

Том 50, Номер 5

ISSN 0132-344X

Май 2024



# КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ

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



НАУКА

— 1727 —



## СОДЕРЖАНИЕ

Том 50, номер 5, 2024

Синтез и исследование моноарилгидразиноаценафтенонов и комплекса никеля на основе пиридин-замещенного производного <i>И. В. Бакаев, В. И. Комлягина, Н. Ф. Ромашев, А. Л. Гуцин</i>	287
Фотолуминесцентные комплексы лантанидов(III) на основе 2-[[[(4-хлорфенил)амино)метиле]н]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-диона <i>К. С. Смирнова, Е. А. Санжениакова, И. В. Ельцов, И. П. Поздняков, А. А. Русских, В. В. Доценко, Е. В. Лидер</i>	296
Координационные соединения нитрата и перхлората кобальта(II) с ацетамидом и карбамидом – прекурсоры при получении каталитически активного тетраоксида трикобальта <i>Р. А. Родригес Пинедиа, И. А. Караваев, Е. В. Савинкина, Е. В. Волчкова, Ж. Ю. Пастухова, Л. Г. Брук, Г. А. Бузанов, А. С. Кубасов, В. М. Ретивов</i>	310
Ациклические диаминокарбеновые комплексы платины(IV), полученные на основе окислительного присоединения MeI и I <sub>2</sub> <i>А. А. Карчевский, М. А. Кинжалов, С. А. Каткова</i>	322
Комплексы лантанидов с 1,4,7-триметил-1,4,7-триазациклононаном <i>С. С. Дегтярева, Д. А. Бардонов, К. А. Лысенко, М. Е. Миняев, И. Э. Нифантьев, Д. М. Ройтерштейн</i>	334
Синтез галогензамещенных [12]меркуракарборандов-4. Кристаллическая структура $\{[(9,12-I_2-C_2V_{10}H_8-1,2-Hg)_4Cl]Na(H_2O)_n\}$ <i>К. Ю. Супоницкий, С. А. Ануфриев, А. В. Шмалько, И. Б. Сиваев</i>	344

УДК 546.742

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОАРИЛГИДРАЗИНОАЦЕНАФТЕНОНОВ И КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ НА ОСНОВЕ ПИРИДИН-ЗАМЕЩЕННОГО ПРОИЗВОДНОГО

© 2024 г. И. В. Бакаев<sup>1</sup>, В. И. Комлягина<sup>1,2</sup>, Н. Ф. Ромашев<sup>1,\*</sup>, А. Л. Гущин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>2</sup>Новосибирский научно-исследовательский государственный университет, Новосибирск, 630090 Россия

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

Поступила в редакцию 20.10.2023 г.

После доработки 11.12.2023 г.

Принято к публикации 29.12.2023 г.

При взаимодействии аценафтенхинона с соответствующей солью арилгидразина синтезированы три моноарилгидразиноаценафтенона: моно(2-пиридил)гидразиноаценафтенон (Ру-mhan, L<sup>1</sup>), моно(4-цианофенил)гидразиноаценафтенон (4-CN-Ph-mhan, L<sup>2</sup>) и моно(3,4,6-трифтор-2-пиридил)гидразиноаценафтенон (FРу-mhan, L<sup>3</sup>); соединения L<sup>2</sup> и L<sup>3</sup> получены впервые. Дальнейшее взаимодействие L<sup>1</sup> с хлоридом никеля в стехиометрии 2 : 1 приводит к октаэдрическому комплексу [Ni(Ру-mhan)<sub>2</sub>] (I), в котором Ру-mhan выступает в качестве тридентатного лиганда. Все полученные соединения охарактеризованы с помощью элементного анализа, спектроскопии ИК и ЯМР <sup>1</sup>H, циклической вольтамперометрии, кристаллическая структура L<sup>3</sup> и I определена с помощью рентгеноструктурного анализа.

**Ключевые слова:** аценафтенгидразоны, лиганды, рентгеноструктурный анализ, комплексы, синтез, никель, циклическая вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0132344X24050012 EDN: NKOJGP

Моноарилгидразиноаценафтеноны (Ar-mhan) являются родственными соединениями по отношению к хорошо изученному классу аценафтениминов [1–5]. Ключевой особенностью аценафтениминов является способность обратимо принимать на себя до четырех электронов [6–8] и обратимо обмениваться ими с координирующим металлом, что позволяет запускать различные окислительно-восстановительные превращения. Благодаря этому металлокомплексы на основе иминоаценафтенон хорошо зарекомендовали себя в качестве катализаторов реакций активации малых молекул [9, 10], полимеризации олефинов [11–15], гидроаминирования и гидросилирования [16–20] и множества других превращений [9, 21–23].

Основным отличием Ar-mhan от аценафтениминов является наличие кислого NH-протона, при отщеплении которого образуется резонансно-стабилизированный анион, способный эффективно координировать ионы металлов бидентатным способом. Ar-mhan также являются редокс-активными соединениями: ранее была показана их способность к обратимому

одноэлектронному восстановлению и необратимому окислению [24]. Однако металлокомплексы с Ar-mhan практически не изучены. На сегодняшний день известно лишь несколько примеров соединений с 3d-металлами (Zn, Co, Cu), полученных в группе профессора Дж. Яна [25–27]. В нашем коллективе синтезированы гетеролептические комплексы палладия общего вида [Pd(Ar-bian)(Ar-mhan)](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, демонстрирующие внутримолекулярный перенос заряда с Ar-mhan на Ar-bian в ближней ИК-области [24]. Низкая величина энергетического зазора ВЗМО–НСМО, характерная как для аценафтенгидразонов, так и для их комплексов, позволяет предположить возможность их использования в качестве донора электронов для органических солнечных элементов [24, 28].

Цель настоящего исследования – разработка подходов к синтезу моноарилгидразиноаценафтенон (Ar-mhan) с ароматическими акцепторными заместителями, изучение координации Ру-mhan к иону Ni(II) и электрохимических свойств полученных соединений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В статье использовали следующие реактивы: аценафтенхинон (Sigma Aldrich, 99%),  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich, 99%) 4-цианофенилгидразин (Sigma Aldrich, 98%), 2-пиридилгидразин (Sigma Aldrich, 98%), 3,4,6-трифтор-2-пиридилгидразин (Sigma Aldrich, 98%) использовали без предварительной очистки. Растворители очищали по стандартным методикам. ИК-спектры в области 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  записывали на спектрометре Scimitar FTS 2000 с образцов, запрессованных в таблетки KBr. Элементный анализ на C, H, N, S выполнен на приборе Euro EA 3000. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance 500 при комнатной температуре с использованием в качестве стандарта для  $^1\text{H}$  ЯМР ТМС (внутренний) в  $\text{CDCl}_3$ .

Электрохимические исследования растворов проводили на приборе 797 VA Computrace (Metrohm, Switzerland) с использованием трехэлектродной ячейки объемом 10 мл. В качестве вспомогательного электрода использовали плати-

новый электрод, в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный электрод, заполненный KCl (3M). В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный дисковый электрод ( $d = 3$  мм). В качестве фонового электролита использовали 0.1 M раствор  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  в дихлорметане, скорость сканирования 100 мВ/с. В качестве внутреннего стандарта использовали ферроцен с потенциалом  $E_{1/2} = 0.49$  В (отн. Ag/AgCl). Концентрации варьировались в пределах  $8 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-3}$  M. Потенциал полуволны ( $E_{1/2}$ ) рассчитывали как полусумму потенциалов анодного и катодного пиков.

РСА соединений  $\text{L}^3$  и **I** выполнен на монокристалльном дифрактометре Bruker D8 Venture ( $0.5^\circ$   $\omega$ - и  $\phi$ -сканирование, трехкружный гониометр с фиксированным  $\chi$ , КМОП-детектор PHOTON III, фокусировка с помощью зеркал Монтеля) при температуре 150 K, используя  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение ( $\lambda = 0.71073$  Å). Структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT [29] и уточнены с помощью программы SHELXL [30] referred to simply as 'a CIF' с использованием гра-

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структур  $\text{L}^3$  и **I**

Параметр	Значение	
	$\text{L}^3$	<b>I</b>
Формула	$\text{C}_{17}\text{H}_8\text{N}_3\text{O F}_3$	$\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_2\text{Ni}$
<i>M</i>	327.26	603.27
Температура, К	150	150
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа, <i>Z</i>	$P2_1/n, 4$	$P2_1/n, 4$
<i>a</i> , Å	6.7344(12)	9.2104(7)
<i>b</i> , Å	13.667(2)	18.0055(14)
<i>c</i> , Å	15.240(3)	16.1540(14)
$\beta$ , град	95.896(8)	92.452(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1395.3(4)	2676.5(4)
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.558	1.497
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.128	0.771
Размеры кристалла, мм	0.210 × 0.025 × 0.012	0.060 × 0.040 × 0.010
Диапазон сбора данных по $\theta$ , град	2.006–25.451	1.694–25.400
Диапазоны <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-8 \leq h \leq 8,$ $-15 \leq k \leq 16,$ $-18 \leq l \leq 16$	$-11 \leq h \leq 10,$ $-21 \leq k \leq 21,$ $-19 \leq l \leq 19$
Число измеренных рефлексов	11876	25267
Число независимых отражений ( $R_{\text{int}}$ )	2568 (0.0509)	4907 (0.0604)
GOOF	1.044	1.015
$R_1/wR_2$ (по рефлексам с $I > 2\sigma(I)$ )	0.0510/0.1302	0.0367/0.0791
$R_1/wR_2$ (по всем рефлексам)	0.0900/0.1470	0.0593/0.0874
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}, \text{e}/\text{Å}^3$	0.333, –0.209	0.388, –0.382

фической оболочки ShelXle [31]. Атомы водорода локализованы геометрически и уточнены в модели “наездника”. Параметры рентгеноструктурных экспериментов приведены в табл. 1.

Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2301857 (L<sup>3</sup>) и 2301856 (I)). <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving>.

**Синтез Py-mhan (L<sup>1</sup>).** Смесь 300 мг 2-PyNHNH<sub>2</sub> (2.75 ммоль) и 500 мг аценафтенхинона (2.75 ммоль) в 30 мл этанола перемешивали в течение 3 ч. В ходе реакции образовался ярко-оранжевый осадок, который отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали в вакууме. Выход L<sup>1</sup>—639 мг (85%).

ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>; δ, м.д.): 13.12 (с., H<sub>1</sub>), 8.35 (д., H<sub>9</sub>, J = 4.7 Гц), 8.17 (д., H<sub>2</sub>, J = 8.3 Гц), 8.09 (д., H<sub>7</sub>, J = 7.0 Гц), 7.91 (т., 2H (H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>)), 7.80–7.70 (м., 4H (H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>11</sub>, H<sub>12</sub>)), 7.00 (м., H<sub>10</sub>).

ИК (KBr; ν, см<sup>-1</sup>): 3468 ш.ср, 3248 ш.ср, 3052 ш.ср, 1676 с, 1607 с, 1593 с, 1573 с, 1553 с, 1502 с, 1458 сл, 1437), 1354 сл, 130 (ср, 1252 р), 1190 с, 1148 ср, 1057 (с), 1026 (с), 1007 ср, 937 с, 867 ср, 831 с, 804 с, 775 с) 746 ср, 690 сл, 642 с), 582 (ср), 529 (с), 490 сл, 455 ср, 409 сл.

Найдено, %: C 74.4; H 4.24; N 15.5.  
Для C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O  
вычислено, %: C 74.71; H 4.06; N 15.38.

**Синтез 4-CN-Ph-mhan (L<sup>2</sup>).** Смесь 466 мг хлорида 4-цианофенилгидразина (2.75 ммоль) и 500 мг аценафтенхинона (2.75 ммоль) в 30 мл этанола перемешивали в течение 1.5 ч. В ходе реакции выпал объемный ярко-желтый осадок, который отфильтровывали, промывали этанолом и сушили в вакууме. Выход L<sup>2</sup>—713 мг (87%).

ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>; δ, м.д.): 13.23 (ш. с., H<sub>1</sub>), 8.21 (д., H<sub>2</sub>, J = 8.2 Гц), 8.09 (д., H<sub>7</sub>, J = 7.0 Гц), 7.95 (д., H<sub>4</sub>, J = 8.3 Гц), 7.91 (д., H<sub>5</sub>, J = 6.9 Гц), 7.80 т., H<sub>3</sub>), 7.75 (т., H<sub>6</sub>), 7.68 (д., H<sub>9,11</sub>, J = 8.8 Гц), 7.50 (д., H<sub>8,12</sub>, J = 8.7 Гц).

ИК (KBr; ν, см<sup>-1</sup>): 3460 ш.ср, 3215 ш.ср, 3055 ш.ср, 2220 с, 1676 с, 1608 с, 1557 с, 1516 с, 1454 сл, 1435 сл, 1417 сл, 1244 с, 1173 с, 1059 с, 1026 с, 1009 ср, 943 с, 873 ср, 845 ср, 825 с, 794 с, 775(с, 677 ср, 517 сл, 500 сл.

Найдено, %: C 76.9; H 3.55; N 14.0.  
Для C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O  
вычислено, %: C 76.76; H 3.73; N 14.13.

**Синтез FPy-mhan (L<sup>3</sup>).** Смесь 448 мг 3,4,6-трифтор-2-пиридилгидразина (2.75 ммоль) и 500 мг аценафтенхинона (2.75 ммоль) в 30 мл этанола перемешивали в течение 3 ч. В ходе реакции образовался ярко-оранжевый осадок, который отфильтровывали, промывали этанолом и сушили в вакууме. Выход L<sup>3</sup>—791 мг (88%). Монокристаллы L<sup>3</sup>, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены путем медленной диффузии паров диэтилового эфира в раствор L<sup>3</sup> в дихлорметане.

ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>; δ, м.д.): 13.54 (ш.с., H<sub>1</sub>), 8.22 (д., H<sub>2</sub>, J = 8.2 Гц), 8.10 (д., H<sub>7</sub>, J = 6.7 Гц), 8.09 (д., H<sub>5</sub>, J = 6.7 Гц), 7.98 (д., H<sub>4</sub>, J = 8.3 Гц), 7.81 (т., H<sub>3</sub>), 7.76 (т., H<sub>6</sub>), 7.51 (кв., H<sub>11</sub>).

ИК (KBr; ν, см<sup>-1</sup>): 3457 ш.ср, 3234 ш.сл, 3179 ш.сл, 3064 ш.сл, 1677 с, 1637 ср, 1606 ср, 1556 ср, 1523 с, 1461 с, 1443 с, 1353 сл, 1279 ср, 1209 с, 1198 с, 1177 с, 1057 с, 1029 с, 924 ср, 921 ср, 830 ср, 802 ср, 776 с, 764 ср, 721 сл, 685 сл, 660 с, 615 сл, 583 сл, 551 сл, 518 ср, 487 сл, 466 сл, 426 сл.

Найдено, %: C 62.2; H 2.65; N 12.6.  
Для C<sub>17</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>  
вычислено, %: C 62.39; H 2.46; N 12.84.

**Синтез [Ni(Py-mhan)<sub>2</sub>] (I).** К суспензии NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (100 мг, 0.42 ммоль) в 20 мл этанола добавляли Py-mhan (230 мг, 0.84 ммоль) и 200 мкл триэтиламина. В течение 2 ч выпал красный мелкокристаллический осадок, который отфильтровывали, промывали этанолом и сушили в вакууме. Выход I 203 мг (80%). Монокристаллы I, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получали путем медленной диффузии паров диэтилового эфира в раствор I в дихлорметане.

ИК (KBr; ν, см<sup>-1</sup>): 3047 сл, 3020 сл, 1596 с, 1521 с, 1483 сл, 1457 ср, 1416 с, 1366 сл, 1330 ср, 1302 ср, 1278 ср, 1238 с, 1178 с, 1135 с, 1103 ср, 1088 ср, 1067 ср, 1025 ср, 1004 ср, 974 ср, 965 ср, 899 с, 874 ср, 827 ср, 773 с, 747 сл, 674 сл, 628 сл, 590 сл, 531 ср, 494 сл, 422 сл.

Найдено, %: C 67.4; H 3.13; N 13.6.  
Для C<sub>34</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Ni  
вычислено, %: C 67.69; H 3.34; N 13.93.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Моноарилгидразиоаценафтеноны (Ar-mhan) могут быть получены по реакции конденсации аценафтенхинона с соответствующими арилгидразинами или их солями в стехиометрии 1 : 1 в этаноле или толуоле [24]. Важно отметить, что в ходе данной реакции образуется лишь продукт присоединения одного эквивалента арилгидразина к аценафтенхинону. Вероятнее всего, это можно объяснить наличием таутомерного равновесия между кетогидразоновой и азаеноловой формами [25].

В рамках данной работы были получены три соединения класса Ar-mhan: Py-mhan ( $L^1$ ), 4-CN-Ph-mhan ( $L^2$ ) и FPy-mhan ( $L^3$ ) (схема 1). Дальнейшее взаимодействие  $L^1$  с  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  в присутствии триэтиламина приводит к образованию комплекса  $[Ni(Py-mhan)_2]$  (I). В ходе реакции происходит элиминирование гидразинового протона Py-mhan с дальнейшей координацией Py-mhan в качестве аниона.

Чистота соединений  $L^1-L^3$ , I была подтверждена с помощью элементного анализа.

В ИК-спектрах соединений  $L^1-L^3$  наблюдаются широкие полосы валентных колебаний  $\nu(N-H)$  в области 3468–3457  $cm^{-1}$ . Колебания связей  $\nu(C=O)$  и  $\nu(C=N)$  проявляются в областях 1677–1676 и 1608–1523  $cm^{-1}$  соответственно. Также наблюдаются сигналы колебаний  $\delta_{oop}(C-H)$  аценафтенового фрагмента и замещенного бензольного кольца в области 831–775  $cm^{-1}$ . В ИК-спектре комплекса I наблюдается смещение полос валентных колебаний связей  $\nu(C=O)$  (1596  $cm^{-1}$ ) и  $\nu(C=N)$  (1521  $cm^{-1}$ ) в низкоэнергетическую область по сравнению со свободным лигандом I, что указывает на координацию Py-mhan к иону никеля.

В спектрах ЯМР  $^1H$  соединений  $L^1-L^3$  обнаружены сигналы всех ароматических и алифатических протонов. Сигнал гидразинового протона проявляется в виде уширенного синглета при 13.12, 13.23 и 13.54 м.д. для  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$  соответственно. Сигналы аценафтенового фрагмента проявляются в виде четырех дублетов с характерной константой КССВ  $^3J_{HH} = 6.7-8.2$  Гц и двух триплетов. Для соединения I близость химических сдвигов сигналов протонов приводит к образованию мультиплета в ароматической области. Расщепление сигналов протонов заме-

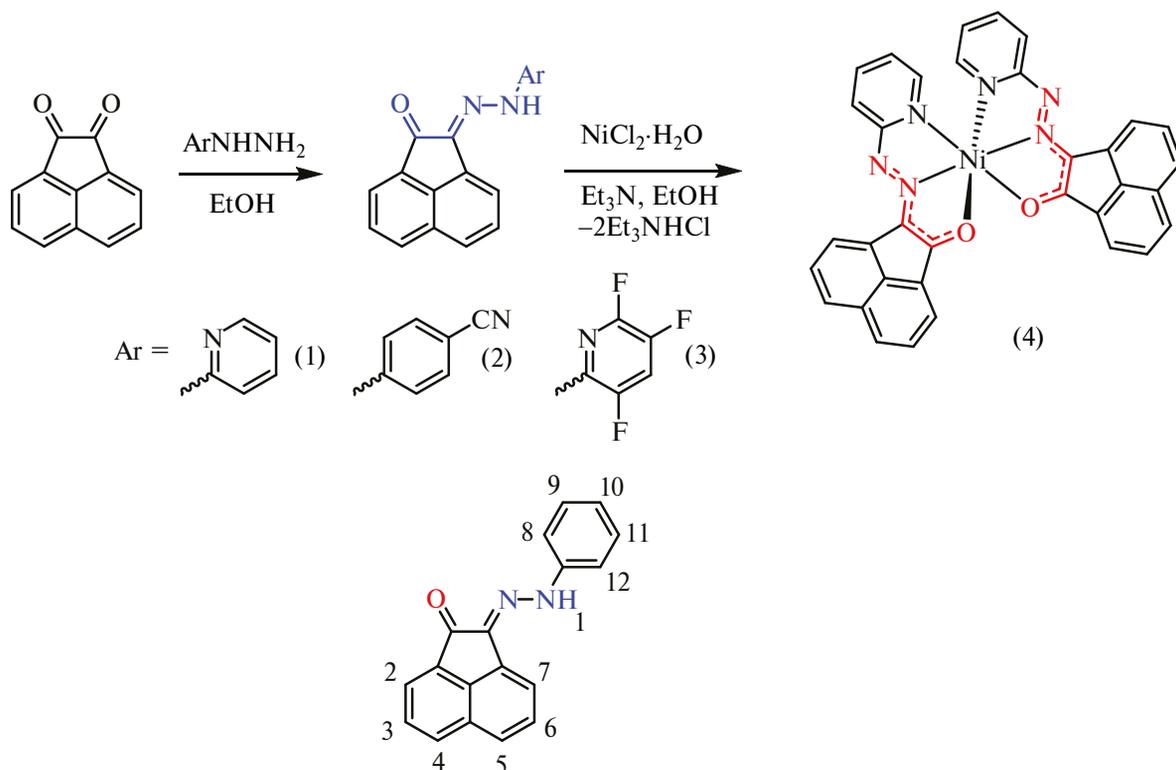


Схема 1. Синтез соединений  $L^1-L^3$ , I и нумерация протонов в соединениях  $L^1-L^3$ .

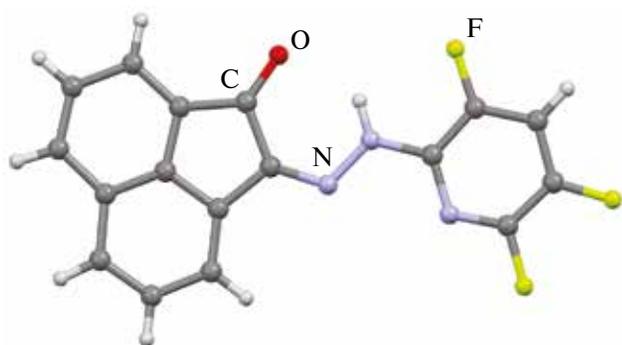


Рис. 1. Молекулярное строение  $L^3$  по данным РСА.

щенного фенильного кольца в соединениях  $L^2$  и  $L^3$  проявляются в соответствии с типом замещения. Для комплекса I не удалось записать спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ввиду наличия парамагнитного центра Ni(II).

Молекулярное строение соединений  $L^3$  и I было установлено с помощью РСА. Монокристаллы  $L^3$  были получены путем медленной диффузии паров диэтилового эфира в раствор  $L^3$  в дихлорметане. Строение  $L^3$  показано на рис. 1. Расстояния C–O и C–N составляют 1.238(3) и 1.302(3) Å соответственно, что несколько больше, чем стандартные длины двойных связей C=O и C=N. При этом расстояния C–C и N–N несколько укорочены и составляют 1.498(4) и 1.341(3) Å соответственно, что несколько меньше, чем стандартные длины одинарной связи C–C и N–N. Это может быть связано с наличием кетогидразоновой и азаеноловой таутомерных форм, которые отличаются между собой длинами связей и положением атома водорода, что приводит к усреднению длин связей в структуре [25]. Водородная связь O...H замыкает образование шестичленного цикла, расстояние O–N составляет 2.718(3) Å.

Монокристаллы I были получены путем медленной диффузии паров диэтилового эфира в раствор I в дихлорметане. Молекулярное строение I представлено на рис. 2, характеристичные длины связей приведены в табл. 2. Атом никеля находится в искаженном октаэдрическом окружении, состоящем из четырех атомов азота и двух атомов кислорода. Каждый лиганд выступает в качестве аниона и координируется тридентатно: атомами азота и кислорода кетогидразоновой фрагмента и атомом азота пиридинового кольца. Расстояния Ni–N(Py) одинаковы в пределах погрешности и составляют 2.061(2) и 2.058(2) Å, что попадает в диапазон значений связей Ni–N

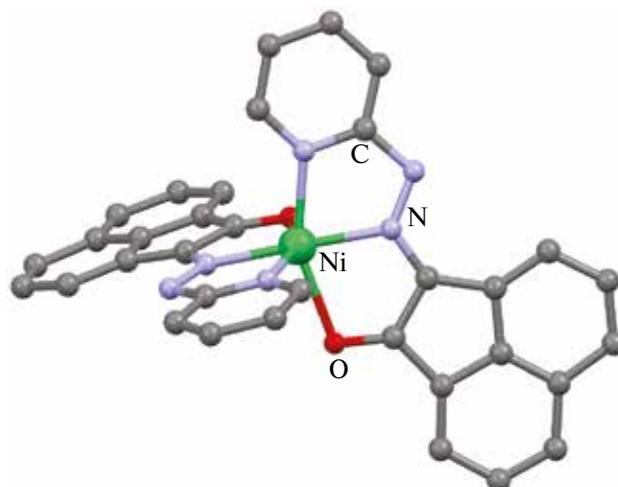


Рис. 2. Молекулярное строение I по данным РСА.

с пиридиновыми лигандами [32–35]. Расстояния связей Ni–N (гидразон) также одинаковы и составляют 1.997(2) и 1.996(2) Å, тогда как расстояния Ni–O равны 2.1767(18) и 2.2461(17) Å. Расстояния C–N, C–O и N–N кетогидразоновой фрагмента Py-mhan соответствуют полуторной кратности связи, что объясняется наличием резонансной делокализации отрицательного заряда по кетогидразоновому фрагменту, стабилизирующей данный анион.

Таблица 2. Основные геометрические параметры молекулярной структуры I

Связь	Длина связи, Å
Ni–N (Py)	2.061(2)/2.058(2)
Ni–N (гидразон)	1.997(2)/1.996(2)
Ni–O	2.1767(18)/2.2461(17)
C–O	1.253(3)/1.248(3)
C–C	1.452(3)/1.452(3)
C–N	1.319(3)/1.317(3)
N–N	1.317(3)/1.315(3)

Моноарилгидразиноаценафтеноны, как и родственные им иминоаценафтенны, являются редокс-активными соединениями и могут принимать электроны за счет кетоиминового фрагмента. С другой стороны, их главным отличием от иминоаценафтеннов является способность окисляться с образованием феноксильного радикала [36].

Для полученных соединений были исследованы редокс-свойства с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА). Основные электрохимические характеристики суммированы в табл. 3.

Таблица 3. Значения редокс-потенциалов для соединений L<sup>1</sup>–L<sup>3</sup> и I\*

Соединение	$E_{1/2}$ , В	$I_a/I_k$	$E_a$ , В
L <sup>1</sup>	–1.19	0.92	1.27
L <sup>2</sup>	–1.17	0.50	1.54
L <sup>3</sup>	–1.11	0.63	1.70
I	–1.09, –1.37	0.66, 0.56	1.08, 1.21

\*Метод ЦВА (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, СУ-электрод,  $c(L^1-L^3 \text{ и } I) = 8 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-3}$  моль/л,  $v = 100$  мВ/с, 0.1 моль/л <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, отн. Ag/AgCl).

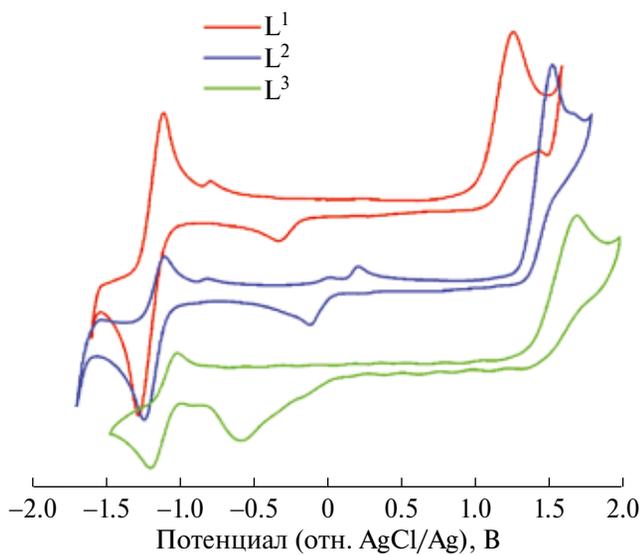


Рис. 3. Кривые ЦВА соединений L<sup>1</sup>–L<sup>3</sup> в диапазоне потенциалов от –1.6 до 1.7 В (для L<sup>1</sup>); –1.75 до 1.8 В (для L<sup>2</sup>); –1.5 до 2.0 В (для L<sup>3</sup>) (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, СУ-электрод,  $c(L^1-L^3) = 8 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-3}$  М,  $v = 100$  мВ/с, 0.1 М <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, отн. Ag/AgCl).

На ЦВА L<sup>1</sup>–L<sup>3</sup> (рис. 3) обнаружены два основных пика: анодный пик в области от 1.27 до 1.70 В (отн. Ag/AgCl), соответствующий процессу окисления, и катодный пик в сопровождении анодного контрпика с  $E_{1/2}$  от –1.11 до –1.19 В, отвечающий за процесс восстановления. Для соединений L<sup>2</sup> и L<sup>3</sup> отношение токов ( $I_a/I_k$ ) заметно отклоняется от единицы; следовательно, процессы восстановления следует описывать как квазиобратимые. Фиксируемые на кривых ЦВА пики

можно интерпретировать следующим образом. Катодный пик отвечает за квазиобратимое одноэлектронное восстановление кетогидразонового фрагмента Ar-mhan, что ведет к генерированию относительно устойчивого во времени ЦВА-эксперимента анион-радикала. Дальнейшего восстановления Ar-mhan не наблюдалось вплоть до –2.00 В (отн. Ag/AgCl). Анодный пик соответствует необратимому окислению с образованием неустойчивого катион-радикала, депротонирование которого приводит к феноксильному радикалу (схема 2) [36]. Помимо этого, в области от –0.50 до 0.12 В наблюдаются дополнительные катодные и анодные пики, которые исчезают, если проводить только катодную или анодную развертку потенциалов. Следовательно, за происхождение этих пиков могут отвечать побочные продукты, которые образуются в результате протекающих за электронным переносом химических превращений.

Следует отметить влияние заместителей в ароматическом кольце Ar-mhan на значения потенциалов редокс-процессов: при увеличении акцепторных свойств заместителей (от L<sup>1</sup> к L<sup>3</sup>) наблюдается заметное смещение потенциала окисления в более анодную область. При этом потенциал восстановления меняется незначительно.

На кривых ЦВА комплекса I наблюдается большее количество пиков (рис. 4). Так, в катодной области наблюдается две волны квазиобратимого восстановления при  $E_{1/2} = -1.09$  и  $-1.37$  В (отн. Ag/

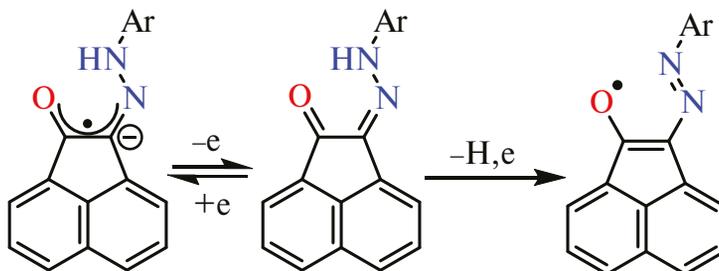
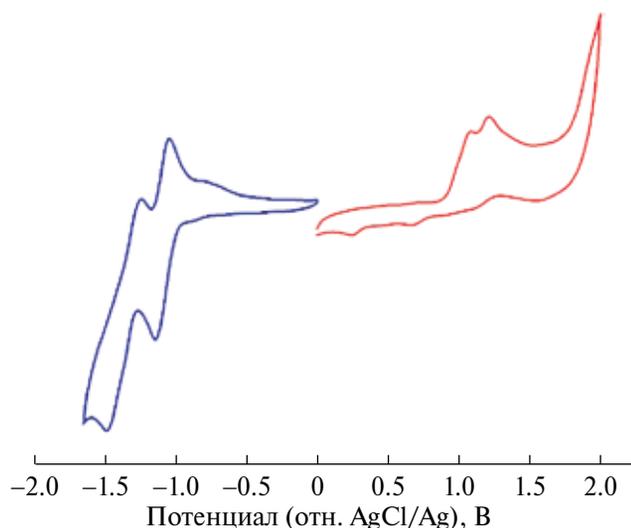


Схема 2. Редокс-процессы Ar-mhan.



**Рис. 4.** Кривые ЦВА соединения I в диапазоне потенциалов от 0 до  $-1.7$  В и от 0 до 2.0 В ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , СУ-электрод,  $c(\text{L}^1\text{--L}^3) = 1 \times 10^{-3}$  моль/л,  $\nu = 100$  мВ/с, 0.1 моль/л  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ , отн. Ag/AgCl).

AgCl). В анодной области наблюдаются два пика необратимого окисления при 1.08 и 1.21 В. Катодные процессы можно отнести к одноэлектронному восстановлению каждого кетогидразинового фрагмента Ar-mhan, учитывая близость потенциалов восстановления для  $\text{L}^1$  и I. Ранее сообщалось о лиганд-центрированном двухэлектронном восстановлении родственного комплекса  $[\text{Ni}(\text{PAPL})_2]$  ( $\text{PAPL} = 1\text{-(2-пиридилазо)-2-фенантрол}$ ) при  $-1.0$  и  $-1.3$  В (отн. Ag/AgCl) [36]. Хотя нельзя исключать участие никеля в этих процессах. Так, для комплекса  $[\text{Ni}(\text{Phen-bian})_2]$  схожего строения, для которого обнаружены две волны обратимого восстановления при  $-1.21$  и  $-1.61$  В (отн.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ), авторы предполагают металл-центрированные редокс-переходы  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$  и  $\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^0$  [37]. Анодные пики, по-видимому, связаны с окислением каждого Ar-mhan до феноксильного радикала.

