaevskii S.A., Shmelev M.A. *et al.* // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. № 5. P. 624.
51. Fursova E.Yu., Kuznetsova O.V., Ovcharenko V.I. *et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2007. V. 56. № 9. P. 1805.

52. Nikolaevskii S.A., Petrov P.A., Sukhikh T.S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 508. P. 119643.
53. Nikolaevskii S.A., Yambulatov D.S., Voronina J.K. et al. // ChemistrySelect. 2020. V. 5. № 41. P. 12829.
54. Trieu T.N., Nguyen M.H., Abram U. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2015. V. 641. № 5. P. 863.
55. Jesudas J.J., Pham C.T., Hagenbach A. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 1. P. 386.
56. Tang Q., Sun Y., Li H.-Y. et al. // Appl. Organometal. Chem. 2019. V. 33. № 4. P. e4814.
57. Shmelev M.A., Voronina Yu.K., Chekurova S.S. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 8. P. 551.
58. Dobrohotova Zn.V., Sidorov A.A., Kiskin M.A. et al. // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. № 10. P. 2475.
59. Cheprakova E.M., Verbitskiy E.V., Kiskin M.A. et al. // Polyhedron. 2015. V. 100. P. 89.
60. Sapiyanik A.A., Kiskin M.A., Kovalenko K.A. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 11. P. 3676.
61. Kuznetsova G.N., Nikolaevskii S.A., Yambulatov D.S. et al. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 2. P. 184.
62. Dobrohotova Z., Emelina A., Sidorov A. et al. // Polyhedron. 2011. V. 30. № 1. P. 132.
63. Gol'dberg A.E., Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. № 12. P. 777. <https://doi.org/10.1134/S1070328415120015>
64. Zorina-Tikhonova E.N., Aleksandrov G.G., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 10. P. 689. <https://doi.org/10.1134/S1070328419100099>

УДК 547.1+542.9

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ (μ^2 -OP(O)Ph₂)-СВЯЗАННОГО ДИМЕРНОГО АМИДНОГО КОМПЛЕКСА ЛАНТАНА {[Pzl^{Me2}CP(O)Ph₂]La[N(SiMe₃)₂](μ^2 -OP(O)Ph₂)}₂, СОДЕРЖАЩЕГО ТРИДЕНТАТНЫЙ ГЕТЕРОСКОРПИОНАТНЫЙ ЛИГАНД. ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *рац*-ЛАКТИДА И ϵ -КАПРОЛАКТОНА

© 2023 г. Н. Ю. Радькова¹, А. В. Черкасов¹, А. А. Трифонов^{1, 2, *}

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

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

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

Поступила в редакцию 28.03.2023 г.

После доработки 21.04.2023 г.

Принята к публикации 03.05.2023 г.

Получен димерный амидный комплекс лантана {[Pzl^{Me2}CP(O)Ph₂]La[N(SiMe₃)₂](μ^2 -OP(O)Ph₂)}₂ (Pzl^{Me2} = 3,5-диметилпиразол), содержащий N,N,O-тридентатный гетероскорпионатный лиганд. Методом рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2212274) установлено, что комплекс имеет бивалентное строение, в котором ионы лантана связаны двумя мостиковыми моноанионными дифенилфосфинатными лигандами. Полученный комплекс лантана продемонстрировал высокую каталитическую активность в полимеризации с раскрытием цикла *рац*-лактида и ϵ -капролактона, обеспечивая количественную конверсию 500 эквивалентов мономера в полимер при комнатной температуре в течение 360–720 мин для *рац*-лактида и 10–30 мин для ϵ -капролактона. Образующиеся полилактиды характеризуются атактической микроструктурой (P_r = 0.54–0.56) и индексами полидисперсности 1.6–2.5; для поликапролактона PDI = 2.1–2.8.

Ключевые слова: амидный комплекс, гетероскорпионатный лиганд, полимеризация, *рац*-лактид, ϵ -капролактон, PCA

DOI: 10.31857/S0132344X23600273, **EDN:** WOGTMD

Алкильные, амидные и боргидридные комплексы редкоземельных металлов интенсивно изучаются в качестве компонентов каталитических систем полимеризации различных мономеров: диенов [1–6], циклических эфиров [7–10], олефинов [1, 3, 11–15], а также в реакциях образования связей C–E (E = Si, N, P, S) [16–19]. В силу больших ионных радиусов [20, 21], высокой электрофильности, люисовской кислотности ионов лантаноидов [22], высокой степени ионности связи металл–лиганд стабильность и реакционная способность органических производных этих металлов в значительной степени определяются координационной и стерической насыщенностью металлоцентра. Кроме того, рациональный дизайн координационной сферы иона металла является одним из важнейших инструментов, позволяющих обеспечивать контроль над селективностью металл-промотируемых реакций [7, 23–27].

Скорпионатные лиганды приобретают все большую популярность в химии переходных ме-

таллов и лантаноидов, благодаря своей способности координироваться с ионами металлов по k^3 -типу [28–38], а также возможности модификации их стерических и электронных свойств в широких пределах. На сегодняшний день в химии редкоземельных металлов скорпионатные лиганды представлены главным образом *трис*(пиразолил)боратными анионами [29, 39–43] и их нейтральными структурными аналогами на основе *трис*(пиразолил)метана [32, 44]. Известен также ряд примеров соединений с гетероскорпионатными лигандами *бис*(пиразолил)метанового ряда [31, 33, 39, 40, 45, 46], содержащими дополнительную функциональную группу, способную ковалентно связываться с ионом металла. Введение в такие лиганды объемных заместителей позволяет значительно расширить возможности молекулярного дизайна и повысить стабильность комплексов на их основе [12, 13, 24, 33].

В настоящей работе описывается синтез амидного комплекса лантана, содержащего N,N,O-ге-

тероскорпионатный лиганд на базе *бис*(пиразолил)метана $[\text{PzI}_2^{\text{Me}_2}\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2]$, его строение и каталитическая активность в полимеризации с раскрытием цикла *рац*-лактида и ϵ -капролактона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу и выделению продуктов проводили в вакуумной аппаратуре с использованием стандартной техники Шленка или в атмосфере высокочистого аргона в главбоксе. После высушивания ТГФ гидроксидом калия его перегоняли над бензофенонкетилем натрия. Гексан и толуол сушили кипячением и перегонкой над металлическим натрием. $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ [47] получали в соответствии с опубликованной методикой. ϵ -Капролактон (Acros) сушили над CaH_2 с последующей перегонкой при пониженном давлении и хранили в вакууме. *Раци*-лактид (Acros) перекристаллизовывали из ТГФ, а затем — два раза из сухого толуола, далее сушили в вакууме. ИК-спектры регистрировали на приборе Bruker-Vertex 70. Образцы соединений готовили в атмосфере сухого аргона в виде суспензий в вазелиновом масле. Элементный анализ выполняли на приборе Perkin-Elmer Series II CHNS/O “Analyser 2400”. Спектры ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ регистрировали на приборах Bruker DPX 200 и Bruker Avance III 400 (25°C, C_6D_6). Химические сдвиги приведены в миллионных долях по отношению к известным сдвигам остаточных протонов дейтерированных растворителей. Гельпроникающую хроматографию выполняли на хроматографе Knauer Smartline с колонками Phenogel Phenomenex 5u (300 × 7.8 мм), средний диаметр пор 10^4 , 10^5 Å и Security Guard Phenogel Column (детектор — УФ-рефрактометр, 254 нм). В качестве подвижной фазы использовали ТГФ, скорость потока — 2 мл мин⁻¹, $T = 40^\circ\text{C}$. Калибровку проводили с использованием полистирольных стандартов со значением молекулярных масс в диапазоне от 2700 до 2 570 000. Молекулярные массы (M_n) полимерных образцов рассчитывали с учетом коэффициента 0.56 для поликапролактона и 0.58 для полилактида [48], учитывающего различия в гидродинамическом поведении полиэфиров и полистирола. Микроструктуру полилактидных образцов определяли методом спектроскопии ЯМР ^1H .

Синтез $\{[\text{PzI}_2^{\text{Me}_2}\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3\}(\mu^2\text{-OP}(\text{O})\text{Ph}_2)_2$ (**I**). К раствору $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (0.27 г, 0.44 ммоль) в ТГФ (10 мл) добавляли раствор лиганда $\text{PzI}_2^{\text{Me}_2}\text{CHP}(\text{O})\text{Ph}_2$ (**HL**) (0.18 г, 0.44 ммоль) в ТГФ (10 мл). Реакционную смесь перемешивали при 25°C в течение 24 ч. Летучие вещества удаляли в вакууме. Твердый остаток перекристаллизовывали из смеси ТГФ–гексан (1 : 7). Получили

соединение **I** в виде светло-желтых прозрачных кристаллов. Выход **I** 0.28 г (34%).

Найдено, %: C 53.25; H 5.69; N 7.39; La 15.17.

Для $\text{C}_{82}\text{H}_{106}\text{N}_{10}\text{O}_6\text{Si}_4\text{P}_4\text{La}_2$ ($M = 1841.82$)

вычислено, %: C 53.47; H 5.80; N 7.60; La 15.08.

ЯМР ^1H (400 МГц; 25°C; C_6D_6 ; δ , м.д.): 0.39 (с., 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.96 (с., 12H, $\text{PzI}(\text{CH}_3)_2$), 2.20 (с., 12H, $\text{PzI}(\text{CH}_3)_2$), 5.51 (с., 4H, $\text{C}_3\text{HN}_2(\text{CH}_3)_2$), 6.73–8.41 (м., 40H, Ar–H). ЯМР ^{13}C (100 МГц; 25°C; C_6D_6 ; δ , м.д. ($J/\text{Гц}$)): 5.2 (с., $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 12.8, 14.6 ($\text{PzI}(\text{CH}_3)_2$), 104.8, 125.4, 126.2, 127.6, 127.8, 128.0, 128.5, 129.0, 129.8, 131.3, 131.7, 131.9, 132.1, 132.5, 133.0, 133.4, 135.2 (д., $J_{\text{C-P}} = 7.2$), 139.4 (д., $J_{\text{C-P}} = 8.1$), 145.0 (д., $J_{\text{C-P}} = 7.2$), 146.4 (д., $J_{\text{C-P}} = 8.1$), 147.9 (Ar–C). ЯМР ^{31}P (162 МГц; C_6D_6 ; 298 K; δ , м.д.): 30.6, 37.4.

ИК (KBr; ν , см⁻¹): 1959 сл, 1946 ср, 1899 ср, 1749 ср, 1589 ср, 1550 с, 1305 сл, 1276 сл, 1232 с, 1192 с, 1176 ср, 1158 сл, 1124 с, 1085 с, 1030 с, 961 с, 998 с, 930 ср, 843 с, 772 с, 754 с, 730 с, 722 с, 704 сл, 693 сл, 662 с, 607 с, 557 с, 530 с, 478 сл.

РСА монокристаллического образца соединения **I** (0.28 × 0.24 × 0.10 мм) проведен на дифрактометре Bruker D8 Quest (MoK_α -излучение, ω -сканирование, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 100.0(2)$ K, $2\theta = 54.58^\circ$). Измерение и интегрирование экспериментальных наборов интенсивностей, учет поглощения и уточнение структур проведены с использованием программных пакетов APEX3 [49], SADABS [50] и SHELX [51]. Соединение **I** ($\text{C}_{82}\text{H}_{104}\text{La}_2\text{N}_{10}\text{O}_6\text{P}_4\text{Si}_4$) кристаллизуется в пространственной группе $P\bar{1}$ ($a = 13.2526(5)$, $b = 17.3718(6)$, $c = 20.9349(8)$ Å, $\alpha = 84.7410(10)^\circ$, $\beta = 80.9320(10)^\circ$, $\gamma = 69.0990(10)^\circ$, $V = 4443.0(3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho(\text{выч.}) = 1.375$ г/см³, $\mu = 1.129$ мм⁻¹). Измерено 126114 отражений; 19911 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0.0559$) использованы для решения структуры и последующего уточнения 993 параметров полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Водородные атомы в **I** помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно с фиксированными тепловыми параметрами $U(\text{H})_{\text{изо}} = 1.2U(\text{C})_{\text{экви}}$ ($U(\text{H})_{\text{изо}} = 1.5U(\text{C})_{\text{экви}}$ для метильных групп). После финального уточнения $wR_2 = 0.0797$ и $S(F^2) = 1.042$ для всех отражений ($R_1 = 0.0401$ для всех 16057 отражений, удовлетворяющих условию $F^2 > 2\sigma(F^2)$). Остаточные максимум и минимум электронной плотности составили 1.63/–1.02 е/Å³. Основные длины связей и валентные углы в соединении **I** представлены в табл. 1.

Таблица 1. Основные длины связей (d , Å) и валентные углы (ω , град) в соединении I

Связь	d , Å	Угол	ω , град
La(1)–N(1)	2.655(2)	N(1)La(1)N(4)	76.46(8)
La(1)–N(4)	2.701(2)	N(6)La(2)N(9)	75.82(8)
La(2)–N(6)	2.610(3)		
La(2)–N(9)	2.665(3)		
La(1)–O(5)	2.453(2)	O(5)La(1)N(5)	156.35(8)
La(2)–O(6)	2.457(2)	O(6)La(2)N(10)	156.19(8)
La(1)–N(5)	2.434(2)		
La(2)–N(10)	2.489(3)		
La(1)–O(1)	2.420(2)	O(1)La(1)O(4)	103.68(7)
La(2)–O(2)	2.387(2)	O(2)La(2)O(3)	102.93(7)
La(2)–O(3)	2.403(2)	O(2)P(1)O(1)	116.5(2)
La(1)–O(4)	2.396(2)	O(3)P(2)O(4)	116.5(2)

Таблица 2. Полимеризация *rac*-лактида и ϵ -капролактона в присутствии комплекса I*

Опыт	М	[M]/[La]	τ , мин	C, %	$M_n^{\text{calc}} \times 10^{-3}$	$M_n^{\text{exp}} \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	<i>rac</i> -LA	100 : 1	360	99	14.3	17.6	1.8
2	<i>rac</i> -LA	250 : 1	480	64	23.1	36.8	2.5
3	<i>rac</i> -LA	500 : 1	720	97	69.9	70.4	1.6
4	ϵ -CL	100 : 1	10	99	11.3	12.3	2.1
5	ϵ -CL	250 : 1	20	99	28.2	30.6	2.1
6	ϵ -CL	500 : 1	30	99	56.5	57.2	2.8

* М – мономер. Условия полимеризации: толуол, [*rac*-LA] = 1.0 моль/л^{–1}, [ϵ -CL] = 1.0 моль/л^{–1}, T = 20°C, продолжительность реакции (τ) не оптимизировалась. C – конверсия. Молекулярные массы M_n^{exp} и M_w/M_n определены методом гелипроникающей хроматографии в растворе ТГФ по полистирольным стандартам с учетом коэффициента 0.58 для полилактида и 0.56 для поликапролактона. Молекулярные массы M_n^{calc} рассчитаны из предположения, что на одном металлоцентре развивается одна полимерная цепь, по формуле $C(\%) \times [\text{rac-LA}]/[\text{La}] \times 144.14$ (для полилактида), либо $C(\%) \times [\epsilon\text{-CL}]/[\text{La}] \times 114.14$ (для поликапролактона).

Структура I зарегистрирована в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2212274) и доступна по адресу ccdc.cam.ac.uk/structures.

Полимеризация *rac*-лактида (общая методика). Полимеризацию проводили в главбоксе в инертной атмосфере азота (см. табл. 2, опыт 1). К раствору комплекса I (15 мг, 0.008 ммоль) в толуоле (1.0 мл) добавляли *rac*-лактид (0.117 г, 0.8 ммоль, 100 экв.). Реакционную смесь перемешивали при помощи магнитной мешалки в течение 360 мин при 20°C. Затем отбирали аликвоту реакционной смеси для определения конверсии методом спектроскопии ЯМР ¹H. Реакцию останавливали добавлением к реакционной смеси 1 мл 10%-ного раствора воды в ТГФ. Удаляли растворители в вакууме, полученный остаток растворяли в ТГФ (2 мл) и пересаждали полимер гексаном (50 мл). Полученный полимер сушили в вакууме до постоян-

ной массы, после этого отбирали пробы для проведения гелипроникающей хроматографии.

Полимеризация ϵ -капролактона (общая методика). Полимеризацию проводили в главбоксе в инертной атмосфере азота (см. табл. 2, опыт 4). К раствору комплекса I (10.0 мг, 0.005 ммоль) в толуоле (1.0 мл) приливали ϵ -капролактон (0.06 мл, 0.062 г, 0.5 ммоль, 100 экв.). Реакционную смесь перемешивали при помощи магнитной мешалки в течение 10 мин при 20°C. Реакцию останавливали добавлением к реакционной смеси 1 мл 10%-ного раствора воды в ТГФ. Удаляли растворители в вакууме, полученный остаток растворяли в ТГФ (2 мл) и пересаждали полимер гексаном (50 мл). Полученный полимер сушили в вакууме до постоянной массы, после этого отбирали пробы для проведения ГПХ. Конверсию мономера определяли гравиметрическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что амидные производные редкоземельных металлов являются активными катализаторами полимеризации с раскрытием цикла циклических эфиров [8]. Реакция $\text{PzI}_2^{\text{Me}_2}\text{CHP}(\text{O})\text{Ph}_2$ (HL) ($\text{PzI}^{\text{Me}_2} = 3,5$ -диметилпиразол), полученного по известной методике [52], с $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ проводилась в ТГФ при комнатной температуре (24 ч) и при-

водила к образованию неожиданного продукта — комплекса лантана $\{\text{PzI}_2^{\text{Me}_2}\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2\}[\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2-(\mu^2\text{-OP}(\text{O})\text{Ph}_2)_2]$ (I) (схема 1). После удаления растворителя и летучих продуктов реакции в вакууме и перекристаллизации твердых остатков из смеси ТГФ—гексан (1 : 7) амидный комплекс I был выделен в виде светло-желтых кристаллов с выходом 34%.

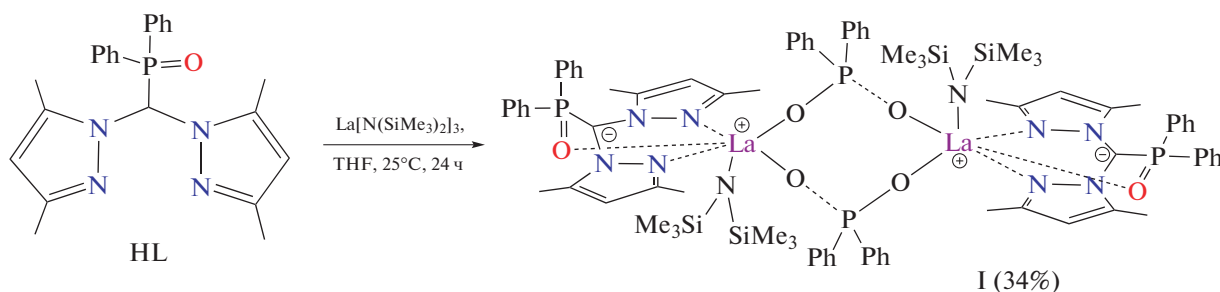


Схема 1.

Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P исходного лиганда HL подтверждают отсутствие в нем $\text{NOP}(\text{O})\text{Ph}_2$. По всей видимости, образование данного комплекса является следствием непреднамеренного окисления дифенилфосфиноксидной группы кислородом воздуха. Таким образом, I является результатом реакции, заключающейся в разрыве связи $\text{C}-\text{P}$ исходного лиганда. Образование подобных фрагментов было ранее описано в [53–55]. Соединение I хорошо растворимо в эфирных и ароматических растворителях и ограниченно растворимо в алифатических растворителях (гексан, пентан). Комплекс очень чувствителен к кислороду и влаге воздуха, однако в инертной атмосфере или вакууме может храниться длительное время без признаков распада. В ИК-спектре комплекса I амидная группа $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ проявляется в виде полосы поглощения 1232 см^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ метильных групп, и полосы поглощения 961 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связей $\text{Si}-\text{N}$. ИК-спектр содержит сильные полосы поглощения: 1550 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{N}$, 1192 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связей $\text{P}=\text{O}$ в пиразольном лиганде $\text{PzI}_2^{\text{Me}_2}\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2$. Сильная полоса поглощения при 1030 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связей $\text{P}-\text{O}$ в мостиковых моноанионных дифенилфосфинатных группах. В ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6 , 298 К) спектре комплекса I протоны метильных заместителей амидных групп $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ проявляются в виде синглета при 0.39 м.д., а водороды метильных групп пиразолильных фрагментов дают синглеты при 1.98 и 2.20 м.д. Ароматическим

протонам соответствует набор мультиплетов в интервале 6.73–8.41 м.д. Спектр $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ комплекса лантана I содержит два синглета с химическими сдвигами 30.6 и 37.4 м.д., подтверждая, таким образом, наличие в молекуле двух типов атомов фосфора различной природы. Полное отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ для I представлено в Экспериментальной части. Строение комплекса I показано на рис. 1.

Рентгеноструктурное исследование показало, что соединение I кристаллизуется в пространственной группе $P\bar{1}$ и представляет собой димерный бис-триметилсиламидный комплекс лантана с тридентатным гетероскорпионатным лигандом L^- . В независимой области кристаллической ячейки содержится одна молекула комплекса. Каждый из катионов La^{3+} связан с одним атомом кислорода и двумя атомами азота одного гетероскорпионатного лиганда, одним атомом азота одной амидной группы и с двумя атомами кислорода двух μ^2 -мостиковых $\text{OP}(\text{O})\text{Ph}_2$ -лигандов. Таким образом, координационное число атома лантана в I равно шести, а его координационное окружение представляет собой искаженный октаэдр.

Пиразольные фрагменты $\text{N},\text{N},\text{O}$ -гетероскорпионатного лиганда в I координированы на ионах La^{3+} практически симметрично. Расстояния $\text{La}-\text{N}_{\text{pzI}}$ в комплексе I лежат в интервале значений $2.610(2)$ – $2.701(2)\text{ Å}$, сопоставимы с длинами координационных связей $\text{La}-\text{N}$ в шестикордиционных амидных комплексах лантана $[\text{ONNO}]\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\text{THF}$ ($2.669(4)$ – $2.721(3)\text{ Å}$) [56] и заметно длиннее расстояний $\text{La}-\text{N}_{\text{Tp}}$ в комплексе $[(\text{Tr}^{\text{Bu, Me}})\text{La}\{(\mu\text{-CH}_2)\{(\mu\text{-CH}_3)\text{Al}(\text{CH}_3)_2\}_2]\text{I}$

ретически рассчитанные значения (M_n^{calc}) в ~ 1.2 раза, что говорит о хорошем контроле над молекулярными массами полученных полимеров. При соотношении $[M_0]/[I_0] = 250$ значения M_n^{exp} полимеров несколько превосходят теоретически рассчитанные M_n^{calc} . По-видимому, это обусловлено относительно медленным иницированием полимеризации. Полимеризация *рац*-лактида, иницируемая амидным комплексом I, протекает с образованием полимеров со средними величинами индексов полидисперсности ($M_w/M_n = 1.8\text{--}2.5$) (табл. 2, опыты 1 и 2). Наиболее высокий контроль над процессом полимеризации достигается при соотношении $[M_0]/[I_0] = 500$ (табл. 2, опыт 3): среднечисловая молекулярная масса близка к теоретически рассчитанной, и полимер характеризуется достаточно низким индексом полидисперсности ($M_w/M_n = 1.6$).

Полимеризация с раскрытием цикла ϵ -капролактона, иницируемая комплексом I, была исследована в условиях, аналогичных полимеризации *rac*-LA. Полимеризация ϵ -капролактона, катализируемая комплексом I, протекает быстрее и в течение 10–30 мин позволяет достигать количественной конверсии 100–500 экв. мономера. Полученные полимеры характеризуются мономодальным, несколько уширенным молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 2.1\text{--}2.8$). Экспериментальные молекулярные массы превышают рассчитанные значения в 1.0–1.1 раза, обеспечивая при этом достаточно высокую степень контроля полимеризации с раскрытием цикла ϵ -капролактона (табл. 2, оп. 4–6).

С целью снижения полидисперсности образующихся полилактидов были проведены каталитические тесты полимеризации в присутствии изопропанола. Предполагалось, что добавление двух эквивалентов *i*-PrOH к I приведет к протонолизу связей La–N и образованию соответствующих изопророксидов, за счет чего будет снижено различие в константах скоростей иницирования и роста цепи, приводя, таким образом, к снижению полидисперсности. Однако оказалось, что комплекс I в присутствии 2 экв. изопропанола не иницирует полимеризации *рац*-лактида и ϵ -капролактона: за 12 ч образуются лишь следы полимера.

Комплекс I позволяет проводить полимеризацию *рац*-лактида в более мягких условиях ($T = 20^\circ\text{C}$) в сравнении с известными димерными амидными комплексами, содержащими дикетиминатный лиганд, (2-гидрокси-5-*трет*-бутилфенил)имино-2-пентанон [60], в случае которых полимеризация *рац*-лактида требует значительно более высокой температуры ($T = 70^\circ\text{C}$). В то же время активность комплекса I в иницировании полимеризации с раскрытием цикла *рац*-лактида не-

сколько ниже по сравнению с ранее опубликованными димерными амидными комплексами лантана $\{(o\text{-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{NCH}_2(3,5\text{-}^t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O})\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\}_2$ и $\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{NCH}_2(3,5\text{-}^t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O})\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{THF})\}_2$, позволяющими проводить полимеризацию *рац*-лактида за более короткое время (в течение 12–20 мин, $T = 25^\circ\text{C}$), позволяя достигать 73–82% конверсии 3000–4000 экв. мономера [61].

Таким образом, было обнаружено, что реакция $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ с $\text{PzI}_2^{\text{Me}_2}\text{CHP}(\text{O})\text{Ph}_2$ в мольном соотношении 1 : 1 неожиданно приводит к образованию моноамидного комплекса лантана $\{[\text{PzI}_2^{\text{Me}_2}\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\mu^2\text{-OP}(\text{O})\text{Ph}_2)\}_2$, имеющего димерное строение за счет двух мостиковых моноанионных дифенилфосфинатных групп. Координация гетероскорпионатного лиганда с ионом лантана осуществляется по $\text{K}^3\text{-N,N,O}$ -типу. Комплекс I иницирует полимеризацию с раскрытием цикла *рац*-лактида и ϵ -капролактона. При этом количественная конверсия 500 экв. *рац*-лактида достигается за 720 мин, тогда как для полимеризации такого же количества ϵ -капролактона требуется лишь 30 мин. Комплекс I обеспечивает образование атактических полилактидов ($P_r = 0.54\text{--}0.56$). Образующиеся полимеры характеризуются относительно узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.6\text{--}2.5$ и $2.1\text{--}2.8$ для полилактида и поликапролактона соответственно). Было установлено, что амидный комплекс I катализирует полимеризацию *рац*-лактида при соотношении $[M_0]/[I_0] = 500$, позволяя достигать высокого контроля над процессом полимеризации. Полимеризация ϵ -капролактона, катализируемая комплексом I, приводит к образованию полимеров, характеризующихся хорошим соответствием между значениями экспериментальных и расчетных M_n .

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

ИНЭОС РАН благодарит Министерство науки и высшего образования Российской Федерации за финансовую поддержку.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Рентгеноструктурное и ЯМР-исследование соединений выполнено с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (уникальный идентификатор RF-2296.61321X0017, номер соглашения 075-15-2021-670).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hou Z., Nishiura M. // Nat. Chem. 2010. V. 2. P. 257. <https://doi.org/10.1038/nchem.595>
2. Trifonov A.A., Lyubov D.M. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 340. P. 10. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.09.013>
3. Carpentier J.-F., Gromada J., Mortreux A. // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248. P. 397. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.02.002>
4. Friebe O.N., Obrecht W., Zimmermann M. // Adv. Polym. Sci. 2006, V. 204. P. 1. https://doi.org/10.1007/12_094
5. Anwender R., Törnroos K.W., Zimmermann M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 775. <https://doi.org/10.1002/anie.200703514>
6. Cui D., Liu B., Wang B. et al. // Struct. Bond. 2010. V. 137. P. 49. <https://doi.org/10.1007/430.2010.16>
7. Cotton S.A. // Coord. Chem. Rev. 1997. V. 160. P. 93. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(96\)01340-9](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(96)01340-9)
8. Lyubov D.M., Tolpygin A.O., Trifonov A.A. // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 392. P. 83. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.04.013>
9. Aubrecht K.B., Chang K., Hillmyer M.A., Tolman W.B. // J. Polym. Sci. A. 2001. V. 39. P. 284. [https://doi.org/10.1002/1099-0518\(20010115\)39](https://doi.org/10.1002/1099-0518(20010115)39)
10. Tolpygin A.O., Linnikova O.A., Glukhova T.A. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 17913. <https://doi.org/10.1039/C5RA27960G>
11. Nakayama Y., Yasuda H. // J. Organomet. Chem. 2004. V. 689. P. 4489. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2004.05.056>
12. Piers W.E., Emslie D.J.H. // Coord. Chem. Rev. 2002. V. 233–234. P. 131. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00016-4](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00016-4)
13. Howe R.G., Tredget C.S., Lawrence S.C. et al. // Chem. Commun. 2006. P. 223. <https://doi.org/10.1039/B513927A>
14. Zeimentz P.M., Arndt S., Elvidge B.R., Okuda J. // Chem. Rev. 2006. V. 106. P. 2404. <https://doi.org/10.1021/cr050574s>
15. Hou Z., Luo Y., Li X. // J. Organomet. Chem. 2006. V. 691. P. 3114. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2006.01.055>
16. Molander G.A., Romero J.A.C. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 2161. <https://doi.org/10.1021/cr010291+>
17. Trifonov A.A., Basalov I.V., Kissel A.A. // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 19172. <https://doi.org/10.1039/C6DT03913H>
18. Kissel A.A., Lyubov D.M., Mahrova T.V. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 9211. <https://doi.org/10.1039/C3DT33108C>
19. Khristolyubov D.O., Lyubov D.M., Trifonov A.A. // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. P. 529. <https://doi.org/10.1070/RCR4992>
20. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. A. 1976. V. 32. P. 751. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
21. Jia Y.Q. // J. Solid State Chem. 1991. V. 95. P. 184. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90388-x](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90388-x)
22. Morss L.R. // Chem. Rev. 1976. V. 76. P. 827. <https://doi.org/10.1021/cr60304a007>
23. Trifonov A.A. // Coord. Chem. Rev. 2010. V. 254. P. 1327. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.01.008>
24. Otero A., Lara-Sanchez A., Castro-Osma J.A. et al. // New J. Chem. 2015. V. 39. P. 7672. <https://doi.org/10.1039/C5NJ00930H>
25. Bochkarev M.N., Zakharov L.N., Kalinina G.S. // Top Organomet. Chem. 1999. P. 285.
26. Barker J., Kilner M. // Coord. Chem. Rev. 1994. V. 133. P. 219. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(94\)80059-6](https://doi.org/10.1016/0010-8545(94)80059-6)
27. Trifonov A.A. // Russ. Chem. Rev. 2007. V. 76. P. 1051. <https://doi.org/10.1070/RC2007v076n11ABEH003693>
28. Yap G.P.A. // Acta Crystallogr. C. 2013. V. 69. P. 937. <https://doi.org/10.1107/S0108270113019902>
29. Trofimenko S. Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands, London: Imperial College Press, 1998.
30. Reger D.L. // Comments Inorg. Chem. 1999. V. 21. P. 1. <https://doi.org/10.1080/02603599908020413>
31. Otero A., Fernandez-Baeza J., Antinolo A. et al. // Dalton Trans. 2004. P. 1499. <https://doi.org/10.1039/B401425A>
32. Pettinari C., Pettinari R. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 525. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.05.010>
33. Mou Z., Liu B., Liu X. et al. // Macromolecules. 2014. V. 47. P. 2233. <https://doi.org/10.1021/ma500209t>
34. Ballard D.G.H., Coutis A., Holton J. et al. // Chem. Commun. 1978. P. 994. <https://doi.org/10.1039/C39780000994>
35. Burger B.J., Thompson M.E., Cotter W.D., Bercaw J.E. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 1566. <https://doi.org/10.1021/ja00160a041>
36. Hou Z., Zhang Y., Nishiura M., Wakatsuki Y. // Organometallics. 2003. V. 22. P. 129. <https://doi.org/10.1021/om020742w>
37. Li X., Hou Z. // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 6767. <https://doi.org/10.1021/ma051323o>
38. Otero A., Lara-Sánchez A., Nájera C. et al. // Organometallics. 2012. V. 31. P. 2244. <https://doi.org/10.1021/om2011672>
39. Pettinari C., Pettinari R. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 663. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.08.017>
40. Otero A., Fernández-Baeza J., Antinolo A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 1330. <https://doi.org/10.1021/ja0391558>
41. Schädle D., Maichle-Mössmer C., Schädle C., Anwender R. // Chem. Eur. J. 2014. V. 21. P. 662. <https://doi.org/10.1002/chem.201404792>
42. Marques N., Sella A., Takats J. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 2137. <https://doi.org/10.1021/cr010327y>
43. Trofimenko S. // Polyhedron. 2004. V. 23. P. 197. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2003.11.013>

44. *Bigmore H.R., Lawrence S.C., Mountford P., Tredget C.S.* // Dalton Trans. 2005. P. 635.
<https://doi.org/10.1039/B413121E>
45. *Gibson V.C., Spitzmesser S.K.* // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 283.
<https://doi.org/10.1021/cr980461r>
46. *Martínez J., Otero A., Lara-Sánchez A. et al.* // Organometallics. 2016. V. 35. P. 1802.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00203>
47. *Bradley D.C., Ghotra J.S., Hart F.A.* // Dalton Trans. 1973. V. 10. P. 1021.
<https://doi.org/10.1039/DT9730001021>
48. *Barakat I., Dubois P., Jerome R., Teyssie P.* // J. Polym. Sci. A. 1993. V. 31. P. 505.
<https://doi.org/10.1002/pola.1993.080310222>
49. APEX3. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2018.
50. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D.* // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
51. *Sheldrick G.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
52. *Krieck S., Koch A., Hinze K. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. P. 2332.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201501263>
53. *Wingenter S., Pfeiffer M., Baier F. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2000. V. 626. P. 1121.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3749\(200005\)626:5<1121::AID-ZAAC1121>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3749(200005)626:5<1121::AID-ZAAC1121>3.0.CO;2-I)
54. *Beswick M.A., Cromhout N.L., Harmer C.N. et al.* // Chem. Commun. 1997. P. 583.
<https://doi.org/10.1039/A608202E>
55. *Al-Shboul T.M.A., Volland G., Görls H. et al.* // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 7903.
<https://doi.org/10.1021/ic300975s>
56. *Zhang Z., Xu X., Li W. et al.* // Inorg. Chem. 2009. V. 48. P. 5715.
<https://doi.org/10.1021/ic802177y>
57. *Litlabø R., Zimmermann M., Saliu K. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 9560.
<https://doi.org/10.1002/anie.200803856>
58. *Dong X., Robinson J.R.* // Chem. Sci. 2020. V. 11. P. 8184.
<https://doi.org/10.1039/D0SC03507F>
59. *Sugiyama H., Korobkov I., Gambarotta S.* // Inorg. Chem. 2004. V. 43. P. 5771.
<https://doi.org/10.1021/ic049820t>
60. *Gu X.-Y., Han X.-Z., Yao Y.-M. et al.* // J. Organomet. Chem. 2010. V. 695. P. 2726.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2010.07.037>
61. *Zhang J., Qiu J., Yao Y. et al.* // Organometallics. 2012. V. 31. P. 3138.
<https://doi.org/10.1021/om300036a>

УДК 546.47:547.567.4:(548.73+543.421/.424+544.163.3)

КООРДИНАЦИОННЫЙ ПОЛИМЕР ИЛИ КЛАСТЕР: *бис*(3,5-ДИ-¹Ос-*о*-СЕМИХИНОЛЯТ) ЦИНКА С ПИРАЗИНОМ

© 2023 г. А. В. Малеева¹, *, О. Ю. Трофимова¹, Т. Н. Кочерова¹,
И. А. Якушев², А. С. Богомяков³, А. В. Пискунов¹, **

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

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

³Институт “Международный томографический центр” СО РАН, Новосибирск, Россия

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

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

Поступила в редакцию 10.04.2023 г.

После доработки 11.05.2023 г.

Принята к публикации 15.05.2023 г.

Получены новые *бис-о*-семихинолятные комплексы цинка на основе 3,5-ди-*трет*-октил-*о*-бензохинона, содержащие координированный на металл N-донорный лиганд — пиразин. В зависимости от метода синтеза бирадикального производного цинка могут быть получены два различных продукта: координационный полимер (прямое окисление металлического цинка *о*-хиноном (CCDC № 2250574 (I)) или полиядерный кластер (обменная реакция (CCDC № 2250575 (II)). Координационный полимер имеет линейное строение и свободен от межмолекулярных π, π -взаимодействий между ароматическими фрагментами соседних молекул. Магнетохимическое исследование комплексов I и II показывает, что доминирующими являются внутримолекулярные антиферромагнитные обменные взаимодействия между спинами *о*-семихинолятных радикальных центров.

Ключевые слова: редокс-активный лиганд, *о*-хиноны, координационные полимеры, цинк, рентгеноструктурный анализ, магнитная восприимчивость

DOI: 10.31857/S0132344X23600315, **EDN:** NBZBCX

Интерес к *о*-хиноновым [1–3] (и родственным им *о*-иминохиноновым [2, 4–8]) комплексам подавляющего большинства известных металлов, возникший более 50 лет назад, не утихает и по сей день. Это не удивительно, поскольку к настоящему времени было открыто множество интересных явлений, таких как валентная таутомерия [5, 9–16], фото- и термочувствительность ряда молекулярных кристаллов [17–19], фиксация малых молекул [20, 21], в том числе обратимая [21], селективный катализ [22], активирующее комплексообразование [23, 24], внутримолекулярный межлигандный перенос заряда в хромофорных системах на основе *о*-хиноновых координационных комплексов металлов [25–32], способный генерировать фотоиндуцируемые высокоспиновые молекулы [33–40] и др. Отметим, что несмотря на вполне оправданную популярность соединений переходных металлов в представленных исследованиях, часть выше-

упомянутых открытий состоялась для производных непереходных металлов [20–22].

Полирадикальные комплексы металлов с редокс-активными лигандами также представляют интерес в качестве возможных строительных блоков при создании молекулярных магнитов [41–47]. *о*-Хиноновые и иминохиноновые комплексы переходных металлов, в которых два и более органических лигандов существуют в стабильной анион-радикальной форме, изучены довольно подробно и характеризуются наличием каналов сверхобмена, связанных с весомым вовлечением в обменные процессы парамагнитного иона комплексообразователя [1, 5, 48–50]. Однако для более глубокого понимания внутримолекулярных межлигандных обменных процессов изучение более простых систем представляется весьма актуальным. Для решения подобных задач как нельзя более кстати подходят полиспиновые *о*-хиноновые производные непереходных металлов. Ряд наших

недавних работ был сосредоточен на установлении магнетоструктурных корреляций в *o*-хиноновых комплексах металлов II группы [51–53]. Были исследованы соединения цинка, магния и кадмия с пяти- и шестикординационным окружением металлоцентра. Резюмируя данные вышеупомянутых работ, можно сказать, что более сильные внутримолекулярные обмены характерны для соединений с квадратно-пирамидальным окружением, октаэдрическая геометрия демонстрирует более скромные значения взаимодействия между спинами соседних лигандов. В работах [52, 53] на ряде однотипных комплексов удалось выявить обратно пропорциональную взаимосвязь расстояния между радикальными центрами в комплексах цинка и величиной обменного взаимодействия. Для большинства полученных *o*-семихинолятных производных цинка, магния и кадмия характерен антиферромагнитный внутримолекулярный обмен между радикальными центрами соседних лигандов [52–54]. Одним из немногих исключений является серия *бис-о*-семихинолятов цинка с бидентатными NN-донорными лигандами (2,2'-дипиридил, фенантролин, 2,9-диметил-1,10-фенантролин) [51], которая демонстрирует необычное для подобных систем ферромагнитное взаимодействие между неспаренными электронами соседних лигандов. Однако во всех изученных нами комплексах абсолютные значения обменных параметров вне зависимости от геометрических особенностей координационного узла оказались немногим отличными от нуля. Причиной этому обстоятельству явилось наличие множественных межмолекулярных обменов, сопоставимых по величине и чаще всего обратных по знаку внутримолекулярным, и как следствие подобной маскировки – ничтожно малые суммарные магнитные эффекты [51, 53, 55].

Исключить подобное межмолекулярное влияние соседних молекул и наблюдать за истинными внутримолекулярными обменами может помочь фактическое пространственное разделение соседних молекул на расстояния, не допускающие появления каналов межмолекулярного лигандного обмена, как это состоялось в *бис-о*-семихиноляте магния с иминопиридиновым лигандом [53]. Реализовать подобную идею представляется возможным также за счет использования *o*-хиноновых лигандов с сильной стерической загруженностью такого плана, как *o*-хинон с *трет*-октильными заместителями.

В рамках этой идеи была поставлена задача по синтезу *бис-о*-семихинолята цинка на основе 3,5-ди-*трет*-октил-*o*-бензохинона с пиразином (**Pyр**) и исследование его магнитного поведения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу и исследованию химических превращений комплексов цинка проводили в условиях отсутствия кислорода и влаги воздуха. Используемые в работе растворители очищали и обезвоживали согласно рекомендациям [56]. В работе использовали коммерчески доступные реактивы: Zn (металлический, Aldrich), пиразин (Aldrich), I₂ (кристаллический, Aldrich), 3,5-ди-*трет*-октил-*o*-бензохинон получали согласно известной методике [57]. ИК-спектры регистрировали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ-1201 (суспензии в вазелиновом масле; кюветы KBr). Элементный анализ выполняли на приборе Elementar Vario El cube. Магнитную восприимчивость поликристаллических комплексов измеряли при помощи СКВИД-магнитометра Quantum Design MPMSXL в диапазоне температур 2–300 К с магнитным полем 0.5 Т.

Синтез ((3,5-*o*-SQ)₂Zn · (Pyр) · 3C₅H₁₂)_n (I).
Бис-о-семихинолят цинка на основе 3,5-ди-*трет*-октил-*o*-бензохинона (3,5-*o*-SQ) получали по аналогии с известной методикой синтеза 3,6-ди-*трет*-бутил-*бис-о*-семихинолята цинка [58]. Раствор 3,5-*o*-SQ (0.66 г (2 ммоль)) в тетрагидрофуране (ТГФ) при нагревании приводили во взаимодействие с амальгмированным цинком, перемешивание осуществляли в течение 2 ч до полного обесцвечивания реакционной смеси. Образовавшийся раствор отфильтровали от амальгамы на фильтре Шотта № 4 и добавляли эквивалентное количество 3,5-*o*-SQ (0.66 г, 2 ммоль), при этом образовывался раствор яркосинего цвета. К полученному раствору добавляли раствор пиразина (0.16 г, 2 ммоль) в ТГФ. Жидкую фазу упаривали при пониженном давлении и остаток растворяли в пентане. Выдерживание полученного раствора при –10°С позволило получить мелкокристаллический продукт I темно-синего цвета. Выход комплекса I 1.82 г (89%).

Найдено, %:	C 73.38;	H 10.94;	N 2.72.
Для C ₄₈ H ₇₆ N ₂ O ₄ Zn · 3C ₅ H ₁₂			
вычислено, %:	C 73.68;	H 10.99;	N 2.73.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1747 ср , 1665 ср , 1584 с , 1519 с , 1485 с , 1418 с , 1395 с , 1362 с , 1345 с , 1319 ср , 1287 ср , 1239 с , 1213 с , 1156 ср , 1132 ср , 1086 ср , 1075 ср , 1043 с , 1028 сл , 1016 ср , 1010 ср , 993 с , 974 ср , 943 сл , 922 ср , 886 сл , 868 с , 853 ср , 826 ср , 803 ср , 791 ср , 770 ср , 750 сл , 739 сл , 700 сл , 679 ср , 622 ср , 576 ср , 546 ср , 533 сл , 518 сл , 500 ср .

Синтез ((3,5- $^t\text{Oc-SQ}$) $_2\text{ZnINa(Pyr)(THF)}_2$) (II) выполняли аналогично методике [59]. Раствор диiodида цинка (0.64 г (2 ммоль)) получали перемешиванием раствора иода в ТГФ при нагревании над амальгамой цинка до полного исчезновения окраски иода с последующим декантированием с металла. Раствор 3,5- $^t\text{Oc-SQNa}$ (1.42 г, 4 ммоль) в ТГФ приливали к раствору диiodида цинка в том же растворителе. В дальнейшем ТГФ удалили при пониженном давлении, остаток растворяли в толуоле и приводили во взаимодействие с раствором пиразина (0.16 г, 2 ммоль) в том же растворителе. Последующая замена толуола на гексан позволила получить мелкокристаллический продукт II синего цвета. Выход комплекса II 1.96 г (94%).

Найдено, %: С 60.26; Н 8.24; N 2.70.

Для $\text{C}_{104}\text{H}_{168}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{I}_2\text{Na}_2\text{Zn}_2$

вычислено, %: С 60.49; Н 8.20; N 2.71.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1623 сл , 1608 сл , 1582 с , 1518 с , 1484 с , 1455 с , 1412 с , 1393 с , 1362 с , 1343 ср , 1320 ср , 1286 ср , 1238 с , 1213 ср , 1182 сл , 1148 ср , 1130 сл , 1121 сл , 1082 ср , 1065 ср , 1056 ср , 1026 с , 1008 ср , 993 с , 975 ср , 943 сл , 922 ср , 900 сл , 887 сл , 870 ср , 862 ср , 853 ср , 826 ср , 811 ср , 794 с , 770 ср , 740 сл , 680 ср , 671 ср , 576 ср , 549 с , 533 сл , 508 ср , 500 ср .