Таким образом, была получена и охарактеризована набором физико-химических методов, включая рентгеноструктурный анализ, серия новых моноарилгидразиноаценафтенон  $\text{L}^1\text{--L}^3$ , содержащих акцепторные арильные заместители различной природы, а также первый пример комплекса никеля I на основе моноарилгидразиноаценафтенона I. Соединения  $\text{L}^1\text{--L}^3$  и I способны как к восстановлению, так и окислению в широком интервале потенциалов от  $-1.4$  до 1.7 В; причем процессы восстановления являются квазиобратимыми, а процессы окисления носят необратимый характер и сопровождаются структурной перестройкой.

Авторы сообщают, что у них нет конфликта интересов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы также выражают благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации и ЦКП ИНХ СО РАН.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-10062) и Правительства Новосибирской области.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang J., Soo H., Sen, Garcia F. // *Commun. Chem.* 2020. V. 3. № 1. P. 133.
2. Fomenko I.S., Gushchin A.L. // *Russ. Chem. Rev.* 2020. V. 89. № 9. P. 966.
3. Komlyagina V.I., Romashev N.F., Besprozvannykh V.K. et al. // *Inorg. Chem.* 2023. V. 62. № 29. P. 11541.
4. Romashev N.F., Mirzaeva I.V., Bakaev I.V. et al. // *J. Struct. Chem.* 2022. V. 63. № 2. P. 242.
5. Romashev N.F., Bakaev I.V., Komlyagina V.I. et al. // *J. Struct. Chem.* 2022. V. 63. № 8. P. 1304.
6. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Chudakova V.A., Fukin G.K. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. V. 42. № 28. P. 3294.
7. Fedushkin I.L., Maslova O.V., Baranov E. V., Shavyrin, A.S. // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. № 6. P. 2355.
8. Bendix J., Clark K.M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. № 8. P. 2748.
9. Bernauer J., Pölker J., Jacobi von Wangelin A. // *ChemCatChem.* 2022. V. 14. № 1. P. e202101182.
10. Chacon-Teran M.A., Findlater M. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 2022. № 30. P. e202200363.
11. Johnson L.K., Killian C.M., Brookhart M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. № 23. P. 641415.
12. Leatherman M.D., Svejda S.A., Johnson L.K., Brookhart M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 10. P. 3068.
13. Bridges C.R., McCormick T.M., Gibson G.L. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. № 35. P. 13212.
14. Zhai F., Jordan R.F. // *Organometallics.* 2017. V. 36. № 15. P. 2784.
15. Wu R., Klingler Wu, W., Stieglitz, L. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2023. V. 474. № 1. Art. 214844.
16. Fedushkin I.L., Nikipelov A.S., Morozov A.G. et al. // *Chem. Eur. J.* 2012. V. 18. № 1. P. 255.
17. Yakub A.M., Moskalev M.V., Bazyakina N.L., Fedushkin I.L. // *Russ. Chem. Bull.* 2018. V. 67. № 3. P. 473.
18. Arrowsmith M., Hill M.S., Kociok-Köhn G. // *Organometallics.* 2011. V. 30. № 6. P. 1291.

19. Saini A., Smith C.R., Wekesa F.S. et al. // *Org. Biomol. Chem.* 2018. V. 16. № 48. P. 9368.
20. Tamang S.R., Cozzolino A.F., Findlater M. // *Org. Biomol. Chem.* 2019. V. 17. № 7. P. 1834.
21. Gushchi, A.L., Romashev N.F., Shmakova A.A. et al. // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. № 1. P. 81.
22. Fomenko I.S., Gongola M.I., Shul'pina L.S. et al. // *Catalysts.* 2022. V. 12. № 10. P. 1168.
23. Romashev N.F., Bakaev I. V., Komlyagina V.I. et al. // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. № 13. P. 10457.
24. Bakaev I.V., Romashev N.F., Komlyagina V.I. et al. // *New J. Chem.* 2023. V. 47. № 40. P. 18825.
25. Zhou J.L., Xu Y.H., Jin X.X. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* 2016. V. 64. P. 67.
26. Zhou J.L., Sun H.W., Yin D.H. et al. // *J. Mol. Struct.* 2017. V. 1134. P. 63.
27. Gao, Q., Song Y., Zheng C. et al. // *J. Mol. Struct.* 2020. V. 1214. P. 128228.
28. Su Y.X., Zhang C.Z., Song M.X. // *Acta Crystallogr. C.* 2017. V. 73. № 6. P. 458.
29. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
30. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
31. Hübschle C.B., Sheldrick G. M., Dittrich B. // *J. Appl. Crystallogr.* 2011. V. 44. № 6. P. 1281.
32. Soldatov D.V. // *Mendeleev Commun.* 1997. V. 7. № 3. P. 100.
33. Bose N., Lynton H. // *Can. J. Chem.* 1973. V. 51. № 12. P. 1952.
34. Zhang H., Fang L. // *Acta Crystallogr. E.* 2005. V. 61. № 1. P. m1-m2.
35. Wriedt M., Jess I., Näther C. // *Acta Crystallogr. E.* 2010. V. 66. № 7. P. m780.
36. Van Damme N., Lough A.J., Gorelsky S.I., Le-maire M.T. // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 22. P. 13021.
37. Niklas J.E., Farnum B.H., Gorden J.D., Gorden A.E.V. // *Organometallics.* 2017. V. 36. № 23. P. 4626.

## Synthesis and Study of Mono(arylhrazino)acenaphthenones and Nickel Complex based on Pyridine-substituted Derivative

I. V. Bakaev<sup>a</sup>, V. I. Komlyagina<sup>a, b</sup>, N. F. Romashev<sup>a, \*</sup>, and A. L. Gushchin<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090, Russia

<sup>b</sup> National Research Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090, Russia

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

Three mono(arylhrazino)acenaphthenones, that is, mono(2-pyridylhrazino)acenaphthenone (Py-mhan, L<sup>1</sup>), mono(4-cyanophenylhrazino)acenaphthenone (4-CN-Ph-mhan, L<sup>2</sup>), and mono(3,4,6-trifluoro-2-pyridylhrazino)acenaphthenone (FPy-mhan, L<sup>3</sup>), were synthesized by the reaction of acenaphthene quinone with the appropriate arylhrazine salt; compounds L<sup>2</sup> and L<sup>3</sup> were obtained for the first time. The subsequent reaction of L<sup>1</sup> with nickel chloride in 2 : 1 ratio led to the octahedral complex [Ni(Py-mhan)<sub>2</sub>] (I), in which Py-mhan acts as a tridentate ligand. All of the prepared compounds were characterized by elemental analysis, IR and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy, and cyclic voltammetry; the crystal structures of L<sup>3</sup> and I were determined by X-ray diffraction.

**Keywords:** acenaphthene hydrazones, ligands, X-ray diffraction analysis, complexes, synthesis, nickel, cyclic voltammetry

### REFERENCES

1. Wang, J., Soo, H.Sen., and Garcia, F., *Commun. Chem.*, 2020, vol. 3, no. 1, p. 133.
2. Fomenko, I.S. and Gushchin, A.L., *Russ. Chem. Rev.*, 2020, vol. 89, no. 9, p. 966.
3. Komlyagina, V.I., Romashev, N.F., Besprozvannykh, V.K., et al., *Inorg. Chem.*, 2023, vol. 62, no. 29, p. 11541.
4. Romashev, N.F., Mirzaeva, I.V., Bakaev, I.V., et al., *J. Struct. Chem.*, 2022, vol. 63, no. 2, p. 242.
5. Romashev, N.F., Bakaev, I.V., Komlyagina, V.I., et al., *J. Struct. Chem.*, 2022, vol. 63, no. 8, p. 1304.
6. Fedushkin, I.L., Skatova, A.A., Chudakova, V.A., and Fukin, G.K., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2003, vol. 42, no. 28, p. 3294.
7. Fedushkin, I.L., Maslova, O.V., Baranov, E.V., and Shavyrin, A.S., *Inorg. Chem.*, 2009, vol. 48, no. 6, p. 2355.
8. Bendix, J. and Clark, K.M., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2016, vol. 55, no. 8, p. 2748.
9. Bernauer, J., Pölker, J., and Jacobi von Wangelin, A., *ChemCatChem*, 2022, vol. 14, no. 1, p. e202101182.
10. Chacon-Teran, M.A. and Findlater, M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2022, vol. 2022, no. 30, p. e202200363.
11. Johnson, L.K., Killian, C.M., and Brookhart, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, vol. 117, no. 23, p. 641415.
12. Leatherman, M.D., Svejda, S.A., Johnson, L.K., and Brookhart, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, vol. 125, no. 10, p. 3068.
13. Bridges, C.R., McCormick, T.M., Gibson, G.L., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, vol. 135, no. 35, p. 13212.
14. Zhai, F. and Jordan, R.F., *Organometallics*, 2017, vol. 36, no. 15, p. 2784.
15. Wu, R., Klingler, W., Stieglitz, L., et al., *Coord. Chem.*

- Rev., 2023, vol. 474, no. 1, p. 214844.
16. Fedushkin, I.L., Nikipelov, A.S., Morozov, A.G., et al., Chem.-Eur. J., 2012, vol. 18, no. 1, p. 255.
  17. Yakub, A.M., Moskalev, M.V., Bazyakina, N.L., and Fedushkin, I.L., Russ. Chem. Bull., 2018, vol. 67, no. 3, p. 473.
  18. Arrowsmith, M., Hill, M.S., and Kociok-Kohn, G., Organometallics, 2011, vol. 30, no. 6, p. 1291.
  19. Saini, A., Smith, C.R., Wekesa, F.S., et al., Org. Biomol. Chem., 2018, vol. 16, no. 48, p. 9368.
  20. Tamang, S.R., Cozzolino, A.F., and Findlater, M., Org. Biomol. Chem., 2019, vol. 17, no. 7, p. 1834.
  21. Gushchi, A.L., Romashev, N.F., Shmakova, A.A., et al., Mendeleev Commun., 2020, vol. 30, no. 1, p. 81.
  22. Fomenko, I.S., Gongola, M.I., Shul'pina, L.S., et al., Catalysts, 2022, vol. 12, no. 10, p. 1168.
  23. Romashev, N.F., Bakaev, I.V., Komlyagina, V.I., et al., Int. J. Mol. Sci., 2023, vol. 24, no. 13, p. 10457.
  24. Bakaev, I.V., Romashev, N.F., Komlyagina, V.I., et al., New J. Chem., 2023, vol. 47, no. 40, p. 18825.
  25. Zhou, J.L., Xu, Y.H., Jin, X.X., et al., Inorg. Chem. Commun., 2016, vol. 64, p. 67.
  26. Zhou, J.L., Sun, H.W., Yin, D.H., et al., J. Mol. Struct., 2017, vol. 1134, p. 63.
  27. Gao, Q., Song, Y., Zheng, C., et al., J. Mol. Struct., 2020, vol. 1214, p. 128228.
  28. Su, Y.X., Zhang, C.Z., and Song, M.X., Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem., 2017, vol. 73, no. 6, p. 458.
  29. Sheldrick, G.M., Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Adv., 2015, vol. 71, no. 1, p. 3.
  30. Sheldrick, G.M., Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem., 2015, vol. 71, p. 3.
  31. Hubschle, C.B., Sheldrick, G.M., and Dittrich, B., J. Appl. Crystallogr., 2011, vol. 44, no. 6, p. 1281.
  32. Soldatov, D.V., Mendeleev Commun., 1997, vol. 7, no. 3, p. 100.
  33. Bose, N. and Lynton, H., Can. J. Chem., 1973, vol. 51, no. 12, p. 1952.
  34. Zhang, H. and Fang, L., Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online, 2005, vol. 61, no. 1, p. m1.
  35. Wriedt, M., Jess, I., and Nather, C., Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online, 2010, vol. 66, no. 7, p. m780.
  36. Van Damme, N., Lough, A.J., Gorelsky, S.I., and Lemaire, M.T., Inorg. Chem., 2013, vol. 52, no. 22, p. 13021.
  37. Niklas, J.E., Farnum, B.H., Gorden, J.D., and Gorden, A.E.V., Organometallics, 2017, vol. 36, no. 23, p. 4626.

УДК 54.057+ 546.65+ 535.37

## ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ(III) НА ОСНОВЕ 2-[[[(4-ХЛОРФЕНИЛ)АМИНО)МЕТИЛЕН]-5,5-ДИМЕТИЛ- ЦИКЛОГЕКСАН-1,3-ДИОНА

© 2024 г. К. С. Смирнова<sup>1</sup>, Е. А. Санженакова<sup>1</sup>, И. В. Ельцов<sup>2</sup>, И. П. Поздняков<sup>3</sup>,  
А. А. Русских<sup>4</sup>, В. В. Доценко<sup>4</sup>, Е. В. Лидер<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>4</sup>Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

\*e-mail: lisalider@gmail.com

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 07.11.2023 г.

Принята для публикации 07.11.2023 г.

На основе 2-[[[(4-хлорфенил)амино)метилен]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-диона (L) синтезированы пять координационных соединений с общей формулой  $[\text{LnL}_2(\text{NO}_3)_3]_n$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu (I), Sm (II), Tb (III), Dy (IV) и Gd (V)}$ ). Кристаллические структуры лиганда и комплекса III установлены методом РСА монокристаллов (CCDC № 2298715 (L) и 2298716 (III)). Комплекс III является полимерным за счет бидентатно-мостиковой координации лиганда атомами кислорода фрагмента циклогександиона, координационное число центрального атома равно десяти. По данным РФА, все полученные поликристаллические соединения изоструктурны монокристаллам комплекса III. Исследованы фотолюминесцентные свойства лиганда и координационных соединений в поликристаллическом состоянии. Показано, что перенос энергии с лиганда на ион лантанида(III) по “антенному” механизму происходит в случае соединений европия(III), самария(III) и тербия(III). Наибольшее значение квантового выхода среди серии комплексов наблюдается для соединения I (21.9%), а значение эффективности сенсibilизации для комплекса европия(III) составляет 43.5%.

**Ключевые слова:** комплексы лантанидов(III), β-енаминдион, полимерные соединения, кристаллическая структура, фотолюминесценция

**DOI:** 10.31857/S0132344X24050026 **EDN:** NKMRCQ

Координационная химия редкоземельных элементов (РЗЭ) является активно развивающимся направлением в химии [1–10]. Данные соединения привлекают внимание своими люминесцентными свойствами: для каждого элемента характерен свой диапазон излучения, а суммарно люминесценция комплексов лантанидов(III) проявляется от ближней ультрафиолетовой до инфракрасной области электромагнитного излучения. В основном люминесценция координационных соединений РЗЭ происходит по “антенному” механизму, в основе которого лежит процесс передачи энергии с лиганда на ион лантанида(III) [11]. В качестве лигандов выступают различные кислород-, азот-, фосфор- и серосодержащие органические соединения, при этом список возможных лигандов для получения комплексных соединений РЗЭ с высокими люминесцентными характеристиками продолжает

расширяться. Одним из таких примеров “новых” малоизученных лигандов являются енамины – соединения с неароматическим звеном  $\text{R}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ , где карбонильный и енаминовый  $\text{R}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$  фрагменты формируют сопряженную систему, допускающую образование внутримолекулярной водородной связи. Данные соединения являются универсальными прекурсорами для органического синтеза [12–21], а также привлекают внимание своими свойствами, такими как биологическая активность [22–27] и флуоресценция [28, 29].

В представленной работе в качестве лиганда использовался 2-[[[(4-хлорфенил)амино)метилен]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дион (L). Ранее уже были получены и структурно охарактеризованы комплексы лантанидов(III) на основе 2-[[[(фениламино)метилен]-5,5-диметил-цикло-

гексан-1,3-диона и его пара- и мета-метокси-замещенных производных [30–32]. Установлено, что лиганд без заместителей в бензольном кольце проявляет как монодентатный, так и бидентатно-мостиковый способ координации, что приводит к формированию комплексов цепочно-полимерного строения [30]. При этом комплексы РЗЭ с метоксизамещенными производными являются полимерными слоистыми соединениями за счет мостиковой координации лигандов. Наибольший квантовый выход среди этих лигандов достигается для пара-метокси-производного (41%), а среди комплексов – для соединения европия(III) с незамещенным производным (15%).

Синтез лиганда L ранее был описан в литературе в ряде работ. Например, реакцией 4-хлорфенилизонитрила с димедоном в присутствии ди(трет-бутил)пероксида в дихлорэтане при 80°C соединение L было синтезировано с выходом 84% [33]. С выходом 65% енаминодикетон может быть получен реакцией 5,5-диметил-2-(этоксиметил)циклогексан-1,3-диона с 4-хлоранилином при кипячении в 1,4-диоксане [34]. Помимо этого, лиганд может быть выделен с высокими выходами при кратковременном нагревании (120–130°C) смеси триэтилортоформиата, 4-хлоранилина и димедона [35–39] (схема 1). Подобные 2-(анилинометил)-1,3-дикетоны сами по себе представляют интерес как гербициды [37], потенциальные противотуберкулезные агенты [36], функциональные строительные блоки для тонкого органического синтеза [40–46] и пер-

спективные лиганды для получения координационных соединений переходных металлов [30–32, 47–49].

Настоящая статья посвящена дизайну, синтезу и характеристике координационных соединений ряда лантанидов(III) с 2-[[4-(4-хлорфенил)амино]метил]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом, а также детальному исследованию фотолюминесцентных свойств полученных комплексов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза координационных соединений использовали коммерчески доступные реактивы без дополнительной очистки: нитраты лантанидов(III) (99,9%; Sigma-Aldrich), пропанол-2 квалификации “х.ч.” и хлористый метилен квалификации “х.ч.”.

**Синтез 2-[[4-(4-хлорфенил)амино]метил]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-диона (L).** Смесь 1.00 г (7.1 ммоль) димедона, 0,90 г (7.1 ммоль) 4-хлоранилина и 1.5 мл (9.0 ммоль) свежеперегнанного триэтилортоформиата нагревали в вialsе объемом 20 мл при интенсивном перемешивании до полной гомогенизации реакционной массы и начала кипения. Через 1–2 мин наблюдали кристаллизацию реакционной массы. Смесь охлаждали, осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из *n*-бутанола. Кристаллы в виде бесцветных игл отделяли, промывали бутанолом и петролейным эфиром, высушивали при 75°C. Выход после перекристаллизации 1.47 г (74%).

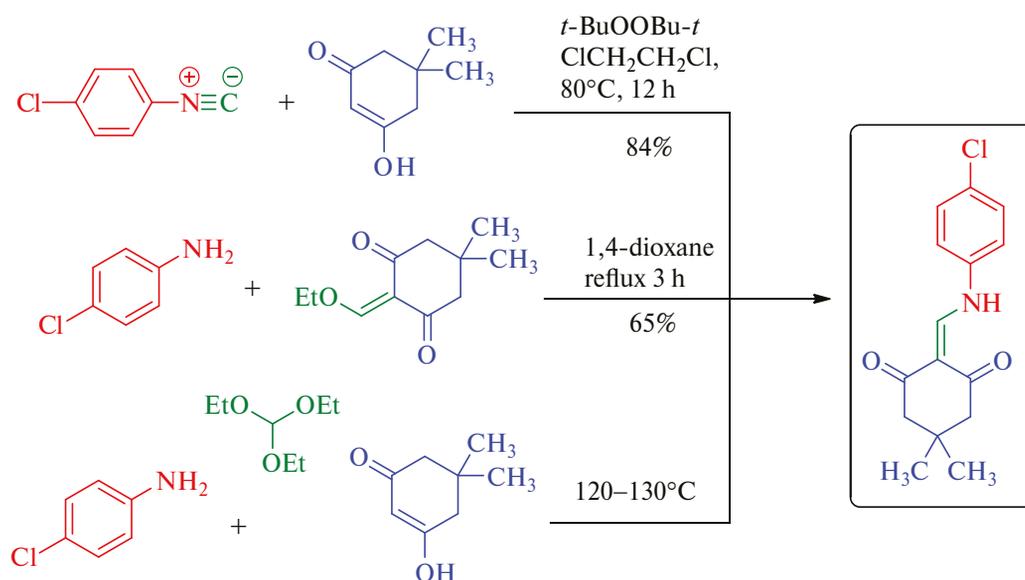


Схема 1. Возможные способы синтеза 2-[[4-(4-хлорфенил)амино]метил]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-диона.

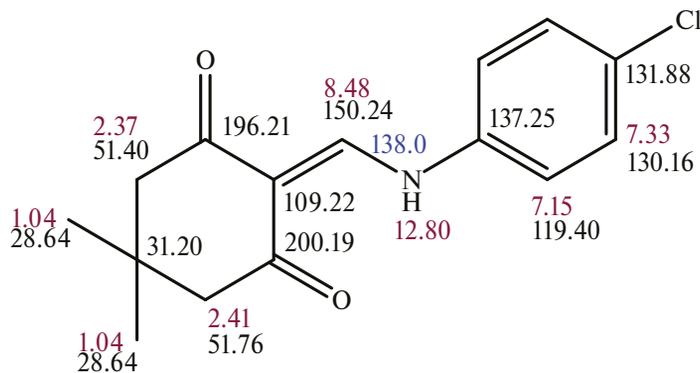


Схема 2. Структурная формула 2-[(4-хлорфенил)амино]метил]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-диона (L) и соответствие полос лиганда по данным спектроскопии ЯМР.

Чистота органического лиганда подтверждена спектроскопией ЯМР (схема 2).

ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 1,04 (s., 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2,37 (s., 2H, 4- $\text{CH}_2$ ), 2,41 (s., 2H, 6- $\text{CH}_2$ ), 7,15 (d., 2H,  $J = 8.8$  Гц, 2'- $\text{CH}$ ), 7,33 (d., 2H, 3'- $\text{CH}$ ), 8,48 (d., 1H,  $J = 13.5$  Гц, 2- $\text{CH}$ ), 12,8 (br., d., 1H, NH). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 28,64 ( $\text{CH}_3$ ), 31,20 (5- $\text{C}$ ), 51,40 (4- $\text{C}$ ), 51,76 (6- $\text{C}$ ), 109,22 (1- $\text{C}$ ), 119,40 (2'- $\text{C}$ ), 130,16 (3'- $\text{C}$ ), 131,88 (4'- $\text{C}$ ), 137,25 (1'- $\text{C}$ ), 150,24 (2- $\text{C}$ ), 196,21 (3- $\text{C}$ ;  $^2J_{\text{CH}} = 6$  Гц,  $^3J_{\text{цис-CH}_2} = 3$  Гц), 200,19 (7- $\text{C}$ ;  $^2J_{\text{CH}} = ^3J_{\text{транс-CH}_2} = 6.4$  Гц). ЯМР  $^{15}\text{N}$  (51 МГц,  $\text{HCONH}_2$ ;  $\delta$ , м.д.): 138,0 ( $^1J_{\text{NH}} = 90$  Гц).

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3236–3161  $\nu(\text{NH})$ ; 2957, 2924, 2868, 2853  $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ ; 1477–1431, 1408, 1377, 1211, 1188–1124, 1030, 974, 831  $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ ; 1653, 1616, 1593, 1576  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ; 1558, 1317–1246, 1188–1124, 1078, 864  $R_{\text{колец}}$ .

**Синтез  $[\text{EuL}_2(\text{NO}_3)_3]_n$  (I).** Навеску лиганда (1.0 ммоль, 0.27 г) добавляли при перемешивании к раствору  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1.0 ммоль, 0.44 г) в изопропиловом спирте (5.0 мл). После растворения лиганда L в течение получаса наблюдалось образование белого осадка комплекса. Полученный осадок отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали изопропиловым спиртом и высушивали на воздухе. Выход I—0.39 г (87%).

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3237–3159  $\nu(\text{NH})$ ; 2957, 2926, 2872–2856  $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ ; 1485, 1464, 1454, 1–1537, 1317, 1298, 1271, 1157, 1136, 1124, 862  $R_{\text{колец}}$ , 1498, 1337, 816  $\nu(\text{NO}_3^-)$ .

Найдено, %: C 40.0; H 3.9; N 7.8.  
Для  $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Cl}_2\text{Eu}$   
вычислено, %: C 40.3; H 3.6; N 7.8.

**Синтез  $[\text{SmL}_2(\text{NO}_3)_3]_n$  (II)** выполняли по методике, аналогичной для I, с использованием гексагидрата нитрата самария(III) вместо европия(III). Мольное соотношение реагентов в синтезе составляло 1 : 1, загрузка уменьшена в 2 раза по сравнению с синтезом комплекса I (0.50 ммоль). Полученный осадок промывали хлористым метиленом. Выход II—0.17 г (77%).

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3238–3167  $\nu(\text{NH})$ ; 2957, 2926, 2878–2856  $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ ; 1485, 1466, 1454, 1437, 1412, 1385, 1371, 1217, 1178, 976, 831  $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ ; 1661, 1609–1533  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ; 1609–1533, 1315, 1296, 1271, 1159, 1136, 1124, 860  $R_{\text{колец}}$ , 1499, 1338, 816  $\nu(\text{NO}_3^-)$ .

Найдено, %: C 39.6; H 3.4; N 7.8.  
Для  $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Cl}_2\text{Sm}$   
вычислено, %: C 40.4; H 3.6; N 7.8.

**Синтез  $[\text{TbL}_2(\text{NO}_3)_3]_n$  (III)** выполняли по методике, аналогичной для I, с использованием пентагидрата нитрата тербия(III) вместо гексагидрата нитрата европия(III). Маточный раствор оставляли для кристаллизации при температуре  $-4^\circ\text{C}$ , через 2 недели образовались бесцветные монокристаллы. Выход III—0.15 г (82%).

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3240–3179  $\nu(\text{NH})$ ; 2959, 2924, 2870–2845  $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ ; 1485, 1466, 1454, 1437, 1412, 1385, 1371, 1217, 1178, 976, 831  $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ ; 1663, 1607–1535  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ; 1607–1535, 1317, 1298, 1271, 1157, 1136, 1124, 862  $R_{\text{колец}}$ , 1499, 1338, 814  $\nu(\text{NO}_3^-)$ .

Найдено, %: C 39.9; H 3.5; N 7.7.  
Для  $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Cl}_2\text{Tb}$   
вычислено, %: C 40.0; H 3.6; N 7.8.

**Синтез  $[\text{DyL}_2(\text{NO}_3)_3]_n$  (IV).** Лиганд L (0.5 ммоль, 0.14 г), растворенный в 1,0 мл хлористого метилена, добавляли при перемешивании к изопропанольному раствору (3.0 мл)  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (1.0 ммоль, 0.44 г). После длительного перемешивания наблюдалось образование белого осадка, который отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали изопропиловым спиртом и высушивали на воздухе. Выход IV—0.14 г (62%).

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3252–3173  $\nu(\text{NH})$ ; 2961, 2936, 2883–2860  $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ ; 1483, 1464, 1454, 1437, 1410, 1389, 1369, 1217, 1178, 976, 829  $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ ; 1663, 1607–1535  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ; 1607–1535, 1317, 1304, 1271, 1157, 1134, 860  $R_{\text{кольца}}$ , 1499, 1338, 814  $\nu(\text{NO}_3^-)$ .

Найдено, %: C 39.8; H 3.4; N 7.9.  
Для  $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Cl}_2\text{Dy}$   
вычислено, %: C 39.9; H 3.6; N 7.7.

**Синтез  $[\text{GdL}_2(\text{NO}_3)_3]_n$  (V).** Растворенный в 2.5 мл хлористого метилена лиганд (0.5 ммоль, 0.14 г) добавляли при перемешивании к изопропанольному раствору (2.0 мл)  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.5 ммоль, 0.22 г). После длительного перемешивания наблюдалось образование белого осадка, который отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали изопропиловым спиртом и высушивали на воздухе. Выход V 0.17 г (77%).

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3237–3159  $\nu(\text{NH})$ ; 2957, 2926, 2872–2856  $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ ; 1485, 1464, 1454, 1–1537, 1317, 1298, 1271, 1157, 1136, 1124, 862  $R_{\text{кольца}}$ , 1498, 1337, 816  $\nu(\text{NO}_3^-)$ .

Найдено, %: C 39.8; H 3.4; N 7.9.  
Для  $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Cl}_2\text{Gd}$   
вычислено, %: C 40.1; H 3.6; N 7.8.

Элементный (C, H, N) анализ выполнен в Аналитической лаборатории Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН на анализаторе agio MICRO cube. ИК-спектры образцов, приготовленных в виде суспензий в вазелиновом и фторированном масле, записывали на Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000 в области 4000–400  $\text{см}^{-1}$ . Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ , Ni-фильтр, диапазон измерений  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $40^\circ$ , накопление 1 с в точке).

Спектры ЯМР регистрировали для лиганда (28 мг), растворенного в 0,6 мл  $\text{CDCl}_3$ , при ком-

натной температуре на ФТ-спектрометре Bruker Avance III 500 с рабочими частотами 499.93; 125.71 и 50.66 МГц для ядер  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  соответственно.

Спектры диффузного отражения поликристаллического лиганда и комплекса III регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-3101PC в области 240–800 нм, ширина щели 5 нм. Точность калибровки оси длин волн равна  $\pm 0.3$  нм для ультрафиолетового и видимого диапазонов, погрешности измерения, связанные с рассеянным светом, составляли 0.01%. Сульфид бария использовали в качестве эталона. Спектры диффузного отражения снимали для расчета оптического поглощения в относительных единицах с использованием классической функции Кубелки–Мунка.

РСА монокристаллов лиганда L проведен на дифрактометре Agilent Xcalibur с детектором AtlasS2 при 288 К, а комплекса III – на дифрактометре Bruker D8 Venture при 150 К. В ходе эксперимента использовали монохроматического графитовое  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Поправки на поглощение сделаны с помощью программ CrysAlisPro [50] для Agilent Xcalibur и SADABS [51] – для Bruker D8 Venture. Структуры расшифрованы и уточнены с использованием пакета программ SHELXT [52] и SHELXL [53] referred to simply as ‘a CIF’ в графическом интерфейсе OLEX2 [54]. Параметры атомного теплового смещения для неводородных атомов уточнены анизотропно. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены с помощью модели “наездника”. Кристаллографические данные и информация об уточненных структурах приведены в табл. 1.

Полная кристаллографическая информация депонирована в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2298715 (L) и 2298716 (III); [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

Исследование фотолюминесцентных свойств проводили при комнатной температуре для поликристаллических образцов на спектрофлуориметре FLSP920 (Edinburg Instruments), который оснащен ксеноновой лампой и диодным лазером EPL-375. Для регистрации спектров излучения и возбуждения люминесценции использовали ксеноновую лампу, а в качестве источника возбуждения для регистрации кинетики флуоресценции лиганда – диодный лазер EPL-375 (Edinburg Instruments,  $\lambda_{\text{возб}} = 375$  нм, длительность импуль-

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

Параметр	Значение	
	I	III
Брутто-формула	$C_{15}H_{16}NO_3Cl$	$C_{30}H_{32}N_5O_{13}Cl_2Tb$
$M$	277.74	900.42
Температура, К	288	150
Сингония	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$C2/c$
$a$ , Å	5.7334(3)	14.3756(6)
$b$ , Å	11.0450(7)	11.6235(4)
$c$ , Å	11.3201(6)	20.8054(8)
$\alpha$ , град	103.111(5)	90
$\beta$ , град	98.752(4)	92.691(2)
$\gamma$ , град	97.149(5)	90
$V$ , Å <sup>3</sup>	680.56(7)	3472.6(2)
$Z$	2	4
$\rho_{calc}$ , г/см <sup>3</sup>	1.355	1.722
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.278	2.262
Размер кристалла, мм <sup>3</sup>	0.12×0.06×0.05	0.06×0.05×0.03
Диапазон сканирования по $2\theta$ , град	3.76–57.91	4.86–55.01
Диапазон индексов $hkl$	$-7 \leq h \leq 7,$ $-14 \leq k \leq 11,$ $-13 \leq l \leq 14$	$-18 \leq h \leq 18,$ $-15 \leq k \leq 15,$ $-26 \leq l \leq 26$
Число отражений измеренных/независимых	5582/2961	18112/3969
$R_{int}$ , $R_{sigma}$	0.0211, 0.0397	0.0712, 0.0623
Число ограничений /параметров	0/174	0/234
Добротность по $F^2$	1.068	1.057
$R_1$ , $wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0454, 0.0986	0.0384, 0.0791
$R_1$ , $wR_2$ (для всех отражений)	0.0712, 0.1199	0.0484, 0.0826
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å <sup>-3</sup>	0.17/–0.23	1.63/–0.74

са 70 пс). Абсолютные значения квантовых выходов измеряли с помощью интегрирующей сферы Quanta-φ на спектрометре Fluorolog 3 (Horiba Jobin Yvon) с охлаждаемым модулем регистрации фотонов PC177CE-010 и фотоумножителем R2658. Fluorolog 3 использовали для регистрации кинетики фосфоресценции комплексов лантанидов(III) и фосфоресценции комплекса гадолиния(III) с задержкой импульса 0.15 мс ( $\lambda_{возб} = 390$  нм, 77 К).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза органического лиганда L использовалась модифицированная методика, представленная в работах Вольфбайса [38, 39]. По этой методике к димедону добавляли 4-хлоранилин и триэтилортоформиат с последующим кипячением полученного раствора при перемешивании. Координационные соединения РЗЭ на основе L получали в изопропиловом спирте при мольном соотношении 1 : 1 или 2 : 1. Навеску

лиганда добавляли к нитрату лантанида(III), растворенного в изопропанол. По данной методике, комплексы I–III были выделены в виде белых осадков. Добавление к нитрату лантанида(III) лиганда, растворенного в хлористом метиле, также приводит к образованию белого осадка аналогичного состава, который был выделен в ходе синтеза комплекса диспрозия(III) IV и гадолиния(III) V (схема 3). По данным элементного анализа, образуются координационные соединения с общей формулой  $[LnL_2(NO_3)_3]$ , при этом по рентгенофазовому анализу комплексы I–V являются изоморфными (рис. 1).

При комплексообразовании депротонирование лиганда не происходит, в ИК-спектрах лиганда и комплексов колебания NH-связи проявляются в виде широкой полосы в диапазоне 3240–3150 см<sup>-1</sup>. Интенсивность полосы колебаний связи C=O при ~1661 см<sup>-1</sup> в спектрах комплексов увеличивается, при этом полосы при 1616, 1593, 1576 см<sup>-1</sup>, наблюдающиеся в спек-

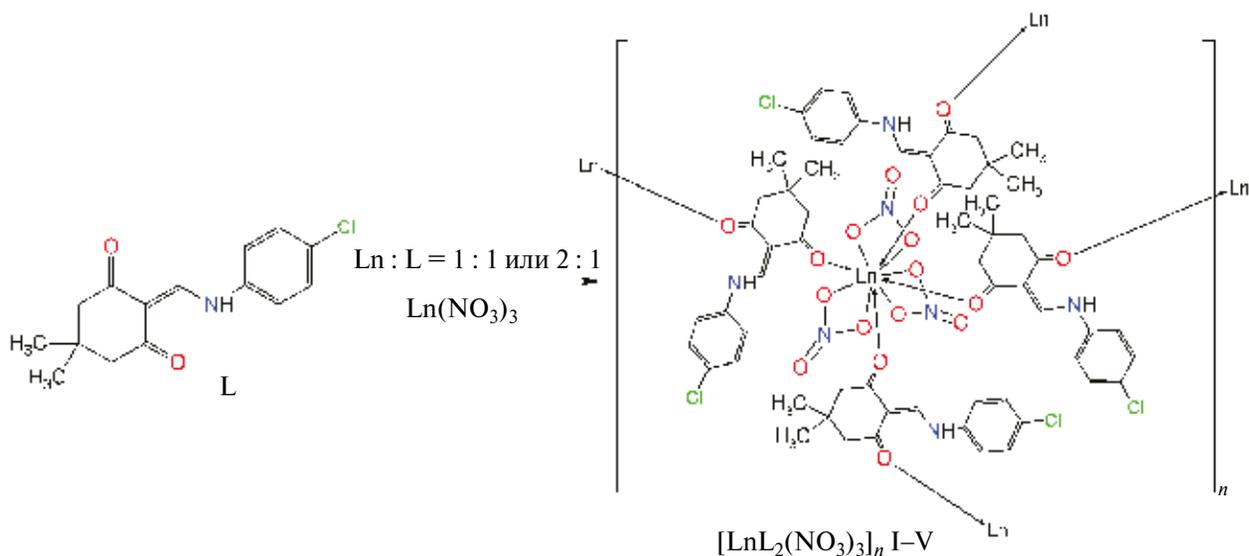


Схема 3. Схема синтеза комплексов I–V.

три лиганда для связи C=O, проявляются в виде уширенной полосы в спектрах комплексов. Эти изменения для колебаний карбонильной группы указывают на участие этой группы в координации к ионам металла. Валентные колебания групп C–H проявляются в диапазоне 2960–2850 см<sup>-1</sup>, деформационные – при 1480–830 см<sup>-1</sup>,

а валентно-деформационные колебания фенильной группы наблюдаются при 1560–860 см<sup>-1</sup>.

По данным рентгеноструктурного анализа, L кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе P $\bar{1}$  (триклинная сингония). Наблюдается внутримолекулярная водородная

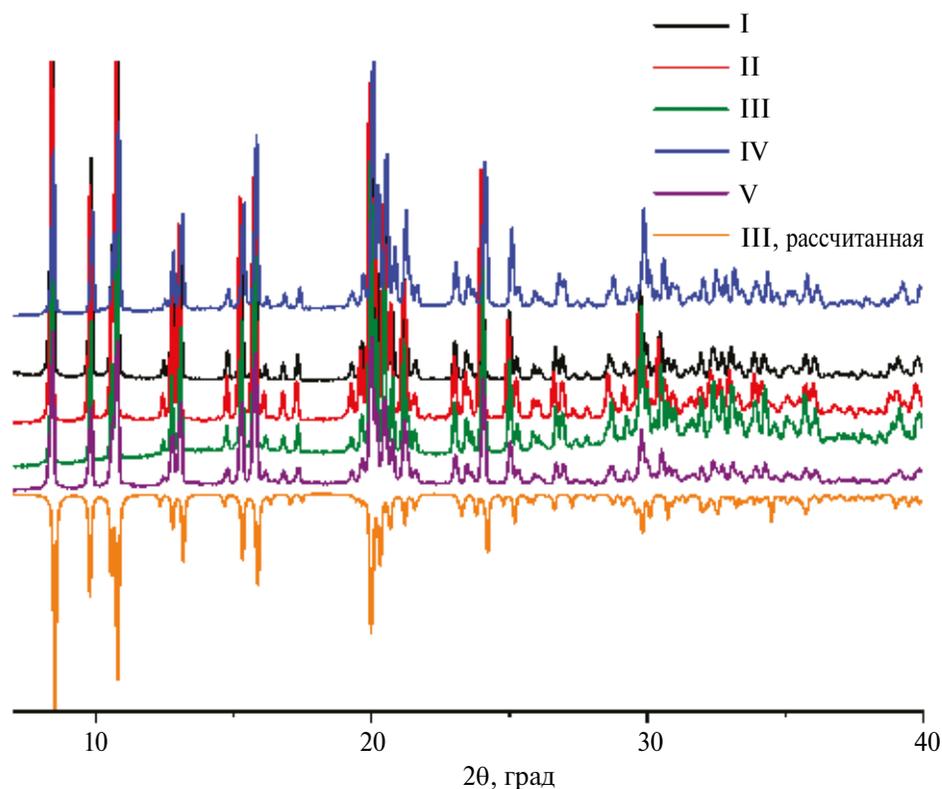


Рис. 1. Рассчитанная по структуре монокристалла (оранжевая линия) и экспериментальные порошковые дифрактограммы комплексов  $[LnL_2(NO_3)_3]_n$ .

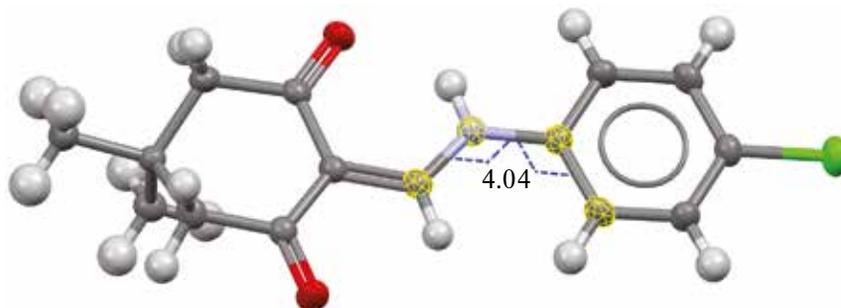


Рис. 2. Структура лиганда и торсионный угол C(H)–C–N–C(H) ( $\varphi_r$ ) в L.

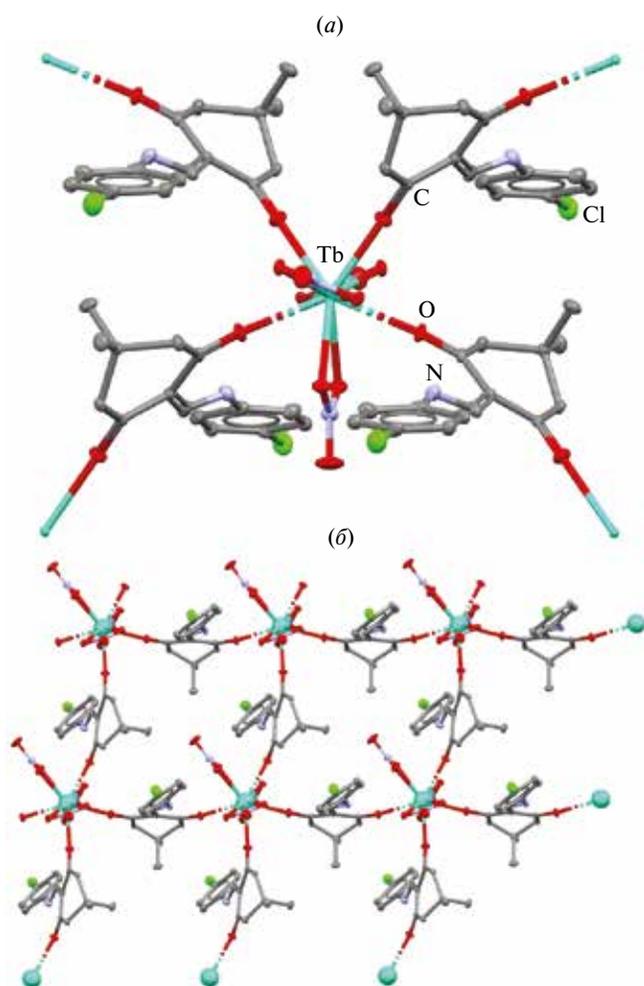


Рис. 3. Координационный узел комплекса  $[\text{TbL}_2(\text{NO}_3)_3]_n$  (III) (a) и полимерная слоистая структура (б). Атомы водорода не показаны.

связь N–H $\cdots$ O с расстоянием между атомом водорода и кислорода 1.96 Å, которая сохраняется при комплексообразовании. Бензольное и циклогексановое кольца располагаются в одной плоскости, торсионный угол C(H)–C–N–C(H) ( $\varphi_r$ ), проходящий через два атома углерода фенильной группы и атомы азота и углерода ена-

минового фрагмента равен 4.04° (рис. 2). Присутствие атома хлора в системе приводит к образованию нековалентных взаимодействий Cl $\cdots$ Cl между соседними молекулами с расстоянием между атомами 3.42 Å.

Среди всей серии комплексов лантанидов(III) монокристаллы, подходящие для рентгеноструктурного анализа, получены только для соединения тербия(III). Комплекс кристаллизуется в пространственной группе  $C2/c$  с моноклинной сингонией. Координационная сфера иона тербия(III) состоит из десяти атомов кислорода (рис. 3). В координации к центральному атому участвуют атомы кислорода фрагмента циклогександиона, лиганд демонстрирует бидентатно-мостиковый способ координации. Такая координация приводит к образованию полимерной слоистой структуры, которая располагается параллельно кристаллографической плоскости  $ab$  (см. рис. 3). По данным анализа SHAPE, координационный полиэдр близок к двухшапочной квадратной антипризме с параметром  $S(D4d) = 2.73$ . Как отмечалось выше, в некоординированном лиганде фенильная группа и енаминоновый фрагмент лежат в одной плоскости, при комплексообразовании наблюдается значительный поворот фенильной группы и торсионный угол увеличивается до 33.07°. Длины связи Tb–O(L) равны 2.44 и 2.34 Å, а Tb–O(NO<sub>3</sub>) находятся в диапазоне 2.46–2.58 Å.

Комплекс III изоструктурен представленным ранее комплексным соединениям лантанидов(III) с 2-[[[(4-метокси)аминометил]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом (L)] [32]. Полимерные соединения идентичного состава  $[\text{Ln}(\text{L})_2(\text{NO}_3)_3]_n$  также кристаллизуются в моноклинной сингонии с пространственной группой  $C2/c$ , а торсионные углы лиганда увеличиваются при комплексообразовании и находятся в диапазоне 27.4°–28.4°. Длины связей Ln–O хорошо согласуются между двумя серия-

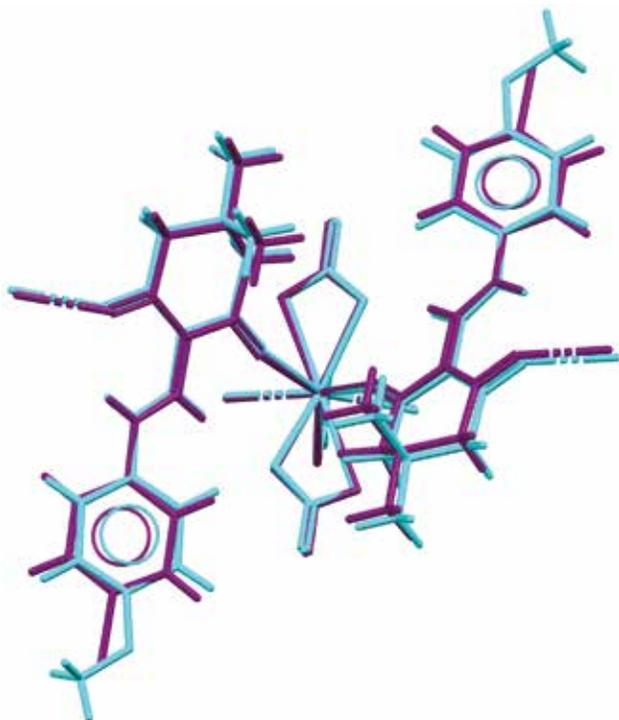


Рис. 4. Наложение кристаллических структур комплексов  $[TbL_2(NO_3)_3]_n$  (III, фиолетовый цвет) и  $[Tb(L)_2(NO_3)_3]_n$  (КБСД, бирюзовый цвет).

ми соединений, что отчетливо видно при наложении структур друг на друга (рис. 4).

Люминесценция лиганда L проявляется в синей области видимого диапазона электромагнитного излучения, при этом спектр эмиссии представлен в виде уширенной полосы (рис. 5). Квантовый выход люминесценции L составляет 22% при  $\lambda_{\text{возб}} = 370$  нм. Кинетическая кривая затухания фотолюминесценции описывается биэкспоненциальной функцией, при этом времена жизни возбужденного состояния составляют 0.6 (52%) и 1.7 нс (48%) (рис. 6). Наличие и положение заместителя в бензольном кольце влияет на параметры фотолюминесценции органических соединений, что подтверждается работами с 2-[(фениламино)метил]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом [30], 2-[(4-метокси)амино]метил]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом [32] и с 2-[(3-метокси)амино]метил]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом [31]. Например, квантовый выход и времена жизни возбужденных состояний значительно больше у соединений с заместителями в *para*-положении бензольного кольца по сравнению с незамещенным производным  $\beta$ -енаминдиона. Напротив, для

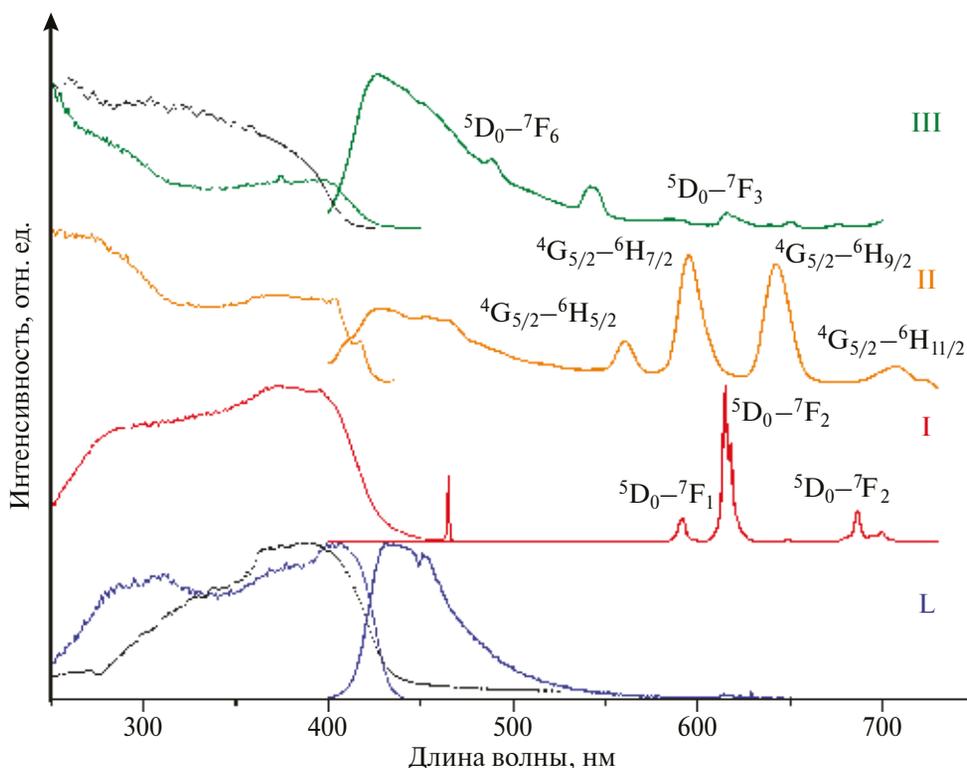
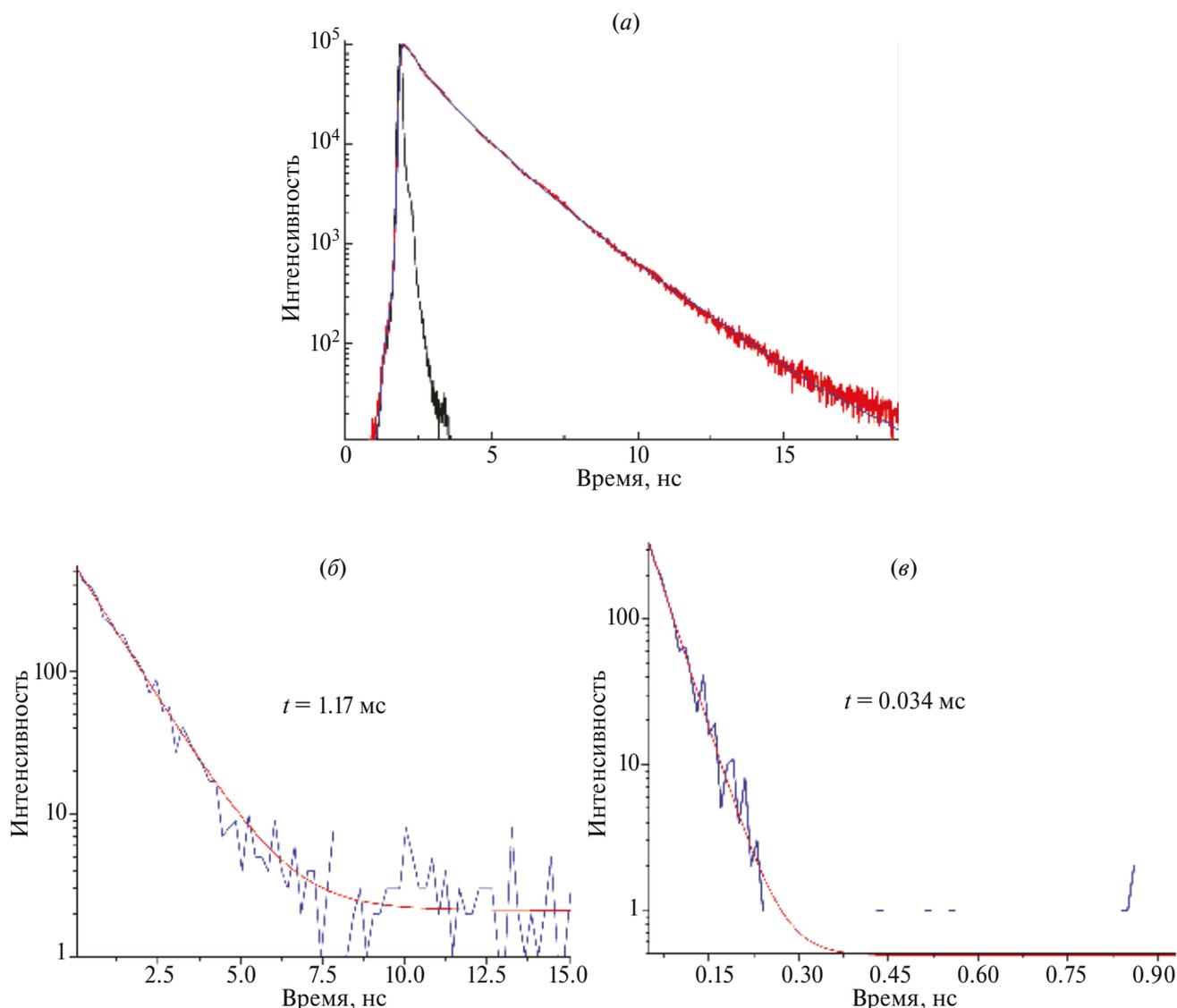
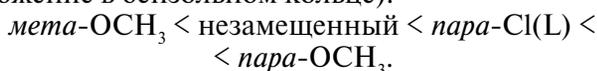


Рис. 5. Спектры диффузного отражения (пунктирные линии), возбуждения люминесценции и эмиссии для лиганда и комплексов I–II. Регистрация спектров излучения при  $\lambda_{\text{возб}} = 370$  нм, а спектров возбуждения люминесценции при  $\lambda_{\text{изл}} = 460$  нм для L,  $\lambda_{\text{изл}} = 613$  нм для комплекса европия(III),  $\lambda_{\text{изл}} = 594$  нм для комплекса самария(III) и  $\lambda_{\text{изл}} = 545$  нм для комплекса тербия(III).



**Рис. 6.** Кинетические кривые люминесценции лиганда и комплексов: кинетическая кривая L обозначена красным цветом при  $\lambda_{\text{возб}} = 375$  нм и  $\lambda_{\text{изл}} = 470$  нм, биэкспоненциальная аппроксимация – синим со временами жизни 0.6 нс (52%) и 1.7 нс (48%), функция отклика прибора – черным (а); кинетическая кривая комплекса европия(III) обозначена синим цветом при  $\lambda_{\text{возб}} = 370$  нм и  $\lambda_{\text{изл}} = 615$  нм, аппроксимация – красным с характерным временем 1.17 мс (б); кинетическая кривая комплекса самария(III) обозначена синим цветом при  $\lambda_{\text{возб}} = 370$  нм и  $\lambda_{\text{изл}} = 595$  нм, аппроксимация – красным с характерным временем 0.034 мс (в).

лиганда с метоксигруппой в *мета*-положении бензольного кольца наблюдается значительное уменьшение как интенсивности излучения, так и квантового выхода. Таким образом, квантовый выход увеличивается в следующем ряду (для краткости обозначены только заместители и их положение в бензольном кольце):



При комплексообразовании спектры возбуждения люминесценции аналогичны спектру лиганда и хорошо согласуются со спектра-

ми диффузного отражения (рис. 5). В спектре эмиссии комплекса европия(III) I наблюдаются только узкие полосы переходов  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 1, 2$  и  $4$ ), в отличие от спектров излучения комплексов самария(III) II и тербия(III) III. Для соединения II наблюдается малоинтенсивная полоса флуоресценции лиганда, а также узкие полосы, соответствующие переходам  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$  ( $J = 5/2-11/2$ ). Спектр эмиссии комплекса III хорошо согласуется со спектром лиганда, при этом проявляются несколько полос с низкой интенсивностью, которые относятся к переходам  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ , где  $J = 6-3$  (рис. 5). Квантовый

выход комплекса европия(III) равен 21.9% ( $\lambda_{\text{возб}} = 375 \text{ нм}$ ), а комплекса самария(III) – меньше 1%. Время жизни возбужденного состояния соединения I равно 1.17 мс, а для комплекса II – 0.034 мс (рис. 6).

Спектр эмиссии комплекса диспрозия(III) IV похож на спектр люминесценции лиганда. Исследование фосфоресценции комплекса гадолиния(III) V при 77 К и разложение полученного спектра на гауссовы функции показало, что энергия триплетного уровня лиганда составляет  $20\,325 \text{ см}^{-1}$  (рис. 7). Таким образом, “антенный” механизм для комплекса диспрозия(III) не проявляется, поскольку излучательный уровень иона Dy(III) находится выше, чем триплетный уровень лиганда.

Преобразование полученных спектров эмиссии в цветовые координаты (CIE) позволяет увидеть итоговый цвет излучения лиганда и комплексов (рис. 8). Кроме того, с помощью цветовых координат можно определить чистоту цвета излучения (насыщенность). Этот параметр демонстрирует, насколько близко исследуемый цвет находится к монохроматическому и вычисляется по формуле:

$$\text{Чистота цвета} = \frac{\sqrt{(x - x_6)^2 + (y - y_6)^2}}{\sqrt{(x_d - x_6)^2 + (y_d - y_6)^2}} \times 100\%,$$

где  $x$  и  $y$  являются координатами CIE исходного спектра,  $x_6$  и  $y_6$  – координаты CIE белого цвета, а  $x_d$  и  $y_d$  – координаты CIE доминирующей длины волны ( $\lambda_d$ ) (красный, зеленый или синий). В качестве доминирующей длины волны для лиганда выбрано значение 450 нм (синий цвет), для комплексов европия(III) и самария(III) – 615 нм (красный цвет). Для лиганда данный параметр достигает значения 84.79%, а для соединений I и II – 92.01 и 18.68%. Таким образом, для характеристики цветового стимула необходимы значения координаты цветности CIE и чистоты цвета, а по данным ГОСТ Р 52870–2007 “Средства отображения информации коллективного пользования. Требования к визуальному отображению информации и способы измерения” чистота цвета основных цветных излучений должна быть больше 90%.

Процент поглощенных фотонов, приводящих к передаче энергии на ион P3Э, отражается в па-

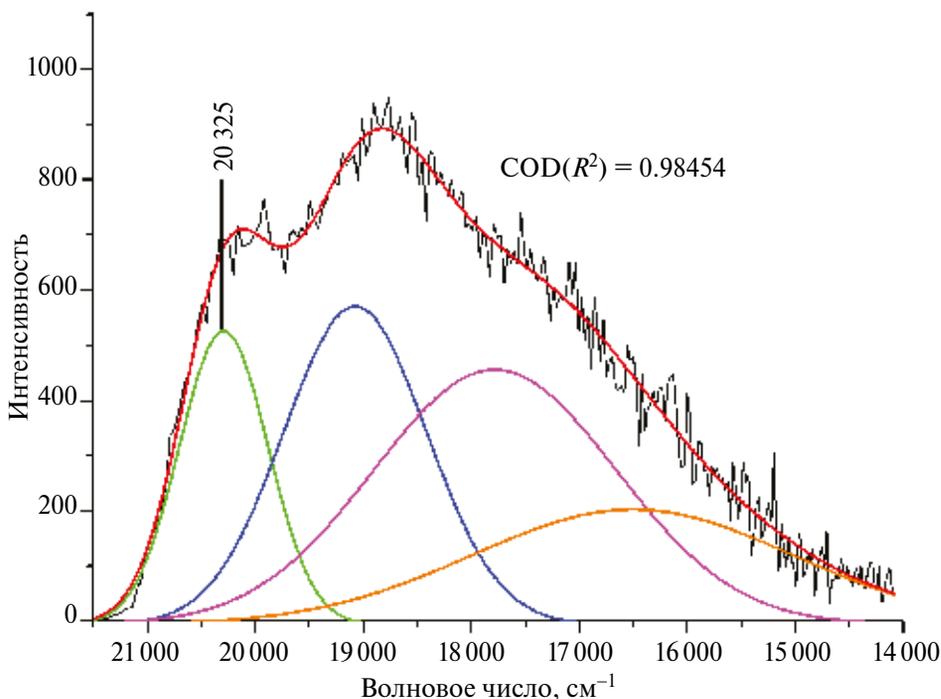


Рис. 7. Спектр фосфоресценции комплекса V при 77 К и разложение спектра на гауссовы составляющие.

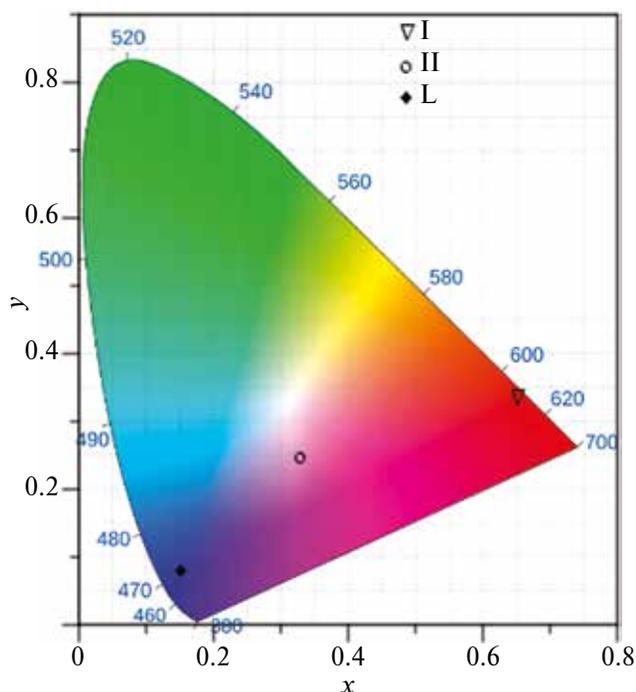


Рис. 8. Цветовое пространство CIE1931, отражающее цвет излучения лиганда и комплексов I и II.

параметре эффективности сенсбилизации ( $\eta$ ), который определяется как отношение общего квантового выхода ( $\Phi_L^{\text{Ln}}$ ) к внутреннему ( $\Phi_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$ ).

Параметр  $\Phi_L^{\text{Ln}}$  непосредственно можно измерить при изучении фотолуминесцентных свойств соединений, а  $\Phi_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$  рассчитывается, исходя из значений измеренного времени жизни возбужденного состояния ( $\tau_{\text{набл}}$ ) и излучательного времени жизни ( $\tau_{\text{изл}}$ ):  $\Phi_L^{\text{Ln}} = \frac{\tau_{\text{набл}}}{\tau_{\text{изл}}}$ . В случае с ионом евро-

пия(III) расчет  $\tau_{\text{изл}}$  сводится к достаточно простой расчетной формуле, поскольку для этого иона характерен переход магнитного диполя  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , интенсивность которого практически не зависит от координационного окружения. В результате для расчета  $\tau_{\text{изл}}$  нужны интегральные значения всего спектра излучения ( $I_{\text{общ}}$ ) и полосы перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  ( $I_{\text{МД}}$ ):

$$\frac{1}{\tau_{\text{изл}}} = A_{\text{МД},0} \cdot \frac{I_{\text{общ}}}{I_{\text{МД}}},$$

параметр  $A_{\text{МД},0}$  отражает вероятность спонтанного излучения для  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  в вакууме, а  $n$  – показатель преломления среды. По данным литературы известно, что  $A_{\text{МД},0}$  соответствует  $14,65 \text{ с}^{-1}$  [55–59]. Исходя из измеренных  $\tau_{\text{набл}}$  и  $\Phi_L^{\text{Ln}}$ , значение  $\Phi_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$  для комплекса I составляет 50%, а  $\eta$  – 43.5%. Параметр эффективности сенсбилизации для сое-

динения I является наибольшим среди представленных ранее комплексов европия(III) [30–32].

Таким образом, в работе получены пять полимерных комплексов лантанидов(III) на основе 2-[[[(4-хлорфенил)амино)метил]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-диона с общей формулой  $[\text{LnL}_2(\text{NO}_3)_3]_n$ . Строение новых соединений установлено с помощью рентгеноструктурного анализа, проведенного для монокристаллов комплекса тербия(III) III. Органический лиганд проявляет бидентатно-мостиковый способ координации, что приводит к формированию полимерных слоистых соединений, нитрат-ионы координируются хелатно. Рентгенофазовый анализ подтвердил изоструктурность полученных поликристаллических соединений и монокристаллов комплекса III. Органический лиганд демонстрирует флуоресценцию в синей области электромагнитного излучения с наносекундными временами жизни возбужденных состояний. При комплексообразовании перенос энергии с лиганда на ион лантанида(III) происходит для соединения европия(III) I, самария(III) II и тербия(III) III. Наибольший квантовый выход наблюдается для комплекса I (21.9%), а эффективность сенсбилизации составляет 43.5%.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность А.П. Зубаревой и Н.Н. Комардиной за данные элементного анализа, В.Н. Юдину – за предоставление данных, измеренных в рентгенодифракционном ЦКП ИНХ СО РАН, М.О. Матвеевой – за выполнение рентгенофазового анализа, А.А. Шаповаловой – за регистрацию ИК-спектров, А.А. Рядуну – за регистрацию квантовых выходов и длительных времен жизни возбужденных состояний, А.С. Березину – за регистрацию спектра фосфоресценции. Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (проекты № 121031700321-3 и FWGF-2021-0005).