РСА монокристаллов соединений I и II проведен на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Venture Photon (MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, режим ϕ - и ω -сканирования, микрофокусный источник рентгеновского излучения Incoates I μ S 3.0) при температуре 150 (для I) и 100 К (для II) в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Первичное индентирование параметров элементарной ячейки, их уточнение, интегрирование экспериментальных интенсивностей отражений проведен с использованием программного комплекса Bruker APEX3 [60]. Учет поглощения интенсивностей отражений произведен по программе SADABS [61]. Структуры I и II расшифрованы прямыми методами [62] и уточнены полноматричным МНК по F^2 [63] в анизотропном приближении для всех неводородных атомов без каких-либо ограничений на тепловые или геометрические параметры структуры в случае I, а в случае структуры II разупорядоченные атомы углерода *трет*-бутильных групп, атомы углерода и кислорода молекул координированного тетрагидрофурана, атомы азота и углерода частично разупорядоченного пиразина уточнены с применением соответствующих ограничений на геометрические (инструкции SADI, FLAT) и тепловые (инструкции SIMU, RIGU) параметры модели. Остаточная электронная плотность в структуре I, относящаяся к сольватному разупорядоченному по множеству положений растворителю удалена из модели с помощью процедуры SQUEEZE [64]. Атомы водорода помещены в расчетные положения и уточнены в модели “наездника” с $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экр}}(\text{C})$ для атомов водорода метильных групп и $1.2U_{\text{экр}}(\text{O})$ для всех остальных атомов водорода. Расчеты выполнены с помощью пакета программ SHELXTL [62, 63] в среде обработки и визуализации структурных данных OLEX2 [65]. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения структур приведены в табл. 1, избранные длины связей и углы представлены в табл. 2.

Полный набор рентгеноструктурных параметров для I и II депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2250574 (I), 2250575 (II); ccdc.cam.ac.uk/structures).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По аналогии с ранее изученными бирадикальными производными металлов II группы на основе 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона [58], согласно схеме 1, был синтезирован бис-*о*-семихинолятный комплекс цинка ((3,5- $^t\text{Oc-SQ}$) $_2\text{Zn(THF)}_2$) на основе 3,5-ди-*трет*-октил-*о*-бензохинона. Полученный бис-3,5-ди-*трет*-октил-*о*-семихинолят цинка *in situ* был приведен во взаимодействие с пиразином в соотношении 1 : 1 с образованием ярко-синего раствора металлоорганического координационного полимера (МОКП) I (схема 1). Кристаллы полимерного комплекса I, пригодные для РСА, были выделены при длительном выдерживании реакционной системы в пентане при температуре -10°C . Молекулярное и кристаллическое строение комплекса I определено методом РСА. Молекулярная структура звена I, а также фрагмент кристаллической упаковки МОКП I приведены на рис. 1 и 2 соответственно.

Таблица 1. Кристаллографические данные и основные параметры уточнения структур комплексов I и II

Параметр	Значение	
	I	II
Состав	$C_{48}H_{76}N_2O_4Zn \cdot 3C_5H_{12}$	$C_{104}H_{168}N_4O_{10}I_2Na_2Zn_2$
<i>M</i>	810.47	2064.93
Кристаллическая система	Орторомбическая	Тетрагональная
Пространственная группа	<i>Ccca</i>	<i>I4₁/a</i>
<i>a</i> , Å	23.5481(14)	35.682(2)
<i>b</i> , Å	30.2146(18)	35.682(2)
<i>c</i> , Å	14.8464(9)	17.0518(10)
α , град	90	90
β , град	90	90
γ , град	90	90
<i>V</i> , Å ³	10563.2(11)	21710(3)
<i>Z</i>	8	8
ρ (выч.), г/см ³	1.019	1.264
μ , мм ⁻¹	0.502	1.073
Размеры кристалла, мм	0.090 × 0.070 × 0.070	0.090 × 0.060 × 0.020
Область сканирования θ , град	2.193–30.564	2.088–25.057
Количество измеренных/независимых отражений	78005/8096	63230/9604
<i>R</i> _{int}	0.0591	0.0614
Количество отражений с $I > 2\sigma(I)$	8096	9604
Число уточняемых параметров/ограничений	260/0	674/351
$R(F^2 > 2\sigma(F^2))$	$R_1 = 0.0439$, $wR_2 = 0.1125$	$R_1 = 0.0484$, $wR_2 = 0.1088$
R (по всем данным)	$R_1 = 0.0722$, $wR_2 = 0.1254$	$R_1 = 0.0714$, $wR_2 = 0.1168$
$S(F^2)$	1.033	1.059
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0.684/–0.496	0.646/–0.692

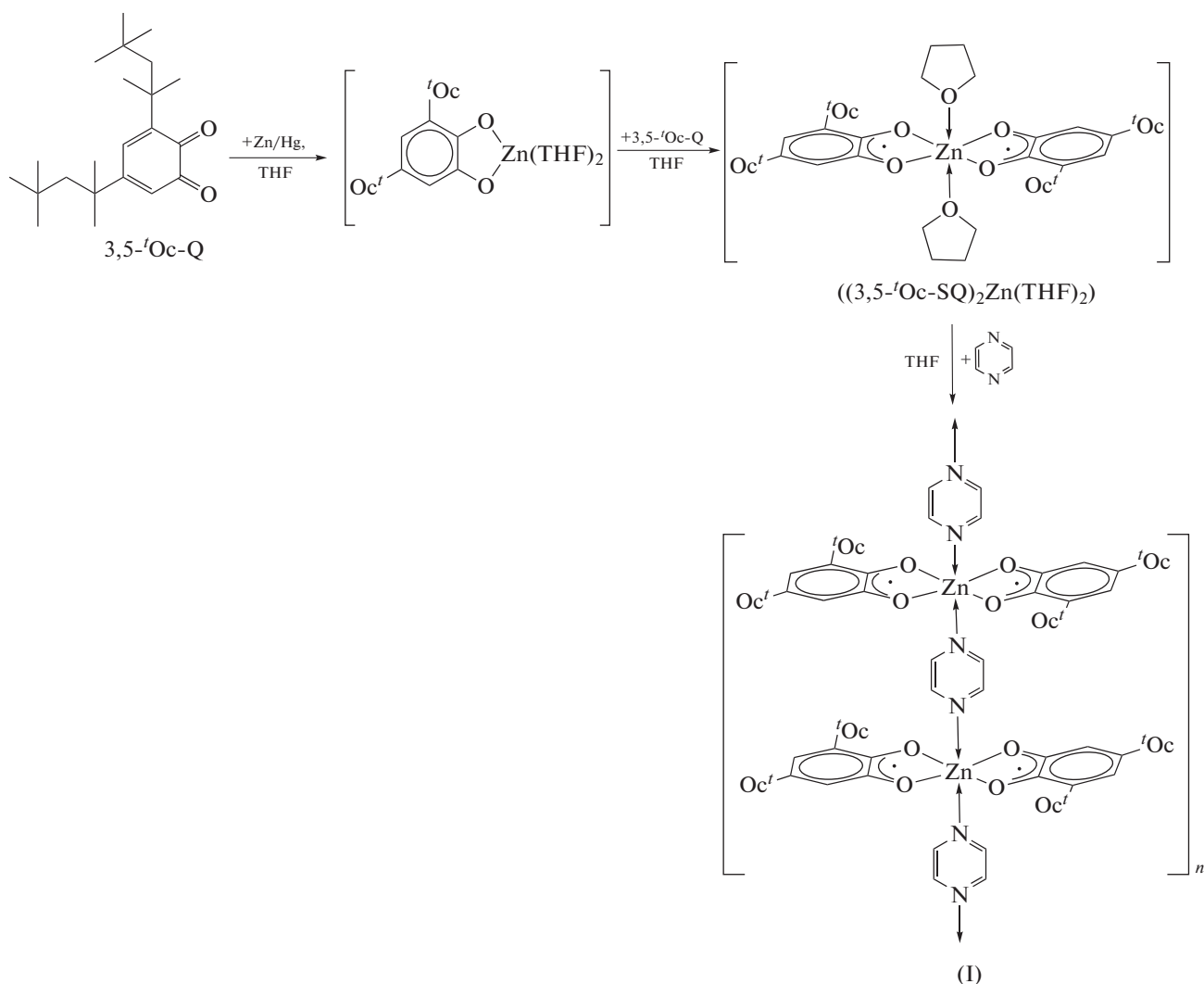


Схема 1.

Молекулярное строение комплекса I установлено методом РСА. Атом цинка в I имеет координационное окружение искаженного октаэдра, в экваториальной плоскости которого лежат атомы O(1), O(2), O(2A) и O(1A), а в вершинах находятся атомы N(1) и N(2) (рис. 3). Угол N(1)Zn(1)N(2) составляет 180,0, а углы O(1)Zn(1)O(1A) и O(2)Zn(1)O(2A) 178.14(6)° и 172.31(6)° соответственно. Плоскости диолатных лигандов отклонены в сторону одной из двух молекул пиразина, в результате чего длины связей Zn(1)–N(1) и Zn(1)–N(2) неравноценны и составляют 2.234(2) и 2.396(2) Å соответственно. Длины связей C(1,2)–O(1,2) равны 1.2850(18) и 1.2791(19) Å и характерны для полуторных связей C–O в *o*-семихинолятных комплексах металлов [51, 53, 58, 66]. Длины связей Zn(1)–O(1,2) (2.0271(11) и 2.0425(11) Å соответственно) находятся в интервале значений, типичных для *o*-семихинолятов цинка [52, 67]. В диолатном лиганде наблюдается хиноидное альтернирование, характерное для анион-ради-

кальной формы *o*-хинонового лиганда [68]. Полимерные цепи в I располагаются параллельно друг другу (рис. 2). Между ароматическими фрагментами в I не наблюдаются короткие π, π -контакты, которые довольно распространены в подобных системах [51, 53]. Как и ожидалось, это связано с наличием длинных и объемных *трет*-октильных заместителей в *o*-хиноновых лигандах. Примечательно, что все четыре *трет*-октильных заместителя располагаются по одну сторону от плоскости *o*-семихиноновых лигандов, максимально эффективно экранируя фрагменты SQ₂Zn друг от друга в рамках одной полимерной цепи.

При попытке получения такого же полимерного продукта встречным синтезом была проведена обменная реакция между 3,5-ди-*t*-Ос-*o*-семихинолятом натрия [59] и диiodидом цинка (схема 2). Однако ожидаемое осаждение иодида натрия из реакционной смеси не происходит даже после перерастворения полученного продукта в толуоле.

Таблица 2. Избранные длины связей (Å) и углы (град) для комплексов I и II*

Связь	I	II
	<i>d</i> , Å	
Zn(1)–O(1)	2.0271(11)	2.015(3)
Zn(1)–O(2)	2.0425(11)	2.079(3)
Zn(1)–O(3)		2.040(3)
Zn(1)–O(4)		2.082(3)
Zn(1)–I(1)		2.5836(6)
Zn(1)–N(1)	2.234(2)	
Zn(1)–N(2)	2.396(2)	
Na(1)–O(2)		2.320(3)
Na(1)–O(4)		2.406(3)
Na(1)–O(5)		2.42(2)
Na(1)–I(1)		3.1960(15)
Na(1)–N(1)		2.630(5)
Na(1)–O(4A)		2.503(3)
O(1)–C(1)	1.2850(18)	1.262(5)
O(2)–C(2)	1.2791(19)	1.277(5)
C(1)–C(2)	1.472(2)	1.467(5)
C(2)–C(3)	1.441(2)	1.406(6)
C(3)–C(4)	1.375(2)	1.361(6)
C(4)–C(5)	1.431(2)	1.436(6)
C(5)–C(6)	1.370(2)	1.354(6)
C(1)–C(6)	1.413(2)	1.447(6)
C(7)–C(8)		1.465(5)
C(8)–C(9)		1.403(5)
C(9)–C(10)		1.361(5)
C(10)–C(11)		1.437(5)
C(11)–C(12)		1.364(6)
C(12)–C(7)		1.434(5)
Угол	ω, град	
O(1)Zn(1)O(2)	81.80(4)	79.92(10)
O(1)Zn(1)O(2A)	98.07(4)	
O(1)Zn(1)O(1A)	178.14(6)	
O(1)Zn(1)N(1)	90.93(3)	
O(1)Zn(1)N(2)	89.07(3)	
O(1)Zn(1)O(3)		91.54(11)
O(1)Zn(1)O(4)		143.07(11)
O(1)Zn(1)I(1)		110.72(8)
O(2)Zn(1)O(3)		139.55(11)
O(2)Zn(1)O(4)		84.16(10)
O(2)Zn(1)I(1)		111.76(8)
O(2)Zn(1)O(2A)	172.31(6)	
O(2)Zn(1)O(1A)	89.07(3)	
O(2)Zn(1)N(1)	93.85(3)	
O(2)Zn(1)N(2)	86.15(3)	

Таблица 2. Окончание

Угол	ω, град	
N(1)Zn(1)N(2)	180.0	
O(3)Zn(1)O(4)		79.41(10)
O(3)Zn(1)I(1)		108.26(8)
O(2)Na(1)O(4)		72.31(10)
O(2)Na(1)O(5)		90.8(4)
O(2)Na(1)N(1)		101.00(13)
O(2)Na(1)I(1)		174.27(10)
O(2)Na(1)O(4A)		97.75(10)
O(4)Na(1)O(5)		96.6(6)
O(4A)Na(1)N(1)		96.6(6)
O(4)Na(1)I(1)		102.00(8)
O(4)Na(1)O(4A)		74.58(10)
O(4A)Na(1)O(5)		165.0(6)
O(4A)Na(1)I(1)		81.07(7)
O(4)Na(1)N(1)		168.03(14)
N(1)Na(1)I(1)		84.72(10)
O(5)Na(1)I(1)		91.1(2)
O(5)Na(1)N(1)		93.4(6)
O(2)Na(1)O(4A)		97.75(10)
Zn(1)I(1)Na(1)		73.68(3)
Zn(1)O(4)Na(1)		99.09(11)

* Преобразования симметрии, используемые для создания эквивалентных атомов: (A) $-x + 3/2, -y + 1, z$; (B) $x, -y + 1, z + 1/2$; (C) $x, -y + 1, z - 1/2$ (I). (A) $-x + 1/2, -y + 1/2, -z + 3/2$ (II).

Добавление к полученной смеси раствора пиразина в толуоле и последующая замена растворителя на гексан привели к получению кристаллического тетраядерного кластерного комплекса II,

который, по данным РСА, включает в себя двойное содержание следующих фрагментов: бис-о-семихинолят цинка, иодид натрия, молекула тетрагидрофурана и монодентатно координиро-

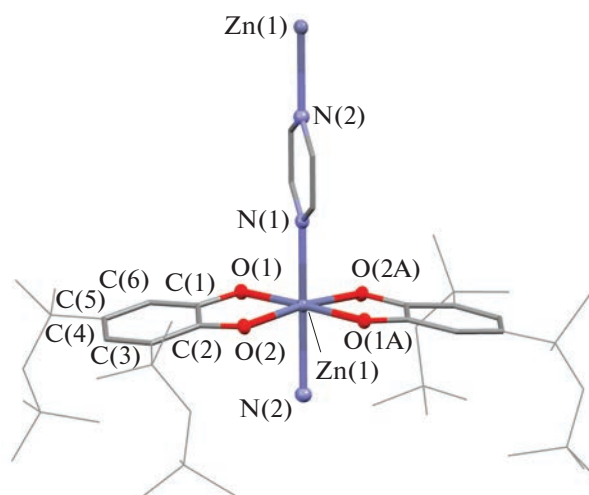


Рис. 1. Молекулярное строение звена МОКП I. Для ключевых атомов приведены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности. Атомы водорода не показаны для ясности.

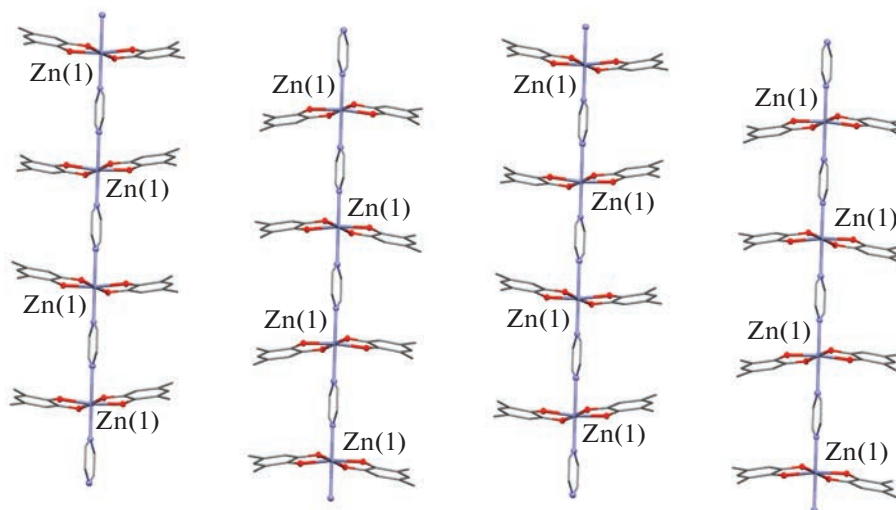


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки МОКП I. Для ключевых атомов приведены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности. *Трет*-октильные заместители представлены первым четвертичным атомом углерода, а атомы водорода не показаны для ясности.

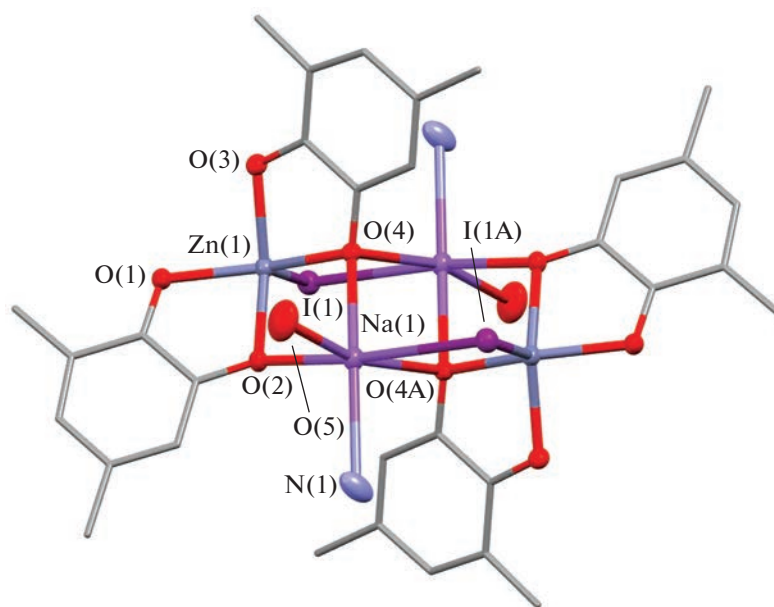


Рис. 3. Молекулярное строение комплекса II. Для ключевых атомов приведены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности. *Трет*-октильные заместители представлены первым четвертичным атомом углерода, пиразины — координированным атомом азота, а атомы водорода не показаны для ясности.

ванный пиразин. Молекулярное и кристаллическое строение комплекса II определено методом РСА. Молекулярная структура комплекса II приведена на рис. 3. Избранные длины связей и углы комплекса II представлены в табл. 2. Необходимо отметить, что неожиданное вовлечение иодида натрия в формирование полиядерного комплекса

в синтезе *o*-хиноновых производных металлов наблюдается впервые и связано, вероятно, с наличием разветвленных *трет*-октильных заместителей, которые в высокой степени экранируют внутреннюю сферу полиядерного комплекса и вызывают тем самым сольбилизирующий эффект для NaI.

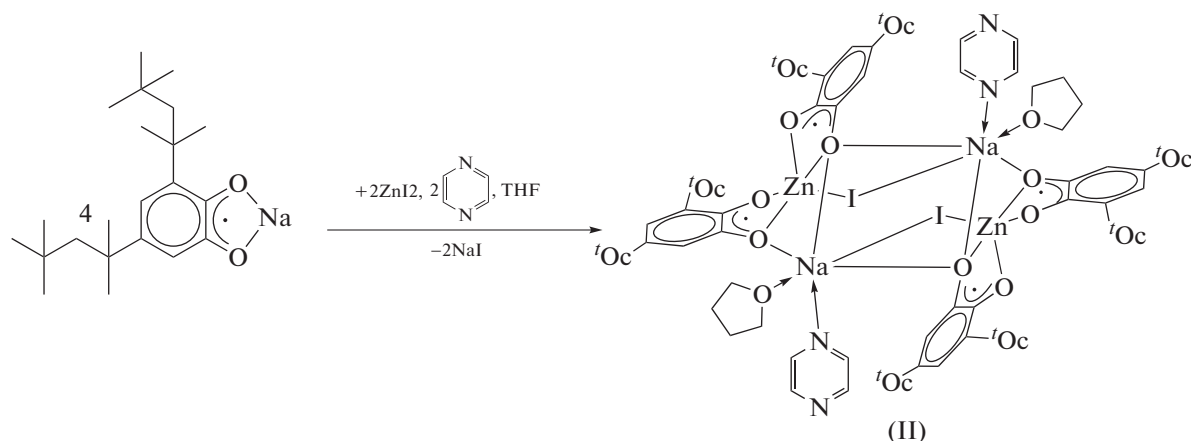


Схема 2.

Атом цинка в II имеет искаженное квадратно-пирамидальное окружение (рис. 4). В основании пирамиды лежат атомы O(1), O(2), O(3) и O(4), в аксиальной вершине — атом I(1). Цинк приподнят над плоскостью основания пирамиды на 0.676 Å. Расстояние Zn(1)—I(1) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов элементов (2.74 Å) [69, 70] и составляет 2.5836(6) Å, что указывает на координационное взаимодействие между атомом цинка и иода. В полиядерном комплексе II, в отличие от полимерного продукта I, наблюдается иное взаимное расположение *трет*-октильных заместителей: три из четырех разветвленных алкильных заместителя направлены в противоположную сторону от вершины тетрагональной пирамиды, а один располагается в направлении связи Zn—I. Длины связей C(1,2,7,8)—O(1,2,3,4) находятся в интервале 1.262(5)—1.277(5) Å и характерны для полуторных связей C—O в *о*-семихинолятных комплексах металлов [51, 55]. Длины связей Zn(1)—O(1,2,3,4) (2.015(3)—2.082(3) Å) находятся в интервале значений, типичных для *о*-семихиноновых комплексов цинка [52, 67]. В диолатном лиганде наблюдается хиноидное альтернирование, характерное для *о*-семихинолятных лигандов [68].

Атом натрия в полиядерном комплексе II имеет искаженно-октаэдрическое окружение, в плоскости лежат атомы N(1), O(5), O(4A) и O(4), а в вершинах находятся атомы I(1A) и O(2) (рис. 5). Угол I(1A)Na(1)O(2) составляет 174.27(10)°. Расстояние Na(1)—I(1A) соответствует ковалентному связыванию между элементами (сумма ковалентных радиусов натрия и иода 3.21 Å [69]) и составляет 3.1960(15) Å, что является среднестатистическим значением длин связей между вышеупомянутыми элементами в известных комплексах [71–78].

Спектр ЭПР полимера I представляет собой широкий неразрешенный синглет в кристаллическом состоянии и в растворе толуола как при комнатной температуре, так и в застеклованной матрице растворителя. Это свидетельствует о том,

что олигомерная структура соединения сохраняется в растворе и полного разбиения полимерной цепи на мономерные пятикоординационные фрагменты не происходит. Спектр ЭПР комплекса II в застеклованной матрице толуола демонстрирует суперпозицию нескольких сигналов, характерных для бирадикальных частиц (рис. 6). Подобный вид спектра наблюдали авторы [79] для родственного *бис*-3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинолята цинка. Суперпозицию множества сигналов в спектре ЭПР для комплекса II можно объяснить его полиядерной организацией. Молекулярное строение соединения II предполагает возможность трех различных диполь-дипольных взаимодействий между радикальными центрами: первый — между *о*-семихиноновыми лигандами, координированными на одном металле, еще два — от взаимодействия неспаренных электронов *о*-семихинолятных лигандов, связанных с разными атомами цинка. Кроме того, не следует исключать межмолекулярных контактов за счет водородных связей с участием некоординированного атома азота пиразина.

Экспериментальные зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для кристаллических образцов комплексов I и II представлены на рис. 7. Для комплекса I значение $\mu_{\text{эфф}}$ при 300 К составляет 2.48 М.Б. и хорошо согласуется с теоретической чисто спиновой величиной 2.45 М.Б. для двух парамагнитных центров со спинами $S = 1/2$. При понижении температуры $\mu_{\text{эфф}}$ сначала постепенно, а ниже 70 К более резко уменьшается, достигая 0.84 М.Б. при 5 К. Уменьшение $\mu_{\text{эфф}}$ при понижении температуры указывает на доминирование обменных взаимодействий антиферромагнитного характера. Модель обменно-связанного димера ($H = -2JS_1S_2$) плохо описывает экспериментальные данные (рис. 7а, красная кривая). По всей видимости, антиферромагнитные взаимодействия реализуются не только в *бис*-хелатных фрагментах (3,5-*т*Ос-SQ)₂Zn, но и между ними в полимерных цепях через π -ор-

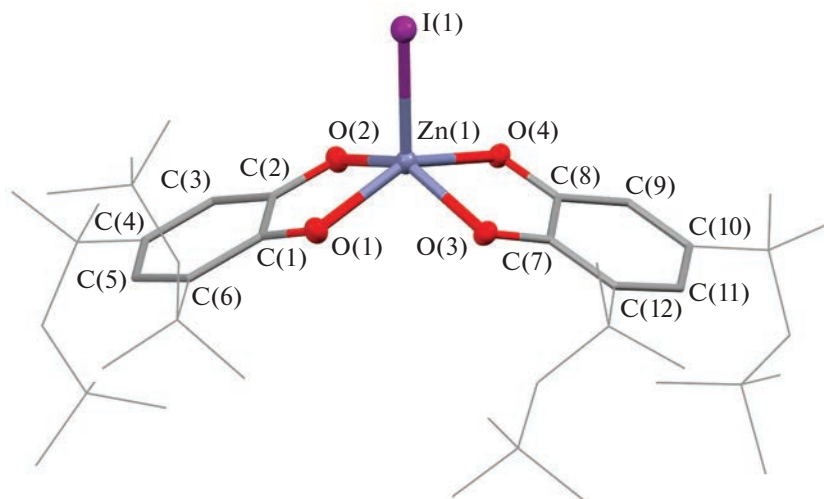


Рис. 4. Фрагмент комплекса II (координационное окружение атома Zn(1)).

битали мостиковых молекул пиразина. Так, ранее была показана чувствительность обменных взаимодействий между спинами *o*-семихинолятных лигандов к электронному строению дополнительных лигандов [80, 81]. Теоретическая кривая, учитывающая как обменные взаимодействия J_1 в *бис*-хелатных фрагментах $(3,5\text{'-Osc-SQ})_2\text{Zn}$, так и взаимодействия J_2 между ними, хорошо описывает экспериментальные данные (рис. 7а, зеленая кривая). Оптимальные значения параметров J_1 и J_2 , полученные при анализе зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ составляют -9.8 ± 0.1 и $-8.4 \pm 0.1 \text{ см}^{-1}$ соответственно.

Для комплекса II значение $\mu_{\text{эфф}}$ при 300 К составляет 3.17 М.Б., что немного ниже теоретической чисто спиновой величины 3.46 М.Б. для четы-

рех парамагнитных центров со спинами $S = 1/2$. При понижении температуры $\mu_{\text{эфф}}$ сначала постепенно, а ниже 150 К более резко уменьшается, выходя ниже 15 К на плато ~ 0.45 М.Б. В случае комплекса II зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ хорошо описывается моделью, предполагающей только обменные взаимодействия J в *бис*-хелатных фрагментах $(3,5\text{'-Osc-SQ})_2\text{Zn}$ с учетом примеси мономера p , которая обуславливает ненулевое значение $\mu_{\text{эфф}}$ при низких температурах. При анализе экспериментальных данных с использованием модели четырехспинового обменного кластера (спин-Гамильтониан $H = -2J(S_1S_2 + S_3S_4)$) оптимальные значения параметров J и p составляют $-52.0 \pm 0.1 \text{ см}^{-1}$ и $p = 1.9\%$ соответственно. Учет дополнительных обменных взаимодействий между спинами *o*-семихинонов соседних *бис*-хелатных фрагментов в молекуле комплекса II практически не влияет на значение параметра J , но приводит к перепараметризации. Можно отметить, что значения обменных параметров в октаэдрическом I и квадратно-пирамидальном II комплексах оказались близки к таковым для уже известных соединений

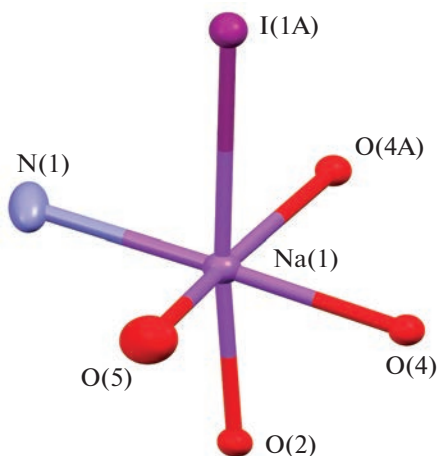


Рис. 5. Фрагмент комплекса II (координационное окружение атома Na(1)).

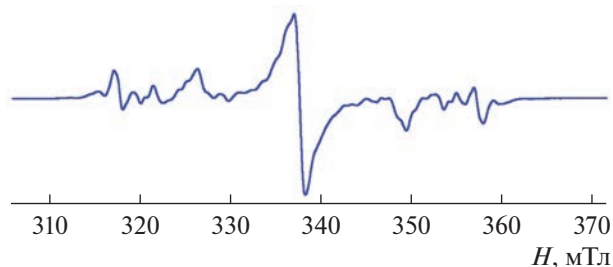


Рис. 6. Спектр ЭПР комплекса II в замороженной матрице растворителя (толуол- CH_2Cl_2 , 150 К).

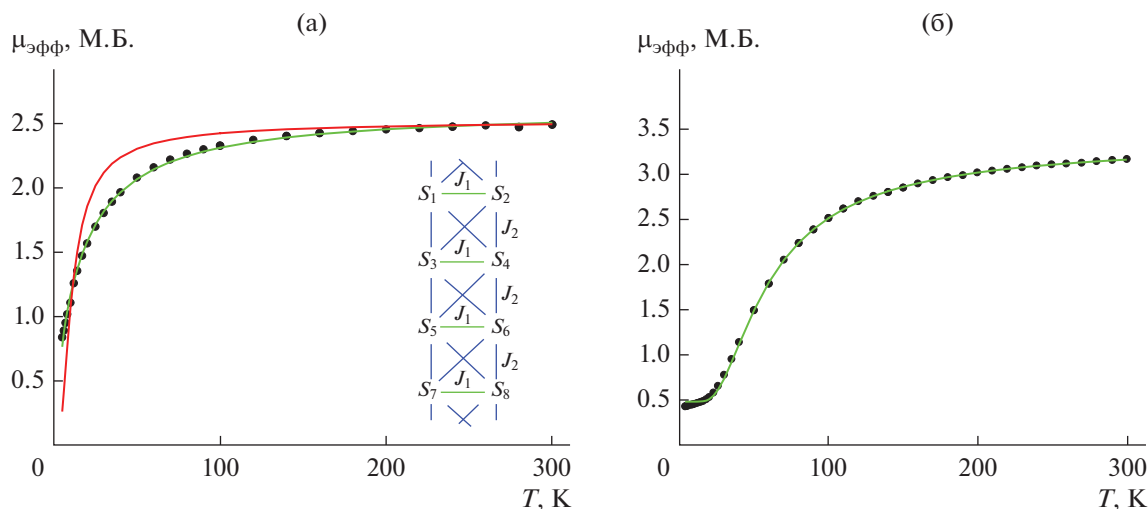


Рис. 7. Зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для I (а) и II (б). Сплошные линии — теоретические кривые.

цинка с аналогичным окружением металлоцентра соответственно [51, 52, 55].

Как и предполагалось, введение в органический лиганд стерически-затрудненного заместителя, каким является *трет*-октильный фрагмент, оказало влияние на то, что магнитные свойства синтезированных соединений в значительной степени стали определяться внутримолекулярными обменными взаимодействиями. В результате, при анализе зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для комплексов I и II учет межцепочечных или межмолекулярных обменных взаимодействий не требовался. Значительные различия в магнитном поведении комплексов обусловлены особенностями расположения парамагнитных лигандов в координационных узлах. Так, уменьшение угла между плоскостями *о*-семихинолатов в *бис*-хелатных фрагментах $(3,5\text{-'Oс-SQ})_2\text{Zn}$ приводит к увеличению энергии обменных взаимодействий, кластерная форма с квадратно-пирамидальным окружением металла демонстрирует гораздо более сильные антиферромагнитные обмены, чем полимерная с октаэдрическим окружением металлоцентра. Интересным фактом оказалось то, что различные синтетические подходы к синтезу соединений позволяют получать различные типы комплексов — полимерные цепи либо полиядерные кластеры.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным

оборудованием” (уникальный идентификатор RF — 2296.61321X0017, номер соглашения 075-15-2021-670). Рентгеноструктурные исследования комплексов I–II проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (грант № НШ-403.2022.1.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pierpont C.G. // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 219–221. P. 415.
2. Ершова И.В., Пискунов А.В., Черкасов В.К. // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 11. С. 1157 (Ershova I.V., Piskunov A.V., Cherkasov V.K. // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. P. 1157). <https://doi.org/10.1070/RCR4957>
3. Бубнов М.П., Пискунов А.В., Золотухин А.А. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 4. С. 204 (Bubnov M.P., Piskunov A.V., Zolotukhin A.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 224). <https://doi.org/10.31857/S0132344X20030019>
4. Kaim W., Das A., Fiedler J. et al. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 404. Art. e213114.
5. Rajput A., Sharma A.K., Barman S.K., et al. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 414. Art. e213240.
6. Pashanova K.I., Poddel'sky A.I., Piskunov A.V. // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 459. P. 214399.
7. Чегерев М.Г., Пискунов А.В. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. С. 109 (Chegerev M.G., Piskunov A.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 258). <https://doi.org/10.7868/S0132344X18020044>
8. Ершова И.В., Пискунов А.В. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 3. С. 132 (Ershova I.V., Piskunov A.V. // Russ.

- J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 3. P. 154).
<https://doi.org/10.31857/S0132344X20030020>
9. *Pierpont C.G.* // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 216–217. P. 99.
10. *Buchanan R.M., Pierpont C.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 4951.
11. *Shapovalova S.O., Guda A.A., Bubnov M.P. et al.* // Chem. Lett. 2021. V. 50. P. 1933.
12. *Bubnov M.P., Skorodumova N.A., Fukin G.K. et al.* // Polyhedron. 2021. V. 209. P. 115485.
13. *Tezgerevska T., Alley K.G., Boskovic C.* // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 268. P. 23.
14. *Drath O., Gable R.W., Moubaraki B. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 4141.
15. *Hendrickson D.N., Pierpont C.G.* // Top. Curr. Chem. 2004. V. 234. P. 63.
16. *Jung O.-S., Pierpont C.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 2229.
17. *Bubnov M.P., Kozhanov K.A., Skorodumova N.A. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 6679.
18. *Zolotukhin A.A., Bubnov M.P., Arapova A.V. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 14751.
19. *Guda A.A., Chegerev M.G., Starikov A.G. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2021. V. 33. P. 215405.
20. *Ilyakina E.V., Poddel'sky A.I., Cherkasov V.K. et al.* // Mendeleev Commun. 2012. V. 22. P. 208.
21. *Cherkasov V.K., Abakumov G.A., Grunova E.V. et al.* // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. P. 3916.
22. *Arsenyeva K.V., Klimashevskaya A.V., Pashanova K.I. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2022. V. 36. № 4. Art. e6593.
23. *Ershova I.V., Meshcheryakova I.N., Trofimova O.Y. et al.* // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 12309.
24. *Ershova I.V., Meshcheryakova I.N., Trofimova O.Y. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2022. V. 535. P. 121031.
25. *Pashanova K.I., Bitkina V.O., Yakushev I.A. et al.* // Molecules. 2021. V. 26. P. 4622.
26. *Maleeva A.V., Ershova I.V., Trofimova O.Y. et al.* // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. P. 83.
27. *Ершова И.В., Малеева А.В., Айсин Р.Р. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2023. Т. 72. № 1. С. 193 (*Ershova I.V., Maleeva A.V., Aysin R.R. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2023. V. 72. № 1. P. 193).
<https://doi.org/10.1007/s11172-023-3724-2>
28. *Малеева А.В., Трофимова О.Ю., Ершова И.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2023. № 7. С. 1441 (*Maleeva A.V., Trofimova O.Y., Ershova I.V. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. P. 1441).
<https://doi.org/10.1007/s11172-022-3550-y>
29. *Cameron L.A., Ziller J.W., Heyduk A.F.* // Chem. Sci. 2016. V. 7. P. 1807.
30. *Kramer W.W., Cameron L.A., Zarkesh R.A. et al.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 8825.
31. *Archer S., Weinstein J.A.* // Coord. Chem. Rev. 2012. V. 256. P. 2530.
32. *BaniKhaled M.O., Becker J.D., Koppang M. et al.* // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. P. 1869.
33. *Tichnell C.R., Daley D.R., Stein B.W. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 3986.
34. *Stein B.W., Tichnell C.R., Chen J. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 2221.
35. *Kirk M.L., Shultz D.A., Chen J. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. P. 10519.
36. *Kirk M.L., Shultz D.A., Hewitt P. et al.* // Chem. Sci. 2021. V. 12. P. 13704.
37. *Kirk M.L., Shultz D.A., Hewitt P. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. P. 12781.
38. *Shavaleev N.M., Davies E.S., Adams H. et al.* // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 1532.
39. *Yang J., Kersi D., Giles L.J. et al.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 4791.
40. *Sobotka S., Noßler M., Ostericher A.L. et al.* // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 1314.
41. *Ovcharenko V.I., Sagdeev R.Z.* // Russ. Chem. Rev. 1999. V. 68. P. 345.
42. *Koivisto B.D., Hicks R.G.* // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 2612.
43. *Ratera I., Veciana J.* // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 303.
44. *Iwamura H.* // Polyhedron. 2013. V. 66. P. 3.
45. *Faust T.B., D'Alessandro D.M.* // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 17498.
46. *Vostrikova K.E.* // Coord. Chem. Rev. 2008. V. 252. № 12–14. P. 1409.
47. *Halcrow M.A.* N.Y.: John Wiley & Sons, Ltd., 2013. 576 p.
48. *Poddel'sky A.I., Cherkasov V.K., Abakumov G.A.* // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. P. 291.
49. *Paretzki A., Hubner R., Ye S. et al.* // Mater. Chem. C. 2015. V. 3. P. 4801.
50. *Paretzki A., Bubrin M., Fiedler J. et al.* // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. P. 5414.
51. *Piskunov A.V., Maleeva A.V., Bogomyakov A.S. et al.* // Polyhedron. 2015. V. 102. P. 715.
52. *Piskunov A.V., Maleeva A.V., Fukin G.K. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 455. P. 213.
53. *Piskunov A.V., Maleeva A.V., Bogomyakov A.S. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. P. 1618.
54. *Bellan E.V., Poddel'sky A.I., Protasenko N.A. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 1.
55. *Пискунов А.В., Малеева А.В., Богомяков А.С. и др.* // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 5. С. 259 (*Piskunov A.V., Maleeva A.V., Bogomyakov A.S. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 309).
<https://doi.org/10.1134/S0132344X19050025>
56. *Perrin D.D., Armarego W.L.F., Perrin D.R.* Purification of Laboratory Chemicals. Oxford: Perrin Pergamon Press, 1980. 568 p.
57. *Кочерова Т.Н., Дружков Н.О., Арсеньев М.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2023. Т. 72. № 5. С. 1192 (*Kocherova T.N., Druzhkov N.O., Arsenyev M.V. et al.* // Russ. Chem. Bul. 2023. V. 72. № 5. P. 1192).
58. *Пискунов А.В., Малеева А.В., Абакумов Г.А. и др.* // Коорд. химия. 2011. Т. 37. № 4. С. 243 (*Piskunov A.V., Maleeva A.V., Abakumov G.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2011. V. 37. P. 243).
<https://doi.org/10.1134/S1070328411030092>
59. *Piskunov A.V., Mescheryakova I.N., Bogomyakov A.S. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2009. V. 12. P. 1067.

60. Bruker, APEX3, SAINT, and, SADABS. Madison (WI, USA): Bruker, AXS, Inc., 2016.
61. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // *J. Appl. Cryst.* 2015. V. 48. P. 3.
62. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3.
63. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
64. Spek A.L. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 9.
65. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339.
66. Brown S.N. // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 1251.
67. Glavinović M., Qi F., Katsenis A.D. et al. // *Chem. Sci.* 2016. V. 7. P. 707.
68. Piskunov A.V., Meshcheryakova I.N., Maleeva A.V. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. № 20. P. 3252.
69. Batsanov S.S. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1991. V. 36. № 12. P. 1694.
70. Emsley J. *Elements*. Oxford: Clarendon Press, 1991. 251 p.
71. Dankert F., Hänisch C. // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 3518.
72. Sugimoto K., Takaya H., Maekawa M. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2018. V. 18. P. 571.
73. Dange D., Choong S.L., Schenk C. et al. // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. P. 9304.
74. Li F., Yin H., Wang D. // *Acta Crystallogr. E.* 2006. V. 62. P. m437.
75. Zábranský M., Císařová I., Štěpnička P. // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. Art. e14494.
76. Raston C.L., Whitaker C.R., White A.H. // *Aust. J. Chem.* 1989. V. 42. P. 1393.
77. Voegel J.C., Thierry J.C., Weiss R. // *Acta Crystallogr. B.* 1974. V. 30. P. 56.
78. Knölker H.-J., Baum E., Goesmann H. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999. V. 38. P. 2064.
79. Ożarowski A., McGarvey B.R., Peppe C. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. P. 3288.
80. Ovcharenko V.I., Gorelik E.V., Fokin S.V. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 10512.
81. Piskunov A.V., Ershova I.V., Bogomyakov A.S. et al. // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 6090.

УДК 546.561:544.31

ГЕТЕРОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ТРИФТОРАЦЕТАТА СЕРЕБРА С МЕДЬЮ, ИНДИЕМ, ЦИНКОМ. СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ТРИФТОРАЦЕТАТА МЕДИ

© 2023 г. И. П. Малкерова¹, Д. Б. Каюмова¹, Е. В. Белова¹, М. А. Шмелев¹, А. А. Сидоров^{1, *}, И. Л. Еременко¹, А. С. Алиханян¹

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

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

Поступила в редакцию 24.11.2022 г.

После доработки 31.01.2023 г.

Принята к публикации 15.02.2023 г.

Методами ТГ-, ДСК- и масс-спектрометрии исследованы твердофазные реакции взаимодействия трифторацетата серебра CF_3COOAg с медью, индием, цинком. Установлено, что в результате взаимодействия в интервале температур 358–428 К образуются трифторацетаты этих металлов без потери массы навесок. Полученные экспериментальные данные позволили рассчитать стандартную энтальпию образования трифторацетата меди $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CF}_3\text{COOCu}, \text{к}) = -1020.5 \pm 18.0 \text{ кДж/моль}$.

Ключевые слова: ТГ, ДСК, масс-спектрометрия, трифторацетат серебра, стандартная энтальпия образования, парообразование

DOI: 10.31857/S0132344X22600515, **EDN:** NGONJB

Для получения металлических, оксидных, карбидных пленок, покрытий, нанокристаллического материала с интересными оптическими, электрическими, механическими свойствами широко применяют процессы, основанные на гетерофазных химических реакциях [1, 2]. Наиболее часто применяемый метод — это химическое осаждение из газовой фазы CVD (англ. Chemical vapor deposition). Практически всегда при использовании процесса CVD подложка помещается в реактор, куда подаются пары одного или нескольких веществ (прекурсоры), которые, вступают в реакцию и/или разлагаются на поверхности или вблизи поверхности нагретого объекта/подложки, при этом на поверхности объекта в виде тонкой пленки осаждается необходимое вещество. Все CVD-процессы различаются по способу проведения химических реакций, например, термический, лазерный, фото, микроволновый. Для всех этих процессов очень важен подходящий химический предшественник — прекурсор. Прекурсор может быть газообразным, жидким или твердым, он должен быть легколетучим, чтобы испаряться при относительно низкой температуре и, реагируя с подложкой, давать сплошную тонкую пленку. Подобными свойствами обладают многие металлоорганические или координационные соединения металлов с органическими лигандами. Основные требования, предъявляемые к идеальному прекур-

сору это летучесть; достаточная термическая стабильность в течение испарения; высокая чистота; высокая летучесть продуктов разложения, чтобы избежать загрязнения растущей пленки; стабильность при хранении в течение длительного периода.

Как видно из вышеперечисленного, главное требование при выборе прекурсора — это знание основных его термодинамических характеристик (летучесть, стандартная энтальпия образования, диссоциации, энергия Гиббса). В качестве основных прекурсоров в методике Thermal CVD часто используются координационные соединения металлов с органическими лигандами [3–6], термодинамические характеристики которых, к сожалению, мало изучены. Главным образом это связано с экспериментальными проблемами, возникающими при исследовании этих веществ. Развитию методики определения значений стандартных энтальпий образования таких прекурсоров и посвящена данная работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ранее нами была предложена методика определения основной энергетической характеристики вещества — стандартной энтальпии образования триметилацетатов (пивалатов) металлов, основанная на измерении методом дифференциальной

сканирующей калориметрии (ДСК) энтальпии гетерофазной реакции металла с пивалатом серебра [4, 5],



которая характеризуется относительно малой энергией связи Ag—Piv [5, 6].

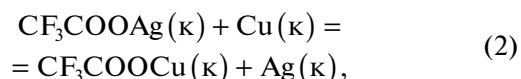
Вместо пивалатного комплекса в данной методике могут быть использованы и иные карбоновые соли серебра с термически устойчивым кислотным остатком и невысокой энергией связи металл—лиганд. Подобные соединения позволяют значительно расширить возможность применения этой методики. Анализ известных литературных данных по стандартным энтальпиям образования карбоновых, фторкарбоновых кислот [7], радикалов $\text{RCOO}^\bullet$, $\text{RF}_n\text{COO}^\bullet$, карбоксилатов металлов и энтальпий связи RCOO—H [7–11] позволил на основе метода химического подобия [12] оценить достаточно надежно стандартную энтальпию образования кристаллического трифторацетата серебра $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) = -992.0 \pm 18.0 \text{ кДж/моль}$.