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 23-23-10028 от 20.04.2023) и Правительства Новосибирской области РФ (соглашение № р-65 от 03.04.2023), проект № 23-23-10028.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bünzli J.C.G. // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 5. P. 2729.
- Aspinall H.C. // Chem. Rev. 2002. V. 102, № 6. P. 1807.
- Hasegawa Y., Kitagawa Y., Nakanishi T. // NPG Asia Mater. 2018. V 10. № 4. P. 52.
- Bao G., Wen S., Lin G. et al. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 429. Art. 213642.
- Wei C., Ma L., Wei H.B. et al. // Sci. China Technol. Sci. 2018. V. 61. № 9. P. 1265.
- Armela L., Quici S. // Coord. Chem. Rev. 2010. V. 254. № 5–6. P. 48705.
- Bryleva Y.A., Komarov V.Y., Glinskaya L.A. et al. // New J. Chem. 2023. V. 47. № 21. P. 10446.
- Bryleva Y.A., Artem'ev A.V., Glinskaya L.A. et al. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 2. P. 265.
- Bryleva Y.A., Artem'ev A.V., Glinskaya L.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 516. Art. 120097.
- Artem'ev A.V., Gusarova N.K., Malysheva S.F. et al. // Mendeleev Commun. 2012. V. 22 № 6. P. 294.
- Crosby G.A., Whan R.E., Freeman J.J. // J. Phys. Chem. 1962. V. 6., № 12. P. 2493.
- Rao V.S., Sauve G. // Comprehensive Organic Functional Group Transformations. 1995. V. 2. P. 737.
- Chiara J.L. // Comprehensive Organic Functional Group Transformations II. 2005. P. 709.
- Lue P., Greenhill J.V. // Adv. Heterocycl. Chem. 1996. V. 67. № C. P. 207.
- Aly A.A., Hassan A.A. // Adv. Heterocycl. Chem. 2014. V. 112. P. 145.
- Ebenezer W.J., Wight P. // ChemInform. 1996. P. 20576.
- Liu T., Wan J.P., Liu Y. // Chem. Commun. 2021. V. 57. № 72. P. 9112.
- Yu T., Ji F., Huang D. et al. // Org. Chem. Front. 2021. V. 8. № 20. P. 5716.
- Wan J.P., Cao S., Liu Y. // Org. Lett. 2016. V. 18. № 23. P. 6034.
- Stanovnik B. // Eur. J. Org. Chem. 2019. V. 2019. № 31–32. P. 5120.
- Gao Y., Liu Y., Wan J.P. // J. Org. Chem. 2019. V. 84. № 4. P. 2243.
- Edafigho I.O., Kombian S.B. // J. Pharm. Sci. 2007. V. 96. № 10. P. 2509.
- Bimoussa A., Oubella A., Hachim M.E. et al. // J. Mol. Struct. 2021. V. 1241. Art. 130622.
- Masaret G.S. // ChemistrySelect. 2021. V. 6. № 5. P. 974.
- Eddington N.D., Cox D.S., Khurana M. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2003. V. 38. № 1. P. 49.
- Anderson A.J., Nicholson J.M., Bakare O. et al. // Bioorg. Med. Chem. 2006. V. 14. № 4. P. 997.
- Amaye I.J., Harper T.L., Jackson-Ayotunde P. // J. Fluor. Chem. 2021. V. 251. Art. 109886.
- Li H., Shu H., Wang X. et al. // Org. Mater. 2020. V. 02. № 1. P. 033.
- Li H., Shu H., Liu Y. et al. // Adv. Opt. Mater. 2019. V. 7. № 8. Art. 1801719.
- Smirnova K.S., Ivanova E.A., Sukhikh T.S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 525. Art. 120490.
- Smirnova K.S., Ivanova E.A., Eltsov I.V. et al. // Polyhedron. 2022. V. 227. Art. 116122.
- Smirnova K.S., Ivanova E.A., Pozdnyakov I.P. et al. // Inorganica Chim. Acta. 2022. V. 542. Art. 121107.
- Jiang H., Li Y., Sun M. et al. // Arkivoc. Arkat. 2020. V. 2020. № 6. P. 1.
- Mohareb R.M., Manhi F.M., Mahmoud M.A.A. et al. // Med. Chem. Res. 2020. V. 29. № 8. P. 1536.
- Van Tinh D., Fischer M., Stadlbauer W. // J. Heterocycl. Chem. 1996. V. 33. № 3. P. 905.
- Rather M.A., Lone A.M., Teli B. et al. // Medchemcomm. 2017. V. 8. № 11. P. 2133.
- Wang J.M., Asami T., Che F.S. et al. // J. Agric. Food Chem. 1997. V. 45. № 7. P. 2728.
- Wolfbeis O.S., Erich Ziegler E.Z. // Z. Naturforsch. B. 1976. V. 31. № 11. P. 1519.
- Zacharias G., Wolfbeis O.S., Junek H. // Monatsh. Chem. 1974. V. 105. № 6. P. 1283.
- Fossa P., Menozzi G., Dorigo P. et al. // Bioorg. Med. Chem. 2003. V. 11. № 22. P. 4749.
- Frolov K.A., Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G. // Chem. Heterocycl. Compd. 2013. V. 49. № 9. P. 1301.
- Komkov A. V., Prezent M.A., Ignatenko A. V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2006. V. 55. № 11. P. 2085.
- Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Chernega A.N. et al. // Russ. Chem. Bull. 2002. V. 51. № 8. P. 1556.
- Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G. // Chem. Heterocycl. Compd. 2013. V. 48. № 10. P. 1568.
- Dotsenko V.V., Frolov K.A., Krivokolysko S.G. et al. // Chem. Heterocycl. Compd. 2013. V. 49. № 3. P. 440.
- Grannik V.G., Shanazarov A.K., Solov'eva N.P. et al. // Chem. Heterocycl. Compd. 1987. V. 23. № 11. P. 1171.
- Qin J.H., Han X.D. // Z. Krist. New Cryst. Struct. 2012. V. 227. № 1. P. 7.
- Eremina Y.A., Ermakova E.A., Sukhikh T.S. et al. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 2. P. 309.
- Yang L.W., Liu S., Rettig S.J. et al. // Inorg. Chem. 1995. V. 34. № 19. P. 4921.
- CrysAlisPro 1.171.38.46. The Woodlands (TX, USA): Rigaku Oxford Diffraction, 2015.
- APEX2 (version 2.0), SAINT (version 8.18c) and SADABS (version 2.11), Madison (WI, USA): Bruker Advanced X-ray Solutions, 2000–2012.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339.
- Werts M.H.V., Jukes R.T.F., Verhoeven J.W. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. № 9. P. 1542.

56. *Werts M.H.V.* Luminescent Lanthanide Complexes: Visible Light Sensitised Red and Near-infrared Luminescence. Univ. of Amsterdam, 2000. 147 p.
57. *Andres J., Chauvin A.-S.* // *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.* 2012. P. 1.
58. *Klink S.I., Hebbink G.A., Grave L. et al.* // *J. Phys. Chem. A.* 2002. V. 106 № 15. P. 3681.
59. *Bünzli J.-C.G., Eliseeva S.V.* // *Lanthanide Luminescence / Hänninen P., Härmä H. (eds).* 2010. V. 7. P. 1.

## Photoluminescent Lanthanide(III) Complexes Based on 2-[[[(4-Chlorophenyl)amino]methylene]-5,5-dimethylcyclohexane-1,3-dione

K. S. Smirnova<sup>a</sup>, E. A. Sanzhenakova<sup>a</sup>, I. V. El'tsov<sup>b</sup>, I. P. Pozdnyakov<sup>c</sup>,  
A. A. Russkikh<sup>d</sup>, V. V. Dotsenko<sup>d</sup>, and E. V. Lider<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup> *Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia*

<sup>b</sup> *Novosibirsk National Research State University, Novosibirsk, Russia*

<sup>c</sup> *Voevodskii Institute of Chemical Kinetics and Consumption, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia*

<sup>d</sup> *Kuban State University, Krasnodar, Russia*

\*e-mail: [lidalider@gmail.com](mailto:lidalider@gmail.com)

Five coordination compounds of the general formula  $[\text{LnL}_2(\text{NO}_3)_3]_n$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}$  (I), Sm (II), Tb(III), Dy (IV), and Gd (V)) are synthesized from 2-[[[(4-chlorophenyl)amino]methylene]-5,5-dimethylcyclohexane-1,3-dione (L). The crystal structures of the ligand and complex III are determined by X-ray diffraction (XRD) of single crystals (CIF files CCDC nos. 2298715 (L) and 2298716 (III)). Complex III is polymeric due to the bidentate-bridging coordination of the ligand by the oxygen atoms of the cyclohexanedione fragment, and the coordination number of the central atom is ten. According to the phase XRD data, all synthesized polycrystalline compounds are isostructural to the single crystals of complex III. The photoluminescence properties of the ligand and coordination compounds in the polycrystalline state are studied. The energy transfer from the ligand to lanthanide(III) ion is shown to proceed via the “antenna” mechanism in the case of the europium(III), samarium(III), and terbium(III) compounds. Among the series of the complexes, the highest quantum yield is observed for compound I (21.9%), and the sensibilization efficiency of the europium(III) complex is 43.5%.

*Keywords:* lanthanide(III) complexes,  $\beta$ -enaminedione, polymeric compounds, crystal structure, photoluminescence

## REFERENCES

- Bunzli, J.C.G.*, *Chem. Rev.*, 2010, vol. 110, no. 5, p. 2729.
- Aspinall, H.C.*, *Chem. Rev.*, 2002, vol. 102, no. 6, p. 1807.
- Hasegawa, Y., Kitagawa, Y., and Nakanishi, T.*, *NPG Asia Mater.*, 2018, vol. 10, no. 4, p. 52.
- Bao, G., Wen, S., Lin, G., et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, vol. 429, p. 213642.
- Wei, C., Ma, L., Wei, H.B., et al.*, *Sci. China Technol. Sci.*, 2018, vol. 61, no. 9, p. 1265.
- Armelaio, L., and Quici, S.*, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, vol. 254, nos. 5–6, p. 48705.
- Bryleva, Y.A., Komarov, V.Y., Glinskaya, L.A., et al.*, *New J. Chem.*, 2023, vol. 47, no. 21, p. 10446.
- Bryleva, Y.A., Artem'ev, A.V., Glinskaya, L.A., et al.*, *J. Struct. Chem.*, 2021, vol. 62, no. 2, p. 265.
- Bryleva, Y.A., Artem'ev, A.V., Glinskaya, L.A., et al.*, *Inorg. Chim. Acta*, 2021, vol. 516.
- Artem'ev, A.V., Gusarova, N.K., Malysheva, S.F., et al.*, *Mendeleev Commun.*, 2012, vol. 22, no. 6, p. 294.
- Crosby, G.A., Whan, R.E., and Freeman, J.J.*, *J. Phys. Chem.*, 1962, vol. 6, no. 12, p. 2493.
- Rao, V.S. and Sauve, G.*, *Comprehensive Organic Functional Group Transformations*, 1995, vol. 2, p. 737.
- Chiara, J.L.*, *Comprehensive Organic Functional Group Transformations II*, 2005, p. 709.
- Lue, P., and Greenhill, J.V.*, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 1996, vol. 67, p. 207.
- Aly, A.A., and Hassan, A.A.*, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 2014, vol. 112, p. 145.
- Ebenezer, W.J. and Wight, P.*, *ChemInform*, 1996, p. 20576.
- Liu, T., Wan, J.P., and Liu, Y.*, *Chem. Commun.*, 2021, vol. 57, no. 72, p. 9112.
- Yu, T., Ji, F., Huang, D., et al.*, *Org. Chem. Front.*, 2021, vol. 8, no. 20, p. 5716.
- Wan, J.P., Cao, S., and Liu, Y.*, *Org. Lett.*, 2016, vol. 18, no. 23, p. 6034.
- Stanovnik, B.*, *Eur. J. Org. Chem.*, 2019, vol. 2019, no. 31–32, p. 5120.
- Gao, Y., Liu, Y., and Wan, J.P.*, *Org. Chem.*, 2019, vol. 84, no. 4, p. 2243.
- Edafiogho, I.O. and Kombian, S.B.*, *J. Pharm. Sci.*, 2021, vol. 110, no. 12, p. 2493.

- 2007, vol. 96, no. 10, p. 2509.
23. *Bimoussa, A., Oubella, A., Hachim, M.E., et al.*, *J. Mol. Struct.*, 2021, vol. 1241, 130622.
24. *Masaret, G.S.*, *ChemistrySelect*, 2021, vol. 6, no. 5, p. 974.
25. *Eddington, N.D., Cox, D.S., Khurana, M., et al.*, *Eur. J. Med. Chem.*, 2003, vol. 38, no. 1, p. 49.
26. *Anderson, A.J., Nicholson, J.M., Bakare, O., et al.*, *Bioorg. Med. Chem.*, 2006, vol. 14, no. 4, p. 997.
27. *Amaye, I.J., Harper, T.L., and Jackson-Ayotunde, P.*, *J. Fluorine Chem.*, 2021, vol. 251, p. 109886.
28. *Li, H., Shu, H., Wang, X., et al.*, *Org. Mater.*, 2020, vol. 02, no. 1, p. 033.
29. *Li, H., Shu, H., Liu, Y., et al.*, *Adv. Opt. Mater.*, 2019, vol. 7, no. 8, p. 1801719.
30. *Smirnova, K.S., Ivanova, E.A., Sukhikh, T.S., et al.*, *Inorg. Chim. Acta*, 2021, vol. 525, p. 120490.
31. *Smirnova, K.S., Ivanova, E.A., Eltsov, I.V., et al.*, *Polyhedron*, 2022, vol. 227, p. 116122.
32. *Smirnova, K.S., Ivanova, E.A., Pozdnyakov, I.P., et al.*, *Inorganica Chim. Acta*, 2022, vol. 542, p. 121107.
33. *Jiang, H., Li, Y., Sun, M., et al.*, *Arkivoc. Arkat.*, 2020, vol. 2020, no. 6, p. 1.
34. *Mohareb, R.M., Manhi, F.M., Mahmoud, M.A.A., et al.*, *Med. Chem. Res.*, 2020, vol. 29, no. 8, p. 1536.
35. *Van Tinh, D., Fischer, M., and Stadlbauer, W.*, *J. Heterocycl. Chem.*, 1996, vol. 33, no. 3, p. 905.
36. *Rather, M.A., Lone, A.M., Teli, B., et al.*, *Medchemcomm*, 2017, vol. 8, no. 11, p. 2133.
37. *Wang, J.M., Asami, T., Che, F.S., et al.*, *J. Agric. Food Chem.*, 1997, vol. 45, no. 7, p. 2728.
38. *Wolfbeis, O.S. and Erich Ziegler, E.Z.*, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.*, 1976, vol. 31, no. 11, p. 1519.
39. *Zacharias, G., Wolfbeis, O.S., and Junek, H.*, *Monatsh. Chem.*, 1974, vol. 105, no. 6, p. 1283.
40. *Fossa, P., Menozzi, G., Dorigo, P., et al.*, *Bioorg. Med. Chem.*, 2003, vol. 11, no. 22, p. 4749.
41. *Frolov, K.A., Dotsenko, V.V., and Krivokolysko, S.G.*, *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2013, vol. 49, no. 9, p. 1301.
42. *Komkov, A.V., Prezent, M.A., Ignatenko, A.V., et al.*, *Russ. Chem. Bull.*, 2006, vol. 55, no. 11, p. 2085.
43. *Dotsenko, V.V., Krivokolysko, S.G., Chernega, A.N., et al.*, *Russ. Chem. Bull.*, 2002, vol. 51, no. 8, p. 1556.
44. *Dotsenko, V.V. and Krivokolysko, S.G.*, *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2013, vol. 48, no. 10, p. 1568.
45. *Dotsenko, V.V., Frolov, K.A., Krivokolysko, S.G., et al.*, *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2013, vol. 49, no. 3, p. 440.
46. *Grannik, V.G., Shanazarov, A.K., Solov'eva, N.P., et al.*, *Chem. Heterocycl. Compd.*, 1987, vol. 23, no. 11, p. 1171.
47. *Qin, J.H. and Han, X.D.*, *Z. Krist. New Cryst. Struct.*, 2012, vol. 227, no. 1, p. 7.
48. *Eremina, Y.A., Ermakova, E.A., Sukhikh, T.S., et al.*, *J. Struct. Chem.*, 2021, vol. 62, no. 2, p. 309.
49. *Yang, L.W., Liu, S., Rettig, S.J., et al.*, *Inorg. Chem.*, 1995, vol. 34, no. 19, p. 4921.
50. *CrysAlisPro 1.171.38.46, The Woodlands: Rigaku Oxford Diffraction*, 2015.
51. *APEX2 (version 2.0), SAINT (version 8.18c) and SADABS (version 2.11)*, Madison: Bruker Advanced X-ray Solutions, 2000–2012.
52. *Sheldrick, G.M.*, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, 2015, vol. 71, p. 3.
53. *Sheldrick, G.M.*, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 2015, vol. 71, p. 3.
54. *Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., et al.*, *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, vol. 42, no. 2, p. 339.
55. *Werts, M.H.V., Jukes, R.T.F., and Verhoeven, J.W.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, vol. 4, no. 9, p. 1542.
56. *Werts, M.H.V.*, *Luminescent Lanthanide Complexes: Visible Light Sensitised Red and Near-Infrared Luminescence*, Univ. of Amsterdam, 2000.
57. *Andres, J. and Chauvin, A.-S.*, *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.*, 2012, p. 1.
58. *Klink, S.I., Hebbink, G.A., Grave, L., et al.*, *J. Phys. Chem. A*, 2002, vol. 106, no. 15, p. 3681.
59. *Bunzli, J.-C.G. and Eliseeva, S.V.*, *Lanthanide Luminescence*, Hanninen, P. and Harma, H. (Eds), 2010, vol. 7, p. 1.

УДК 546.9

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТА И ПЕРХЛОРАТА КОБАЛЬТА(II) С АЦЕТАМИДОМ И КАРБАМИДОМ – ПРЕКУРСОРЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНОГО ТЕТРАОКСИДА ТРИКОБАЛЬТА

© 2024 г. Р. А. Родригес Пинеда<sup>1</sup>\*, И. А. Караваев<sup>1</sup>, Е. В. Савинкина<sup>1</sup>,  
Е. В. Волчкова<sup>1</sup>, Ж. Ю. Пастухова<sup>1</sup>, Л. Г. Брук<sup>1</sup>, Г. А. Бузанов<sup>2</sup>, А. С. Кубасов<sup>2</sup>,  
В. М. Ретивов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup> Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

\*e-mail: rodriguez.pineda@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.10.2023 г.

После доработки 10.12.2023 г.

Принято к публикации 10.01.2024 г.

Взаимодействием нитрата или перхлората кобальта(II) с ацетамидом (AA) или карбамидом (Ur) в водной среде получены координационные соединения  $[\text{Co}(\text{Ur})_4](\text{NO}_3)_2$  (I),  $[\text{Co}(\text{Ur})_6](\text{NO}_3)_2$  (II),  $[\text{Co}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$  (III),  $[\text{Co}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{AA}$  (IV),  $[\text{Co}(\text{Ur})_6](\text{ClO}_4)_2$  (V),  $[\text{Co}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  (VI),  $[\text{Co}(\text{AA})_6](\text{ClO}_4)_2$  (VII). Совокупностью физико-химических методов анализа был установлен состав выделенных комплексов, а также была решена кристаллическая и молекулярная структура соединений II, V, VI, VII. Детально изучены особенности термического поведения всех полученных соединений в широком интервале температур. Показано, что данные соединения могут быть использованы в качестве прекурсоров при получении наноразмерного  $\text{Co}_3\text{O}_4$  методом самораспространяющего высокотемпературного синтеза. Для полученного таким образом  $\text{Co}_3\text{O}_4$  изучена каталитическая активность в модельной реакции эпоксирирования аллилового спирта.

**Ключевые слова:** нитрат кобальта(II), перхлорат кобальта(II), ацетамид, карбамид, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, наноразмерный тетраоксид трикобальта

DOI: 10.31857/S0132344X24050039 EDN: NKIPJK

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, в том числе его модификация, известная как метод “горения растворов” (solution combustion synthesis, SCS) является одним из перспективных методов получения наноразмерных оксидов переходных элементов [1, 2]. В данном методе используются системы, в которых, наряду с ионами необходимого металла, одновременно присутствуют как компоненты-окислители (как правило, нитрат-ионы), так и компоненты-восстановители (топливо), роль которых, например, выполняют глицин (Gly) [3], лимонная кислота [4], диметилформамид [5], карбамид (Ur) [6] и другие органические соединения. В качестве промежуточных соединений при этом могут образовываться координационные соединения [7]. К иницированию экзотер-

мической окислительно-восстановительной реакции приводит нагревание.

Среди оксидов переходных металлов особое значение для развития современных технологий имеет тетраоксид трикобальта, который обладает важным набором физико-химических свойств [8] и находит широкое применение при получении и переработке материалов катодов литий-ионных батарей [9, 10], суперконденсаторов [11], сенсоров [12], а также в качестве катализатора реакции выделения водорода в водородной энергетике [13].

Получение  $\text{Co}_3\text{O}_4$  методом SCS изучалось в [14], в которой в качестве окислителя использовали нитрат кобальта(II), а в качестве

топлива – карбамид и глицин. Показано, что в такой системе происходит образование прозрачного вязкого геля, который при дальнейшем нагревании, в зависимости от мольного соотношения нитрат/топливо, превращается в  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$  или  $\text{Co}$ . По данным сканирующей электронной спектроскопии, было установлено, что частицы  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , полученные таким способом, имеют размер 22–105 нм. Изучение соединений, образующихся на начальном этапе приведения во взаимодействие компонентов системы  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{--Ur/Gly--H}_2\text{O}$  в данном исследовании не проводилось. В [15] описано получение каталитически активного  $\text{Co}_3\text{O}_4$  методом SCS с использованием нитрата кобальта и глицина.

Наряду с карбамидом, перспективным топливом в методе SCS может выступить ацетамид (AA).

Следует отметить, что данных по получению оксидов кобальта с использованием перхлората кобальта(II) как окислителя, а также структурных исследований соединений, образующихся в результате взаимодействия перхлората кобальта(II) с карбамидом или ацетамидом, в литературе не приводится. Из числа родственных систем представлено использование перхлората никеля(II) и карбамида для получения фазы  $\text{NiO}$  [16]. Некоторые координационные соединения нитрата кобальта(II) с карбамидом и ацетамидом были изучены ранее, однако их термическое разложение не исследовалось.

В литературе описаны кристаллические структуры координационных соединений нитрата кобальта(II) с карбамидом в мольных отношениях 1 : 2, 1 : 4 и 1 : 10. В структуре комплексов  $[\text{Co}(\text{Ur})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$  ( $P^-1$ ) [17],  $[\text{Co}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$  ( $P2_1/n$ ) [18] и  $[\text{Co}(\text{Ur})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{Ur}$  ( $P^-1$ ) [19] лиганд Ur проявляет монодентантную координацию через атом кислорода. При этом для  $[\text{Co}(\text{Ur})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$  и  $[\text{Co}(\text{Ur})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{Ur}$  получены величины  $R$ -факторов, равные 14.9 и 16.8% соответственно, что подвергает сомнению точность определения параметров структур. В [20, 21] представлен синтез, а также результаты изучения кристаллической и молекулярной структуры координационного полимера  $[\text{Co}(\text{Ur})_4]_n(\text{NO}_3)_{2n}$  ( $P2_1/c$ ). Показано, что в полученном соединении карбамид ведет себя и как монодентантный, и как мостиковый лиганд, демонстрируя координацию через донорные атомы кислорода и азота.

В случае ацетамида получены соединения с мольным отношением кобальт : ацетамид, равным 1 : 4 и 1 : 6. Для комплексов  $[\text{Co}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$  ( $P2_1/c$ ) и  $[\text{Co}(\text{AA})_6](\text{NO}_3)_2$  ( $P-3$ ), показано, что молекулы ацетамида так же, как и карбамида, координируются через донорный атом кислорода [22].

Цель настоящей работы – оптимизация условий синтеза и выделения координационных соединений нитрата или перхлората кобальта(II) с карбамидом или ацетамидом, установление кристаллической и молекулярной структуры для новых соединений, изучение термического поведения выделенных соединений в широком интервале температур, а также изучение каталитической активности конечного продукта термоллиза полученных соединений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для синтеза координационных соединений служили гексагидрат перхлората кобальта(II), полученный путем взаимодействия основного карбоната кобальта  $\text{CoCO}_3 \cdot m\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (>98% MERCK) и хлорной кислоты (РЕАХИМ, 70%-ный водный раствор) с последующим концентрированием раствора до образования кристаллов, а также гексагидрат нитрата кобальта(II) (99.9% MERCK), предварительно перекристаллизованный из этанола, ацетамид (99% MERCK) и карбамид (99.9% ABCR).

Синтез комплексов  $[\text{Co}(\text{Ur})_4](\text{NO}_3)_2$  (I),  $[\text{Co}(\text{Ur})_6](\text{NO}_3)_2$  (II),  $[\text{Co}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$  (III),  $[\text{Co}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{AA}$  (IV),  $[\text{Co}(\text{Ur})_6](\text{ClO}_4)_2$  (V),  $[\text{Co}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  (VI),  $[\text{Co}(\text{AA})_6](\text{ClO}_4)_2$  (VII) осуществляли путем смешивания стехиометрических количеств гексагидратов нитрата или перхлората кобальта(II) и карбамида или ацетамида в водной среде. Детали синтеза приведены в Приложении (табл. S1).

Анализ на металл выполняли комплексонометрическим титрованием. В качестве титранта использовали стандартный раствор трилона Б, в качестве индикатора – мурексид. Процедуру титрования проводили в аммиачном буферном растворе (pH 8–9). Анализ на C, H, N выполняли на приборе CHNS Flash EA 1112.

ИК-спектроскопические исследования координационных соединений проводили на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 2201 ООО “Инфра-

спек” в интервале 4000–420 см<sup>-1</sup>. Образцы для съемки готовились прессованием в таблетке КВг. Ошибка измерения частот максимумов поглощения не превышала 3–4 см<sup>-1</sup>.

Результаты химического анализа и ИК-спектроскопии:

### [Co(Ur)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (I)

Найдено, %: C 10.92; H 4.05; N 33.94; Co 12.82.  
Для CoC<sub>4</sub>H<sub>16</sub>N<sub>10</sub>O<sub>10</sub>  
вычислено, %: C 11.35; H 3.78; N 33.10; Co 13.93.

ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3449 с, 3366 с, 2402 сл, 1640 с, 1475 ср, 1384 с, 1159 ср, 1019 сл, 935 сл, 826 ср, 778 сл, 598 ср, 534 ср.

### [Co(Ur)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (II)

Найдено, %: C 13.20; H 4.45; N 37.13; Co 10.61.  
Для CoC<sub>6</sub>H<sub>24</sub>N<sub>14</sub>O<sub>12</sub>  
вычислено, %: C 13.26; H 4.42; N 36.10; Co 10.85.

ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3449 с, 3366 с, 2362 сл, 2334 сл, 1644 с, 1475 ср, 1384 с, 1159 ср, 1015 сл, 826 сл, 778 сл, 606 ср, 534 ср.

### [Co(AA)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (III)

Найдено, %: C 21.14; H 5.31; N 18.33; Co 12.21.  
Для CoC<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub>  
вычислено, %: C 21.10; H 5.28; N 18.47; Co 12.95.

ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3372 с, 3200 с, 2791 сл, 2430 сл, 2398 сл, 2277 сл, 2117 сл, 1765 ср, 1660 с, 1596 с, 1460 сл, 1380 с, 1135 ср, 1043 ср, 886 сл, 826 сл, 637 ср, 482 ср.

### [Co(AA)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2AA (IV)

Найдено, %: C 26.26; H 6.02; N 20.36; Co 10.77.  
Для CoC<sub>12</sub>H<sub>34</sub>N<sub>8</sub>O<sub>14</sub>  
вычислено, %: C 25.14; H 5.93; N 19.55; Co 10.28.

ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3348 с, 3200 с, 2794 ср, 2438 сл, 2362 сл, 2290 сл, 2145 сл, 1664 с, 1612 ср, 1460 ср, 1400 с, 1386 с, 1135 ср, 1038 ср, 886 сл, 830 сл, 766 сл, 698 ср, 630 ср, 590 ср, 474 ср.

### [Co(Ur)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (V)

Найдено, %: C 11.80; H 3.96; N 27.29; Co 8.90.  
Для CoC<sub>6</sub>H<sub>24</sub>N<sub>12</sub>O<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>  
вычислено, %: C 11.65; H 3.88; N 27.19; Co 9.53.

ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3468 с, 3337 с, 2803 ср, 2269 ср, 2480 сл, 2296 сл, 2179 сл, 2062 сл, 2020 сл, 1631 с, 1577 с, 1476 с, 1150 с, 1108 с, 1087с, 941 ср, 773 ср, 623 с, 531 с.

### [Co(AA)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (VI)

Найдено, %: C 18.37; H 4.53; N 11.07; Co 10.95.  
Для CoC<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>  
вычислено, %: C 18.12; H 4.53; N 10.57; Co 11.12.

ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3392 с, 2999 с, 2785 ср, 2334 сл, 2120 сл, 2020 сл, 1769 сл, 1660 с, 1589 ср, 1455 ср, 1405 с, 1141 с, 1113 с, 1087 с, 937 сл, 891 сл, 853 сл, 782 сл, 686 ср, 627 с, 585 ср, 477 сл.

### [Co(AA)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (VII)

Найдено, %: C 20.50; H 4.85; N 14.22; Co 8.98.  
Для CoC<sub>12</sub>H<sub>30</sub>N<sub>6</sub>O<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>  
вычислено, %: C 20.53; H 4.90; N 13.73; Co 9.63.

ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3358 с, 3191 с, 2939 ср, 2793 сл, 2471 сл, 2334 сл, 2254 сл, 2120 сл, 2020 сл, 1664 с, 1610 с, 1460 ср, 1405 с, 1350 ср, 1141 с, 1113 с, 1092 с, 937 сл, 891 сл, 866 сл, 770 сл, 627 с, 585 с, 477 ср, 456 сл.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (CuK<sub>α</sub>-излучение) в диапазоне углов 2θ = 5°–80° с шагом по 2θ = 0.01125° и выдержкой не менее 0.15 с/шаг. Дифрактограммы индицировали с использованием базы данных PDF2 (version 2022).

Набор дифракционных отражений для выделенных соединений проеведен на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX2 (MoK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор, ω–φ-сканирование). Данные были проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT [23]. Применялась поправка на поглощение, основанная на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [24]. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Все атомы водорода NH<sub>2</sub>-групп, за исключением атома N(1) в соединении II, уточнены по модели наездника с тепловыми параметрами U<sub>изо</sub> = 1.2 U<sub>экви</sub> (U<sub>изо</sub>) соответствующего неводородного атома (1.5U<sub>изо</sub> для CH<sub>3</sub>-групп и молекулы воды).

Все расчеты проводились с использованием программы SHELXTL [25]. Структура расшиф-

рована и уточнена с помощью программного комплекса OLEX2 [26]. Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структуры приведены в табл. 1.

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных: (CCDC № 2300005–2300008 для II, V–VII соответственно).

Изучение термического поведения (ТГ–ДСК) координационных соединений нитратов кобальта(II) с карбамидом и ацетамидом проводили с использованием синхронного термоанализатора

SDT Q600 в алундовых тиглях. Все измерения проводили в атмосфере воздуха (100 мл/мин), линейная скорость нагрева составляла 10°C/мин. В случае перхлоратных образцов изучение термического поведения (ТГ–ДТА) проводили на воздухе на дериватографе Q-1500 D в алундовых тиглях при скорости нагрева 10°C/мин.

Препараты Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, использованные для каталитических исследований, получали термолизом выделенных комплексов в муфельной печи при 800–900°C в алундовых тиглях; масса получаемого продукта составляла не менее 200 мг. Процесс эпоксидирования аллилового спирта пероксидом водорода изучали при температу-

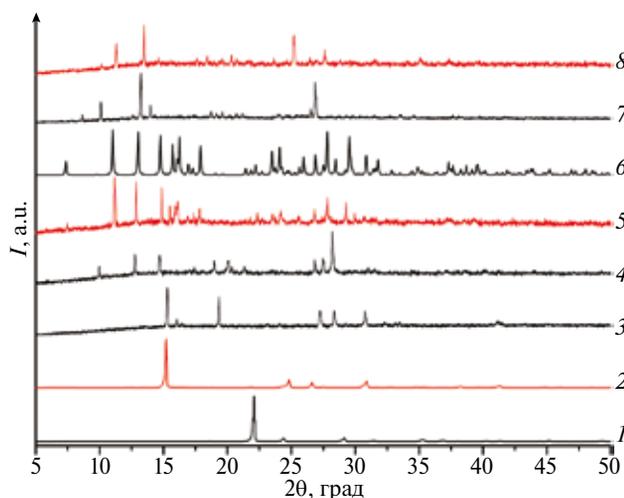
Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурного эксперимента и уточнения структур II, V–VII

Параметр	Значение			
	II	V	VI	VII
Брутто-формула	C <sub>3</sub> H <sub>12</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub> Co <sub>0.50</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub> ClCo <sub>0.50</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> Co	C <sub>12</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> O <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> Co
Размеры кристалла, мм	0.22 × 0.18 × 0.11	0.12 × 0.1 × 0.04	0.14 × 0.2 × 0.02	0.2 × 0.2 × 0.01
Цвет, габитус кристалла	Розовые, призматические	Розовые, призматические	Розовые, призматические	Розовые, пластинчатые
<i>M</i>	271.66	309.10	530.14	612.25
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>C2/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P1</i>
<i>a</i> , Å	17.012(4)	10.576(12)	6.955(7)	7.753(5)
<i>b</i> , Å	18.057(3)	7.361(5)	16.270(16)	9.521(4)
<i>c</i> , Å	7.3680(9)	14.425(12)	9.737(13)	9.640(5)
α, град	90	90	90	63.825(13)
β, град	109.522(7)	102.19(4)	104.31(5)	83.98(2)
γ, град	90	90	90	83.07(2)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2133.2(6)	1097.7(17)	1068(2)	632.9(6)
<i>Z</i>	8	4	2	1
μ, мм <sup>-1</sup>	0.892	1.119	1.125	0.063
ρ(выч.), г/см <sup>3</sup>	1.692	1.870	1.649	1.606
<i>F</i> (000)	1124	634	546	317
<i>T</i> , К	100	100	100	100
Число измеренных/независимых отражений	7329/3705	4158/2124	4543/2393	6026/4170
Число отражений с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	3112	1557	1605	3024
Число ограничений/параметров	0/151	0/160	0/136	0/163
Остаточная электронная плотность	0.074	0.106	0.109	0.107
Длина волны, Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
θ <sub>min</sub> –θ <sub>max</sub> , град	2.256–34.317	2.183–26.008	2.496–27.496	2.358–34.250
Диапазон индексов	–26 ≤ <i>h</i> ≤ 15, –27 ≤ <i>k</i> ≤ 28, –10 ≤ <i>l</i> ≤ 11	–9 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –8 ≤ <i>k</i> ≤ 9, –17 ≤ <i>l</i> ≤ 15	–9 ≤ <i>h</i> ≤ 7, –20 ≤ <i>k</i> ≤ 21, –11 ≤ <i>l</i> ≤ 12	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 8, –14 ≤ <i>k</i> ≤ 15, –14 ≤ <i>l</i> ≤ 15
GOOF	1.057	1.040	1.027	1.031
<i>R</i> по всем отражениям/ <i>wR</i> по отражениям с ( <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> ))	0.0439/0.0334	0.0995/0.0896	0.1180/0.1036	0.0794/0.0480

ре 30°C в течение 120 мин в закрытом реакторе периодического типа в изотермическом режиме при постоянном перемешивании. Состав реакционной смеси анализировали методом газовой хроматографии (газовый хроматограф “Цвет”, Россия), детектор – катарометр, стеклянная насадочная колонка длиной (3 м × 3 мм), заполненная хроматографической фазой 3% OV17 на chromaton-N-super, газ-носитель – гелий (2.1 л/ч), изотермический режим разделения – 160°C, внутренний стандарт – этилбензоат. Концентрацию пероксида водорода определяли иодометрическим титрованием. Использовали аллиловый спирт (“Acros”, 99%), раствор пероксида водорода (ХИММЕД, 33.7% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), глицидол (“Acros”, 97%), а также метанол (99.9%) в качестве растворителя. Пероксид водорода в реактор вводили в виде 30%-ного водного раствора ( $c_{AC} = 6.00$  моль/л,  $c_{ПВ} = 3.00$  моль/л, где  $c_{AC}$ ,  $c_{ПВ}$  – концентрации аллилового спирта, пероксида водорода соответственно). Масса катализатора Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> составляла 0.0060 г. Для сравнения в идентичных условиях был проведен эксперимент со стандартным титансиликатным катализатором эпоксидирования алкенов TS-1 (0.1016 г). Количество катализаторов выбраны с учетом равного содержания металла в реакционной системе. Схема установки приведена на рис. S1.\*

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействием нитрата или перхлората кобальта с карбамидом или ацетамидом в различ-



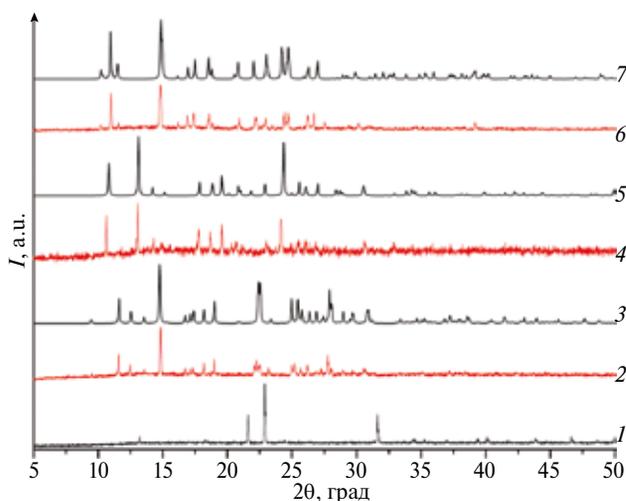
**Рис. 1.** Дифрактограммы исходных веществ и выделенных нитратных комплексов: 1 – мочеви́на, 2 – ацетамид, 3 – Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 4 – I (эксп.), 5 – II (эксп.), 6 – II (расч.), 7 – III (эксп.), 8 – IV (эксп.).

ных мольных отношениях получили соединения состава [Co(Ur)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (I), [Co(Ur)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (II), [Co(AA)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (III), [Co(AA)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2AA (IV), [Co(Ur)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (V), [Co(AA)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (VI), [Co(AA)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (VII).

На дифракционных картинах выделенных веществ (рис. 1, 2) отсутствуют рефлексы исходных кристаллических соединений. Экспериментальные дифрактограммы выделенных комплексов и таковые, рассчитанные по данным РСА, находятся в хорошем согласии (см. рис. 1, 2).

Предварительный вывод о характере координации лигандов был сделан на основе данных ИК-спектроскопии (рис. S2–S8). Полосы поглощения при 1668 и 1640 см<sup>-1</sup>, которые обусловлены валентными колебаниями карбонильной группы в ИК-спектрах чистого ацетамида и карбамида, соответственно, смещены в сторону больших длин волн. Это свидетельствует о координации лиганда через донорный атом кислорода [27].

Некоординированный нитрат-ион имеет четыре характерные частоты: частоту симметричных валентных колебаний  $\nu_s(\text{NO})$  в интервале 1050–1060 см<sup>-1</sup>, частоту несимметричных дважды вырожденных валентных колебаний  $\nu_{as}(\text{NO})$  с 1350 до 1400 см<sup>-1</sup>, а также две частоты деформационных колебаний  $\delta(\text{NO}_3^-)$  с 810 до 840 и с 710 до 730 см<sup>-1</sup>. При координации нитрат-иона происходит понижение его симметрии, и это



**Рис. 2.** Дифрактограммы исходных веществ и выделенных перхлоратных комплексов: 1 – Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 2 – V (эксп.), 3 – V (расч.), 4 – VI (эксп.), 5 – VI (расч.), 6 – VII (эксп.), 7 – VII (расч.).

\*Дополнительные материалы размещены в электронном виде по DOI статьи: 10.31857/S0132344X24050039

приводит к появлению в ИК-спектре следующих полос: симметричное колебание в области с 970 до 1040  $\text{см}^{-1}$ ; валентное антисимметричное колебание, которое расщепляется на две полосы высокой интенсивности в областях 1550–1410  $\text{см}^{-1}$  и 1290–1250  $\text{см}^{-1}$ ; неплоское колебание в области 830–800  $\text{см}^{-1}$ ; плоское деформационное колебание, проявляющееся в виде двух полос поглощения в областях 780–700  $\text{см}^{-1}$  и около 680  $\text{см}^{-1}$ . В полученных нитратных координационных соединениях присутствуют полосы поглощения, характерные для некоординированного нитрат-иона: 1475  $\nu(\text{CN})$ , 1384  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$ , 1019  $\nu_s(\text{NO}_2)$ , 826  $\pi(\text{NO}_3)$ , 776  $\delta_{\text{as}}(\text{NO}_3)$  [28].

Для перхлоратных комплексов наблюдаются полосы, характерные для свободного перхлорат-иона: симметричное валентное колебание 936  $\text{см}^{-1}$ , симметричное деформационное колебание 460  $\text{см}^{-1}$ , асимметричное валентное колебание 1110  $\text{см}^{-1}$  и асимметричное деформационное колебание 626  $\text{см}^{-1}$  [28].

Широкие полосы валентных колебаний групп O–H и N–H в области 3500–3300  $\text{см}^{-1}$  указывают на образование устойчивой системы водородных связей в соединениях.

Молекулярное и кристаллическое строение соединений I и III были охарактеризованы ранее [20–22]. Строение ранее не изученных соединений II, V–VII определяли методом РСА.

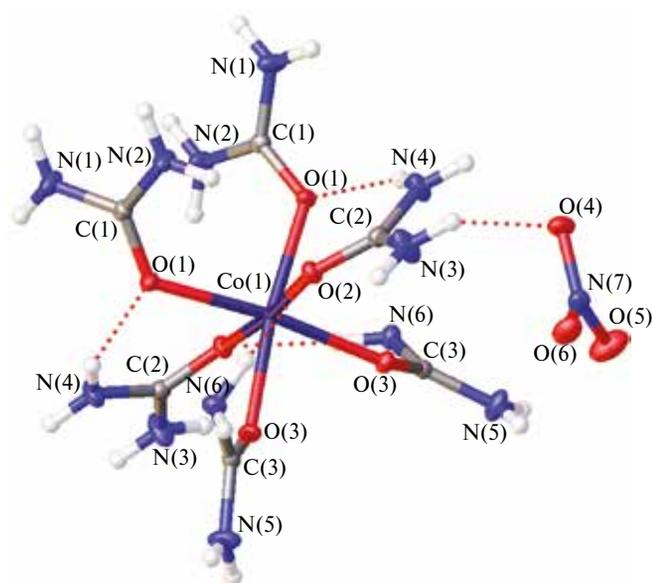


Рис. 3. Фрагмент структуры II.

Данные о кристаллографических параметрах и детали эксперимента для комплексных соединений II, V–VII приведены в табл. 1.

Как показывают рентгеноструктурные данные, координационное число атома кобальта во всех комплексах равно 6. Молекулы карбамида и ацетамида в полученных комплексах координируются через карбонильный атом кислорода. В структурах II, V, VII внутренняя сфера содержит шесть молекул амидного лиганда, в структуре VI – четыре молекулы ацетамида и две молекулы воды. Нитрат- и перхлорат-ионы в полученных соединениях находятся во внешней сфере и не координируются с ионом кобальта, что согласуется с данными ИК-спектроскопии.

В структуре II координационный полиэдр сильно искажен, о чем свидетельствуют углы O(1)Co(1)O(3) и O(2)Co(1)O(2), равные 173.35° и 174.56° соответственно (рис. 3). Величины торсионных углов Co–O–C–N для эквивалентных лигандов имеют одинаковый знак. Характеристики длин связей, валентных и торсионных углов для комплекса II приведены в табл. S2.

Различные значения длин связей говорят о разной силе связывания карбамида с центральным ионом кобальта(II).

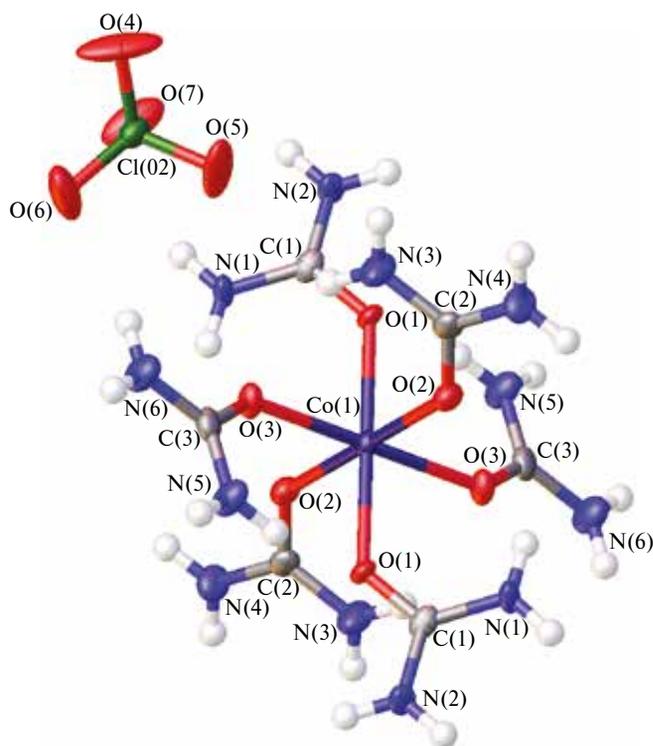


Рис. 4. Фрагмент структуры V.

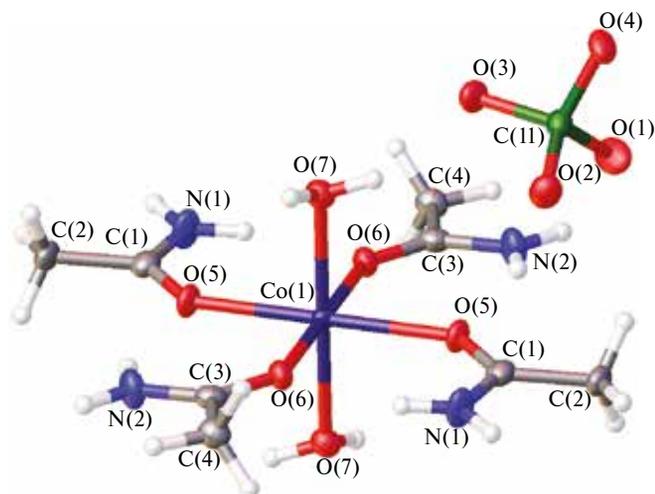


Рис. 5. Фрагмент структуры VI.

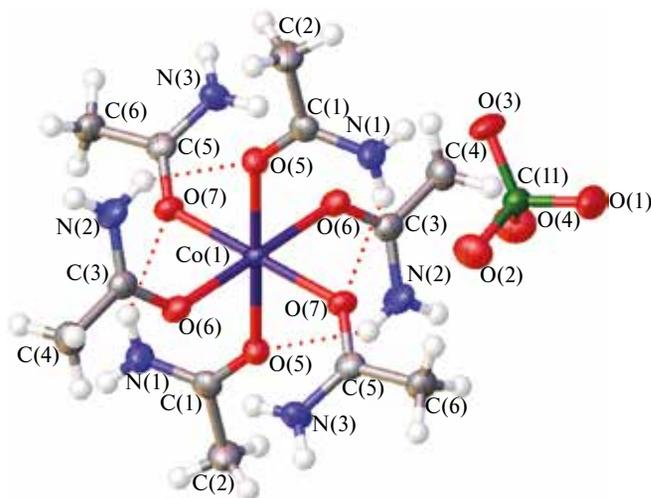


Рис. 6. Фрагмент структуры VII.

Центральный ион кобальта(II) в комплексе V также имеет координационное окружение в виде искаженного октаэдра (рис. 4). Значения длин связей, валентных и торсионных углов представлены в табл. S3.

На основе этих данных можно отметить, что искажение полиэдра проявляется меньше, чем в соединении II.

Координационный полиэдр комплекса VI представляет собой искаженный октаэдр, образованный атомами кислорода молекул ацетамида и молекул воды (рис. 5). Значения длин связей лигандов с комплексообразователем указывают на различную силу связывания, которая у молекул воды значительно выше. Анализируя значения торсионных углов, можно сказать, что планарная геометрия лигандов нарушается незначительно. Данные о характеристиках длин связей, валентных и торсионных углов указаны в табл. S4.

Координационный полиэдр комплекса VII (рис. 6) представляет собой почти правильный

октаэдр: значения длин связей Co—O довольно близки друг к другу так же, как и валентные углы. Характеристики длин связей, валентных и торсионных углов внесены в табл. S5.

Во всех изученных структурах было выявлено образование системы водородных связей, что согласуется с данными ИК-спектроскопии. В комплексных катионах имеются связи типа N—H...O между соседними молекулами лигандов. Внешнесферные нитрат- или перхлорат-ионы связаны с координированными молекулами карбамида или ацетамида связями типа N—H...O, а с молекулами воды (в структуре VI) — связями типа O—H...O. Основные характеристики водородных связей представлены в табл. S6—S9.

Было исследовано термическое разложение полученных соединений, моделирующее синтез оксида кобальта методом SCS (табл. 2).

В качестве примеров на рис. 7 и 8 приведены термограммы для комплексов I и VI, соответственно, полученные в атмосфере воздуха.

**Таблица 2.** Результаты изучения термического разложения нитратных и перхлоратных комплексов с ацетамидом и карбамидом

Комплекс	Максимумы эндозффектов, °С	Максимумы экзозффектов, °С	Температурный интервал SCS, °С	Температура образования оксида, °С
I	78, 145	242, 392	225–423	423
II	130, 228	249, 413	228–440	440
III	102	231, 243	196–293	293
IV	95	217, 257	154–289	289
V	116, 178	325, 341	247–375	375
VI	98	281	263–319	319
VII		283	265–320	320

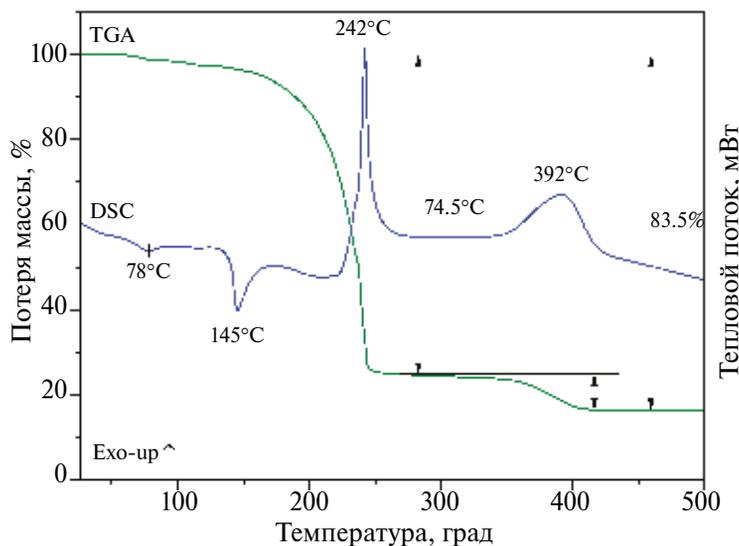


Рис. 7. Термограмма комплекса  $[Co(Ur_4)(NO_3)_2]$  (I).

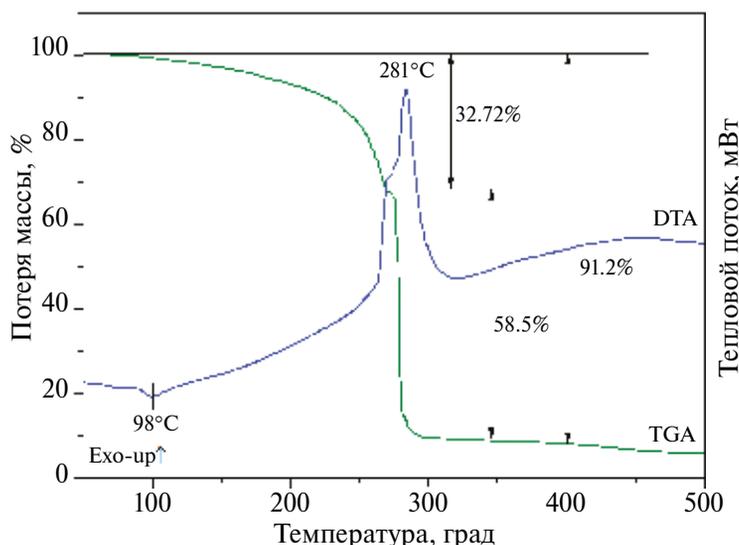


Рис. 8. Термограмма комплекса  $[Co(AA)_4(H_2O)_2](ClO_4)_2$  (VI).

На термограмме соединения I наблюдается незначительный эндоэффект с максимумом при 78°C, что может быть связано с удалением адсорбированной воды, после чего наступает плавление (максимум при 145°C). В интервале температур 220–280°C (максимум при 242°C) наблюдается выраженный экзотермический эффект, сопровождающийся значительной потерей массы, что соответствует протеканию реакции горения. Экзоэффект с максимумом при 392°C отвечает окислению оставшихся органических частиц. Общая потеря массы при температуре 500°C составляет около 84%, что соответствует образованию  $CoO_{1-\delta}$ , при охлаждении которого в атмосфере воздуха происходит образование  $Co_3O_4$ .

В случае соединения VI плавление наблюдается в интервале 95–103°C. Постепенная потеря массы в интервале температур до 268°C может быть связана с разложением части молекул ацетамида в образовавшемся расплаве. Выше 270°C наблюдается выраженный экзоэффект, который, по-видимому, является наложением двух эффектов и вызван реакцией окисления оставшихся молекул AA перхлорат-ионами. Выше 310°C ход кривых ТГ и ДСК практически не изменяется. Продуктом разложения также является  $CoO_{1-\delta}$ , который при охлаждении в атмосфере воздуха окисляется до  $Co_3O_4$ .

Возможность образования оксида кобальта(II) в изученных условиях может быть использована

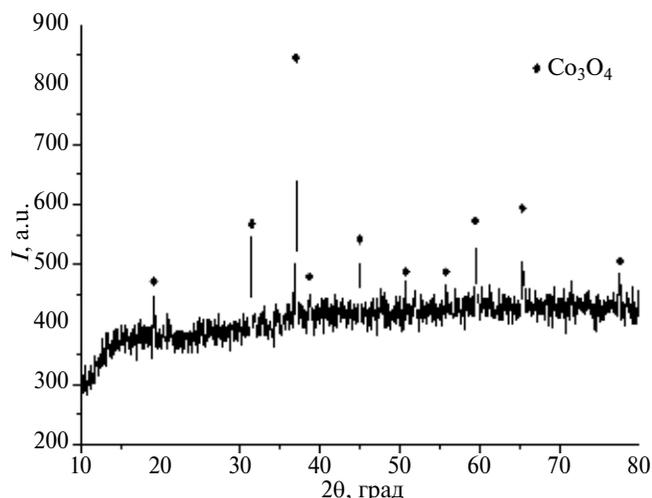


Рис. 9. Дифрактограмма твердого продукта термолитиза комплекса V (\* обозначены отражения, характерные для  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ).

для получения двойных оксидов типа  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ , которые в настоящее время синтезируют другими способами [29].

Из анализа данных табл. 2 видно, что температура образования оксидной фазы в случае ацетамида ( $280\text{--}300^\circ\text{C}$ ) оказывается значительно ниже, чем в случае карбамида ( $420\text{--}440^\circ\text{C}$ ). Это может быть связано с тем, что теплота сгорания ацетамида ( $1191.5$  кДж/моль) выше, чем у карбамида ( $635.0$  кДж/моль).

При термическом разложении перхлоратных комплексов наблюдается понижение температуры образования оксидной фазы при термолитизе карбамидных соединений и ее повышение в случае ацетамидных комплексов по сравнению с нитратными комплексами. Так,

например, при термолитизе образца VI температура образования оксида на  $26^\circ\text{C}$  выше по сравнению с III.

Как было показано методом РФА, твердые остатки пиролиза всех исследуемых комплексов на воздухе при  $900^\circ\text{C}$  представляют собой однофазные образцы  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Продукты термодеструкции проанализированы методами РФА (рис. 9) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 10). Показано, что твердые остатки пиролиза всех выделенных комплексов на воздухе при  $900^\circ\text{C}$  представляют собой однофазные образцы  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

На основе результатов ПЭМ определено распределение частиц по размерам (рис. 11). Значения, полученные по методу Дебая–Шеррера (приведены в скобках), коррелируют с данными ПЭМ. Показано, что в образце  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , полученном при термолитизе соединения V, преобладают частицы с размером  $24$  ( $46$ ) нм. Для образцов I и II характерны размеры частиц около  $75$  ( $91$ ) и  $622$  ( $687$ ) нм соответственно.

Известно, что  $\text{Co}_3\text{O}_4$  наряду с такими оксидами, как  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , эффективен в образовании гидроксильных радикалов по механизму Фентона в ряде процессов окисления [30]. В связи с этим было принято решение испытать полученный описанным выше способом наноразмерный оксид кобальта в качестве катализатора в реакции эпоксицирования аллилового спирта в глицидол:

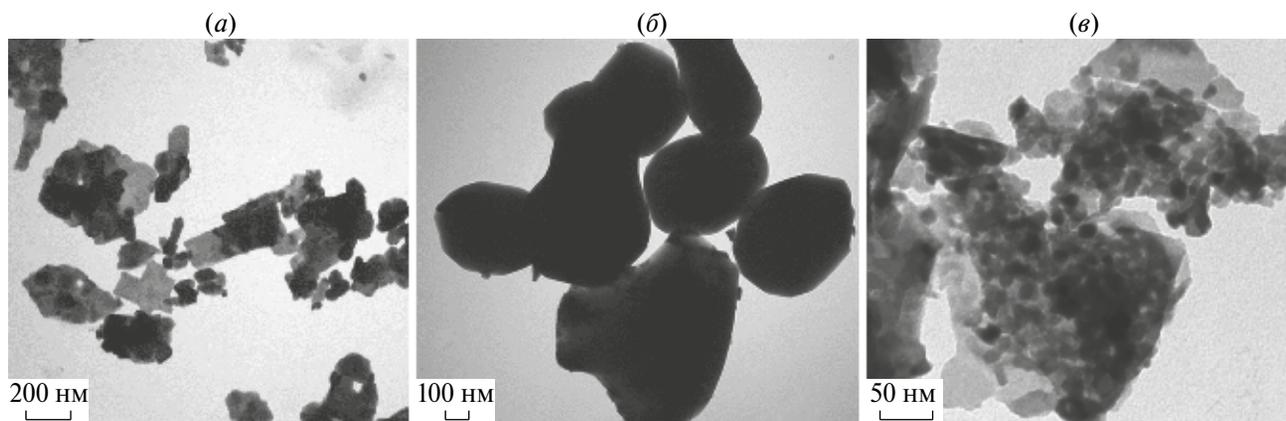
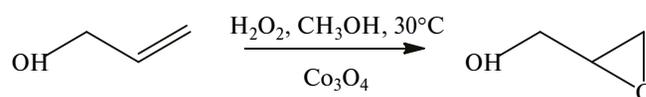


Рис. 10. Микрофотографии продукта термолитиза образцов I (a), II (b) и V (c).

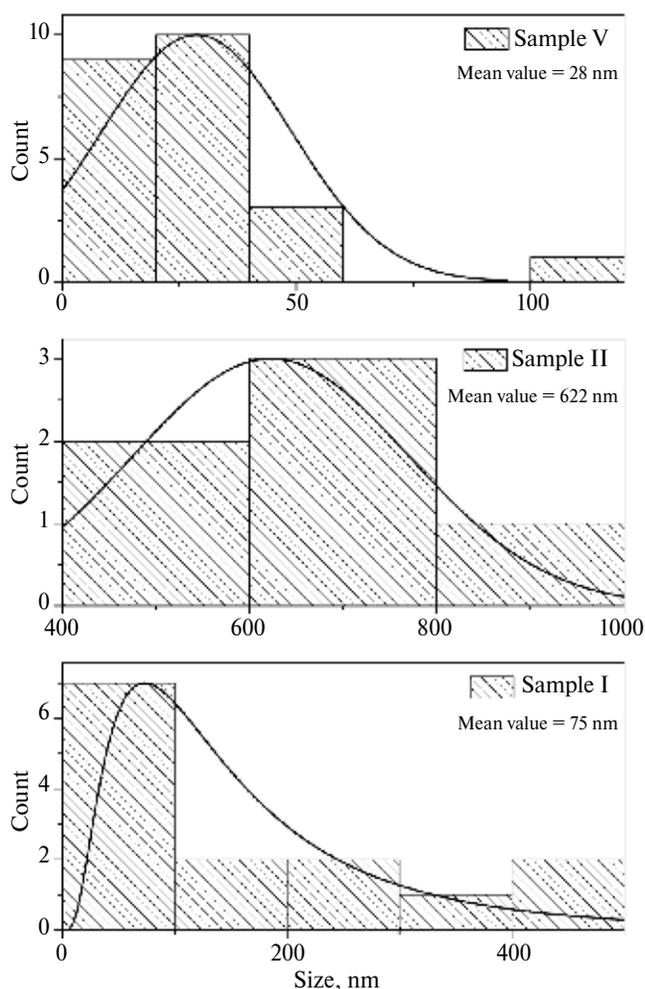


Рис. 11. Распределение по размерам частиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , полученного термолизом соединений I, II и V.

В табл. 3 сравнивается каталитическая активность полученного в данной работе оксида кобальта и промышленного катализатора – титансодержащего цеолита марки TS-1 [31].

Достоинством полученного  $\text{Co}_3\text{O}_4$  является высокая селективность образования продукта по пероксиду водорода, сравнимая с показателем, полученным для промышленного катализатора. Также  $\text{Co}_3\text{O}_4$  обеспечил степень превращения аллилового спирта, сравнимую со степенью превращения субстрата в условиях катализа TS-1.

Таблица 3. Основные технологические показатели каталитической реакции

Катализатор	$\text{Co}_3\text{O}_4$	TS-1
Степень превращения аллилового спирта, %	21.5	26.0
Селективность образования глицидола по аллиловому спирту, %	6.0	83.8
Степень превращения пероксида водорода, %	2.5	44.6
Селективность образования глицидола по пероксиду водорода, %	93.8	99.8

Низкая селективность образования продукта по второму реагенту (аллиловому спирту), по-видимому, обусловлена образованием большого количества олигомеров из глицидола, которые дезактивируют катализатор и тормозят процесс. В связи с этим процесс практически останавливается после 15 мин от начала эксперимента. Наноразмерный оксид кобальта уступает катализатору низкотемпературного процесса эпокси-дирования алкенов TS-1, однако он может быть рекомендован для исследования каталитической активности в других процессах с использованием пероксида водорода.

В заключение отметим, что при взаимодействии нитрата или перхлората кобальта(II) с ацетамидом или карбамидом образуются следующие комплексные соединения:  $[\text{Co}(\text{Ur})_4](\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Co}(\text{Ur})_6](\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Co}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Co}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{AA}$ ,  $[\text{Co}(\text{Ur})](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Co}(\text{Ur})_4](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Co}(\text{Ur})_6](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Co}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Co}(\text{Ur})_6](\text{ClO}_4)_2$ . Данные комплексы являются промежуточными соединениями при получении оксида кобальта методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

При термическом разложении полученных комплексов образуется оксид  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , размер частиц которых варьирует в пределах 75–650 нм.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ выполнен в Центре коллективного пользования РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ проведены в Центре коллективного пользования физическими методами исследования ИОНХ РАН. Термический анализ выполнен с использованием оборудования Центра совместного использования средств Национального исследовательского центра Курчатовского института “Исследовательский центр – ИРЕА”.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-19-00403).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Верецагин А.Л.* Препаративный самораспространяющийся высокотемпературный синтез оксидов. Бийск, 2013. 147 с.
2. *Мержанов А.Г.* // Изв. вузов. 2006. № 5. С. 5.
3. *Din A., Akhtar K., Karimov Kh.S. et al.* // J. Mol. Liquids. 2017. V. 237. P. 266.
4. *Deng J., Kang L., Bai G. et al.* // Electrochim. Acta. 2014. V. 132. P. 127.
5. *Петричко М.И., Караваяев И.А., Савинкина Е.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 4. С. 482 (*Petrichko M.I., Karavaev I.A., Savinkina E.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 4. P. 415). <https://doi.org/10.1134/S0036023623600193>
6. *Zhuravlev V.D., Bamburov V.G., Beketov A.R. et al.* // Ceram. Int. 2013. V. 39. № 2. P. 1379.
7. *Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2022. V. 532. P. 120759.
8. *Подболотов К.Б., Волочко А.Т., Хорт А.А.* // Перспективные материалы и технологии / Под ред. В.В. Клубовича. Витебск: Изд-во УО "ВГТУ", 2017. Т. 2. С. 171.
9. *Wen W., Wu J.-M., Tu J.-P.* // J. Alloys Comp. 2012. V. 513. P. 592.
10. *Jung J.C.-Y., Sui P.-C., Zhang J.* // J. Energy Storage. 2021. V. 35. P. 102217.
11. *Hu X., Wei L., Chen R. et al.* // ChemSelect. 2020. V. 5. № 17. P. 5268.
12. *Vojisavljevic K., Wicker S., Can I. et al.* // Adv. Powder Technol. 2017. V. 28. № 4. P. 1118.
13. *Ma J., Wei H., Liu Y. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 21205.
14. *Toniolo J.C., Takimi A.S., Bergmann C.P.* // Mat. Res. Bull. 2010. V. 45. № 6. P. 672.
15. *Groven L.J., Pfeil T.L., Pourpoint T.L.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. № 15. P. 6377.
16. *Luo J., Yathirajan H.S.* // Ind. J. Mater. Sci. 2013. V. 2014. P. 787306.
17. *Pay Т.Ф., Куркумова Е.Н.* // Докл. АН СССР. 1971. Т. 204. № 2. С. 342.
18. *Krawchuk A., Stadnicka K.* // Acta Crystallogr. C. 2007. V. 63. P. 448.
19. *Pay Т.Ф., Куркумова Е.Н.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. № 3. С. 600.
20. *Gentile P.S., White J., Haddad S.* // Inorg. Chim. Acta. 1974. V. 8. P. 97.
21. *Gentile P.S., Carfagno P., Haddad S. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 1972. V. 6. P. 296.
22. *McGillicuddy R.D., Thapa S., Wenny M.B. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 45. P. 19170.
23. SAINT. Madison (WI USA): Bruker AXS Inc., 2018.
24. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D.* // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 1. P. 3.
25. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
26. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
27. *Накамото К.* // ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991.
28. *Rosenthal M.R.* // J. Chem. Education. 1973. V. 50. № 5. P. 331.
29. *Никишина Е.Е.* // Тонкие химические технологии. 2021. Т. 16. № 6. С. 502.
30. *Shokri A., Fard M.S.* // Environmental Challenges. 2022. V. 7. P. 100534.
31. *Пастухова Ж.Ю., Левитин В.В., Кацман Е.А., Брук Л.Г.* // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 5. С. 551.