Для проверки и отработки методики с новым карбоксилирующим агентом было выполнено ДСК-исследование реакции меди с трифторацетатом серебра, аналогичное взаимодействию с пивалатом серебра в [4]. В настоящей работе использовали комплекс CF_3COOAg , синтезированный по методике [13, 14], и мелкодисперсную электролитическую медь чистотой 99.99%. Порошки реактивов аккуратно перетирали в тефлоновой ступке, периодически перемешивая шпателем в течение 5 ч. Для дальнейших исследований пробоподготовка проходила без прессования таблеток. Термическое поведение системы $[\text{CF}_3\text{COOAg—Cu}]$ было изучено методом ДСК на приборе 204 HP Phoenix производства фирмы NETZSCH в температурном диапазоне 358–428 К при постоянной скорости нагрева (5 или 10 К/мин). Первоначально выбрали температурный интервал от комнатной температуры до температуры начала разложения CF_3COOAg [14], равной 473 К, однако в дальнейшем его скорректировали исходя из устойчивости продукта реакции трифторацетата серебра с медью. Измерения проводили в алюминиевых тиглях с проколотой крышкой при атмосферном давлении в динамической атмосфере азота (поток газа 40 мл/мин) при защитном потоке инертного газа 70 мл/мин. Прибор был заранее откалиброван по температуре и чувствительности от 173 до 773 К по параметрам фазовых переходов высокочистых стандартов Hg, In, Sn, Zn, Bi, Pb, CsCl.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выполненные исследования и масс-спектральный анализ продуктов реакции показали, что твердофазное взаимодействие меди с трифторацета-

том серебра в интервале температур 358–428 К протекает по реакции



т.е. ниже температуры начала разложения AgCF_3COO при скорости нагрева 5–10 К/мин [14]. Подобный ход эксперимента исключает побочный процесс разложения трифторацетата серебра без образования соли меди. Как показали экспериментальные данные, образец практически не терял массу при остановке нагрева до $T = 433 \text{ K}$.

Для оценки теплоты реакции (2) (рис. 1) использовали смеси с разным соотношением компонентов (Cu, AgCF_3COO), для каждой из которых проводили по 2–3 измерения, чтобы определить средний тепловой эффект (Q , Дж/г) реакции и стандартное отклонение этого значения ΔQ (табл. 1). Тепловой эффект реакции (2) (Q) пропорционален энтальпии реакции (при условии независимости этой величины от температуры) $\Delta_r H$ и количеству вещества (моль) AgCF_3COO ($m_{\text{AgCF}_3\text{COO}}/M_{\text{AgCF}_3\text{COO}}$), приходящегося на 1 г смеси ($m_{\text{Cu}} + m_{\text{AgCF}_3\text{COO}}$):

$$Q = \Delta_r H \frac{m_{\text{AgCF}_3\text{COO}}}{M_{\text{AgCF}_3\text{COO}} (m_{\text{Cu}} + m_{\text{AgCF}_3\text{COO}})}.$$

На рис. 2 представлено изменение Q , Дж/г смеси в зависимости от количества (моль) трифторацетата серебра на 1 г смеси (x):

$$x = \frac{m_{\text{AgCF}_3\text{COO}}}{M_{\text{AgCF}_3\text{COO}} (m_{\text{Cu}} + m_{\text{AgCF}_3\text{COO}})}.$$

Тангенс угла наклона прямой (полученный методом линейной регрессии с фиксированным пересечением с осью y в 0 при $x = 0$) численно равен значению теплоты реакции (2) $Q = 28450 \pm \pm 360 \text{ Дж/моль}$. Учитывая низкие температуры эксперимента, приняли, что энтальпия реакции (2), найденная в интервале температур 358–428 К, со-

ответствует температуре 298.15 К $\Delta_r H_{298}^\circ = -28.5 \pm \pm 0.5 \text{ кДж/моль}$. По закону Гесса и известному (оцененному) значению энтальпии образования кристаллического трифторацетата серебра впервые дали оценку стандартной энтальпии образования кристаллического комплекса меди(I) $\Delta_r H_{298}^\circ(\kappa, \text{CuCF}_3\text{COO}) = -1020.5 \pm 18.0 \text{ кДж/моль}$.

Полученные результаты показывают, что используемая нами аппаратура и термодинамические характеристики карбоксилирующего агента (CF_3COOAg) соответствуют методическим требованиям, необходимым для определения и расчета

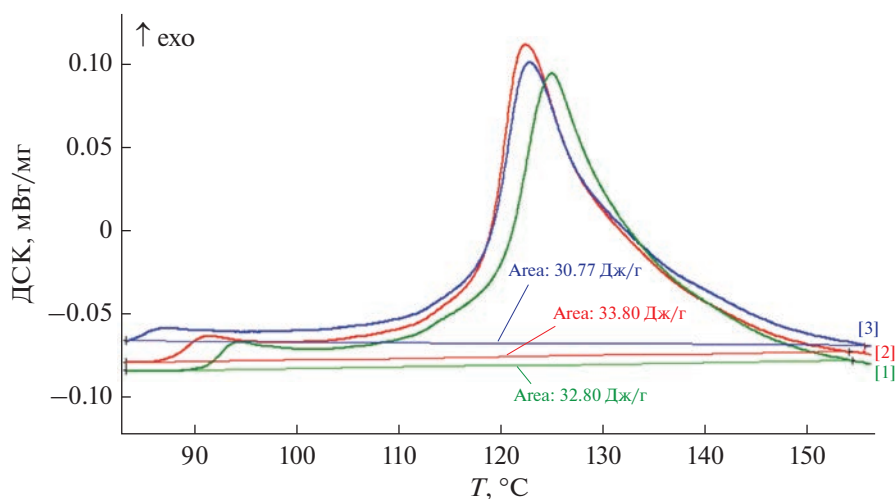


Рис. 1. Кривые ДСК, снятые для смеси с $R = 10.2$.

стандартных энтальпий образования координационных соединений металлов с трифторацетатными лигандами.

В связи с этим нами проведены предварительные исследования реакций взаимодействия CF_3COOAg с металлическими цинком и индием с целью получения их летучих координационных соединений, необходимых для синтеза тонких оксидных пленок индий–олово (ITO – indium tin oxide). Востребованные современной промышленностью тонкие оксидные пленки ITO имеют высокую стоимость, что побуждает искать более дешевые аналоги, в качестве которых среди прочих материалов были предложены оксид цинка [15–19] и допированный фтором оксид цинка FZO [20–25]. По сравнению с оксидом цинка FZO имеет ряд преимуществ: аномально большой линейный электрооптический эффект и более однородные катодоллюминесцентные свойства, которые делают его еще более привлекательным для коммерческого использования. Для получения FZO зача-

стую применяют различные комбинации прекурсоров – источников ZnO и фторирующих агентов, например, диэтилцинк и гексафторпропен или ацетат цинка и фторид аммония. В работе [26] продемонстрирована возможность получения оксидных пленок с содержанием фтора около 1.2% из одного, а не двух прекурсоров – фторированных кетоиминатов цинка. Использование подобного рода прекурсоров дает ряд преимуществ: они летучи, не требуют присутствия кислорода в процессе осаждения, осаждаются при температуре прекурсора 523 К и подложки 673 К, имеют очень низкое загрязнение углеродом в объеме. Не исключено, что подобными свойствами могут характеризоваться прекурсоры координационных соединений цинка и индия на основе трифторуксусной кислоты. В связи с этим исключительно важны работы по определению стандартных энтальпий образования и термодинамики процессов парообразования трифторацетатов цинка и индия. Масс-спектральный анализ газовой фазы

Таблица 1. Условия измерений и суммарный тепловой эффект

m , мг		R^*	AgCF_3COO , моль/г смеси	Q , Дж/г	ΔQ , Дж/г
AgCF_3COO	Cu				
37.39	115.26	10.64	0.001108	32.5	1.5
22.75	114.30	17.33	0.000751	21.6	0.2
25.15	230.00	31.55	0.000446	13.0	0.8
20.60	135.90	22.76	0.000596	17.1	0.1
41.40	167.40	13.95	0.000897	27.2	0.7
44.37	42.13	3.28	0.002321	64.8	1.3

* Отношение количеств (в моль) Cu к AgCF_3COO .

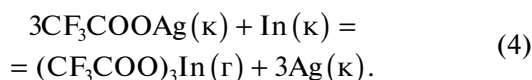
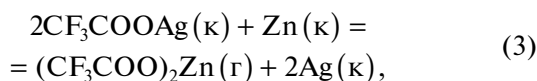
Таблица 2. Масс-спектр* газовой фазы $[\text{AgCF}_3\text{COO-In}]$, $T = 540 \text{ K}$ ($U_{\text{иониз}} = 60 \text{ эВ}$)

Ион	In^+	InL_2^{+**}	InL_3^+	InFL^+	In_2L_4^+	In_2L_5^+
Относительная интенсивность, %	250	100	2.5	10	3	0.5

* Масс-спектр приведен с учетом изотопного состава.

** $\text{L} = \text{CF}_3\text{COO}$.

над системами $\text{Zn-AgCF}_3\text{COO}$, $\text{In-AgCF}_3\text{COO}$ (табл. 2) показал, что в интервале температур 350–520 К протекают следующие гетерофазные реакции

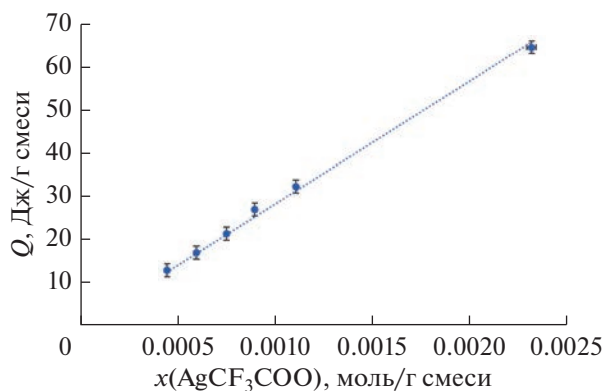


Протекание этих реакций позволяет успешно использовать методику, рассматриваемую в работе, для определения значений стандартных энтальпий образования и диссоциаций трифторацетатов цинка, индия и термодинамического расчета условий получения тонких оксидных пленок на основе системы In-Zn-O , допированной фтором.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Термический анализ проведен с использованием оборудования МГУ им. М.В. Ломоносова в рамках тематики “Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение” (№ 12103130039-1).

**Рис. 2.** Зависимость теплоты реакции на 1 г смеси от количества (моль) AgCF_3COO на 1 г смеси.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00086).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическая парофазная металлизация. М.: Наука, 2000. 496 с.
2. Fromm K.M., Gueneau E.D. // Polyhedron. 2004. V. 23. P. 1479.
3. Paramonov S., Samoilencov S., Papucha S. et al. // J. Phys. IV. 2001. V. 11. P. Pr3-645-52.
4. Morozova E.A., Dobrokhotova Zh.V., Alikhanyan A.S. // J. Therm. Anal. Calorim. 201. V. 130. № 3. P. 2211.
5. Lukyanova V.A., Papina T.S., Didenko K.V. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. V. 92. P. 743.
6. Kamkin N.N., Kayumova D.B., Yaryshev N.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. P. 1308.
7. Luo Y.-R. Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds. CRC Press LLC, 2003.
8. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ. Т. 4. Ч. 1.; Т. 6. Ч. 1. 1965–1981.
9. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.
10. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Справочник. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968. 470 с.
11. NIST Chemistry WebBook / Eds. Linstrom P.J., Mallard W.G. NIST Standard Reference Database Number 69. Gaithersburg (MD, USA): National Institute of Standards and Technology, 2023. <https://doi.org/10.18434/T4D303>
12. Купеев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970. 520 с.
13. Christie K.O., Naumann D. // Spectrochim. Acta. A. 1973. V. 29. № 12. P. 2017. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(73\)80060-1](https://doi.org/10.1016/0584-8539(73)80060-1)
14. Szczesny R., Szlyk E. // J. Therm. Anal. Calorim. 2013. V. 111. № 2. P. 1325.
15. Li H., Zhao B., Ding R. et al. // Crystal Growth Design. 2012. V. 12. № 8. P. 4170.
16. Chirakkara S., Nanda K.K., Krupanidhi S.B. // Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 3647.
17. Bernik S., Kosir M., Guilmeau E. // Zastita Materijala. 2016. V. 57. N. 2. P. 318.

18. *Gholami M., Khodadadi A.A., Anaraki Firooz A. et al.* // *Sensors Actuators. B.* 2015. V. 212. P. 395.
19. *Ahmad M., Zhao J., Iqbal J. et al.* // *J. Phys. D.* 2009. V. 42. P. 165406.
20. *Mishra S., Daniele S.* // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. № 16. P. 8379.
21. *Hichou A.E., Bougrine A., Bubendorff J.L. et al.* // *Semicond. Sci. Technol.* 2002. V. 17. № 6. P. 607.
22. *Gunasekaran E., Ezhilan M., Mani et al.* // *Semicond. Sci. Technol.* 2018. V. 33. № 9. Art. 095005.
23. *Antony A., Pramodini S., Kityk I.V. et al.* // *Physica. E.* 2017. V. 94. P. 190.
24. *Kadi M.W., McKinney D., Mohamed R.M. et al.* // *Ceramics Intern.* 2016. V. 42. № 4. P. 4672.
25. *Choi Y.-J., Park H.-H.* // *J. Mater. Chem. C.* 2014. V. 2. № 1. P. 98.
26. *Cosham S.D., Kociok-Köhn G., Johnson A.L. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 2015. № 26. P. 4362.

УДК 548.31:544.25:547-316:537.635

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА Cu(II) С β -ЕНАМИНОКЕТОНОМ

© 2023 г. О. А. Туранова^{1, *}, А. Т. Губайдуллин², А. А. Суханов¹, Е. Н. Фролова¹, В. Н. Ковганко³,
А. Ф. Сайфина², А. Н. Туранов¹

¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН, Казань, Россия

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия

³Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

*e-mail: lightur@mail.ru

Поступила в редакцию 14.12.2022 г.

После доработки 06.04.2023 г.

Принята к публикации 10.04.2023 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии электронного парамагнитного резонанса исследована структура и магнитные свойства монокристалла *бис*-{1-[4-(4-пентилоксибензоилокси)фенил]-3-амил-1-амино-проп-1-ен-3-оната}меди(II), проявляющего нематический мезоморфизм.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, электронный парамагнитный резонанс, жидкий кристалл, енаминокетон, Cu(II)

DOI: 10.31857/S0132344X22600588, **EDN:** NHHPOB

Металломезогенами являются жидкие кристаллы (ЖК), состоящие из координационных соединений. Наличие иона металла приводит к интересным комбинациям физических свойств, характерных как для соединений металлов (электрических, магнитных, оптических), так и для жидких кристаллов (сочетание текучести и анизотропии). Способность металломезогенов к самосборке в надмолекулярные структуры и отклику на слабые внешние воздействия делает их перспективными материалами в электронике. Металломезогены используются в качестве многофункциональных материалов, поскольку они могут сочетать жидкокристаллическое состояние с фото- и электролюминесценцией, что делает их перспективными для оптоэлектроники, энергетики, биомедицины [1, 2]. Важной задачей молекулярного дизайна металломезогенов является установление взаимосвязи структуры и жидкокристаллических свойств. При этом необходимо учитывать влияние иона металла на геометрию хелатного узла, которая определяет не только физические, но и жидкокристаллические свойства [3]. Наиболее информативным методом определения структуры является рентгеноструктурный анализ (РСА), поскольку кристаллы обладают строгой периодичностью строения и представляют собой дифрак-

ционную решетку для рентгеновских лучей. Также получение достоверных данных о строении ближайшего окружения иона металла в комплексном соединении и о конформации хелатного узла возможно методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Сочетание РСА и ЭПР дает наиболее точную и достоверную структурную информацию о координационных соединениях.

Ранее получен гомологический ряд (C_3H_7- C_9H_{19}) жидкокристаллических комплексов *бис*-{1-[4-(4-алкилоксибензоилокси)фенил]-3-амил-1-амино-проп-1-ен-3-оната}меди(II) [4]. Показано, что наличие сложноэфирной группы в лигандах этого ряда приводит к снижению температуры плавления и увеличению ширины нематической мезофазы по сравнению с их бифенильными аналогами. Методом спектроскопии ЭПР изучены аморфные порошки, ориентированные расплавы и растворы данных соединений в толуоле ($g_x = g_y = 2.039 \pm 0.005$; $g_z = 2.205 \pm 0.005$; $A_x = A_y = 40 \pm 5$ МГц; $A_z = 490 \pm 10$ МГц). Установлено плоскоквадратное строение хелатного узла этих комплексов, которое позволяет формироваться жидкокристаллической текстуре [5]. В настоящей работе методами ЭПР и РСА исследована структура комплекса *бис*-{1-[4-(4-пентилоксибензоилок-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, детали уточнения структуры комплекса I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{52}H_{64}N_2O_8Cu$
Форма кристаллов	Призматическая
M	908.59
Температура, К	296(2)
Сингония	Триклинная
Пр. группа	$P\bar{1}$
Размер кристалла	$0.02 \times 0.33 \times 0.70$ мм
Z, Z'	2, 1
$a, \text{\AA}$	9.789(3)
$b, \text{\AA}$	11.247(4)
$c, \text{\AA}$	22.412(8)
α , град	81.381(4)
β , град	88.377(4)
γ , град	84.890(5)
$V, \text{\AA}^3$	2429.7(14)
$F(000)$	966
$\rho(\text{выч}), \text{г/см}^3$	1.242
$\mu, \text{мм}^{-1}$	5.04
Интервал углов θ , град	$1.930 \leq \theta \leq 27.946$
Измерено отражений (R_{int})	19346 (0.0535)
Число независимых рефлексов	10594
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	4393
Число уточняемых параметров	555/12
R_1/wR_2 (отражения с $I > 2\sigma(I)$)	0.0729/0.1758
R_1/wR_2 (по всем отражениям)	0.1791/0.2271
GOOF по F^2	0.969
Остаточная электронная плотность (max/min), ($e \text{\AA}^{-3}$)	0.707/–0.520

стерических ограничений. Благодаря центросимметричному расположению молекул комплекса Cu(II) в кристалле все образуемые межмолекулярные взаимодействия оказываются идентичными с обеих сторон вытянутой молекулы, так что реализация множественных контактов ароматических фрагментов C–H... π (с расстояниями H...Cg (центр цикла) в диапазоне значений 2.60–3.00 $\text{\AA}$) (рис. 3а) приводит к связыванию молекул друг с другом в бесконечную цепочку вдоль кристаллографического направления $0a$ (рис. 3а). При этом водородные связи между молекулами типа C–H...O соединяют подобные цепочки в двумерные супрамолекулярные мотивы — слои H-свя-

занных молекул, располагающиеся параллельно кристаллографической плоскости $0ab$ (рис. 3б).

В целом упаковка молекул в кристалле комплекса I представляет собой параллельную укладку описанных выше супрамолекулярных 2D-структур вдоль кристаллографического направления $0c$ (рис. 3в). При такой упаковке не достигается высокая плотность — рассчитанный коэффициент упаковки Китайгородского равен 0.641, что оказывается ниже значений, характерных для кристаллов органических соединений (0.65–0.75), хотя общий размер пустот в кристалле, потенциально доступных для растворителя, оказывается не столь высоким и равен 65.9 $\text{\AA}^3$. Интересно отметить, что

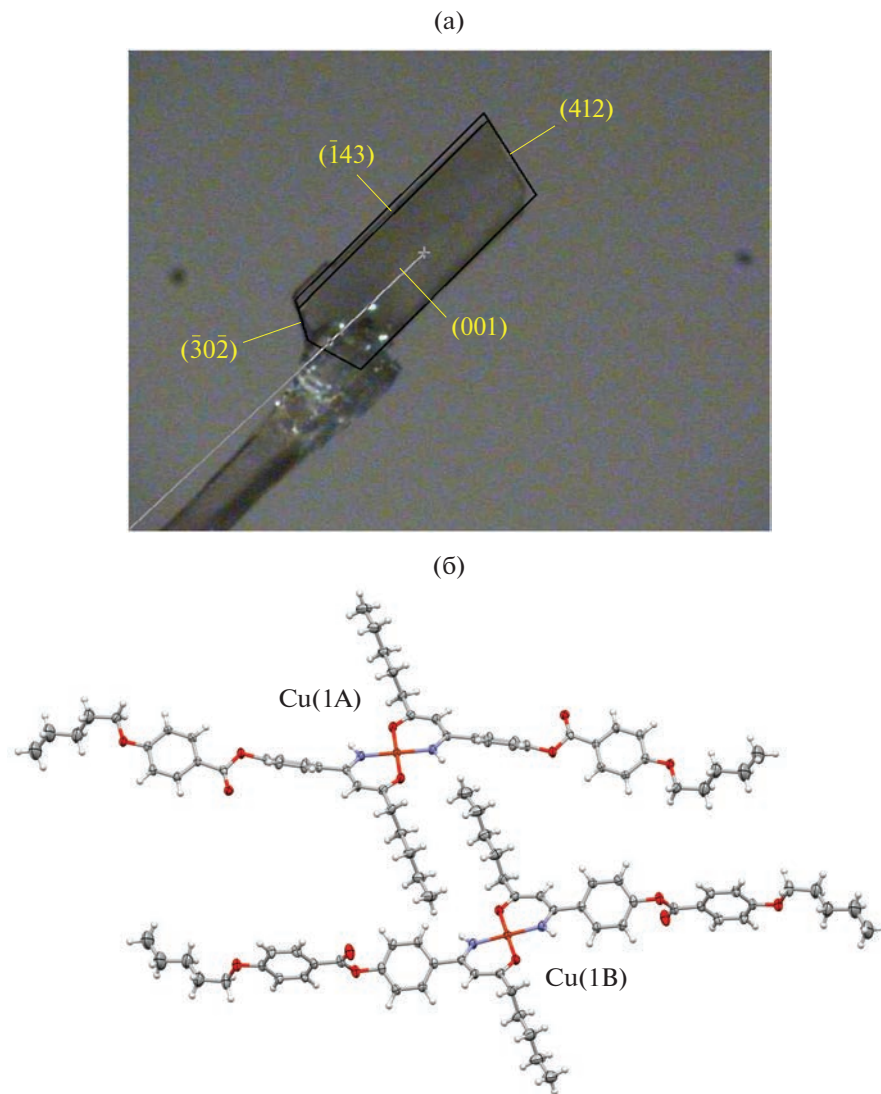


Рис. 1. Фотография монокристалла комплекса I и индексы Миллера основных его граней (a); геометрия молекулярных комплексов в кристалле (б). Неводородные атомы представлены вероятностными эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 30\%$), атомы водорода – сферами произвольного радиуса.

две независимые молекулы, заметно различающиеся своей геометрией, образуют в кристаллах отдельные слои (рис. 4), а наибольшая по площади грань пластинчатого монокристалла совпадает с кристаллографической плоскостью (001) (рис. 1a), в которой располагаются концевые фрагменты алкильных цепочек. Таким образом данная поверхность должна проявлять заметные гидрофобные свойства, а сам кристалл обладать заметной анизотропией физических свойств.

Подтверждение существенной анизотропии магнитных свойств кристаллов было получено методом ЭПР. На рис. 5 представлены угловые зависимости экспериментальных спектров для двух ориентаций кристалла при 300 К. Анализ интегральной интенсивности спектров ЭПР позволяет

сделать вывод о существовании в кристалле магнитной анизотропии типа “легкая ось”, лежащей в плоскости $0ab$ элементарной ячейки монокристалла. При параллельной ориентации этой оси вдоль магнитного поля спектрометра наблюдается не только “схлопывание” спектра в одну линию, но и возрастание интегральной интенсивности сигнала (рис. 5в).

Наблюдаемые угловые зависимости формы линии ЭПР могут быть интерпретированы в рамках модели слабо взаимодействующих цепочек спинов $S = 1/2$ с учетом однородного взаимодействия Дзялошинского–Мории и анизотропного зеемановского взаимодействия [12, 13].