## Coordination Compounds of Cobalt(II) Nitrate and Perchlorate with Acetamide and Carbamide: Precursors for the Synthesis of Catalytically Active Tricobalt Tetraoxide

R. A. Rodriguez Pineda<sup>a,\*</sup>, I. A. Karavaev<sup>a</sup>, E. V. Savinkina<sup>a</sup>, E. V. Volchkova<sup>a</sup>, Zh. Yu. Pastukhova<sup>a</sup>, L. G. Bruk<sup>a</sup>, G. A. Buzanov<sup>b</sup>, A. S. Kubasov<sup>b</sup>, and V. M. Retivov<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA Russian Technological University, Moscow, Russia

<sup>b</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>c</sup>National Research Center Kurchatov Institute, Moscow, Russia

\*e-mail: rodriguez.pineda@yandex.ru

The reactions of cobalt(II) nitrate or perchlorate with acetamide (AA) or carbamide (Ur) in an aqueous medium produce coordination compounds [Co(Ur)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (I), [Co(Ur)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (II), [Co(AA)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (III), [Co(AA)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2AA (IV), [Co(Ur)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (V), [Co(AA)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (VI), and [Co(AA)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (VII). The compositions of the isolated complexes are determined by physicochemical methods, and the crystal and molecular structures of compounds II, V, VI, and VII are solved. Specific features of the thermal behavior of all synthesized compounds in a wide temperature range are studied in detail. These compounds are shown to be used as precursors in the preparation of nanosized Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> using self-propagating high-temperature synthesis. The catalytic activity of thus synthesized Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in the model epoxidation of allyl alcohol is studied.

**Keywords:** cobalt(II) nitrate, acetamide, carbamide, self-propagating high-temperature synthesis, nanosized tricobalt tetraoxide

### REFERENCES

1. Vereshchagin, A.L. Preparativnyi samorasprostranyayushchiisya vysokotemperaturnyi sintez oksidov (Preparative Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Oxides), Biisk, 2013.
2. Merzhanov, A.G., *Izv. Vysshikh. Uchebn. Zaved.*, 2006, no. 5, p. 5.
3. Din, A., Akhtar, K., Karimov, Kh.S., et al., *J. Mol. Liq.*, 2017, vol. 237, p. 266.
4. Deng, J., Kang, L., Bai, G., et al., *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 132, p. 127.
5. Petrichko, M.I., Karavaev, I.A., Savinkina, E.V., et al., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2023, vol. 68, no. 4, p. 415. <https://doi.org/10.1134/S0036023623600193>
6. Zhuravlev, V.D., Bamburov, V.G., Beketov, A.R., et al., *Ceram. Int.*, 2013, vol. 39, no. 2, p. 1379.
7. Savinkina, E.V., Karavaev, I.A., Grigoriev, M.S., et al., *Inorg. Chim. Acta*, 2022, vol. 532, p. 120759.
8. Podbolotov, K.B., Volochko, A.T., and Khort, A.A., *Perspektivnye materialy i tekhnologii (Prospective Materials and Technologies)*, Klubovich, V.V., Ed., Vitebsk: UO VGTU, 2017, vol. 2, p. 171.
9. Wen, W., Wu, J.-M., and Tu, J.-P., *J. Alloys Comp.*, 2012, vol. 513, p. 592.
10. Jung, J.C.Y., Sui, P.C., and Zhang, J., *J. Energy Storage*, 2021, vol. 35, p. 102217.
11. Hu, X., Wei, L., Chen, R., et al., *ChemSelect*, 2020, vol. 5, no. 17, p. 5268.
12. Vojisavljevic, K., Wicker, S., Can, I., et al., *Adv. Powder Technol.*, 2017, vol. 28, no. 4, p. 1118.
13. Ma, J., Wei, H., Liu, Y., et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, p. 21205.
14. Toniolo, J.C., Takimi, A.S., and Bergmann, C.P., *Mater. Res. Bull.*, 2010, vol. 45, no. 6, p. 672.
15. Groven, L.J., Pfeil, T.L., and Pourpoint, T.L., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38, no. 15, p. 6377.
16. Luo, J. and Yathirajan, H.S., *Ind. J. Mater. Sci.*, 2013, vol. 2014, p. 787306.
17. Rau, T.F. and Kurkutova, E.N., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1971, vol. 204, no. 2, p. 342.
18. Krawchuk, A. and Stadnicka, K., *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Chem. Commun.*, 2007, vol. 63, p. 448.
19. Rau, T.F. and Kurkutova, E.N., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1972, vol. 204, no. 3, p. 600.
20. Gentile, P.S., White, J., and Haddad, S., *Inorg. Chim. Acta*, 1974, vol. 8, p. 97.
21. Gentile, P.S., Carfagno, P., Haddad, S., et al., *Inorg. Chim. Acta*, 1972, vol. 6, p. 296.
22. McGillicuddy, R.D., Thapa, S., Wenny, M.B., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, vol. 142, no. 45, p. 19170.
23. SAINT, Madison: Bruker AXS Inc., 2018.
24. Krause, L., Herbst-Irmer, R., Sheldrick, G.M., and Stalke, D., *J. Appl. Crystallogr.*, 2015, vol. 48, no. 1, p. 3.
25. Sheldrick, G.M., *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 2015, vol. 71, p. 3.
26. Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., et al., *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, vol. 42, p. 339.
27. Nakamoto, K., *Infrared Spectra and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, New York: Wiley, 1986.
28. Rosenthal, M.R., *J. Chem. Educ.*, 1973, vol. 50, no. 5, p. 331.
29. Nikishina, E.E., *Tonkie Khim. Tekhnol.*, 2021, vol. 16, no. 6, p. 502.
30. Shokri, A. and Fard, M.S., *Environmental Challenges*, 2022, vol. 7, p. 100534.
31. Pastukhova, Zh.Yu., Levitin, V.V., Katsman, E.A., and Bruk, L.G., *Kinet. Katal.*, 2021, vol. 62, no. 5, p. 551.

УДК 546.922; 547-304.7; 54.03

## АЦИКЛИЧЕСКИЕ ДИАМИНОКАРБЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ(IV), ПОЛУЧЕННЫЕ НА ОСНОВЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ MeI И I<sub>2</sub>

© 2024 г. А. А. Карчевский<sup>1</sup>, М. А. Кинжалов<sup>1</sup>, С. А. Каткова<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: s.katkova@spbu.ru

Поступила в редакцию 20.11.2023 г.

После доработки 01.12.2023 г.

Принята к публикации 04.12.2023 г.

Окислительное присоединение метилиодида или молекулярного иода к бис-(С,N-хелатным) депротонированным диаминокарбеновым комплексам платины(II) [Pt{C(N(H)Ar)(NC(N(H)Ph)N(Ph))<sub>2</sub>}] (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-Me<sub>2</sub> (Xyl) C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-2,4,6-Me<sub>3</sub> (Mes), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-Me (*p*Tol) приводит к образованию соответствующих производных платины(IV) с выходом 89–99%. Добавление CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H сопровождается протонированием атомов азота диаминокарбенового фрагмента с образованием катионных комплексов [[PtI(X){C(N(H)Ar)(NC(N(H)Ph)N(Ph))<sub>2</sub>}] CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H (X = Me, I). Структура соединений установлена с помощью элементного анализа, масс-спектрометрии высокого разрешения с электрораспылительной ионизацией (МСВР ЭРИ), ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}, <sup>195</sup>Pt{<sup>1</sup>H}, методов 2D-спектроскопии ЯМР (<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H-COSY, <sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H-NOESY, <sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-SQCS, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-NMBC, <sup>1</sup>H, <sup>15</sup>N-<sup>1</sup>H-SQCS, <sup>1</sup>H, <sup>15</sup>N-NMBC), рентгеноструктурного и термogrавиметрического анализов. Полученные комплексы платины(IV) термически стабильны до температуры 200–260°C и являются электронейтральными молекулами с октаэдрической координационной сферой, образованной двумя депротонированными диаминокарбеновыми С,N-хелатными заместителями и расположенными в апикальных положениях иодом и метилом или двумя атомами иода.

**Ключевые слова:** комплексы платины, ациклические диаминокарбеновые лиганды, окислительное присоединение, протонирование

**DOI:** 10.31857/S0132344X24050047 **EDN:** NKHBWN

Окислительное присоединение простых полярных молекул, таких как алкилгалогениды, арилгалогениды, галогены, галогенводороды, к металлуцентру являются основополагающими реакциями в дизайне комплексов переходных металлов [1, 2]. Окислительное присоединение метилиодида и молекулярного иода к комплексам металлов платиновой группы является частным случаем и имеет ряд особенностей, связанных с механизмом реакции [2, 3]. Известно, что реакция протекает в основном по S<sub>N</sub>2-механизму, в котором происходит нуклеофильная атака металлуцентром электроположительного атома углерода алкилгалогенида или одного из атомов молекулярного иода [1, 3]. В ряде случаев *транс*-продукт окислительного присоединения способен сразу [4] или со временем [5, 6] переходить в *цис*-изомер за счет благоприятствующих изомеризации термодинамических и/или стерических факторов.

Окислительное присоединение метилиодида к соединениям платины(II) чаще всего реализуется для хелатных комплексов с общей формулой [Pt(N'X)LL'] (X = N, C; L, L' = Me, PR<sub>3</sub>; R = Me, Cy, Ph) [2, 5, 7], в которых нуклеофильный характер металлуцентра настраивается σ-донорным характером хелатного [8–10] и вспомогательных лигандов [5]. Так, фосфиновые лиганды обладают сильными σ-донорными и π-акцепторными свойствами [11], способны при координации усиливать возможность протекания реакции окислительного присоединения метилиодида к металлуцентру [5, 7]. В литературе подробно описано влияние на реакцию заместителей в фосфиновых лигандах (P'P [12], P'C [13, 14], PR<sub>3</sub> [11]). Объемные заместители в фосфиновом лиганде снижают доступность металлуцентра и, как следствие, уменьшают реакционную способность комплексов [3].

N-гетероциклические карбены (NHC) и ациклические диаминокарбены (ADC), обладают более сильными  $\sigma$ -донорными свойствами, чем фосфины, и при координации к металлу не создают стерических препятствий. Кроме того, прочные связи металл–углерод делают диаминокарбеновые комплексы стабильными на воздухе [15]. В литературе известны примеры окислительного присоединения метилиодида [13, 16–18] и молекулярного иода [16] к  $C^{\wedge}N$ -хелатным и  $C^{\wedge}N^{\wedge}C$ -пинцетным NHC комплексам платины(II), в которых диаминокарбеновый фрагмент входит в состав хелатного лиганда. В то же время исследования, посвященные присоединению метилиодида и молекулярного иода к ациклическим диаминокарбеновым комплексам платины(II), ранее не проводились.

В работе исследовано окислительное присоединение метилиодида и молекулярного иода к бис-(C,N-хелатным) депротонированным ADC комплексам платины(II), в результате которого образуются комплексы платины(IV) **IIa–в** и **IIIa–в**.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались коммерческие реактивы и растворители (Merck, ВЕКТОН) без дополнительной очистки, кроме  $CH_2Cl_2$  и  $Et_2O$ .  $CH_2Cl_2$  перегоняли над  $P_2O_5$ ,  $Et_2O$  – над металлическим натрием в присутствии бензофенона. Комплексы  $[Pt\{C(N(H)Ar)(NC(N(H)Ph)N(Ph))_2\}]$  (Ar = Xyl (a), Mes (б), pTol (в)); **Ia–в** и **Ia** ·  $CF_3CO_2H$ ) синтезированы по известным методикам [19, 20].

Элементный анализ (C,H,N) выполняли на элементном анализаторе Euro EA3028-НТ. Масс-спектрометрический анализ проводили на спектрометре Bruker micrOTOF (Bruker Daltonics) с ионизацией электрораспылением (МСВР ЭРИ). Растворитель – метанол. Значения  $m/z$  приведены для сигналов изотопологов с наибольшим содержанием. ИК-спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1 ( $4000–400\text{ см}^{-1}$ , образцы таблетировали с KBr). Спектры ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C\{^1H\}$ ,  $^{19}F\{^1H\}$  и  $^{195}Pt\{^1H\}$  регистрировали в растворе на спектрометре Bruker Avance II+ (рабочая частота (МГц): 400.13 ( $^1H$ ), 100.61 ( $^{13}C$ ), 376.50 ( $^{19}F$ ), 85.80 ( $^{195}Pt$ )) при комнатной температуре, растворитель –  $CDCl_3$ . Химические сдвиги ЯМР  $^1H$  приведены относительно остаточного сигнала  $CHCl_3$  ( $\delta_H$  7.26 м.д.) для растворов в  $CDCl_3$ . Химические сдвиги ЯМР  $^{13}C$  приведены относительно цен-

трального сигнала растворителя ( $\delta_C$  77.26 м.д.) для растворов в  $CDCl_3$ . Термогравиметрический анализ (ТГА) выполняли на NETZSCH TG 209F1 Libra в алюминиевом тигле. Нагрев проводили со скоростью  $10^\circ C/мин$  от 30 до  $500^\circ C$  в воздушной атмосфере.

**Синтез IIa–в, IIa** ·  $CF_3CO_2H$ . К суспензии **Ia–в**, **Ia** ·  $CF_3CO_2H$  (0.020 ммоль) в ацетоне (3 мл) добавляли метилиодид (50 мг, 0.35 ммоль) и перемешивали 1 ч при комнатной температуре. В течение этого времени исходная суспензия растворилась. Реакционную массу упаривали до суха при пониженном давлении, образовавшийся порошок промывали  $Et_2O$  ( $2 \times 1$  мл) и сушили на воздухе при комнатной температуре.

**IIa**. Выход 20 мг (99%).  $T_{разл} = 233^\circ C$ . Масс-спектр,  $m/z$ : вычислено для  $C_{45}H_{46}N_8Ipt^+$  1020.2532, найдено 1020.2544  $[M+H]^+$ . ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3399, 3369  $\nu(N-H)$ , 3061, 2911  $\nu(C-H)$ , 1629, 1613, 1586, 1518  $\nu(C=C)$  и  $\nu(C=N)$ . Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta_H$ , м.д.): 1.66 (с., с сателлитами,  $J_{H,Pt}$  69.4 Гц, 3H, Pt–Me), 2.17 (с., 3H, Me), 2.34 (с., 3H, Me), 2.35 (с., 3H, Me), 2.52 (с., 3H, Me), 5.71 (с., уш., 1H, NH), 5.87 (с., уш., 1H, NH), 6.63 (д.,  $J_{H,H}$  8.4 Гц, 2H, Ar's), 6.74–7.17 (м., 23H, Ar's, NH), 7.34 (д.,  $J_{H,H}$  7.6 Гц, 2H, Ar's), 12.48 (с., с сателлитами,  $J_{H,Pt}$  35.2 Гц, 1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta_C$ , м.д.): 2.97 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  554.6 Гц, Pt–Me), 18.19 (Me), 18.85 (Me), 19.11 (Me), 19.55 (Me), 119.10, 121.90, 123.77, 123.89, 125.14, 125.61, 126.32, 126.36, 126.60, 127.13, 127.32, 127.85, 127.93, 128.03, 128.16, 128.53, 128.61, 129.18, 129.50, 129.68, 129.87, 130.05, 130.67, 134.66, 135.80, 136.54, 138.33 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  42.9 Гц), 139.81, 140.61, 143.46 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  15.7 Гц), 144.25 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  1045.2 Гц,  $C_{карбен}$ ), 144.26 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  59.6 Гц), 152.86 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  23.4 Гц), 167.05 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  78.7 Гц), 167.40 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  925.1 Гц,  $C_{карбен}$ ). Спектр ЯМР  $^{195}Pt\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta_{Pt}$ , м.д.): –2536.

Найдено, %: C 52.80; H 4.45; N 10.93.  
Для  $C_{45}H_{45}N_8Ipt$   
вычислено, %: C 52.99; H 4.35; N 10.99.

**IIб**. Выход 20 мг (95%).  $T_{разл} = 199^\circ C$ . Масс-спектр,  $m/z$ : вычислено для  $C_{47}H_{50}N_8Ipt^+$  1048.2859, найдено 1048.2851  $[M+H]^+$ . ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3370  $\nu(N-H)$ , 2916, 2855  $\nu(C-H)$ , 1629, 1597, 1569, 1517  $\nu(C=C)$  и  $\nu(C=N)$ . Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta_H$ , м.д.): 1.65 (с., с сателлитами,  $J_{H,Pt}$  68.6 Гц, 3H, Pt–Me), 2.12 (с., 3H, Me), 2.17 (с., 3H, Me), 2.29 (с.,

3H, Me), 2.30 (с., 3H, Me), 2.32 (с., 3H, Me), 2.48 (с., 3H, Me), 5.69 (с.уш., 1H, NH), 5.87 (с., уш., 1H, NH), 6.63 (д.,  $J_{H,H}$  8.1 Гц, 2H, Ar's), 6.73–7.17 (м., 21H, Ar's, NH), 7.34 (д.,  $J_{H,H}$  8.1 Гц, 2H, Ar's), 12.46 (с., с сателлитами,  $J_{H,Pt}$  36.3 Гц, 1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta_C$ , м.д.): 2.88 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  556.4 Гц, Pt–Me), 18.03 (Me), 18.70 (Me), 18.96 (Me), 19.42 (Me), 20.61 (Me), 20.95 (Me), 119.11, 121.81, 123.93, 125.13, 125.52, 126.28, 126.34, 126.61, 126.94, 127.95, 128.13, 128.21, 128.45, 128.64, 129.10, 129.21, 129.45, 129.63, 129.81, 130.01, 130.35, 132.87, 134.21, 135.66, 135.69, 135.93, 136.12, 139.92, 140.70, 141.62 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  60.1 Гц), 143.57 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  16.2 Гц), 144.25 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  1045.8 Гц,  $C_{\text{карбен}}$ ), 152.81 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  23.9 Гц), 167.01 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  79.1 Гц), 167.34 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  924.8 Гц,  $C_{\text{карбен}}$ ). Спектр ЯМР  $^{195}Pt\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta_{Pt}$ , м.д.): –2532.

Найдено, %: C 50.87; H 4.71; N 9.69.

Для  $C_{47}H_{49}N_8Pt$

вычислено, %: C 50.52; H 4.34; N 9.68.

**Ив.** Выход 19 мг (93%).  $T_{\text{разл}} = 223^\circ\text{C}$ . Масс-спектр,  $m/z$ : вычислено для  $C_{43}H_{42}N_8Pt^+$  992.2242, найдено 992.2239  $[M+H]^+$ . ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3378  $\nu(N-H)$ , 2909  $\nu(C-H)$ , 1626, 1594, 1519, 1594  $\nu(C=C)$  и  $\nu(C=N)$ . Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta_H$ , м.д.): 1.52 (с., с сателлитами,  $J_{H,Pt}$  69.0 Гц, 3H, Pt–Me), 2.29 (с., 6H, Me), 5.70 (с.уш., 1H, NH), 5.90 (с.уш., 1H, NH), 6.61 (д.,  $J_{H,H}$  6.7 Гц, 1H, Ar's), 6.66 (д.,  $J_{H,H}$  7.8 Гц, 1H, Ar's) 6.87–7.37 (м., 23H, Ar's), 7.48 (с., с сателлитами,  $J_{H,Pt}$  46.7 Гц, 1H, NH) 13.00 (с., с сателлитами,  $J_{H,Pt}$  40.6 Гц, 1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta_C$ , м.д.): 4.30 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  554.5 Гц, Pt–Me), 20.81, 20.93, 120.82, 121.70, 122.01, 123.44, 124.39, 125.22, 125.74, 126.19, 126.37, 126.65, 127.17, 127.84, 128.25, 128.84, 129.26, 129.54, 129.75, 129.88, 129.99, 130.09, 132.94, 133.48, 135.85, 137.73 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  52.0 Гц), 139.57, 140.64, 143.63 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  17.0 Гц), 144.11 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  62.8 Гц), 145.52 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  1048.8 Гц,  $C_{\text{карбен}}$ ), 152.96 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  25.0 Гц), 164.45 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  931.3 Гц,  $C_{\text{карбен}}$ ), 168.09 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  81.3 Гц). Спектр ЯМР  $^{195}Pt\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta_{Pt}$ , м.д.): –2512.

Найдено, %: C 51.78; H 4.17; N 11.30.

Для  $C_{43}H_{41}N_8Pt$

вычислено, %: C 51.63; H 4.01; N 11.04.

**Па ·  $CF_3CO_2H$ .** Выход 22 мг (97%).  $T_{\text{разл}} = 184^\circ\text{C}$ . Масс-спектр,  $m/z$ : вычислено для  $C_{45}H_{46}N_8Pt^+$  1020.2532, найдено 1020.2505  $[M-CF_3CO_2]^+$ . ИК-

спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) 3352, 3330, 3203  $\nu(N-H)$ , 3060, 2918  $\nu(C-H)$ , 1787  $\nu(C=O)$ , 1626, 1589, 1516, 1495, 1486  $\nu(C=C)$  и  $\nu(C=N)$ , 1200, 1142  $\nu(C-F)$ . Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta_H$ , м.д.): 1.78 (с., с сателлитами,  $J_{H,Pt}$  63.3 Гц, 3H, Pt–Me) 2.24 (с., 6H, Me), 2.41 (с., 6H, Me), 5.44 (с.уш., 2H, NH), 6.48 (д.,  $J_{H,H}$  7.5 Гц, 2H, Ar's), 6.66–6.71 (м., 4H, Ar's), 6.75 (д.,  $J_{H,H}$  7.0 Гц, 4H, Ar's), 6.85 (т.,  $J_{H,H}$  7.5 Гц, 2H, Ar's), 6.93–7.06 (м., 12H, Ar's), 7.10 (д.,  $J_{H,H}$  8.5 Гц, 2H, Ar's), 7.84 (с.уш. 2H, NH), 14.25 (с., с сателлитами,  $J_{H,Pt}$  51.7 Гц, 1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta_C$ , м.д.): 5.32 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  506.9 Гц, Pt–Me), 18.29, 19.03, 116.26 (к.,  $J_{C,F}$  293.7 Гц,  $CF_3$ ), 124.35, 125.42, 126.31, 126.80, 126.89, 128.45, 129.04, 129.06, 129.16, 129.37, 129.41, 131.42, 133.23, 135.76, 138.13, 140.52, 152.00 ( $C_{\text{карбен}}$ ) 156.05, 162.17 (к.,  $J_{C,F}$  34.9 Гц,  $CF_3CO_2$ ). Спектр ЯМР  $^{19}F\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta_F$ , м.д.): –75.13. Спектр ЯМР  $^{195}Pt\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta_{Pt}$ , м.д.): –2585.

**Синтез Ша–в, Ша ·  $CF_3CO_2H$ .** К суспензии Ia–в, Ia ·  $CF_3CO_2H$  (0.020 ммоль) в ацетоне (2 мл) добавляли раствор иода (7 мг, 0.025 ммоль) в ацетоне (1 мл) и перемешивали при комнатной температуре 1 ч. Затем реакционную смесь упарвали досуха при пониженном давлении, полученный маслянистый осадок промывали гексаном (2 × 5 мл) до образования красноватого порошка, который сушили на воздухе при комнатной температуре.

**Ша.** Выход 21 мг (93%).  $T_{\text{разл}} = 255^\circ\text{C}$ . Масс-спектр,  $m/z$ : вычислено для  $C_{44}H_{43}N_8I_2Pt^+$  1132.1345, найдено 1132.1354  $[M+H]^+$ . ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3395, 3355  $\nu(N-H)$ , 3059, 3033  $\nu(C-H)$ , 1630, 1570, 1518, 1420  $\nu(C=C)$  и  $\nu(C=N)$ . Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta_H$ , м.д.): 2.33 (с., 6H, Me), 2.51 (с., 6H, Me), 5.71 (с.уш., 1H, NH), 5.88 (с.уш., 1H, NH), 6.74–7.18 (м., 27H, Ar's, NH), 12.43 (с., с сателлитами,  $J_{H,Pt}$  28.1 Гц, 1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta_C$ , м.д.): 19.11 (Me), 19.56 (Me), 96.14, 119.39, 122.15, 124.01, 124.14, 125.85, 126.49, 126.55, 127.02, 127.29, 127.71, 128.11, 128.28, 129.28, 129.66, 129.88, 130.42, 133.28, 135.65, 136.02, 138.50, 139.49, 140.07, 142.77 ( $C_{\text{карбен}}$ ), 144.23, 152.84, 158.07 ( $C_{\text{карбен}}$ ), 167.28. Спектр ЯМР  $^{195}Pt\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta_{Pt}$ , м.д.): –3327.

Найдено, %: C 47.02; H 3.79; N 9.76.

Для  $C_{43}H_{41}N_8Pt$

вычислено, %: C 46.70; H 3.74; N 9.90.

**Шб.** Выход 21 мг (91%).  $T_{\text{разл}} = 260^\circ\text{C}$ . Масс-спектр,  $m/z$ : вычислено для  $C_{46}H_{47}N_8I_2Pt^+$

1160.1658, найдено 1160.1679  $[M+H]^+$ . ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3399, 3364  $\nu(N-H)$ , 3056, 2915, 2854  $\nu(C-H)$ , 1613, 1584, 1560, 1513, 1490  $\nu(C=C)$  и  $\nu(C=N)$ . Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta_H$ , м.д.): 2.17 (с., 3H, Me), 2.28 (с., 6H, Me), 2.31 (с., 3H, Me), 2.46 (с., 6H, Me), 5.71 (с.уш., 1H, NH), 5.88 (с.уш., 1H, NH), 6.72–6.82 (м., 5H, Ar's), 6.91–7.18 (м., 20H, Ar's, NH), 12.41 (с., с сателлитами,  $J_{H,Pt}$  27.8 Гц, 1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta_C$ , м.д.): 19.00, 19.46, 20.60, 20.95, 119.34, 122.05, 124.10, 125.80, 125.85, 126.44, 127.01, 127.10, 128.12, 128.34, 128.87, 129.27, 129.64, 129.85, 130.08, 133.18, 133.24, 135.58, 135.75, 135.91, 139.59, 140.11, 141.61, 142.79 ( $C_{\text{карбен}}$ ), 152.74, 158.08 ( $C_{\text{карбен}}$ ), 167.19. Спектр ЯМР  $^{195}Pt\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta_{Pt}$ , м.д.): –3323.

Найдено, %: C 47.43; H 3.86; N 9.81.  
Для  $C_{46}H_{462}N_8Pt$   
вычислено, %: C 47.64; H 4.00; N 9.66.

**Шв.** Выход 20 мг (89%).  $T_{\text{разл}}$  = 245°C. Масс-спектр,  $m/z$ : вычислено для  $C_{42}H_{39}N_8I_2Pt^+$  1104.1030, найдено 1104.1009  $[M+H]^+$ . ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3394, 3374  $\nu(N-H)$ , 3022, 2969, 2919, 2854  $\nu(C-H)$ , 1634, 1592, 1569, 1413  $\nu(C=C)$  и  $\nu(C=N)$ . Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta_H$ , м.д.): 2.31 (с., 6H, Me), 5.74 (с.уш., 1H, NH), 5.94 (с.уш., 1H, NH), 6.93–7.34 (м., 28H, Ar's), 7.71 (с.уш. 1H, NH) 12.99 (с.уш., 1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta_C$ , м.д.): 20.92 (Me), 120.92, 121.88, 122.30, 123.73, 124.56, 125.94, 126.59, 126.81, 127.36, 128.29, 128.38, 128.90, 129.72, 129.94, 133.42, 133.87, 135.03, 135.63, 137.56, 139.21, 140.00, 142.85, 143.69 ( $C_{\text{карбен}}$ ), 152.91, 154.38 ( $C_{\text{карбен}}$ ), 168.33. Спектр ЯМР  $^{195}Pt\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta_{Pt}$ , м.д.): –3326.

Найдено, %: C 45.89; H 3.69; N 9.98.  
Для  $C_{42}H_{382}IN_8Pt$   
вычислено, %: C 45.71; H 3.47; N 10.15.

**Ша · CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H.** Выход 22 мг (95%). Масс-спектр,  $m/z$ : вычислено для  $C_{44}H_{43}N_8I_2Pt^+$  1132.1345, найдено 1132.1335  $[M-CF_3CO_2]^+$ . ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3342, 3300, 3222  $\nu(N-H)$ , 3059, 2920, 2854  $\nu(C-H)$ , 1784  $\nu(C=O)$ , 1628, 1588, 1566, 1496  $\nu(C=C)$  и  $\nu(C=N)$ , 1203, 1146  $\nu(C-F)$ . Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta_H$ , м.д.): 2.38 (с., 12H, Me), 6.72 (т.,  $J_{H,H}$  7.8 Гц, 4H, Ar's), 6.76 (д.,  $J_{H,H}$  6.6 Гц, 4H, Ar's), 6.87 (т.,  $J_{H,H}$  7.5 Гц, 2H, Ar's), 6.93 (т.,  $J_{H,H}$  8.1 Гц, 4H, Ar's), 6.98–7.06 (м., 12H, Ar's), 7.65 (с., уш. 2H, NH), 14.47 (с., с сателлитами, 1H, NH). Оставшиеся 2H NH-группы размазаны на 7.1–7.5 м.д. Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ;

$\delta_C$ , м.д.): 18.94 (Me), 115.66 (к.,  $J_{C,F}$  289.7 Гц,  $CF_3$ ), 125.24, 126.01, 126.84, 127.26, 127.53, 129.06, 129.24, 129.28, 132.92, 134.95, 137.28 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  37.2 Гц), 139.37, 142.72 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  886.1 Гц,  $C_{\text{карбен}}$ ), 154.95 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  33.4 Гц), 160.54 (к.,  $J_{C,F}$  36.7 Гц,  $CF_3CO_2$ ). Спектр ЯМР  $^{195}Pt\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta_{Pt}$ , м.д.): –3455. Спектр ЯМР  $^{19}F\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta_F$ , м.д.): –75.50.

**ЯМР-эксперимент с различным соотношением CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H.** К раствору **Па** (0.020 ммоль) в  $CDCl_3$  (0.5 мл) добавляли  $CF_3CO_2H$  (0.020, 0.040 или 0.060 ммоль) при комнатной температуре на воздухе. Реакционную смесь перемешивали 10 мин и регистрировали спектры ЯМР.

**Па + 2 экв. CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H.** Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta_H$ , м.д.): 1.82 (с., с сателлитами,  $J_{H,Pt}$  62.3 Гц, 3H, Pt–Me) 2.20 (с., 6H, Me), 2.39 (с., 6H, Me), 6.54 (д.,  $J_{H,H}$  8.1 Гц, 2H, Ar's), 6.73–6.79 (м., 8H, Ar's), 6.91 (т.,  $J_{H,H}$  7.4 Гц, 2H, Ar's), 7.03–7.07 (м., 12H, Ar's), 7.13 (д.,  $J_{H,H}$  8.2 Гц, 2H, Ar's), 8.06 (с.уш. 2H, NH), 14.64 (с.уш., 1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta_C$ , м.д.): 6.17 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  490.1 Гц, Pt–Me), 18.04, 18.87, 125.03, 125.36, 126.59, 126.79, 127.23, 127.37, 128.73, 129.27, 129.35, 129.44, 129.53, 131.41, 133.09, 135.09, 136.99, 139.59, 139.71, 151.44 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  1013.4 Гц,  $C_{\text{карбен}}$ ), 154.69 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  37.4 Гц). Спектр ЯМР  $^{195}Pt\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta_{Pt}$ , м.д.): –2609.

**Па + 3 экв. CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H.** Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta_H$ , м.д.): 1.84 (с., с сателлитами,  $J_{H,Pt}$  62.1 Гц, 3H, Pt–Me) 2.17 (с., 6H, Me), 2.36 (с., 6H, Me), 6.67 (д.,  $J_{H,H}$  7.0 Гц, 2H, Ar's), 6.79 (с.уш., 2H, NH), 6.86 (д.,  $J_{H,H}$  6.7 Гц, 4H, Ar's), 6.90–6.93 (м., 4H, Ar's), 7.02–7.04 (м., 8H, Ar's), 7.11–7.17 (м., 6H, Ar's), 7.23 (д.,  $J_{H,H}$  6.2 Гц, 2H, Ar's), 7.76 (с.уш. 2H, NH), 9.35 (с.уш., 1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta_C$ , м.д.): 6.72 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  484.0 Гц, Pt–Me), 17.92 (Me), 18.80 (Me), 115.24 (к.,  $J_{C,F}$  287.5 Гц,  $CF_3$ ), 124.95, 125.40, 126.28, 127.55, 127.59, 128.13, 128.89, 129.35, 129.94, 130.07, 130.13, 131.41, 132.91, 134.79, 136.48 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  47.2 Гц), 138.96, 151.87 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  1014.2 Гц,  $C_{\text{карбен}}$ ), 154.31 (с сателлитами,  $J_{C,Pt}$  35.8 Гц), 159.56 (к.,  $J_{C,F}$  38.9 Гц,  $CF_3CO_2$ ). Спектр ЯМР  $^{19}F\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta_F$ , м.д.): –75.79 (с). Спектр ЯМР  $^{195}Pt\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ;  $\delta_{Pt}$ , м.д.): –2632.

**РСА Па, Пб, Пв, Ша, Шб, Шв** проведен на дифрактометре Xcalibur, Eos. К с использованием монохроматического  $MoK_{\alpha}$ -излучения ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) и  $CuK_{\alpha}$ -излучения ( $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ )

при 100 К. Структура решена прямыми методами и уточнена с использованием программы SHELX [21], встроенной в комплекс OLEX2 [22]. Поправка на поглощение введена в программном комплексе CrysAlisPro эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме шкалирования SCALE3 ABSPACK [23]. Значения ключевых параметров связей и углов приведены в табл. 1.

Полная кристаллографическая информация для комплексов депонирована в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2305931 (IIa), 2305932 (IIб), 2305933 (IIв), 2505934 (IIIa), 2505935 (IIIб), 2505936 (IIIв)); [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

#### Кристаллографические данные

**IIa.**  $C_{48}H_{51}N_8IOpt$ ,  $M = 1077.95$ , сингония моноклинная, пространственная группа  $Pbca$ ,  $a = 14.59280(10)$ ,  $b = 23.44540(10)$ ,  $c = 25.93150(10)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 8872.05(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho(\text{выч.}) = 1.614$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 11.735$  мм<sup>-1</sup>, размер кристалла  $0.38 \times 0.25 \times 0.23$  мм<sup>3</sup>,  $2\theta$  диапазон сбора данных 6.818–134.994, диапазон индексов  $-17 \leq h \leq 17$ ,  $-28 \leq k \leq 28$ ,  $-31 \leq l \leq 31$ , всего отражений 213377, независимых отражений 7990 ( $R_{\text{int}} = 0.0655$ ,  $R_{\text{sigma}} = 0.0152$ ), данные/ограничения/параметры 7990/0/555, конечные  $R(I \geq 2\sigma(I)) R_1 = 0.0262$ ,  $wR_2 = 0.0646$ , конечные  $R$  (все данные)  $R_1 = 0.0274$ ,  $wR_2 = 0.0654$ ,  $\rho_{\text{min}}/\rho_{\text{max}} = 1.68/-1.04$  е/Å<sup>3</sup>.

**IIб.**  $C_{47}H_{49}N_8IPt$ ,  $M = 1047.93$ , сингония ромбическая, пространственная группа  $Pbca$ ,  $a = 23.7702(2)$ ,  $b = 15.91890(10)$ ,  $c = 24.7746(2)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 9374.60(12)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho(\text{выч.}) = 1.485$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 11.072$  мм<sup>-1</sup>, размер кристалла  $0.09 \times 0.05 \times 0.03$  мм<sup>3</sup>,  $2\theta$  диапа-

зон сбора данных 7.136–139.994, диапазон индексов  $-24 \leq h \leq 28$ ,  $-18 \leq k \leq 19$ ,  $-30 \leq l \leq 29$ , всего отражений 40871, независимых отражений 8877 ( $R_{\text{int}} = 0.0338$ ,  $R_{\text{sigma}} = 0.0276$ ), данные/ограничения/параметры 8877/0/521, конечные  $R(I \geq 2\sigma(I)) R_1 = 0.0450$ ,  $wR_2 = 0.0970$ , конечные  $R$  (все данные)  $R_1 = 0.0490$ ,  $wR_2 = 0.0991$ ,  $\rho_{\text{min}}/\rho_{\text{max}} = 1.29/-1.35$  е/Å<sup>3</sup>.

**IIв.**  $C_{44}H_{43}N_8Cl_2IPt$ ,  $M = 1076.75$ , сингония триклинная, пространственная группа  $P\bar{1}$ ,  $a = 12.26490(10)$ ,  $b = 16.4658(2)$ ,  $c = 23.69390(10)$  Å,  $\alpha = 70.2910(10)^\circ$ ,  $\beta = 88.8960(10)^\circ$ ,  $\gamma = 68.8880(10)^\circ$ ,  $V = 4173.78(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho(\text{выч.}) = 1.714$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 13.604$  мм<sup>-1</sup>, размер кристалла  $0.18 \times 0.16 \times 0.12$  мм<sup>3</sup>,  $2\theta$  диапазон сбора данных 3.988–134.996, диапазон индексов  $-14 \leq h \leq 14$ ,  $-19 \leq k \leq 19$ ,  $-28 \leq l \leq 25$ , всего отражений 66842, независимых отражений 15038 ( $R_{\text{int}} = 0.0389$ ,  $R_{\text{sigma}} = 0.0330$ ), данные/ограничения/параметры 15038/0/1015, конечные  $R(I \geq 2\sigma(I)) R_1 = 0.0229$ ,  $wR_2 = 0.0546$ , конечные  $R$  (все данные)  $R_1 = 0.0252$ ,  $wR_2 = 0.0555$ ,  $\rho_{\text{min}}/\rho_{\text{max}} = 1.55/-1.11$  е/Å<sup>3</sup>.

**IIIa.**  $C_{45}H_{44}N_8Cl_2I_2Pt$ ,  $M = 1216.67$ , сингония триклинная, пространственная группа  $P\bar{1}$ ,  $a = 12.6683(2)$ ,  $b = 18.6496(2)$ ,  $c = 20.9254(2)$  Å,  $\alpha = 108.0040(10)^\circ$ ,  $\beta = 98.3940(10)^\circ$ ,  $\gamma = 102.3480(10)^\circ$ ,  $V = 4471.70(10)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho(\text{выч.}) = 1.807$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 18.135$  мм<sup>-1</sup>, размер кристалла  $0.4 \times 0.2 \times 0.15$  мм<sup>3</sup>,  $2\theta$  диапазон сбора данных 5.182–139.998, диапазон индексов  $-15 \leq h \leq 15$ ,  $-22 \leq k \leq 22$ ,  $-25 \leq l \leq 22$ , всего отражений 65446, независимых отражений 16940 ( $R_{\text{int}} = 0.0437$ ,  $R_{\text{sigma}} = 0.0330$ ), данные/ограничения/параметры 16940/0/1053, конечные  $R(I \geq 2\sigma(I)) R_1 = 0.0261$ ,  $wR_2 = 0.0526$ , конечные  $R$  (все данные)  $R_1 = 0.0315$ ,  $wR_2 = 0.0545$ ,  $\rho_{\text{min}}/\rho_{\text{max}} = 1.26/-1.07$  е/Å<sup>3</sup>.

Таблица 1. Значения основных длин связей (Å) и углов (град) в IIa–в и IIIa–в

Связь	IIa	IIб	IIв	IIIa	IIIб	IIIв
	$d, \text{Å}$					
Pt–C(1)	2.002(3)	1.996(6)	2.011(3)	2.003(3)	2.009(4)	2.030(3)
Pt–C(2)	1.998(3)	2.010(6)	2.008(3)	2.013(3)	2.013(4)	2.025(3)
Pt–C(Me)	2.170(4)	2.124(6)	2.119(3)			
Pt–N(7)	2.105(3)	2.129(5)	2.109(2)	2.110(2)	2.122(3)	2.111(3)
Pt–N(8)	2.148(3)	2.131(5)	2.153(2)	2.157(2)	2.139(3)	2.132(3)
Pt(1)–I(1)	2.7661(2)	2.7546(5)	2.7471(2)	2.6472(2)	2.6529(3)	2.6503(3)
Pt(1)–I(2)				2.6534(2)	2.6408(3)	2.6598(3)
Угол	$\omega, \text{град}$					
N(1)C(1)N(3)	121.0(3)	120.1(6)	121.4(2)	120.5(3)	121.0(3)	123.3(3)
N(2)C(2)N(4)	120.4(3)	122.4(5)	122.2(3)	121.2(3)	122.6(3)	123.9(3)



щение в области  $1560\text{--}1620\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах Па–в и Ша–в свидетельствует о сохранении диаминокарбеновых фрагментов [19, 24]. Присутствие  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  в Па ·  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  и Ша ·  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  подтверждает наличие характерных полос поглощения, от вечаящих валентным колебаниям связей  $\text{C}=\text{O}$  ( $1784\text{--}1787\text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{C}\text{--}\text{F}$  ( $1142\text{--}1203\text{ см}^{-1}$ ) [25–27].

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  Па–в в области низких частот наблюдаются сигналы координированного к платине метильного заместителя при  $\delta_{\text{H}}$  1.52–1.69 м.д. ( $J_{\text{Pt,H}}$  68.6–69.4 Гц) и  $\delta_{\text{C}}$  2.88–4.30 м.д. ( $J_{\text{Pt,C}}$  554.5–556.4 Гц), что соответствует литературным данным для метилированных комплексов платины ( $\delta_{\text{H}}$  0.9–2.0 м.д.,  $J_{\text{Pt,H}}$  25–75 Гц [6–9, 28–35],  $\delta_{\text{C}}$  (–12)–12 м.д.,  $J_{\text{Pt,C}}$  500–780 [7, 34, 35]). По сравнению со спектрами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  Ia–в [19, 20], в спектрах Па–в наблюдается удвоенный набор сигналов из-за понижения симметрии молекулы. Присоединение молекулярного иода качественно не изменяет вид спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  Ша–в. Наличие сигналов NH-групп в диапазоне  $\delta_{\text{H}}$  5.69–5.71, 5.87–5.94 и 12.43–13.00 ( $J_{\text{H,Pt}}$  23.9–40.6 Гц) м.д. указывает на неизменность диаминокарбеновой структуры в Па–в и Ша–в [19].

Добавление одного эквивалента  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  к раствору Па в  $\text{CDCl}_3$  приводит к уменьшению ко-

личества сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  за счет симметризации структуры при протонировании эндоциклического атома азота (соединение Па ·  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ). Дальнейшее добавление кислоты не приводит к качественному изменению спектра, лишь незначительно изменяя химические сдвиги сигналов.

Соотнесения сигналов Па ·  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  произведено с помощью методов корреляционной 2D ЯМР-спектроскопии ( $^1\text{H}, ^1\text{H}\text{-COSY}$ ,  $^1\text{H}, ^1\text{H}\text{-NOESY}$ ,  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}\text{-HSQC}$ ,  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}\text{-HMBC}$ ,  $^1\text{H}, ^{15}\text{N}\text{-HSQC}$  и  $^1\text{H}, ^{15}\text{N}\text{-HMBC}$ ). Известно, что диаминокарбеновые атомы углерода резонируют при  $\delta_{\text{C}}$  160–224 м.д. [36]. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  Па ·  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  наблюдается сигнал  $\delta_{\text{C}}$  151.87 м.д., большое значение  $J_{\text{C,Pt}} = 1014$  Гц сателлитного дублета указывает на прямую координацию этого атома углерода к платине [37, 38]. К тому же в спектре  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}\text{-HMBC}$  Па ·  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  сигнал  $\delta_{\text{C}}$  151.87 м.д. имеет кросс-пик с протонами координированного к платине(IV) метильного заместителя ( $\delta_{\text{H}}$  1.84 м.д.) (рис. 1). Это позволяет утверждать, что сигнал  $\delta_{\text{C}}$  151.87 м.д. в Па ·  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  принадлежит диаминокарбеновому атому углерода. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  Па наблюдается два сигнала с большими значениями  $J_{\text{C,Pt}}$  при  $\delta_{\text{C}}$  144.25 и 167.40 м.д. ( $J_{\text{C,Pt}}$  1045.2 и 925.1 Гц соответственно), относящиеся к карбеновым

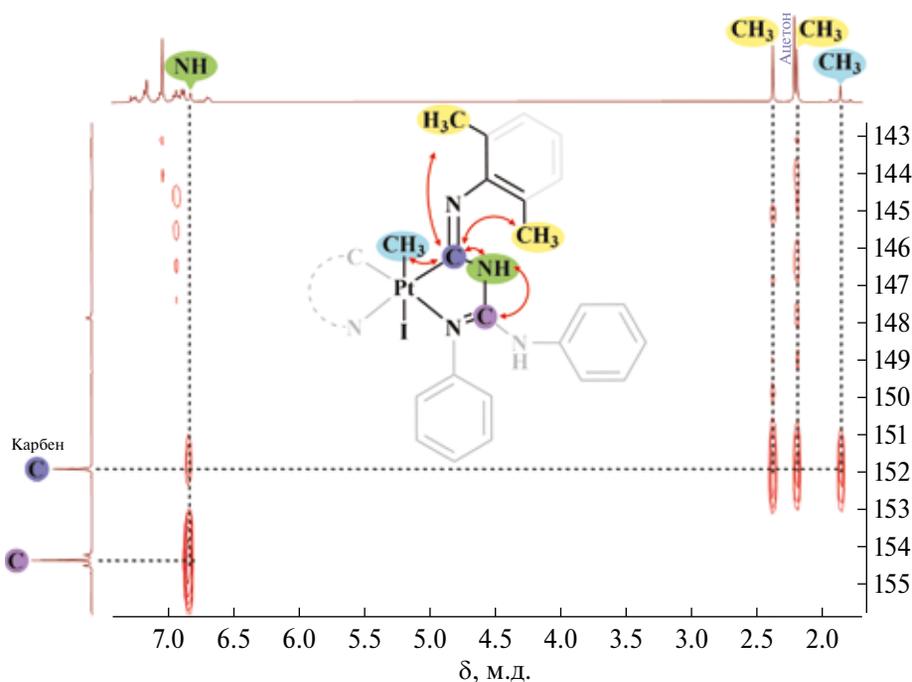


Рис. 1. Фрагмент спектра ЯМР  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}\text{-HMBC}$  Па ·  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ .

атомам углерода. По сравнению с Ia–в [19, 20] сигналы карбеновых атомов углерода в IIa–в и IIIa–в смещены в область низких частот на 20–30 м.д. Ранее подобные низкочастотные сдвиги  $\delta_C$  карбеновых атомов углерода наблюдали в спектрах *bis*-(C,N-хелатных) ННС комплексов платины при переходе от степени окисления +2 к +4 [39].

Химические сдвиги  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  зависят от экранирования и различной донорной способности лигандного окружения комплексов платины [32]. Согласно литературным данным, окислительное присоединение метилиодида или молекулярного иода к комплексам платины(II) сопровождается высокочастотным сдвигом  $\delta_{\text{Pt}}$  на  $\Delta\delta_{\text{Pt}}$  350–883 м.д. в случае метилиодида [7, 9, 12, 32, 40–44] или  $\Delta\delta_{\text{Pt}}$  217–283 м.д. в случае молекулярного иода [45–47]. В нашем случае наблюдалось более сильное смещение  $\delta_{\text{Pt}}$  в спектрах ЯМР  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  в IIa–в  $\delta_{\text{Pt}}$  –2585...–2512 м.д., которое по сравнению с сигналами Ia–в  $\delta_{\text{Pt}}$  –3682...–3629 м.д. имеет  $\Delta\delta_{\text{Pt}}$  в диапазоне 1117–1146 м.д. В IIIa–в  $\delta_{\text{Pt}}$  –3327...–3326 м.д. при переходе от Ia–в  $\Delta\delta_{\text{Pt}}$  303–355 м.д. находится в диапазоне, описанном в литературе для других типов комплексов. Протонирование IIa практически не оказывает влияние на  $\delta_{\text{Pt}}$  ( $\delta_{\text{Pt}}$  –2536 м.д. в IIa и  $\delta_{\text{Pt}}$  –2585 м.д. в IIa · CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H).

Возможность термического элиминирования метилиодида и иода в IIa–в, IIa · CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H и IIIa–в изучена с помощью термогравиметрического анализа [48]. Нагревание IIa · CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H приводит к потере ~10% массы в интервале 184–203°C, что соответствует отщеплению молекулы CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H. Дальнейшее нагревание IIa · F<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, а также нагревание IIa–в и IIIa–в сопровождается потерей 50–60% массы в интервале после температуры начала разложения (IIa–в: 200–233°C, IIIa–в: 245–260°C). Наблюдаемая потеря массы превышает расчетную потерю массы при элиминировании метилиодида или молекулярного иода (13–14% для MeI или 22–23% для I<sub>2</sub>), в результате чего можно сделать вывод, что при нагревании происходит деструкция металлоорганического каркаса.

Для доказательства структуры IIa–в и IIIa–в в твердой фазе использован метод монокристалльного РСА. Значения ключевых параметров связей и углов приведены в табл. 1, молекулярные структуры для каждой серии представлены на рис. 2.

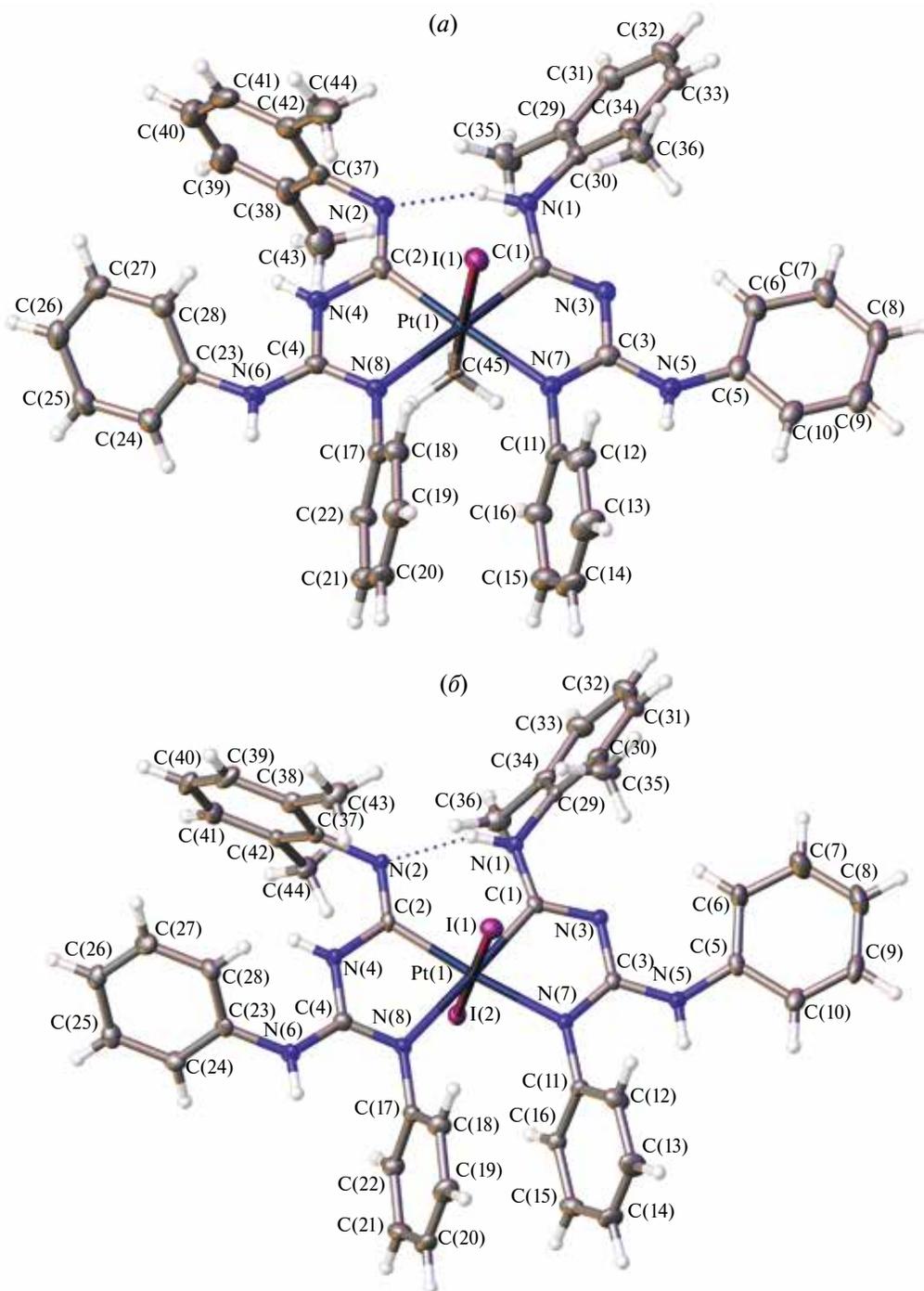
По результатам РСА, IIa–в и IIIa–в являются электронейтральными молекулами. Окта-

эдрическая координационная сфера образована двумя депротонированными диаминокарбеновыми C,N-хелатными заместителями, а также иодом и метилом (IIa–в) или двумя атомами иода (IIIa–в), расположенными в апикальных положениях. Расстояния Pt–C<sub>карбен</sub> (1.996(6)–2.030(3) Å) и Pt–N (2.105(3)–2.157(2) Å) в IIa–в, IIIa–в больше, чем в Ia–б (Pt–C<sub>карбен</sub>, 1.964(2)–1.981(6) Å, Pt–N, 2.0925(18)–2.121(5) Å) [19, 20] и меньше, чем в известных ННС комплексах платины(IV) (2.015–2.079 Å) [13, 35]. Углы NC<sub>карбен</sub>N (120.1(6)°–123.9(5)°) в IIa–в, IIIa–в несущественно больше, чем в Ia–б (116.9(2)°–119.7(5)°) [19, 20]. Значения параметров длин C–N связей и углов NC<sub>карбен</sub>N входят в характерный диапазон для диаминокарбеновых комплексов [15, 36]. Углы между хелатной плоскостью и I или Me в IIa–в, IIIa–в близки к прямым (84.75(13)–95.06(9) Å), а расстояния Pt–I и Pt–Me в IIa–в, IIIa–в (2.6472(2)–2.7661(2) и 2.119(3)–2.170(4) Å соответственно) схожи с метилированными комплексами платины(IV) [13, 28, 29, 35, 49]. Связь Pt–C<sub>карбен</sub> на 0.128–0.140 Å короче Pt–Me, что связано с частично двойным характером связи металл–карбен [50]. Связь Pt–I длиннее в IIa–в, чем в IIIa–в из-за большего транс-влияния углерода метильной группы по сравнению с иодидным лигандом [28]. В IIIa–в длины связей Pt–I (2.6472(2)–2.6598(3) Å) сопоставимы с другими комплексами Pt(IV) с *транс*-иодидной геометрией [28].

В структуре IIIв обнаружен короткий межмолекулярный контакт между иодидными заместителями (рис. 3). Расстояние I(1) ... I(2) 4.032(3) Å сопоставимо с уполненным ван-дер-ваальсовым радиусом атома иода, предложенным Бонди (101.8% от суммы) [51]. Близкие значения углов Pt(1)I(1)I(2) и Pt(1)I(2)I(1) (176.5°–178.1°) позволяют предположить, что данный контакт относится к неполярным контактам галоген–галоген I типа [52].

В заключение отметим, что окислительное присоединение метилиодида или молекулярного иода к *bis*-(C,N-хелатным) депротонированным диаминокарбеновым комплексам платины(II) приводит к образованию октаэдрических комплексов платины(IV); в обоих случаях реакция протекает с сохранением диаминокарбенового фрагмента. Соединения термически стабильны до температуры 200–260°C, после чего происходит разложение с деструкцией металлоорганического каркаса.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.



**Рис. 2.** Молекулярные структуры  $\text{Pa} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (а) и  $\text{Шa} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (б) в тепловых эллипсоидах 50%-ной вероятности. Молекулы растворителя скрыты.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа проведена с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ “Магнитно-резонансные методы исследований”, “Рентгенодифракционные методы исследования”, “Методы анализа состава вещества” и “Термо-

гравиметрические и calorиметрические методы исследования”.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (22-23-00621).

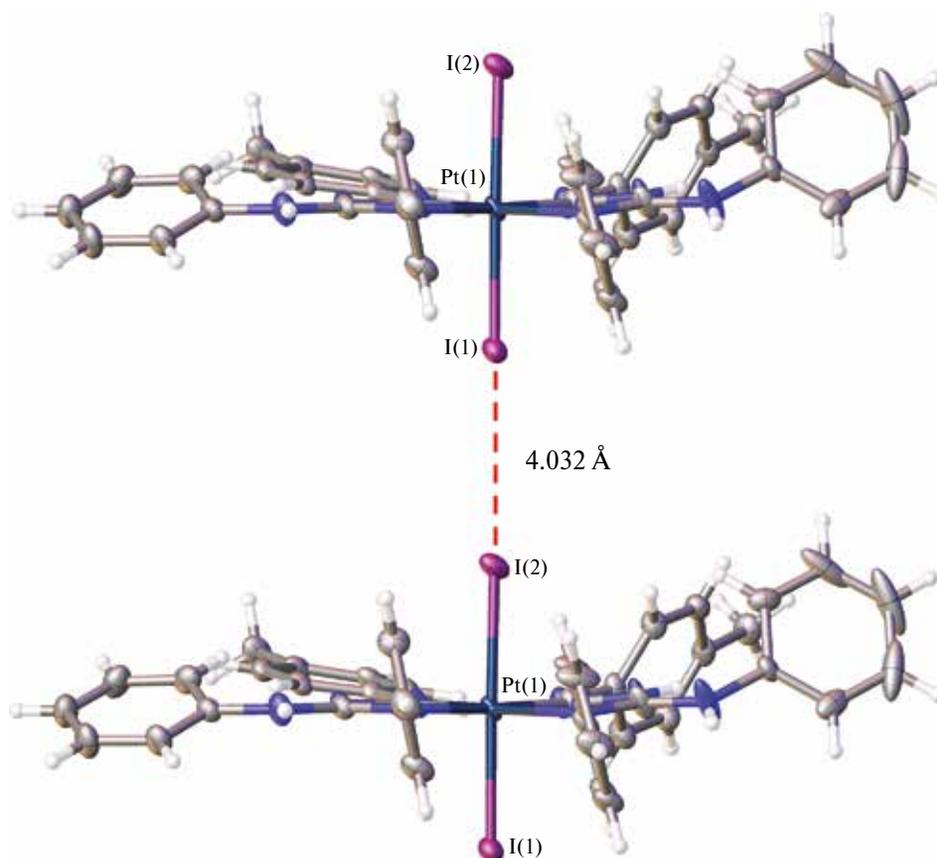


Рис. 3. Супрамолекулярная структура IIIв в тепловых эллипсоидах 50%-ной вероятности.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Labinger J.A.* // *Organometallics*. 2015. V. 34. № 20. P. 4784.
2. *Crespo M., Martínez M., Nabavizadeh S.M. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 279. P. 115.
3. *Rendina L.M., Puddephatt R.J.* // *Chem. Rev.* 1997. V. 97. № 6. P. 1735.
4. *Shahsavari H.R., Babadi Aghakhanpour R., Babaghasabha M. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 2017. № 20. P. 2682.
5. *Shahsavari H.R., Babadi Aghakhanpour R., Fereidoon-zhad M.* // *New J. Chem.* 2018. V. 42. № 4. P. 2564.
6. *Hamidizadeh P., Nabavizadeh S.M., Hoseini S.J.* // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. № 10. P. 3422.
7. *Chamyani S., Shahsavari H.R., Abedanzadeh S. et al.* // *Appl. Organomet. Chem.* 2019. V. 33. № 1. P. 4674.
8. *Habibzadeh S., Rashidi M., Nabavizadeh S.M. et al.* // *Organometallics*. 2010. V. 29. № 1. P. 82.
9. *Shahsavari H.R., Aghakhanpour R.B., Hossein-Abadi M. et al.* // *Appl. Organomet. Chem.* 2018. V. 32. № 4. P. 4216.
10. *Aghakhanpour R.B., Nabavizadeh S.M., Mohammadi L., et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2015. V. 781. №. P. 47.
11. *Nahaei A., Rasekh A., Rashidi M., et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2016. V. 815–816. P. 35.
12. *Hoseini S.J., Mohamadikish M., Kamali K. et al.* // *Dalton Trans.* 2007. V. 17. P. 1697.
13. *Tsoureas N., Danopoulos A.A.* // *J. Organomet. Chem.* 2015. V. 775. P. 178.
14. *Bennett M.A., Bhargava S.K., Ke M. et al.* // *Dalton Transa.* 2000. V. 20. P. 3537.
15. *Kinzhalov M., Luzyanin K.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 48.
16. *Serra D., Cao P., Cabrera J., et al.* // *Organometallics*. 2011. V. 30. № 7. P. 1885.
17. *Mastrocinque F., Anderson C.M., Elkafas A.M. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2019. V. 880. P. 98.
18. *Prokopchuk E.M., Puddephatt R.J.* // *Organometallics*. 2003. V. 22. № 3. P. 563.
19. *Katkova S.A., Kinzhalov M.A., Tolstoy P.M., et al.* // *Organometallics*. 2017. V. 36. № 21. P. 4145.
20. *Kashina M.V., Karcheuski A.A., Kinzhalov et al.* // *Molecules* 2023. V. 28 № 23. P. 7764. <https://doi.org/10.3390/molecules28237764>
21. *Hubschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2011. V. 44. № 6. P. 1281.
22. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. № 2. P. 339.
23. Oxford Diffraction, CrysAlis PRO, Yarnton (England):

- Oxford Diffraction Ltd, 2009.
24. *Kashina M.V., Luzyanin K.V., Katlenok E.A. et al. // Dalton Trans.* 2022. V. 51. № 17. P. 6718.
  25. *Stuart B.H.* Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Wiley, 2004. 208 p.
  26. *Fujisawa K., Kobayashi Y., Okano M. et al. // Molecules.* 2023. V. 28. № 7. P. 2936.
  27. *Akhmadullina N.S., Borissova A.O., Garbuszova I.A. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem.* 2013. V. 639. № 2. P. 392.
  28. *Ghedini M., Pucci D., Crispini A. et al. // Organometallics.* 1999. V. 18. № 11. P. 2116.
  29. *Expósito J.E., Aullón G., Bardají M. et al. // Dalton Trans.* 2020. V. 49. № 38. P. 13326.
  30. *Fatemeh N.H., Farasat Z., Nabavizadeh S.M. et al. // J. Organomet. Chem.* 2019. V. 880. P. 232.
  31. *Jamali S., Czerwieniec R., Kia R. et al. // Dalton Trans.* 2011. V. 40. № 36. P. 9123.
  32. *Expósito J.E., Álvarez-Paino M., Aullón G. et al. // Dalton Trans.* 2015. V. 44. № 36. P. 16164.
  33. *Shafaatian B., Heidari B. // J. Organomet. Chem.* 2015. V. 780. P. 34.
  34. *Frauhiger B.E., White P.S., Templeton J.L. // Organometallics.* 2012. V. 31. № 1. P. 225.
  35. *Altus K.M., Bowes E.G., Beattie D.D. et al. // Organometallics.* 2019. V. 38. № 10. P. 2273.
  36. *Katkova S.A., Kozina D.O., Kisel K.S. et al. // Dalton Trans.* 2023. V. 52. № 14. P. 4595.
  37. *Owen J.S., Labinger J.A., Bercaw J.E. // J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. № 26. P. 8247.
  38. *Hardman N.J., Abrams M.B., Pribisko M.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. V. 43. № 15. P. 1955.
  39. *Meyer D., Ahrens S., Strassner T. // Organometallics.* 2010. V. 29. № 15. P. 3392.
  40. *Kelly M.E., Dietrich A., Gómez-Ruiz S. et al. // Organometallics.* 2008. V. 27. № 19. P. 4917.
  41. *Maidich L., Zucca A., Clarkson G.J. et al. // Organometallics.* 2013. V. 32. № 11. P. 3371.
  42. *Shaw P.A., Rourke J.P. // Dalton Trans.* 2017. V. 46. № 14. P. 4768.
  43. *Zhang F., Broczkowski M.E., Jennings M.C. et al. // Can. J. Chem.* 2005. V. 83. № 6-7. P. 595.
  44. *Shaw P.A., Phillips J.M., Clarkson G.J. et al. // Dalton Trans.* 2016. V. 45. № 28. P. 11397.
  45. *Yahav A., Goldberg I., Vigalok A. // Organometallics.* 2005. V. 24. № 23. P. 5654.
  46. *Westra A.N., Bourne S.A., Koch K.R. // Dalton Trans.* 2005. № 17. P. 2916.
  47. *Westra A.N., Bourne S.A., Esterhuysen C. et al. // Dalton Trans.* 2005. V. № 12. P. 2162.
  48. *Goldberg K.I., Yan J., Breitung E.M. // J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. № 26. P. 6889.
  49. *Baar C.R., Jenkins H.A., Vittal J.J. et al. // Organometallics.* 1998. V. 17. № 13. P. 2805.
  50. *Fischer E.O., Maasböl A. // Chem. Ber.* 1967. V. 100. № 7. P. 2445.
  51. *Bondi A. // J. Phys. Chem.* 1964. V. 68. № 3. P. 441.
  52. *Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L. et al. // Pure Appl. Chem.* 2013. V. 85. № 8. P. 1711.

## Acyclic Diaminocarbene Platinum(IV) Complexes Synthesized by the Oxidative Addition of MeI and I<sub>2</sub>

A. A. Karchevskii<sup>a</sup>, M. A. Kinzhalov<sup>a</sup>, and S. A. Katkova<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup>St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

\*e-mail: s.katkova@spbu.ru

The oxidative addition of methyl iodide or molecular iodine to the bis(C,N-chelate) deprotonated diaminocarbene platinum(II) complexes [Pt{C(N(H)Ar)(NC(N(H)Ph)N(Ph))<sub>2</sub>}] (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-Me<sub>2</sub> (Xyl), C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-2,4,6-Me<sub>3</sub> (Mes), and C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-Me (*p*Tol)) affords the corresponding platinum(IV) derivatives in a yield of 89–99%. The addition of CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H is accompanied by the protonation of the nitrogen atoms of the diaminocarbene fragment to form the cationic complexes [[PtI(X)-{C(N(H)Ar)(NC(N(H)Ph)N(Ph))<sub>2</sub>}]CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H (X = Me, I). The structures of the compounds are determined by elemental analysis; high resolution mass spectrometry with electrospray ionization (ESI HRMS); IR spectroscopy; <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}, and <sup>195</sup>Pt{<sup>1</sup>H} NMR spectroscopy; 2D NMR spectroscopy (<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H COSY, <sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H NOESY, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C HSQC, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C HMBC, <sup>1</sup>H, <sup>15</sup>N HSQC, <sup>1</sup>H, <sup>15</sup>N HMBC), and X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analyses. The synthesized platinum(IV) complexes are thermally stable to 200–260°C and are electroneutral molecules with the octahedral coordination sphere formed by two deprotonated diaminocarbene C,N-chelate substituents and iodine and methyl or two iodine atoms localized in the apical positions.