При этом доминирующий параметр обменной связи J у близко расположенных ($4.89 \text{ \AA}$) ионов

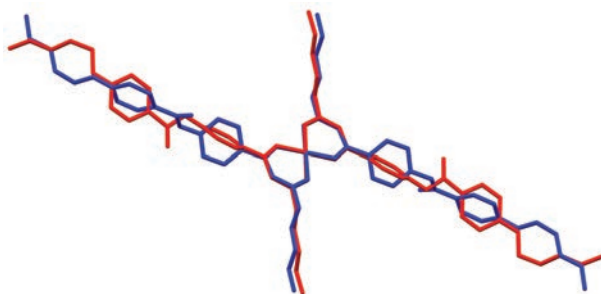


Рис. 2. Условное наложение двух молекул комплекса I (две симметрически независимые молекулы показаны разным цветом, атомы водорода не показаны).

меди вдоль оси $0a$, вероятно, не превышает величины ~ 2.8 K [14, 15]. Обменная связь между ионами из разных цепочек J' должна быть существенно

меньше: $J'/J < 0.01$ [13, 16]. Моделирование спектров, к сожалению, не приводит к однозначному определению параметров обменного взаимодей-

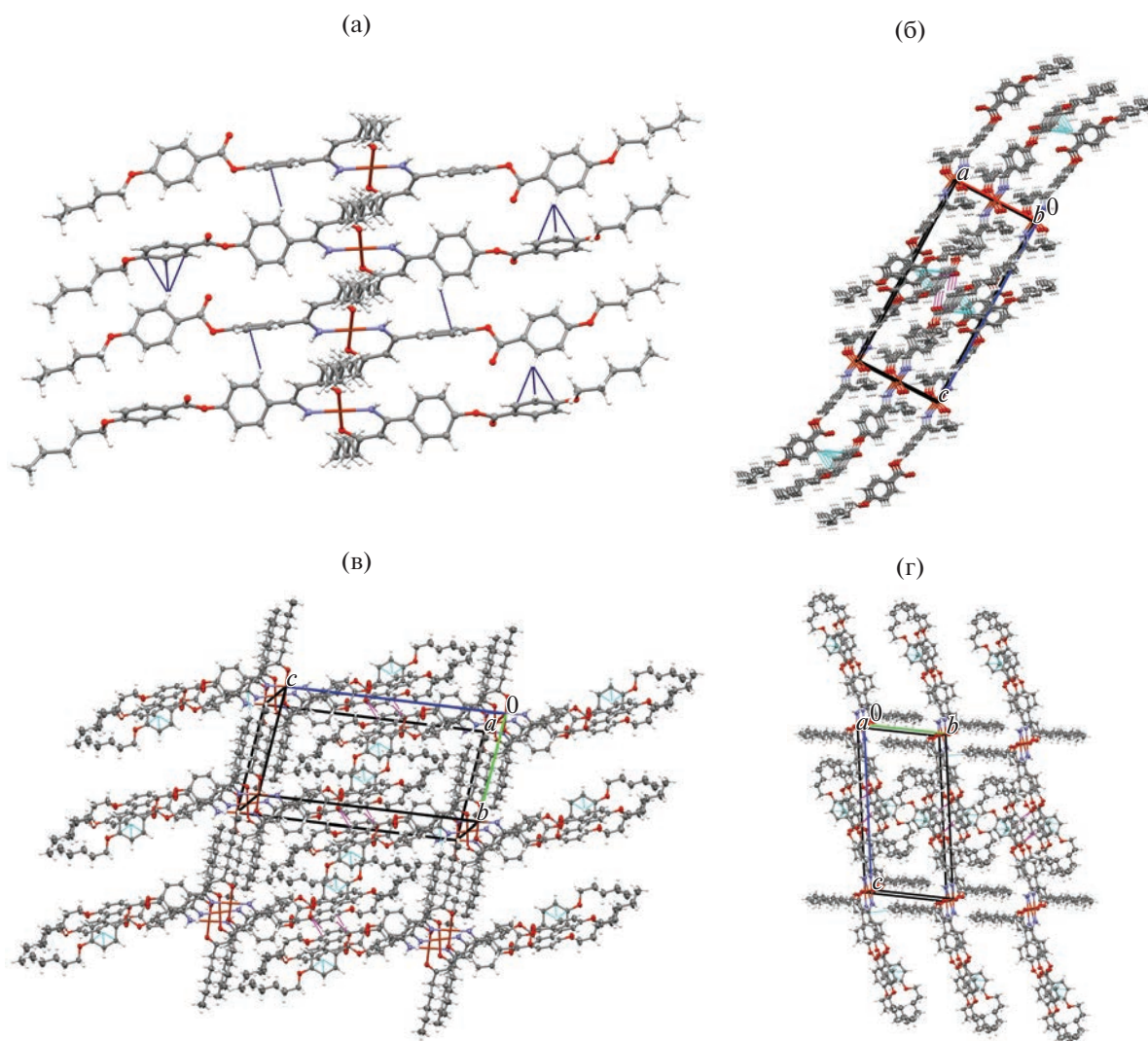


Рис. 3. Несколько проекций системы межмолекулярных водородных связей типа C—H...O (пунктиры сиреневого цвета) и контактов C—H...π (пунктиры синего и голубого цветов) в кристалле Cu(II): вид вдоль кристаллографического направления $0a$ (а, в), вид вдоль направления $0b$ (б).

Таблица 2. Геометрические параметры межмолекулярных взаимодействий в кристаллах комплекса I*

Контакт D—H...A	Расстояние, Å			Угол D—H...A, град
	D—H	H...A	D...A	
C(18B)—H(18B)...O(15A) ⁱ	0.93	2.59	3.493(6)	165
C(21A)—H(210)...O(15A) ⁱⁱ	0.93	2.57	3.406(6)	149
Контакт C—H...π, (Cg-центр тяжести цикла)	Расстояние, Å		Угол C—H...Cg, град	
	H...Cg	C...Cg		
C(14A)—H(14A)...Cg(C(9B)—C(14B)) ⁱⁱⁱ	2.76	2.72	155	
C(21B)—H(211)...Cg(C(16A)—C(21A)) ^{iv}	2.60	2.58	153	

* Коды симметрии: ⁱ 1 - x, 1 - y, 1 - z; ⁱⁱ 1 - x, -y, 1 - z; ⁱⁱⁱ x, -1 + y, z; ^{iv} -1 + x, 1 + y, z.

ствия. Для более глубокого понимания свойств системы потребуются измерения температурных зависимостей магнитной восприимчивости кристаллов.

Тем не менее в результате согласования экспериментальных и рассчитанных спектров установлены параметры, характеризующие симметрию ближайшего окружения иона меди в кристаллической упаковке: $g_x = g_y = 2.045 \pm 0.005$, $g_z = 2.180 \pm 0.005$, $A_x = A_y = 30 \pm 5$ МГц, $A_z = 360 \pm 10$ МГц (рис. 6). Они характерны для иона меди в плоскоквадратном окружении [5, 17]. Полученное значение анизотропии g-фактора для кристалла 0.135 хорошо согласуется с $\Delta g = 0.130-0.142$ для ранее исследованных порошков этих соединений [5]. Уменьшение A_z в монокристалле по сравнению с

его величиной в неупорядоченных средах может быть вызвано отклонением комплекса от планарной структуры. Уширение линий ЭПР, вызванное диполь-дипольными и обменными взаимодействиями в монокристалле, к сожалению, не позволили пока достоверно разделить два типа центров меди, которые определены методом РСА.

Таким образом, методом рентгеноструктурного анализа установлена структура *бис*-{1-[4-(4-пентилоксибензоилокси)фенил]-3-амил-1-амино-проп-1-ен-3-оната}меди (II), описаны его кристаллографические характеристики, а на основе спектров ЭПР получены магнитные параметры ближайшего окружения иона Cu(II).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

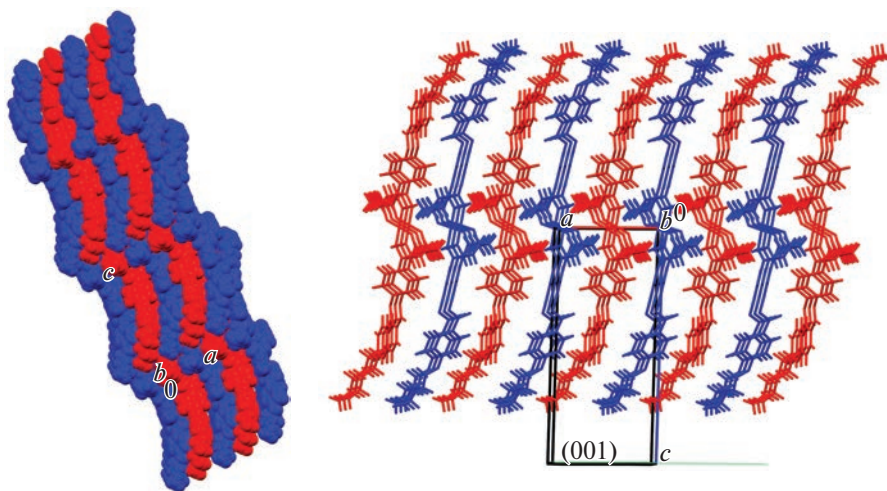


Рис. 4. Две проекции упаковки молекул комплекса I в кристалле, две независимые молекулы показаны различным цветом. Плоскость (001) показана зеленым цветом.

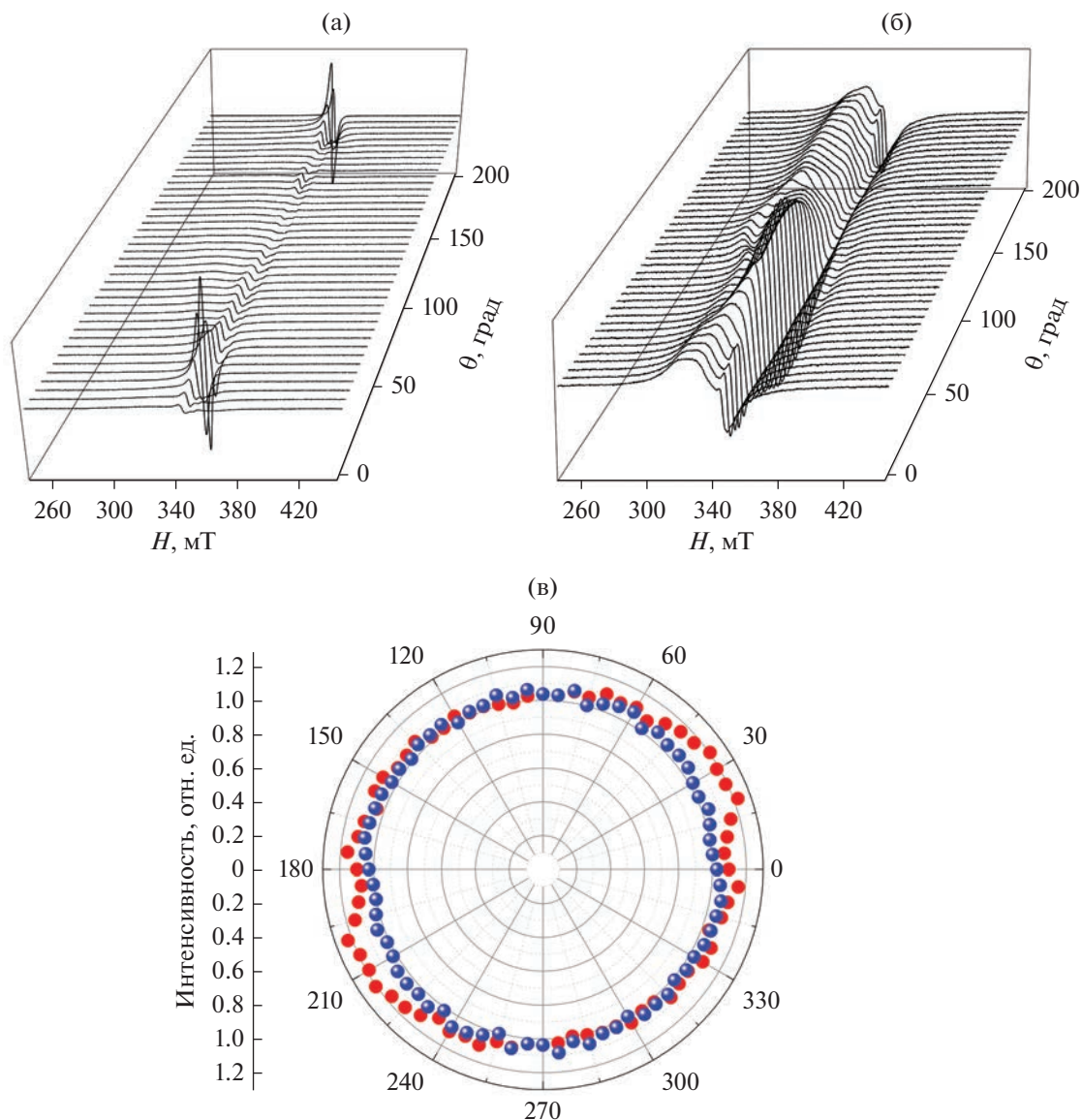


Рис. 5. Угловые зависимости спектров ЭПР монокристалла при ориентации магнитного поля H параллельно кристаллографической плоскости $0ab$ (а) и во взаимно перпендикулярной плоскости (б), а также диаграмма угловой зависимости интегральной интенсивности спектров для обоих вариантов ориентации кристалла (в).

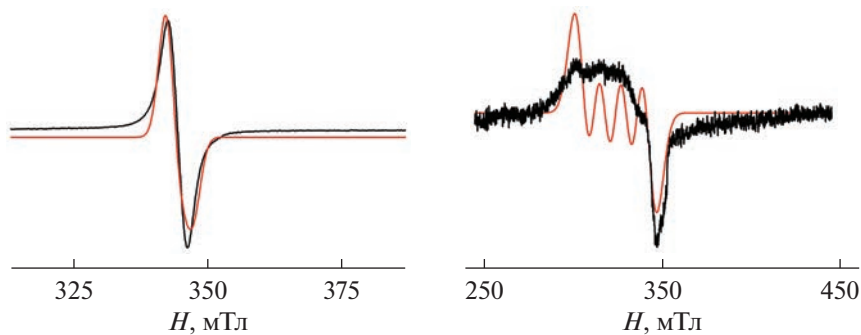


Рис. 6. Экспериментальные (черные линии) и рассчитанные (красные линии) спектры ЭПР для двух взаимно перпендикулярных ориентаций кристалла при ориентации магнитного поля H параллельно кристаллографической плоскости $0ab$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Metallomesogens: Synthesis, Properties, and Applications / Ed. Serrano J.L. N.Y.: Wiley VCH Verlag GmbH, 1996. 498 p.
2. Cuerva C., Cano M., Lodeiro C. // Chem. Rev. 2021. V. 121. № 20. P. 12966.
3. Torroba J., Bruce D.W. // Comprehensive Inorganic Chemistry II / Eds. Reedijk J., Poeppelmeier K. Elsevier Ltd., 2013. V. 8. P. 837.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00824-X>
4. Kauhanka U.M., Kauhanka M.M. // Liquid Crystals. 2006. V. 33. № 2. P. 213.
<https://doi.org/10.1080/02678290500429638>
5. Ковганко В.Н., Ковганко Н.Н., Туранова О.А. и др. // Коорд. химия. 2010. Т. 36. № 4. С. 289.
6. APEX2 (version 2.1), SAINTPlus. Data Reduction and Correction Program (version 7.31A), Bruker Advanced X-ray Solutions. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2006.
7. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
8. Farrugia L.J. // J. Appl. Crystallogr. 1999. V. 32. P. 837.
<https://doi.org/10.1107/S0021889899006020>
9. Spek A.L. // J. Appl. Crystallogr. 2003. V. 36. P. 7.
<https://doi.org/10.1107/S0021889802022112>
10. Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2006. V. 39. P. 453.
<https://doi.org/10.1107/S002188980600731X>
11. Stoll S., Schweiger A. // J. Magn. Reson. 2006. V. 178. № 1. P. 42.
<https://doi.org/10.1016/j.jmr.2005.08.013>
12. Zakharov D., Krug von Nidda H.-A., Eremin M. et al. // Quantum Magnetism / Eds. Bernard B., Imry Y., Sawatzky G., Stamp P.C.E., Springer Science; Business Media B.V. 2008. P. 193.
https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8512-3_14
13. Hoffmann S.K., Hilczer W., Goslar J. // Appl. Magn. Reson. 1994. Vol. 7. P. 289.
<https://doi.org/10.1007/BF03162617>
14. Tarasenko R., Orendacova A., Cizmar E. et al. // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 174401.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.174401>
15. Voronkova V., Galeev R., Korobchenko L. et al. // Appl. Magn. Reson. 2005. V. 28. P. 297.
<https://doi.org/10.1007/BF03166763>
16. Sengupta P., Batista C.D., McDonald R.D. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 060409(R).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.060409>
17. Yokoi H., Addison A.W. // Inorg. Chem. 1977. V. 16. № 6. P. 1341.
<https://doi.org/10.1021/ic50172a018>

УДК 546.571+547.442.3+547.313+539.26

КОМПЛЕКСЫ 1,1,1,5,5,6,6,6-ОКТАФТОРГЕКСАН-2,4-ДИОНАТА СЕРЕБРА С π -ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. Е. С. Викулова¹*, И. Ю. Ильин¹, Т. С. Сухих¹, П. К. Артамонова², Н. Б. Морозова¹

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

²Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: lazorevka@mail.ru

Поступила в редакцию 28.12.2022 г.

После доработки 21.02.2023 г.

Принята к публикации 13.03.2023 г.

Для расширения библиотеки прекурсоров серебра, пригодных для применения в процессах химического газофазного осаждения, синтезировано два новых комплекса Ag(I) с 1,1,1,5,5,6,6,6-октафторгексан-2,4-дионат-ионом (Ofhac) и π -донорными нейтральными лигандами: винилтриэтилсиланом (VTES) и циклооктадиеном-1,5 (COD). Соединения охарактеризованы методами элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Комплекс [Ag(VTES)(Ofhac)] (I) является жидким при нормальных условиях, температура его кристаллизации $< -20^\circ\text{C}$. Обработка I бензолом приводит к образованию кристаллов [Ag₄(C₆H₆)₂(Ofhac)₄]_∞ (II), что подтверждено методами ЯМР и РСА (CCDC № 2232810). Строение [Ag(COD)(Ofhac)]₂ (III) установлено с помощью РСА (CCDC № 2232809). Биядерные молекулы образованы за счет μ_2 - $\kappa^1(\text{O}):\kappa^1(\text{O}')$ -функции Ofhac-лигандов (Ag–O 2.458(2)–2.461(2) Å), COD проявляет κ^2 - η^2 -координацию (Ag–C 2.420(17)–2.684(11) Å). Термические свойства I и III в сравнении с аналогами, содержащими 1,1,1,5,5,5-гексафторпентан-2,4-дионат-ион (Hfac), изучены методом термogrавиметрии.

Ключевые слова: серебро, β -дикетонат, циклооктадиен-1,5, винилтриэтилсилан, РСА, термогравиметрия

DOI: 10.31857/S0132344X22600667, **EDN:** WCRVTD

В последние десятилетия возрос интерес к получению пленок и наночастиц Ag посредством химического газофазного (MOCVD) или атомно-слоевого (ALD) осаждения [1–3]. Это обусловлено широкими возможностями данных методов, которые включают прецизионный контроль характеристик формируемых материалов (состав, размеры наночастиц или зерен, толщина и микроструктура покрытий), а также необходимостью нанесения Ag на непланарные объекты. Например, серебро рассматривается как альтернатива меди и алюминия в интерконнекторах полупроводниковых устройств, миниатюризация которых приводит к созданию сложных трехмерных структур с высоким аспектным соотношением [4]. Конформное покрытие тонким слоем Ag волокон и упорядоченных массивов кремниевых наностолбиков (нанопилларов) интересно для оптических применений [4, 5]. Развитие области использования серебра в качестве антибактериального агента для медицинских имплантатов [2, 6, 7], кроме непланарной геометрии реальных носителей, привносит задачи формирования соот-

ветствующих наночастиц и пленок Ag на непроводящих [7, 8] или пористых [9] материалах, предосаженных наноструктурах Ti/TiO₂ [10, 11], включая нанотрубки, наноиглы и др.

Однако прогресс в области MOCVD и ALD серебрясодержащих материалов во многом сдерживается крайне ограниченным набором соединений серебра (прекурсоров), которые можно эффективно использовать в таких процессах [2]. Основными проблемами являются низкая термическая стабильность и полимерное строение комплексов Ag(I) с традиционными для MOCVD/ALD прекурсорами анионными лигандами (β -дикетонаты, карбоксилаты), что определяет их низкую летучесть. Для формирования низкоданных комплексов активно применяли прием разнолигандного комплексообразования, добавляя нейтральный лиганд для насыщения координационной сферы серебра. В качестве таких “дополнительных” лигандов протестирован большой набор N-, P-, O-, S- и π -донорных молекул, проявляющих дентатность от одного до четырех [2, 12–14].

С другой стороны, влияние анионного лиганда на свойства разнолигандных комплексов (РЛК) Ag(I) подробно рассматривали только для карбоксилат-ионов [2, 15–17]. В ряду β -дикетонатов (RCOCHCOR') преимущественно получали комплексы 1,1,1,5,5,5-гексафторпентан-2,4-дионат-иона ($R = R' = CF_3$, Hfac) [2, 13, 14]. Нашли применение также РЛК серебра с анионом, содержащим объемные терминальные заместители 6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-2,2-диметилоктан-3,5-дионат-иона ($R = C_3F_7$, $R' = 'Bu$, Fod) [2]. Ранее было показано, что комплексы бария, также характеризующегося проблемой олигомеризации, с 1,1,1,5,5,6,6,6-октафторгексан-2,4-дионат-ионом ($R = CF_3$, $R' = C_2F_5$, Ofhac) проявляют лучшую летучесть и термическую стабильность по сравнению с соответствующими Hfac- и Fod-производными [18].

Настоящая работа направлена на применение Ofhac-лиганда для получения летучих РЛК Ag(I) и выявление влияния увеличения перфторалкильной цепи в β -дикетонате ($R = CF_3 \rightarrow C_2F_5$, Hfac vs. Ofhac) на их строение и термические свойства. В качестве нейтральных лигандов выбраны π -донорные молекулы, винилтриэтилсилан (VTES) и циклооктадиен-1,5 (COD), проявляющие различную гаптическую способность. Соответствующие РЛК на основе Ag(Hfac) отличались агрегатным состоянием при комнатных условиях (жидкий [19] и твердый [20] соответственно) и успешно использовались в MOCVD и/или ALD при сравнительно низких температурах ($\leq 280^\circ C$) [2]. Таким образом, получение и исследование новых РЛК указанных классов с улучшенными термическими характеристиками расширит библиотеку прекурсоров серебра для процессов химического газозафазного осаждения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез известных комплексов [Ag(VTES)(Hfac)] (Ia) и [Ag(COD)(Hfac)]₂ (IIa) проводили по литературным методикам [19] и [21] соответственно, которые были адаптированы нами для получения новых соединений. Реакционные сосуды защищали от света с помощью алюминиевой фольги. Источниками серебра были AgNO₃ (99.9%, МЗЦМ-ВТОРМЕТ) и Ag₂O, полученный из него по классической методике нейтрализации [22]. Источники лигандов, β -дикетоны HNfаc и NOfhac (>99%), COD (99%, DALCHEM) и VTES (97%, Alfa Aesar), использовали без дополнительной очистки. Спектр ПМР исходного VTES в CDCl₃ (δ , м.д.): 6.10 д.д., $J_{1, H-H} = 20.0$ Гц, $J_{2, H-H} = 15.0$ Гц, 1H ($CH_2=C(\underline{H})-SiEt_3$), 6.01 д.д., $J_{1, H-H} = 15.0$ Гц, $J_{2, H-H} = 4.4$ Гц, 1H ($\underline{CH}_2=C(H)-SiEt_3$), 5.69 д.д., $J_{1, H-H} = 20.0$ Гц, $J_{2, H-H} = 4.4$ Гц, 1H ($\underline{CH}_2=C(H)SiEt_3$), 0.96 т, $J_{H-H} = 7.9$ Гц, 9H (CH_3),

0.6 кв, $J_{H-H} = 7.9$ Гц, 6H, (CH_2). Калиевые соли β -дикетонатов K(L) получали по стандартной реакции нейтрализации [23]. Растворители, использованные для синтеза комплексов с VTES, а также CDCl₃, предварительно дегазировали в инертной атмосфере.

Синтез [Ag(VTES)(Ofhac)] (I) синтезировали в атмосфере Ar в аппаратуре Шленка. К суспензии 0.085 г Ag₂O (0.37 ммоль) в 15 мл диэтилового эфира при постоянном перемешивании добавляли 0.14 мл VTES (0.105 г, 0.74 ммоль) и выдерживали 10 мин. Далее вносили 0.132 мл NOfhac (0.19 г, 0.74 ммоль), после чего темный осадок начинал растворяться. После 24 ч выдерживания реакционную смесь упаривали досуха, добавляли 10 мл гексана и отделяли непрореагировавший осадок на стеклянном пористом фильтре. После концентрирования получали бесцветную жидкость. Выход 86%.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 2961, 2920, 2885, 2885 $\nu_{s+as}(C-H)$, 1672, 1643 $\nu(C=O)$, 1514, 1487 $\nu(C=C) + \delta(C-H)$, 1331, 1304 $\nu_{as}(C-F)$, 1196, 1145 $\nu_s(C-F) + \nu(C-C)$, 795 $\nu(C-Si)$, 663 $\nu(Ag-O)$.

Спектр ПМР (δ , м.д.): 6.00 д.д., $J_{1, H-H} = 18.2$ Гц, $J_{2, H-H} = 13.8$ Гц, 1H ($CH_2=C(\underline{H})-SiEt_3$), 5.96 с., 1H (CH , Ofhac), 5.94 д.д., $J_{1, H-H} = 13.8$ Гц, $J_{2, H-H} = 5.2$ Гц, 1H ($\underline{CH}_2=C(H)-SiEt_3$), 5.56 д.д., $J_{1, H-H} = 18.2$ Гц, $J_{2, H-H} = 5.2$ Гц, 1H ($\underline{CH}_2=C(H)SiEt_3$), 1.00 т, $J_{H-H} = 7.9$ Гц, 9H (CH_3 , VTES), 0.72 кв, $J_{H-H} = 7.9$ Гц, 6H, (CH_2 , VTES). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (δ , м.д.): 179.71 т., $J_{F-C} = 23.4$ Гц ($CF_3-\underline{CO}$, Ofhac), 177.90 кв., $J_{F-C} = 32.8$ Гц ($CF_2-\underline{CO}$, Ofhac), 122.24 с ($\underline{CH}_2=C(H)-SiEt_3$), 119.6 кв.т., $J_{1, F-C} = 287.5$ Гц, $J_{2, F-C} = 36.1$ Гц, $\underline{CF}_3-CF_2$, Ofhac), 117.72 кв., $J_{F-C} = 288.2$ Гц (CF_3 , Ofhac), 108.24 т.кв., $J_{1, F-C} = 226.4$ Гц, $J_{2, F-C} = 37.3$ Гц ($CF_3-\underline{CF}_2$, Ofhac), 112.9 с. ($\underline{CH}_2=C(H)-SiEt_3$), 89.08 с. (CH , Ofhac), 7.26 с. (CH_3 , VTES), 3.51 с. (CH_2 , VTES).

Найдено, %: C 33.3; H 3.9; F 29.9.

Для C₁₄H₄₉O₂FSiAg

вычислено, %: C 33.3; H 3.8; F 30.0.

Синтез [Ag₄(C₆H₆)(Ofhac)₄]_∞ (II) выполняли путем растворения комплекса [Ag(VTES)(Ofhac)] в сосуде Шленка в бензоле с последующим концентрированием и промывкой полученного осадка гексаном. Выход 80%. Спектр ПМР (δ , м.д.): 7.51 с., 6H (C₆H₆), 6.00 с., 2 × 1H (CH, Ofhac). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (δ , м.д.): 180.22 т., $J_{F-C} = 23.0$ Гц ($CF_3-\underline{CO}$, Ofhac), 177.90 кв., $J_{F-C} = 32.9$ Гц ($CF_2-\underline{CO}$, Ofhac), 127.02 с. (C₆H₆), 118.53 кв.т., $J_{1, F-C} = 287.6$ Гц, $J_{2, F-C} = 35.8$ Гц, $\underline{CF}_3-CF_2$, Ofhac), 117.62 кв, $J_{F-C} = 288.0$ Гц (CF_3 , Ofhac), 108.20 т.кв.,

$J_{1, \text{F-C}} = 226.0$ Гц, $J_{2, \text{F-C}} = 37.9$ Гц ($\text{CF}_3\text{--CF}_2$, Ofhac), 89.42 с. (CH, Ofhac).

Кристаллы II, пригодные для рентгеноструктурного анализа (РСА), формировались при выдерживании раствора I в бензоле при 0°C.

Синтез $[\text{Ag}(\text{COD})(\text{Ofhac})]_2$ (III) выполняли в нормальных условиях на воздухе. В раствор 0.172 г AgNO_3 (1.0 ммоль) в 4 мл воды вносили 0.12 мл COD (0.110 г, 1.0 ммоль). После 30 мин выдерживания при перемешивании добавляли раствор 0.300 г K(Ofhac) (1.0 ммоль) в 2 мл воды. Сразу наблюдалось образование белого осадка. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин, затем осадок отделяли на стеклянном пористом фильтре, промывали водой и сушили в вакууме. Выход 76%.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3012, 2932, 2898 $\nu_{s+\text{as}}$ (C–H), 1669, 1657 ν (C=O), 1518 ν (C=C) + δ (C–H), 1334, 1300 ν_{as} (C–F), 1201, 1144 ν_s (C–F) + ν (C–C), 664 ν (Ag–O).

Спектр ПМР (δ , м.д.): 6.07 с., 4H (CH, COD), 5.86 с., 1H (CH, Ofhac), 2.52 с., 8H (CH_2 , COD).

Найдено, %:	C 35.9;	H 2.8;	F 32.2.
Для $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{F}_8\text{Ag}$			
вычислено, %:	C 35.5;	H 2.8;	F 32.1.

Кристаллы III, пригодные для РСА, получали при медленном испарении раствора III в толуоле при –5°C.

Элементный анализ на C, H в образцах выполняли на анализаторе Euro EA3000 [24], F – с использованием спектрофотометра Cary-60 [25]. Стандартные погрешности – не более 0.5 мас. %. ИК-спектры образцов в виде таблеток с KBr (III, IIIa) или капли между стеклами KBr (I и Ia) соответственно, записывали на спектрометре Scimitar FTS 2000 в области волновых чисел 4000–400 см^{-1} . Отнесение полос поглощения проводили с использованием литературных данных [26, 27]. ЯМР-спектры растворов новых комплексов I (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) и III (^1H) в CDCl_3 регистрировали на спектрометре Bruker Avance 500 Plus (^1H : 500.129 МГц, ^{13}C : 125.757 МГц) при 25°C. Химические сдвиги (δ , м.д.) относили, используя в качестве внутреннего стандарта остаточные сигналы протонов дейтерохлороформа ($^1\text{H} = 7.26$; $^{13}\text{C} = 77.16$) [28].

РСА монокристаллов соединений II и III проведен в ЦКП ИХХ СО РАН на дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором CMOS PHOTON III и микрофокусным источником $\text{I}\mu\text{S}$ 3.0 (излучение $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å, фокусирующие зеркала Монтея). Кристаллические структуры решены с помощью SHELXT [29] и уточнены с помощью программ SHELXL [30] с графическим интерфейсом OLEX2 [31]. В случае структуры III парамет-

ры атомного смещения для неводородных атомов уточнены анизотропно. Атомы COD и фрагмента C_2F_5 разупорядочены по двум позициям с заселенностями 58/42 и 51/49 соответственно. Для этих фрагментов наложены ограничения на длины связей и угловые расстояния, а также некоторые ограничения на параметры атомного смещения. Атомы водорода расположены геометрически. В случае соединения II на дифракционной картине наблюдалось сильное диффузное рассеяние вдоль a^* , свидетельствующее о наличии сбоя в кристаллической упаковке, из-за чего не удалось достичь хорошего согласия структурной модели с экспериментом. При решении структуры надежно локализованы только атомы Ag, O и атомы C бензола. Остальные атомы введены номинально с ограничениями на геометрию фрагментов Ofhac. Атомы Ag уточнены в анизотропном приближении, остальные атомы – с фиксированными параметрами атомного смещения $U_{\text{изо}} = 0.15$. Кристаллографические характеристики структуры I приведены в табл. 1.

Полный набор рентгеноструктурных параметров для II и III депонирован в Кембриджском банке кристаллографических данных (№ 2232809 и 2232810 соответственно); <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.

Термические свойства комплексов исследованы методом термогравиметрии (ТГ). Кривые потери массы и дифференциально-термического анализа (ДТА) записывали на термовесах Netzsch TG 209 F1 Iris в атмосфере гелия (30 мл мин^{-1}) со скоростью нагрева 10°C мин^{-1} для образцов массой 10 ± 1 мг, помещенных в открытый Al тигль.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

β -Дикетонатные комплексы Ag(I) с VTES-лигандом I и Ia получали по реакции *in situ* сборки из Ag_2O , алкена и β -дикетона в органическом растворителе в инертной атмосфере [19]. Аналогичный подход ранее был предложен и для циклооктадиеновых комплексов [20], однако более удобной является реакция $\text{Ag}(\text{COD})(\text{NO}_3)$ с солью β -дикетона [21], позволяющая получать целевые продукты при нормальных условиях в водном растворе.

Агрегатное состояние новых комплексов Ag(I) с Ofhac-лигандом (I, III) соответствует их Nфас-аналогам (Ia, IIIa): соединения с COD являются твердыми, введение VTES приводит к существенному понижению температуры плавления (вещества жидкие при комнатных условиях). В ИК-спектрах I и III характеристичные полосы поглощения, соответствующие колебаниям Ofhac-фрагментов (ν (C=O), ν (C=C), ν_{as} (C–F), ν_s (C–F)), расположены близко. Следует отметить сильную полосу поглощения при 664 см^{-1} , обусловленную валентными колебаниями ν (Ag–O). Интенсивность полос поглощения, соответствующих валентным коле-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, детали уточнения структур комплексов $[\text{Ag}(\text{COD})(\text{Ofhac})]_2$ (III) и $[\text{Ag}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_2(\text{Ofhac})_4]_\infty$ (II)

Параметр	Значение	
	III	II
Брутто-формула	$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{F}_{16}\text{Ag}_2$	$\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_4\text{F}_{16}\text{Ag}_2$
<i>M</i>	946.23	807.98
Температура, <i>K</i>	150(2)	150(2)
Пр. группа	$P2_1/c$	$C2/c$
<i>a</i> , Å	10.4763(4)	23.5652(8)
<i>b</i> , Å	14.4048(5)	12.6173(4)
<i>c</i> , Å	10.7816(4)	16.6051(6)
β , град	94.0960(10)	108.6390(10)
<i>V</i> , Å ³	1622.88(10)	4678.2(3)
<i>Z</i>	2	8
ρ (выч.), г/см ³	1.936	2.294
μ , мм ⁻¹	1.332	1.827
<i>F</i> (000)	928.0	3088.0
Размер кристалла, мм	$0.08 \times 0.06 \times 0.02$	$0.38 \times 0.23 \times 0.16$
Диапазон сбора данных по 2θ , град	4.726–52.744	3.648–48.862
Диапазоны <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-13 \leq h \leq 13$, $-17 \leq k \leq 18$, $-13 \leq l \leq 13$	$-27 \leq h \leq 27$, $-14 \leq k \leq 14$, $-19 \leq l \leq 19$
Число измеренных рефлексов	17796	22002
Число независимых рефлексов (<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _σ)	3320 (0.0330, 0.0238)	3857 (0.0354, 0.0264)
Число данных/ограничений/уточняемых параметров	3320/226/363	3857/63/121
GOOF по <i>F</i> ²	1.032	3.769
<i>R</i> -фактор ($I > 2\sigma(I)$)	<i>R</i> ₁ = 0.0300, <i>wR</i> ₂ = 0.0667	<i>R</i> ₁ = 0.2565, <i>wR</i> ₂ = 0.6784
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> ₁ = 0.0392, <i>wR</i> ₂ = 0.0726	<i>R</i> ₁ = 0.2803, <i>wR</i> ₂ = 0.7047
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, е/Å ³	0.75/–0.74	6.25/–3.21

баниям связей С–Н в комплексах I и Ia существенно выше, чем для III и IIIa, вследствие наличия этильных групп в лиганде VTES.

Для комплекса III удалось получить кристаллы, пригодные для РСА. Спектр ПМР для III согласуется со стехиометрией $[\text{Ag}(\text{COD})(\text{Ofhac})]_2$, набор сигналов аналогичен таковому для IIIa [20]. Сигналы, соответствующие некоординированному COD или NOfhac, не наблюдаются. Резонансы олефиновых групп циклооктадиена в спектре III смещены на 0.49 м.д. в область более слабого поля по сравнению со свободным COD.

Длительная выдержка комплекса с VTES I при –20°C не привела к формированию кристаллов. Поэтому для подтверждения состава I проведена

его расширенная характеристика с помощью ¹H, ¹³C{¹H} ЯМР-спектроскопии. Спектры I согласуются с формулой $[\text{Ag}(\text{VTES})(\text{Ofhac})]$, набор сигналов аналогичен таковому для Ia [19]. Сигналы, соответствующие некоординированному VTES или NOfhac, не наблюдаются. Аналогично родственным комплексам с Hfac- и Tfаc-лигандами (Tfаc = 1,1,1-трифторпентан-2,4-дионат-ион) [19] в ПМР-спектре I наблюдается смещение резонансов олефиновых протонов в область более сильного поля. Однако различие составляет всего около 0.1 м.д., в то время как для L = Hfac, Tfаc оно значительно больше (~1 м.д.). Такая особенность может быть обусловлена относительно менее прочной связью серебра с алкеном, что подтверждается взаимодействием I с бензолом.

В частности, в результате добавления бензола к I с последующим концентрированием в вакууме и выдерживанием жидкого остатка при 0°C, наблюдается образование кристаллов II, неплавящихся при комнатной температуре. Промытые гексаном кристаллы полностью растворяются в CDCl_3 . В ЯМР-спектрах остаются сигналы координированного Ofhac (6.00 м.д. для C—H; 180 и 178 м.д. для C=O), которые практически совпадают с аналогичными для I. При этом исчезают все сигналы, относящиеся к VTES, и появляются сигналы, соответствующие бензолу (7.36 и 127 м.д.). По сравнению со свободным бензолом [28], происходит сдвиг (0.15 м.д.) сигнала протонов в область более слабого поля, что указывает на слабую координацию бензола серебром. Соотношение лигандов Ofhac : бензол составляет 2 : 1. Строение родственного комплекса с толуолом такой стехиометрии, $[\text{Ag}_4(\text{C}_7\text{H}_6)_2(\text{Hfac})_4]_\infty$, было доказано методом РСА [32]. Таким образом, π -донорные растворители способны замещать VTES в координационной сфере Ag(I). По-видимому, реак-

ционная способность определяется анионным лигандом: в отличие от I, для комплексов с $\text{L} = \text{Hfac}$ и Tfac, не содержащих объемные группы, согласно данным ЯМР в C_6D_6 , такого замещения не наблюдали [19].

По причине низкого качества рентенодифракционных данных для кристаллов соединения II нам не удалось надежно определить позиции β -дикетонатного лиганда (L). Тем не менее удалось локализовать атомы Ag и бензол, что позволило предположить структурную организацию, подобную таковой в $[\text{Ag}_4(\text{C}_7\text{H}_6)_2(\text{Hfac})_4]_\infty$ [32]. Данные соединения характеризуются слоистой структурой, в которой строительные блоки $\{\text{Ag}(\text{L})\}$ соединены связями Ag—O в четырехъядерные фрагменты, которые, в свою очередь, соединены мостиковыми бензольными лигандами в слои (схема 1). Схематическое изображение строения $[\text{Ag}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_2(\text{Ofhac})_4]_\infty$ (II) и $[\text{Ag}_4(\text{C}_7\text{H}_6)_2(\text{Hfac})_4]_\infty$ (III) представлено на схеме 1.

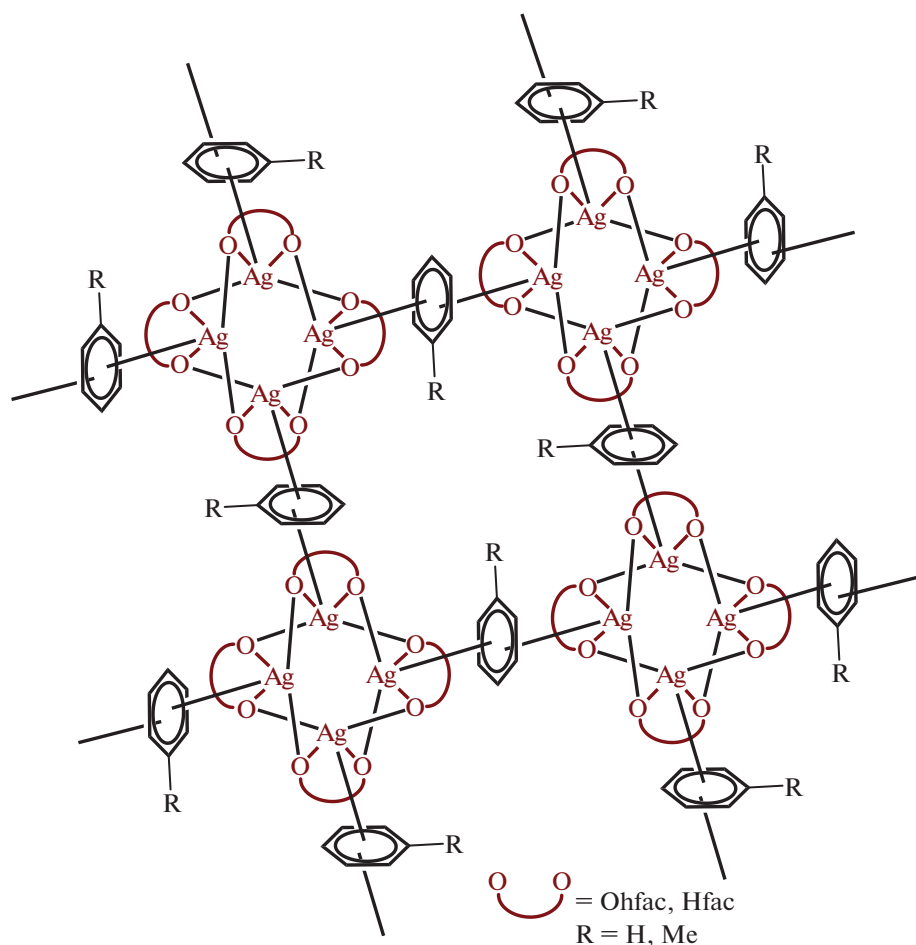


Схема 1.

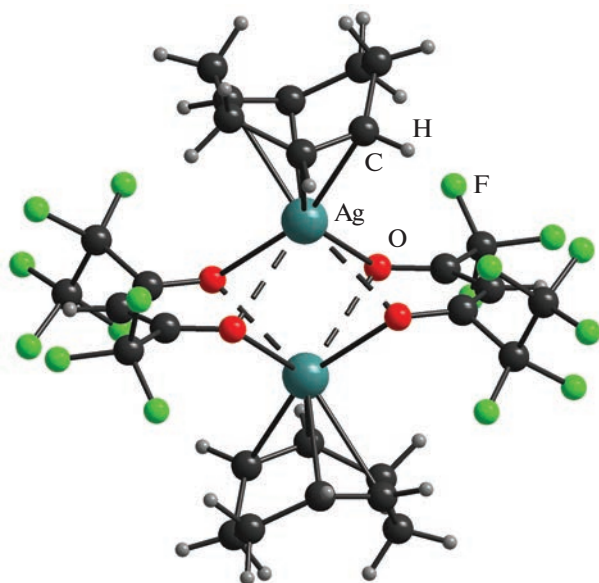


Рис. 1. Строение молекулы $[\text{Ag}(\text{COD})(\text{Ofac})]_2$ III. Короткие контакты $\text{Ag}\cdots\text{O}$ показаны пунктирными линиями.

Вытянутые эллипсоиды атомного смещения для Ag указывают на разупорядочение структурных фрагментов, вызванное нарушением кристаллической упаковки, что проявляется в наличии диффузного рассеяния вдоль направления a^* на дифракционной картине. Метрика решетки в направлениях слоя (b и c) для кристаллов II близка к соответствующей метрике для $[\text{Ag}_4(\text{C}_7\text{H}_6)_2(\text{Hfac})_4]_\infty$ [32], что свидетельствует об аналогичном строении слоя в этих соединениях. В третьем направлении (a) упаковка слоев несколько различается за счет большего смещения слоев друг относительно друга в структуре II. Кроме того, упаковка слоев вдоль a имеет более простой порядок в случае II, в котором трансляционно эквивалентен каждый второй слой, а в $[\text{Ag}_4(\text{C}_7\text{H}_6)_2(\text{Hfac})_4]_\infty$ [32] эквивалентен каждый четвертый.

Согласно данным РСА, в centrosимметричном биядерном комплексе III координационное окружение атома серебра образовано $\kappa^2\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2$ -циклооктадиеном (расстояния $\text{Ag}-\text{C}_{\text{COD}}$ находятся в диапазоне 2.420(17)–2.684(11) Å) и двумя β -дикетонат-ионами, выполняющими $\mu_2\text{-}\kappa^1(\text{O})\text{:}\kappa^1(\text{O}')$ -мостиковую функцию (рис. 1). Соответствующие расстояния $\text{Ag}-\text{O}$ составляют 2.458(2) и 2.461(2) Å; также наблюдаются контакты $\text{Ag}\cdots\text{O}$ с удлиненными расстояниями 2.601(2) и 2.715(2) Å. Таким образом, координационный полиэдр серебра

представляет собой искаженный тетраэдр AgC_2^*O_2 (C^* = центр π -связи COD). Сопряженная часть β -дикетонатного лиганда плоская: угол перегиба по линии CC составляет 0.8° . Угол между плоско-

стями $\{\text{C}_3\text{O}_2\}$ и $\{\text{OAgO}\}$ равен 42.3° . Расстояние между атомами серебра в биядерной молекуле составляет 2.9199(5) Å, что попадает в диапазон, наиболее характерный для аргентофильных взаимодействий (2.9–3.1 Å, [33]).

Следует отметить, что строение молекулы III подобно описанным ранее комплексам с Hfac-анионом и COD IIIa [20] или его метилированным производным (1,5-диметилциклооктадиен-1,5) [34]. В последней работе было показано, что параметры окружения серебра такой биядерной молекулы практически не зависят от температуры съемки кристалла. Это позволяет оценить эффект замены β -дикетонатного лиганда в молекулах $[\text{Ag}(\text{COD})(\text{L})]_2$ (L = Hfac в IIIa, Ofac в III). Средние расстояния $\text{Ag}-\text{C}_{\text{COD}}$ практически совпадают (2.55(6) Å для L = Hfac). Средние расстояния $\text{Ag}-\text{O}$ сопоставимы, но в случае IIIa один из лигандов Hfac является $\mu_2\text{-}\kappa^2(\text{O},\text{O}')\text{:}\kappa^2(\text{O},\text{O}')$ -мостиковым, а для второго $\mu_2\text{-}\kappa^1(\text{O})\text{:}\kappa^1(\text{O}')$ -аниона присутствуют заметно удлиненные контакты $\text{Ag}\cdots\text{O}$ (2.644(3) и 2.793(2) Å) аналогично III. Расстояние между атомами серебра в молекуле IIIa на ~ 0.03 Å длиннее, чем в III. Таким образом, увеличение фторалкильной цепи привело к унификации координационной роли лигандов в биядерной молекуле. Можно предположить, что удлиненные расстояния с Ag для L = Ofac облегчат формирование моноядерных молекул при переходе в газовую фазу.

В структуре III наблюдается разупорядочение лигандов COD и Ofac по двум хорошо различимым позициям с близким заселенностями. Таким образом, имеется четыре варианта позиций молекулы с разным расположением лигандов (если рассматривать только centrosимметричные молекулы). Чтобы выяснить, есть ли явные стерические препятствия для потенциальной реализации этих вариантов, мы провели анализ поверхностей Хиршфельда. Введены обозначения для двух вариантов COD (C(1) или C(2)) и для двух Ofac (F(1) и F(2)); соответствующие молекулы – C(1)F(1), C(1)F(2), C(2)F(1) и C(2)F(2). На рис. 2 для примера приведены варианты C(1)F(1) и C(2)F(1). С помощью анализа поверхностей Хиршфельда не было выявлено стерических ограничений для этих вариантов. Наблюдаются слабые межмолекулярные контакты $\text{F}\cdots\text{F}$ и $\text{F}\cdots\text{H}$ с кратчайшими расстояниями 3.12 и 2.38 Å соответственно. Контакты $\text{H}\cdots\text{F}$ более короткие в случае молекулы с вариантом C(2), чем с C(1) (табл. 2). Поскольку в кристалле имеются молекулы и с C(1), и с C(2), такие более короткие контакты не играют большой роли в упаковке молекул. Аналогичный анализ межмолекулярных контактов для неcentrosимметричных вариантов кристаллической упаковки также не выявил заметных стерических запретов. Для аналога с Hfac-лигандом,

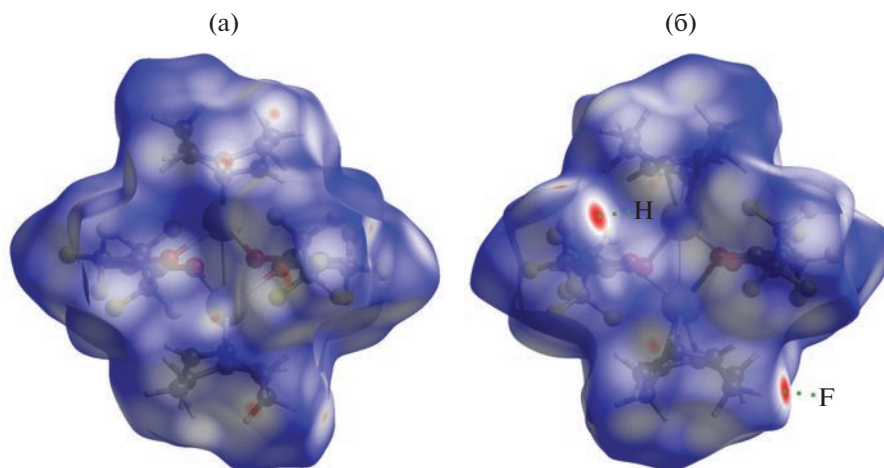


Рис. 2. Поверхности Хиршфельда для двух вариантов молекулы соединения $[\text{Ag}(\text{COD})(\text{Ofhac})]_2$ III: C(1)F(1) (а) и C(2)F(1) (б). Красным выделены области с расстоянием между атомами меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов, белым – равной их сумме, синим – больше их суммы. Диапазон соответствующей разности расстояний от -0.2 до 1.0 Å. Для самых коротких контактов (зеленые пунктирные линии) подписаны атомы соседней молекулы.

комплекса IIIa, в [20] упоминается про сильное разупорядочение групп CF_3 без дальнейшей конкретизации, поэтому анализ поверхностей Хиршфельда для этой структуры не был проведен.

В кристаллах соединений $[\text{Ag}(\text{COD})(\text{L})]_2$ ($\text{L} = \text{Hfasc}$ в IIIa, Ofhac в III) можно выделить слои (в плоскостях bc и ba соответственно), в которых молекулы упакованы одинаковым способом (рис. 3а, 3б). В этих слоях наблюдаются межмолекулярные ван-дер-ваальсовы взаимодействия между атомами COD, а CF_3 - или C_2F_5 -группы выступают наружу. Упаковка слоев различается. Так, в структуре IIIa два Hfasc -фрагмента соседних слоев расположены друг напротив друга, расстояние между плоскостями, состоящими из атомов соответствующих фрагментов, составляет 1.1 Å (рис. 3г). В структуре III, вследствие большего стерического влияния заместителя C_2F_5 по сравнению с CF_3 , β -дикетонатные фрагменты значительно смещены друг относительно друга, и расстояние между соответствующими плоскостями достигает 4.5 Å (рис. 3в).

Термические свойства новых комплексов I и III и их Hfasc -аналогов Ia и IIIa исследованы методом ТГ в инертной атмосфере (поток He, $10^\circ/\text{мин}$, рис. 4). Согласно ДТА, твердые комплексы $[\text{Ag}(\text{COD})(\text{L})]_2$ III и IIIa плавятся при температурах 76 и 110°C соответственно. Данные для IIIa соответствуют литературным [35], для III – подтверждены результатами измерений на столике Кофлера. Таким образом, увеличение длины фторированного заместителя в β -дикетонатном лиганде понижает температуру плавления комплекса. Эта тенденция наблюдается и для $[\text{Ag}(\text{VTES})(\text{L})]$: жидкий комплекс Ia ($\text{L} = \text{Hfasc}$), в отличие от I ($\text{L} = \text{Ofhac}$), можно закристаллизовать выдерживанием при -20°C . Следует отметить, что на кривой ДТА III присутствует также заметный эндоэффект при 54°C , вероятно, соответствующий твердофазному превращению.

Основная потеря массы комплексов $[\text{Ag}(\text{VTES})(\text{L})]$ начинается при температуре 65°C ($\text{L} = \text{Ofhac}$, I) или 45°C ($\text{L} = \text{Hfasc}$, Ia) и происходит в две перекрывающиеся ступени (рис. 4).

Таблица 2. Межмолекулярные расстояния $\text{F}\cdots\text{H}$ в диапазоне 2.30 – 2.60 Å для четырех вариантов (C(1)F(1), C(1)F(2), C(2)F(1) и C(2)F(2)) молекулы соединения $[\text{Ag}(\text{COD})(\text{Ofhac})]_2$ (III*)

C(1)F(1)		C(1)F(2)		C(2)F(1)		C(2)F(2)	
$\text{F}(7\text{A})\cdots\text{H}(14\text{B})^1$	2.51	$\text{F}(5)\cdots\text{H}(14\text{A})^2$	2.53	$\text{F}(1)\cdots\text{H}(10\text{C})^3$	2.38	$\text{F}(1)\cdots\text{H}(10\text{C})^3$	2.38
$\text{F}(5\text{A})\cdots\text{H}(15\text{B})^2$	2.57			$\text{F}(4\text{A})\cdots\text{H}(9\text{A})^4$	2.50	$\text{F}(8)\cdots\text{H}(15\text{C})^6$	2.47
$\text{F}(8\text{A})\cdots\text{H}(11\text{A})^1$	2.58			$\text{F}(4\text{A})\cdots\text{H}(16\text{A})^5$	2.53	$\text{F}(8)\cdots\text{H}(16\text{A})^5$	2.53
$\text{F}(8\text{A})\cdots\text{H}(14\text{B})^1$	2.60					$\text{F}(7)\cdots\text{H}(10\text{D})^6$	2.58
						$\text{F}(7)\cdots\text{H}(9\text{A})^4$	2.59

* Коды симметрии: ¹ $-x, 0.5 - y, 0.5 + z$; ² $-1 - x, 1 - y, 1 - z$; ³ $-2 - x, 0.5 + y, 0.5 - z$; ⁴ $-2 - x, 1 - y, 1 - z$; ⁵ $-x, 1.5 - y, 0.5 + z$; ⁶ $-x, y, 1 + z$.

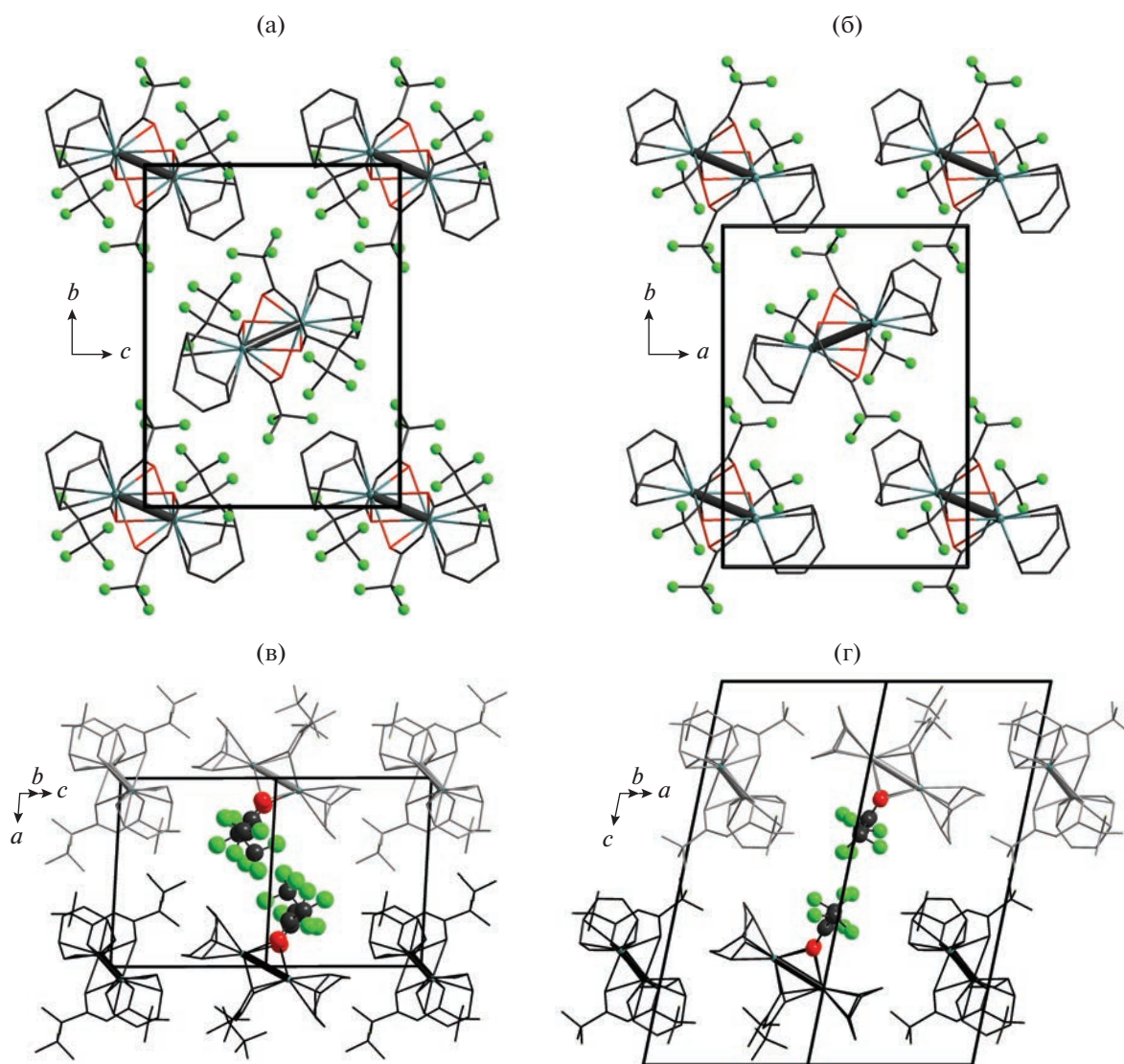


Рис. 3. Строение слоя в структурах $[\text{Ag}(\text{COD})(\text{L})]_2$, $\text{L} = \text{Ofhas}$ (III; (a)) и Hfas (IIIa; (б)). Атомы Н и разупорядочение не показаны. Относительное расположение соседних слоев в соответствующих структурах $\text{L} = \text{Ofhas}$ (v) и Hfas (r). Разные слои выделены серым и черным, соседние β-дикетонатные лиганды на (v) и (r) показаны в шаро-стержневой модели.

Первую можно связать с отщеплением нейтрального лиганда. Однако даже для комплекса Ia, для которого ступени лучше разделены, потеря массы в точке перегиба (175°C) составляет 33.2%, что немного превышает долю VTES (31.1%). Таким образом, можно предполагать частичное испарение комплексов в процессе ТГА экспериментов. Это подтверждают также величины остатков массы (эксп.), более низкие по сравнению с содержанием серебра (расч.): эксп. 16.7% (300°C) vs. расч. 21.3% для I и 22.1% (310°C) vs. расч. 23.6% для Ia. Более явное различие величин указывает на более эффективное испарение нового комплекса I. Если ожидаемый продукт разложения — чистое металлическое серебро, то можно оценить, что в

случае I испарилось около 20% комплекса, а в случае Ia — около 6%.

Основная потеря массы комплексов III и IIIa начинается при температурах плавления и происходит в одну ступень, заканчиваясь при температуре $\sim 260^\circ\text{C}$ (рис. 4). Далее наблюдается медленное монотонное уменьшение массы образца, которое можно связать с термическим дожигом углеродсодержащих продуктов разложения лигандов. Действительно, разложение IIIa до металлического серебра в инертной атмосфере показано ранее [35]. В условиях наших экспериментов, конечные величины остатков массы (460°C , начало участков постоянства массы) обоих комплексов несколько ниже содержания серебра: эксп. 21.3% vs.

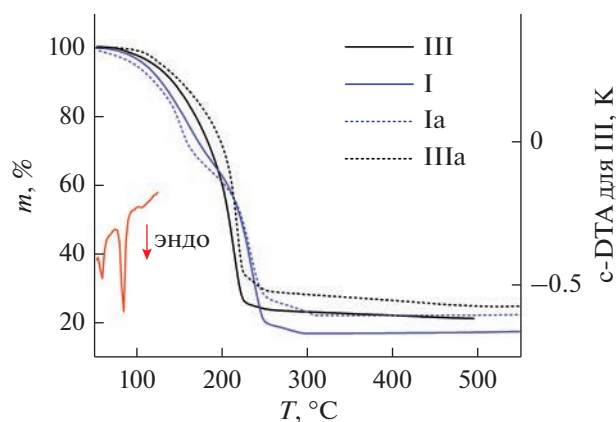


Рис. 4. Кривые потери массы комплексов $[\text{Ag}(\text{VTES})(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{Ofhac}$ (I) Hfasc (Ia)) и $[\text{Ag}(\text{COD})(\text{L})]_2$ ($\text{L} = \text{Ofhac}$ (III), Hfasc (IIIa)) и фрагмент кривой ДТА для III.

расч. 22.8% для III и 24.6% vs. расч. 25.5% для IIIa. Большее различие также наблюдается для комплекса с Ofhac-лигандом. Кривая потери массы комплекса III смещена в область более низких температур (разница $\sim 10^\circ\text{C}$), что также может указывать на его относительно более высокую летучесть.

Следует отметить, что превалирование разложения над процессами парообразования в ТГА экспериментах при атмосферном давлении типично для комплексов серебра, используемых в химических газофазных процессах, причем в вакууме наблюдается обратная тенденция [36].

Суммируя результаты, нами получены и охарактеризованы методами элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также ТГ-анализа летучие комплексы серебра с новым β -дикетонатным лигандом $[\text{Ag}(\text{VTES})(\text{Ofhac})]$ (I) и $[\text{Ag}(\text{COD})(\text{Ofhac})]_2$ (III). Агрегатное состояние новых комплексов при нормальных условиях соответствует известным аналогам $[\text{Ag}(\text{VTES})(\text{Hfasc})]$ Ia (жидк.) и $[\text{Ag}(\text{COD})(\text{Hfasc})]_2$ IIIa (тв.). Вместе с тем увеличение фторированного заместителя ($\text{L} = \text{Hfasc} \rightarrow \text{Ofhac}$) понижает температуру плавления соединений. С помощью РСА установлено, что такая модификация лиганда приводит к унификации его координационной роли в биядерной молекуле $[\text{Ag}(\text{COD})(\text{L})]_2$ с уменьшением количества мостиковых связей между атомами серебра. Лиганд VTES в составе I способен замещаться бензолом с образованием $[\text{Ag}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{Ofhac})_4]_\infty$, чего не наблюдали для Ia. Вместе с тем комплекс I термически более стабилен, так как характеризуется более высокой температурой отщепления VTES при атмосферном давлении. По данным ТГ-анализа, новые комплексы I и III представляются более летучими по сравнению с аналогами Ia и IIIa.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят М.А. Курыкина (ИНЭОС РАН) за синтез фторированных β -дикетонов и С.А. Гуляева (НГУ, ИНХ СО РАН) — за участие в первичном синтезе $[\text{Ag}(\text{COD})(\text{Ofhac})]_2$. Выражаем благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН (НИОХ СО РАН) за проведение элементного анализа и ЦКП ИНХ СО РАН — за возможность получения рентгенодифракционных данных. Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (проекты № 121031700313-8 и 121031700314-5).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых — кандидатов наук (МК-6148.2021.1.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leskelä M., Ritala M., Nilsen O. // MRS Bull. 2011. V. 36. № 11. P. 877.
<https://doi.org/10.1557/mrs.2011.240>
2. Piszczek P., Radtke A. // Noble and Precious Metals — Properties, Nanoscale Effects and Applications / Eds. Seehra M.S., Bristow A.D. London: IntechOpen, 2018. P. 187.
<https://doi.org/10.5772/intechopen.71571>
3. Hagen D.J., Pemble M.E., Karppinen M. // Appl. Phys. Rev. 2019. V. 6. № 4. Art. 041309.
<https://doi.org/10.1063/1.5087759>
4. Wack S., Lunca Popa P., Adjeroud N. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 32. P. 36329.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c08606>
5. Mandia D.J., Zhou W., Albert J. et al. // Chem. Vapor Depos. 2015. V. 21. № 1–3. P. 4.
<https://doi.org/10.1002/cvde.201400059>
6. Radtke, A., Grodzicka, M., Ehlert M. et al. // J. Clin. Med. 2019. V. 8. № 3. P. 334.
<https://doi.org/10.3390/jcm8030334>
7. Basova T.V., Vikulova E.S., Dorovskikh S.I. et al. // Mater. Des. 2021. V. 204. Art. 109672.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109672>
8. Liu X., Gan K., Liu H. et al. // Dental Mater. 2017. V. 33. № 9. P. e348.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.06.014>
9. Geng H., Poologasundarampillai G., Todd N. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 25. P. 21169.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b05150>
10. Radtke A., Jędrzejewski T., Kozak W. et al. // Nanomaterials. 2017. V. 7. № 7. 193.
<https://doi.org/10.3390/nano7070193>

11. *Nazarov D., Ezhov I., Yudincheva N. et al.* // J. Funct. Biomater. 2022. V. 13. № 2. 62.
<https://doi.org/10.3390/jfb13020062>
12. *Zanotto L., Benetollo F., Natali M. et al.* // Chem. Vapor Depos. 2004. V. 10. № 4. P. 207.
<https://doi.org/10.1002/cvde.200306290>
13. *Mishra S., Daniele, S.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 16. P. 8379.
<https://doi.org/10.1021/cr400637c>
14. *Liu H., Battiato S., Pellegrino A.L. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 33. P. 10986.
<https://doi.org/10.1039/C7DT01647F>
15. *Grodzicki A., Łakomska I., Piszczek P. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. № 21–22. P. 2232.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.05.026>
16. *Szłyk E., Szczęsny R., Wojtczak A.* // Dalton Trans. 2010. V. 39. № 7. P. 1823.
<https://doi.org/10.1039/B911741E>
17. *Madajski K., Dobrzańska L., Muzioł T. et al.* // Polyhedron. 2022. V. 227. Art. 116149.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116149>
18. *Sato H., Sugawara S.* // Inorg. Chem. 1993. V. 32. № 10. P. 1941.
<https://doi.org/10.1021/ic00062a011>
19. *Chi K.M., Chen K.H., Peng S.M. et al.* // Organometallics. 1996. V. 15. № 10. P. 2575.
<https://doi.org/10.1021/om960013e>
20. *Bailey A., Corbitt T.S., Hampden-Smith M.J. et al.* // Polyhedron, 1993. V. 12. № 14. P. 1785.
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)84613-6](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)84613-6)
21. *Partenheimer W., Johnson E.H.* // Inorg. Chem. 1972. V. 11. № 11. P. 2840.
<https://doi.org/10.1021/ic50117a052>
22. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
23. *Кочелаков Д.В., Викулова Е.С., Куратьева Н.В. и др.* // Журн. структур. химии. 2023. Т. 64. № 1. Art. 104595.
https://doi.org/10.26902/JSC_id104595
24. *Fadeeva V.P., Tikhova V.D., Deryabina Y.M. et al.* // J. Struct. Chem. 2014. V. 55. № 5. P. 972.
<https://doi.org/10.1134/S0022476614050278>
25. *Тихова В.Д., Фадеева В.П., Никуличева О.Н. и др.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2022. Т. 30. С. 660. (*Tikhova V.D., Fadeeva V.P., Nikulichева O.N. et al.* // Chem. Sustain Dev. 2022. V. 30. P. 640).
<https://doi.org/10.15372/CSD2022427>
26. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 200.
27. *Vikulova E.S., Sukhikh T.S., Gulyaev S.A. et al.* // Molecules. 2022. V. 27. № 3. P. 677.
<https://doi.org/10.3390/molecules27030677>
28. *Fulmer G.R., Miller A.J.M., Sherden N.H. et al.* // Organometallics. 2010. V. 29. P. 2176.
<https://doi.org/10.1021/om100106e>
29. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
30. *Sheldrick G.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
31. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
32. *Evans W.J., Giarikos D.G., Josell D. et al.* // Inorg. Chem. 2003. V. 42. № 25. P. 8255.
<https://doi.org/10.1021/ic034649r>
33. *Schmidbaur H., Schier A.* // Angew. Chem. 2015. V. 54. № 3. P. 746.
<https://doi.org/10.1002/anie.201405936>
34. *Doppelt P., Baum T.H., Ricard L.* // Inorg. Chem. 1996. V. 35. № 5. P. 1286.
<https://doi.org/10.1021/ic9410102>
35. *Black K., Singh J., Mehta D. et al.* // Sci. Rep. 2016. V. 6. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/srep20814>
36. *Jurczyk J., Glessi C., Madajski K. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2022. V. 147. № 3. P. 2187.
<https://doi.org/10.1007/s10973-021-10616-6>