**Keywords:** platinum complexes, acyclic diaminocarbene ligands, oxidative addition, protonation

## REFERENCES

1. *Labinger, J.A.*, *Organometallics*, 2015, vol. 34, no. 20, p. 4784.
2. *Crespo, M., Martinez, M., Nabavizadeh, S.M., et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, 2014, vol. 279, p. 115.
3. *Rendina, L.M. and Puddephatt, R.J.*, *Chem. Rev.*, 1997, vol. 97, no. 6, p. 1735.
4. *Shahsavari, H.R., Babadi Aghakhanpour, R., Babaghasabha, M., et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, vol. 2017, no. 20, p. 2682.
5. *Shahsavari, H.R., Babadi Aghakhanpour, R., Fereidoon-zehad, M., et al.*, *New J. Chem.*, 2018, vol. 42, no. 4, p. 2564.
6. *Hamidizadeh, P., Nabavizadeh, S.M., and Hoseini, S.J.*, *Dalton Trans.*, 2019, vol. 48, no. 10, p. 3422.
7. *Chamyani, S., Shahsavari, H.R., Abedanzadeh, S., et al.*, *Appl. Organomet. Chem.*, 2019, vol. 33, no. 1, p. 4674.
8. *Habibzadeh, S., Rashidi, M., Nabavizadeh, S.M., et al.*, *Organometallics*, 2010, vol. 29, no. 1, p. 82.
9. *Shahsavari, H.R., Aghakhanpour, R.B., Hossein-Abadi, M., et al.*, *Appl. Organomet. Chem.*, 2018, vol. 32, no. 4, p. 4216.
10. *Aghakhanpour, R.B., Nabavizadeh, S.M., Mohammadi, L., et al.*, *J. Organomet. Chem.*, 2015, vol. 781, p. 47.
11. *Nahaei, A., Rasekh, A., Rashidi, M., et al.*, *J. Organomet. Chem.*, 2016, vols. 815–816, p. 35.
12. *Hoseini, S.J., Mohamadikish, M., Kamali, K., et al.*, *Dalton Trans.*, 2007, vol. 17, p. 1697.
13. *Tsoureas, N. and Danopoulos, A.A.*, *J. Organomet. Chem.*, 2015, vol. 775, p. 178.
14. *Bennett, M.A., Bhargava, S.K., Ke, M., et al.*, *Dalton Trans.*, 2000, vol. 20, p. 3537.
15. *Kinzhalov, M. and Luzyanin, K.*, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2022, vol. 67, p. 48.
16. *Serra, D., Cao, P., Cabrera, J., et al.*, *Organometallics*, 2011, vol. 30, no. 7, p. 1885.
17. *Mastrocinque, F., Anderson, C.M., Elkafas, A.M., et al.*, *J. Organomet. Chem.*, 2019, vol. 880, p. 98.
18. *Prokopchuk, E.M. and Puddephatt, R.J.*, *Organometallics*, 2003, vol. 22, no. 3, p. 563.
19. *Katkova, S.A., Kinzhalov, M.A., Tolstoy, P.M., et al.*, *Organometallics*, 2017, vol. 36, no. 21, p. 4145.
20. *Kashina, M.V., Karcheuski, A.A., Kinzhalov, M.A., et al.*, *Molecules*, 2023, vol. 28, no. 23, p. 7764. <https://doi.org/10.3390/molecules28237764>
21. *Hubschle, C.B., Sheldrick, G.M., and Dittrich, B.*, *J. Appl. Crystallogr.*, 2011, vol. 44, no. 6, p. 1281.
22. *Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., et al.*, *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, vol. 42, no. 2, p. 339.
23. *Oxford Diffraction, CrysAlis PRO*, Yarnton: Oxford Diffraction Ltd, 2009.
24. *Kashina, M.V., Luzyanin, K.V., Katlenok, E.A., et al.*, *Dalton Trans.*, 2022, vol. 51, no. 17, p. 6718.
25. *Stuart, B.H.*, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, New York: Wiley, 2004.
26. *Fujisawa, K., Kobayashi, Y., Okano, M., et al.*, *Molecules*, 2023, vol. 28, no. 7, p. 2936.
27. *Akhmadullina, N.S., Borissova, A.O., Garbuzova, I.A., et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2013, vol. 639, no. 2, p. 392.
28. *Ghedini, M., Pucci, D., Crispini, A., et al.*, *Organometallics*, 1999, vol. 18, no. 11, p. 2116.
29. *Exposito, J.E., Aullon, G., Bardaji, M., et al.*, *Dalton Trans.*, 2020, vol. 49, no. 38, p. 13326.
30. *Fatemeh, N.H., Farasat, Z., Nabavizadeh, S.M., et al.*, *J. Organomet. Chem.*, 2019, vol. 880, p. 232.
31. *Jamali, S., Czerwieniec, R., Kia, R., et al.*, *Dalton Trans.*, 2011, vol. 40, no. 36, p. 9123.
32. *Exposito, J.E., Alvarez-Paino, M., Aullon, G., et al.*, *Dalton Trans.*, 2015, vol. 44, no. 36, p. 16164.
33. *Shafaatian, B. and Heidari, B.*, *J. Organomet. Chem.*, 2015, vol. 780, p. 34.
34. *Frauhiger, B.E., White, P.S., and Templeton, J.L.*, *Organometallics*, 2012, vol. 31, no. 1, p. 225.
35. *Altus, K.M., Bowes, E.G., Beattie, D.D., et al.*, *Organometallics*, 2019, vol. 38, no. 10, p. 2273.
36. *Katkova, S.A., Kozina, D.O., Kisel, K.S., et al.*, *Dalton Trans.*, 2023, vol. 52, no. 14, p. 4595.
37. *Owen, J.S., Labinger, J.A., and Bercaw, J.E.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, no. 26, p. 8247.
38. *Hardman, N.J., Abrams, M.B., Pribisko, M.A., et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2004, vol. 43, no. 15, p. 1955.
39. *Meyer, D., Ahrens, S., and Strassner, T.*, *Organometallics*, 2010, vol. 29, no. 15, p. 3392.
40. *Kelly, M.E., Dietrich, A., Gomez-Ruiz, S., et al.*, *Organometallics*, 2008, vol. 27, no. 19, p. 4917.
41. *Maidich, L., Zucca, A., Clarkson, G.J., et al.*, *Organometallics*, 2013, vol. 32, no. 11, p. 3371.
42. *Shaw, P.A. and Rourke, J.P.*, *Dalton Trans.*, 2017, vol. 46, no. 14, p. 4768.
43. *Zhang, F., Broczkowski, M.E., Jennings, M.C., et al.*, *Can. J. Chem.*, 2005, vol. 83, nos. 6–7, p. 595.
44. *Shaw, P.A., Phillips, J.M., Clarkson, G.J., et al.*, *Dalton Trans.*, 2016, vol. 45, no. 28, p. 11397.
45. *Yahav, A., Goldberg, I., and Vigalok, A.*, *Organometallics*, 2005, vol. 24, no. 23, p. 5654.
46. *Westra, A.N., Bourne, S.A., and Koch, K.R.*, *Dalton Trans.*, 2005, no. 17, p. 2916.
47. *Westra, A.N., Bourne, S.A., Esterhuysen, C., et al.*, *Dalton Trans.*, 2005, no. 12, p. 2162.
48. *Goldberg, K.I., Yan, J., and Breitung, E.M.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, vol. 117, no. 26, p. 6889.
49. *Baar, C.R., Jenkins, H.A., Vittal, J.J., et al.*, *Organometallics*, 1998, vol. 17, no. 13, p. 2805.
50. *Fischer, E.O. and Maasbol, A.*, *Chem. Ber.*, 1967, vol. 100, no. 7, p. 2445.
51. *Bondi, A.*, *J. Phys. Chem.*, 1964, vol. 68, no. 3, p. 441.
52. *Desiraju, G.R., Ho, P.S., Kloo, L., et al.*, *Pure Appl. Chem.*, 2013, vol. 85, no. 8, p. 1711

УДК 47-386+541.49

## КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ С 1,4,7-ТРИМЕТИЛ-1,4,7-ТРИАЗАЦИКЛОНОНОНОМ

© 2024 г. С. С. Дегтярева<sup>1,2</sup>, Д. А. Бардонов<sup>1,2</sup>, К. А. Лысенко<sup>2,3,\*</sup>,  
М. Е. Миняев<sup>1,4</sup>, И. Э. Нифантьев<sup>1,2,3</sup>, Д. М. Ройтерштейн<sup>1,2,4,\*\*</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>4</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

\*e-mail: kostya@xray.ineos.ac.ru

\*\*e-mail: roiter@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.11.2023 г.

После доработки 05.12.2023 г.

Принята к публикации 05.12.2023 г.

Взаимодействие 1,4,7-триметил-1,4,7-триазациклононона с тетрагидрофуранатами хлоридов самария, гадолиния и тербия приводит к образованию моноядерных комплексов вида  $[\text{LnCl}_3(\text{Me}_3\text{tacn})(\text{THF})_n]$  ( $\text{Me}_3\text{tacn} = 1,4,7\text{-триметил-1,4,7-триазациклононон}$ ;  $\text{Ln} = \text{Sm (I), Gd (II), } n = 1$ ;  $\text{Ln} = \text{Tb (III), } n = 0$ ). Действие 1,2,4-трифенилциклопентадиенилкалия на комплексы I или II позволяет получить моно(циклопентадиенильные) комплексы  $[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{LnCl}_2(\text{Me}_3\text{tacn})]$  ( $\text{Cp}^{\text{Ph}_3} = 1,2,4\text{-трифенилциклопентадиенил}$ ;  $\text{Ln} = \text{Sm (IV), Gd (V)}$ ). Комплексы IV и V образуются даже при использовании двухкратного избытка  $\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{K}$ . Молекулярное строение комплексов I–V установлено методом рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2299485 (I), 2299487 (II), 2299486 (III), 2305352 (IV), 2306051 (V)).

**Ключевые слова:** лантаниды, 1,4,7-триметил-1,4,7-триазациклононон, циклопентадиен, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X24050059 EDN: NKBSRA

Координационные и металлоорганические соединения лантанидов в последние годы привлекают все большее внимание исследователей, поэтому особую важность приобретает задача получения доступных предшественников для синтеза таких соединений [1]. Наиболее широко как прекурсоры используются безводные хлориды лантанидов  $\text{LnCl}_3$  и их аддукты с тетрагидрофураном  $[\text{LnCl}_3(\text{THF})_x]$  с переменным содержанием ТГФ (ТГФ = тетрагидрофуран). Однако низкая растворимость этих соединений в большинстве органических растворителей ограничивает их использование. В связи с этим многие исследователи предпринимали попытки получить моноядерные галогенидные комплексы лантанидов, иттрия и скандия с четко определенным составом и строением, типа  $[\text{MCl}_3(\text{L})_n]$ , где L – лиганд-донор пары электронов, координированный ионом  $\text{Ln}^{3+}$ . Среди прочих были, например, получены комплексы  $[\text{LnCl}_3(\text{DME})_2]_n$ ,  $[\text{LnCl}_3(\text{триэтиленгликоль})_n]$ ,  $[\text{LnCl}_3(\text{THF})_2(\text{tmeda})]$ ,  $[\text{LnCl}_3(\text{Py})_4]$  ( $\text{DME} = 1,2\text{-диметоксиэтан}$ ,  $\text{Tmeda} = \text{тетрамилэти-$

лендиамин,  $\text{Py} = \text{пиридин}$ ) [2–6]. Такие аддукты хлоридов РЗЭ обладают повышенной растворимостью в органических растворителях, поскольку введение полидентатных лигандов в координационную сферу препятствует образованию менее растворимых полиядерных комплексов.

Мы предположили, что использование тридентатного N-донорного лиганда 1,4,7-триметил-1,4,7-триазациклононона ( $\text{Me}_3\text{tacn}$ ) позволит получить моноядерные комплексы типа  $[\text{LnCl}_3(\text{Me}_3\text{tacn})(\text{THF})_n]$ , обладающие повышенной, по сравнению с  $\text{LnCl}_3$  и  $[\text{LnCl}_3(\text{THF})_x]$ , растворимостью в органических растворителях.

Известен ряд металлоорганических ( $[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{LnCl}_2(\text{Me}_3\text{tacn})]$  ( $\text{Ln} = \text{Nd, Tb, [7]}$ ),  $[\text{CpNd}(\text{BH}_4)_2(\text{Me}_3\text{tacn})]$  [8] и  $[\text{Ln}(\text{Alkyl})_{3-n}\text{Cl}_n(\text{Me}_3\text{tacn})]$  ( $\text{Ln} = \text{La, Y, Sc, [9–13]}$ )) и координационных ( $[\text{M}(\text{Me}_3\text{tacn})(\text{THF})]$  ( $\text{M} = \text{La, U, [14, 15]}$ ),  $[\text{LnHal}_3(\text{Me}_3\text{tacn})]$  ( $\text{Ln} = \text{Y, Sc, [9, 14, 16, 17]}$ ) соединений трехвалентных f-элементов с 1,4,7-три-

метил-1,4,7-триазациклононаном. Все структурно охарактеризованные комплексы, за исключением биядерного комплекса  $\{Yl_2(Me_3tacn)\}_2(\mu-O)$  [17], содержащего мостиковый атом кислорода, являются мооядерными соединениями. Исследования комплексов с  $Me_3tacn$  были в основном сосредоточены на производных лантана, иттрия и скандия, в то время как примеры комплексов лантанидов середины 4f-ряда остаются немногочисленными.

Цель настоящей работы – синтез и изучение структуры галогенидных комплексов самария, гадолиния и тербия с триметилтриазациклононаном, а также оценка возможности использования этих соединений в качестве синтетических предшественников циклопентадиенильных комплексов лантанидов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений I–V проводили в атмосфере предварительно очищенного аргона в среде безводных растворителей с использованием перчаточного бокса СПЕКС-ГБ2. Тетрагидрофуран предварительно сушили над NaOH и перегоняли над калием/бензофеноном. Гексан перегоняли над натрий-калиевой эвтектикой/бензофеноном. Тетрагидрофуран- $d_8$  хранили над натрий-калиевой эвтектикой в вакуумированной ампуле.  $LnCl_3(THF)_3$  ( $Ln = Sm, Gd, Tb$ ) [18] получали в соответствии с известными методиками. Соединение  $Cr^{Ph_3H}$  ( $Cr^{Ph_3H} = 1,2,4$ -трифенилциклопентадиенил) [19] перекристаллизовывали из абсолютного этанола и высушивали в вакууме. КН (30 вес.% дисперсия в минеральном масле) промывали абсолютным гексаном и высушивали в вакууме. Гексаметилдисилазан (99.9%, Fujifilm) перегоняли в атмосфере аргона и дегазировали. КНМДС (HMDS = гексаметилдисилазид) получали из КН и гексаметилдисилазана в толуоле. 1,4,7-Триметил-1,4,7-триазациклононан получали по известной методике [20], высушивали над безводным сульфатом натрия и дегазировали в вакууме. Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker AVANCE III HD (400 МГц). Элементный анализ комплексов I–V проводили на приборе PerkinElmer 2400 Series II elemental CHNS/O analyzer. Содержание металла определяли комплексонометрическим титрованием ЭДТА с индикатором ксиленоловым оранжевым. Содержание хлорид-ионов определяли потенциометрическим титрованием стандартным раствором нитрата серебра.

**Синтез  $[SmCl_3(Me_3tacn)(THF)]$  (I).** Раствор 0.034 г (0.2 ммоль)  $Me_3tacn$  в 4 мл ТГФ при пе-

ремешивании добавляли к суспензии 0.098 г (0.18 ммоль)  $SmCl_3(THF)_4$  в 10 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали 12 ч. Раствор отделили от осадка центрифугированием (4000 об/мин, 7 мин), осадок промыли 5 мл ТГФ. К объединенному раствору осторожно добавляли 20 мл гексана, избегая смешения слоев. Через 3 сут получили бесцветные кристаллы. Кристаллы сушили в динамическом вакууме. Выход бесцветных кристаллов I 0.044 г (0.088 ммоль, 49%).

Спектр ЯМР  $^1H$  (ТГФ- $d_8$ ;  $\delta$ , м.д.): 0.96 с. (9H,  $CH_3$ ), 3.56 (6H,  $CH_2$ ), 4.46 м. (6H,  $CH_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  (ТГФ- $d_8$ ;  $\delta$ , м.д.): 49.5 ( $CH_3$ ), 61.6 ( $CH_2$ ).

Найдено, %: C 30.98; H 5.79; N 8.24.  
Для  $C_{13}H_{29}N_3OCl_3Sm$   
вычислено, %: C 31.22; H 5.85; N 8.40.

Пригодные для PCA кристаллы получали в результате медленной диффузии гексана в раствор I в ТГФ.

**Синтез  $[GdCl_3(Me_3tacn)(THF)]$  (II)** выполняли по описанной выше методике исходя из 0.086 г (0.5 ммоль)  $Me_3tacn$  и 0.230 г (0.48 ммоль)  $GdCl_3(THF)_3$ . Выход бесцветных кристаллов II 0.165 г (0.327 ммоль, 68%).

Найдено, %: C 29.35; H 5.55; N 8.64; Cl 21.20; Gd 30.71.  
Для  $C_{13}H_{29}N_3OCl_3Gd$   
вычислено, %: C 30.79; H 5.77; N 8.29; Cl 21.01; Gd 31.04.

Пригодные для PCA кристаллы получали в результате медленной диффузии гексана в раствор II в ТГФ. Заниженные данные элементного анализа по углероду могли быть следствием либо частичной диссоциации координированного ТГФ при высушивании в вакууме, либо образования карбида гадолиния при проведении элементного анализа. Для подтверждения сохранения целостности образца после высушивания в вакууме содержание металла и хлора в комплексе определяли титриметрическими методами.

**Синтез  $[TbCl_3(Me_3tacn)]$  (III)** выполняли по описанной выше методике исходя из 0.034 г (0.2 ммоль)  $Me_3tacn$  и 0.087 г (0.18 ммоль)  $TbCl_3(THF)_3$ . Выход бесцветных кристаллов III 0.051 г (0.117 ммоль, 65%).

Найдено, %: C 25.02; H 4.79; N 9.63.  
Для  $C_9H_{21}N_3Cl_3Tb$   
вычислено, %: C 24.75; H 4.85; N 9.63.

Пригодные для РСА кристаллы получали в результате медленной диффузии гексана в раствор III в ТГФ.

**Синтез  $[\text{Cr}^{\text{Ph}_3}\text{SmCl}_2(\text{Me}_3\text{tacn})](\text{THF})$  (IV).** Раствор 0.040 г (0.2 ммоль) KHMDS в 1 мл толуола при перемешивании добавили к раствору 0.059 г (0.2 ммоль)  $\text{Cr}^{\text{Ph}_3}\text{H}$  в 3 мл толуола. Реакционную смесь перемешивали 10 мин, выпавший осадок  $\text{Cr}^{\text{Ph}_3}\text{K}$  отделяли центрифугированием (4000 об/мин, 4 мин), промывали 3 мл толуола и растворяли в 4 мл ТГФ. Раствор  $\text{Cr}^{\text{Ph}_3}\text{K}$  аккуратно добавляли к раствору 0.100 г I в 6 мл ТГФ, избегая смешения слоев. Через 2 сут образовались кристаллы и дисперсный осадок. Кристаллы отделя-

ли от осадка декантацией, промывали 5 мл ТГФ и высушивали в динамическом вакууме. Выход оранжевых кристаллов IV—0.068 г (0.099 ммоль, 50%).

Найдено, %: C 56.21; H 5.18; N 6.13.

Для  $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{Cl}_2\text{Sm}$

вычислено, %: C 56.04; H 5.59; N 6.13.

Пригодные для РСА кристаллы получали в результате медленной диффузии раствора  $\text{Cr}^{\text{Ph}_3}\text{K}$  в ТГФ раствора I в ТГФ. Судя по данным РСА, элементарная ячейка комплекса IV содержит одну молекулу ТГФ. Эта молекула растворителя теряется при высушивании в вакууме.

**Таблица 1.** Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для соединений I–V

Параметр	Значение				
	I	II	III	IV	V
Брутто-формула	$\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{OCl}_3\text{Sm}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{OCl}_3\text{Gd}$	$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_3\text{Cl}_3\text{Tb}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{Cl}_2\text{Sm},$ $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{Cl}_2\text{Gd},$ $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
<i>M</i>	500.09	506.99	436.56	758.01	764.91
<i>T</i> , К	120(2)	120(2)	100(2)	100(2)	100.0(1)
Длина волны излучения, Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	1.54184
Кристаллическая система	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная
Пр. группа	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
<i>Z</i> ( <i>Z'</i> )	4 (1)	4 (1)	4 (1)	4 (1)	4 (1)
<i>a</i> , Å	9.7572(3)	9.7763(12)	12.6526(7)	13.7403(7)	13.7240(1)
<i>b</i> , Å	14.9777(5)	14.9323(17)	7.6238(4)	15.3557(9)	15.3412(1)
<i>c</i> , Å	12.6648(4)	12.6683(18)	15.8926(9)	15.9646(9)	16.0315(1)
$\beta$ , град	91.2293(10)	91.226(4)	90.481(2)	101.431(2)	101.477(1)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1850.41(10)	1848.9(4)	1532.96(15)	3301.6(3)	3307.82(4)
$\rho$ (выч.), г/см <sup>-3</sup>	1.795	1.821	1.892	1.525	1.536
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	3.608	4.022	5.117	1.974	14.701
<i>F</i> (000)	996	1004	848	1548	1556
$2\theta_{\text{max}}$ , град (полнота)	58 (0.999)	59 (1.000)	62 (0.996)	59 (0.998)	136 (1.000)
Число измеренных отражений	18385	18229	68955	32791	48724
Число независимых отражений	4913	4920	5535	9196	6039
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	3975	3787	4432	7087	5875
Количество уточняемых параметров	197	197	162	384	426
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0317	0.0373	0.0465	0.0501	0.0729
$wR_2$ (все данные)	0.0681	0.0783	0.1212	0.1184	0.1805
GOOF	1.058	1.011	1.139	1.037	1.075
Остаточная электронная плотность (min/max), e Å <sup>-3</sup>	−1.302/0.623	−1.324/1.038	−2.685/1.911	−1.096/2.129	−1.106/3.893

**Синтез**  $[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{GdCl}_2(\text{Me}_3\text{tacn})](\text{THF})$  (**V**) выполняли по описанной выше методике исходя из 0.100 г (0.5 ммоль)  $\text{KHMDS}$ , 0.147 г (0.5 ммоль)  $\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{H}$  и 0.252 г (0.5 ммоль) **II**. Выход бесцветных кристаллов **V** 0.150 г (0.216 ммоль, 43%).

Найдено, %: C 54.89; H 5.46; N 5.62.  
Для  $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{Cl}_2\text{Gd}$   
вычислено, %: C 55.48; H 5.53; N 6.07.

Пригодные для **РСА** кристаллы получали в результате медленной диффузии раствора  $\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{K}$  в **ТГФ** раствора **II** в **ТГФ**. Судя по данным **РСА** элементарная ячейка комплекса **V** содержит одну молекулу **ТГФ**. Эта молекула растворителя теряется при высушивании в вакууме.

**РСА** комплексов **I–IV** проведен на дифрактометре Bruker Quest D8 (детектор Photon-III,  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение,  $\omega$ -сканирования). Интенсивности отражений получены по программе SAINT [21]. Учет поглощения кристаллом проведен полуэмпирически по эквивалентным отражениям в программе SADABS [22]. **РСА** комплекса **V** проведен на дифрактометре Rigaku Synergy S ( $\kappa$ -геометрия, детектор HyPix6000HE,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $\omega$ -сканирования). Интенсивности отражений получены и аналитически скорректированы по программе CrysAlisPro [23]. Структуры расшифрованы прямым методом в программе SHELXT [24] и уточнены МНК в анизотропном полноматричном приближении по  $F^2_{hkl}$  по программе SHELXL-2018 [25]. При уточнении разупорядоченных фрагментов использованы ограничения для параметров атомных смещений и позиционных параметров (DFIX и EADP). Атомы водорода во всех структурах рассчитаны по модели жесткого тела (расстояние C–H = 0.980 Å для метильных и 0.990 Å для метиленовых атомов водорода) и уточнены в относительном изотропном приближении  $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{эКВ}}(\text{C})$ . Основные кристаллографические данные и параметры

уточнения для соединений **I–V** приведены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры структур **I–V** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2299485–2299487, 2305352, 2306051, deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Действие раствора 1,4,7-триметил-1,4,7-триазациклононана на суспензии тетрагидрофуранатов хлоридов самария и гадолиния в **ТГФ** приводит к быстрому растворению осадков  $\text{LnCl}_3(\text{THF})_x$  и образованию бесцветных растворов комплексов  $[\text{LnCl}_3(\text{Me}_3\text{tacn})(\text{THF})]$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}$  (**I**),  $\text{Gd}$  (**II**); схема 1). Добавление гексана к полученным растворам приводит к образованию бесцветных кристаллов комплексов **I** и **II**. Комплексы **I** и **II** образуются даже при проведении реакции с тремя эквивалентами  $\text{Me}_3\text{tacn}$ . Оба соединения умеренно растворимы в **ТГФ** и пиридине, но не растворимы в углеводородных растворителях, тогда как родственный комплекс  $[\text{LaI}_3(\text{Me}_3\text{tacn})(\text{THF})]$  умеренно растворим в толуоле [14]. Для самария и гадолиния комплексы такого типа ранее не были известны.

Строение полученных соединений установлено методом **РСА**. Комплексы самария и гадолиния изоструктурны и кристаллизуются в пространственной группе  $P2_1/n$ . Атомы лантанидов координированы тремя атомами азота  $\text{Me}_3\text{tacn}$ , тремя хлоридными лигандами и атомом кислорода молекулы **ТГФ**, координационные числа равны 7 (рис. 1).

Координационные полиэдры самария и гадолиния, согласно расчетам по программе SHAPE version 2.1 [26], лучше всего описываются как одношапочные октаэдры с приблизительной симметрией  $C_{3v}$ . Значения оценок близости ко-

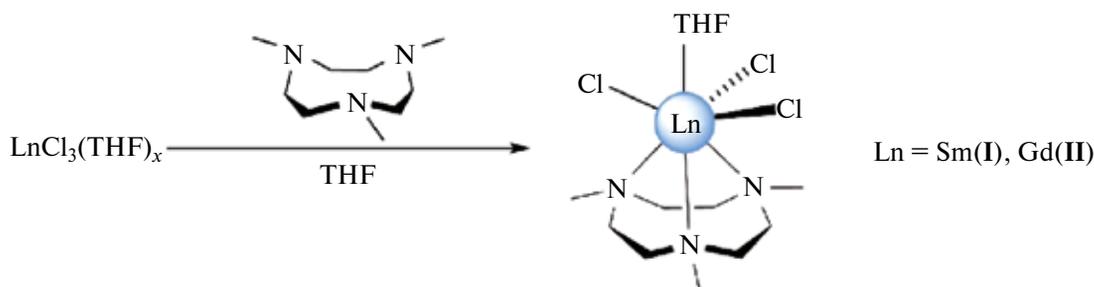
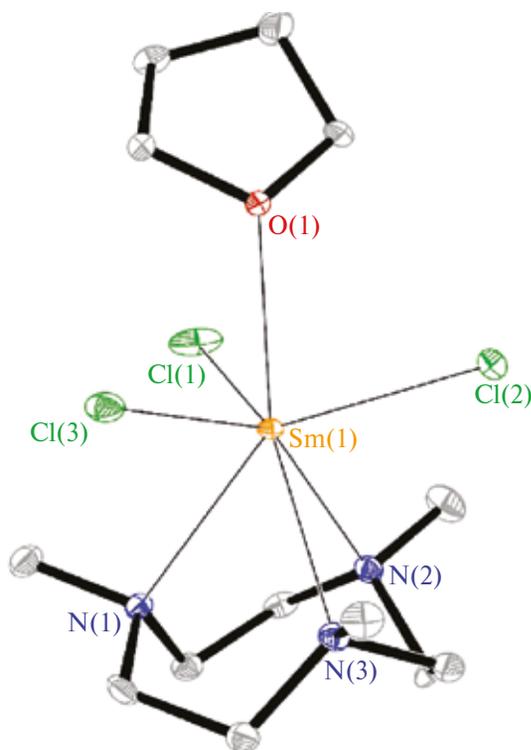


Схема 1. Синтез комплексов **I** и **II**.



**Рис. 1.** Молекулярное строение комплекса I в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ( $\rho = 50\%$ ). Атомы водорода и разупорядоченность координированной молекулы ТГФ не показаны для упрощения рисунка.

ординационных полиэдров металлов к идеальному одношапочному октаэдру составляют 0.759 и 0.684 для I и II соответственно (при значении оценки 0 координационный полиэдр металла соответствует эталонному полиэдру, значение оценки меньше 1 отражает небольшое искажение полиэдра [26]). Если же принять, что  $\text{Me}_3\text{tacn}$  занимает одно место в координационной сфере, то координационный полиэдр каждого из ионов  $\text{Ln}^{3+}$  представляет собой искаженную тригональ-

ную бипирамиду. Длины связей  $\text{Ln}-\text{N}$  находятся в достаточно узком диапазоне 2.604(3)–2.650(3) и 2.588(3)–2.624(3) Å для I и II соответственно (табл. 2).

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  комплекса самария (I) наблюдаются три сигнала: синглет протонов метильных групп и два сигнала неэквивалентных протонов метиленовых групп, что свидетельствует о сохранении  $\text{C}_3$ -симметричного строения комплекса в растворе и его структурной жесткости. Неэквивалентность протонов  $\text{CH}_2$ -групп этилиденных фрагментов свидетельствует о малой подвижности координированного 9-членного цикла, что очевидно обусловлено прочным связыванием лиганда с металлом, сохраняющимся даже в растворе ТГФ (рис. 2).

Взаимодействие  $\text{Me}_3\text{tacn}$  с тетрагидрофураном хлорида тербия  $\text{TbCl}_3(\text{THF})_3$  в ТГФ приводит к образованию комплекса  $[\text{TbCl}_3(\text{Me}_3\text{tacn})]$  (III) (схема 2). В индивидуальном виде III был получен перекристаллизацией из смеси ТГФ–гексан в соотношении 1 : 1. Комплекс III умеренно растворим в ТГФ и пиридине, но не растворим в углеводородных растворителях.

Строение комплекса III было установлено методом РСА. Комплекс III изоструктурен описанным ранее комплексам иттрия  $[\text{YCl}_3(\text{Me}_3\text{tacn})]$  и скандия  $[\text{ScCl}_3(\text{Me}_3\text{tacn})]$ ,  $[\text{ScF}_2\text{Cl}(\text{Me}_3\text{tacn})]$  [16, 17]. Фрагмент  $\{\text{TbCl}_3\}$  разупорядочен по двум положениям, соотношение заселенностей составляет 96 : 4. Атом тербия в III координирован тремя хлоридными лигандами и тремя атомами азота  $\text{Me}_3\text{tacn}$ , координационное число равно 6 (рис. 3). Расстояние  $\text{Tb}-\text{Me}_3\text{tacn}_{\text{центр}}_{\text{центр}}_{\text{центр}}$  составляет 1.882 Å, что меньше аналогичного расстояния в комплексе  $[\text{CrPh}_3\text{TbCl}_2(\text{Me}_3\text{tacn})]$  (1.990 Å) [7], однако соответствует ему с поправкой на умень-

**Таблица 2.** Основные структурные параметры комплексов I–V\*

Параметр	I	II	III	IV	V
Длины связей $\text{Ln}-\text{N}$ , Å	2.604(3)– 2.650(3)	2.588(3)–2.624(3)	2.500(6)–2.530(5)	2.599(3)– 2.690(3)	2.589(4)– 2.677(5)
Расстояния $\text{Ln}-\text{Me}_3\text{tacn}_{\text{центр}}_{\text{центр}}_{\text{центр}}$ , Å	2.031	2.000	1.882	2.032	2.013
Разность расстояния $\text{Ln}-\text{Me}_3\text{tacn}_{\text{центр}}_{\text{центр}}_{\text{центр}}$ и ионного радиуса $\text{Ln}^{3+}$ , Å	1.011	1.000	0.959	0.953	0.960
Длины связей $\text{Ln}-\text{Cl}$ , Å	2.6496(9)– 2.6580(9)	2.621(1)– 2.634(1)	2.571(2)– 2.580(2)	2.618(1), 2.643(1)	2.595(1), 2.627(1)
Длины связей $\text{Ln}-\text{O}_{\text{ТГФ}}$ , Å	2.559(2)	2.551(3)			
Расстояние $\text{Ln}-(\text{ClClCl})$ , Å	0.683	0.681	1.144		

\* Для комплекса III приведены структурные параметры фрагмента с большей заселенностью.

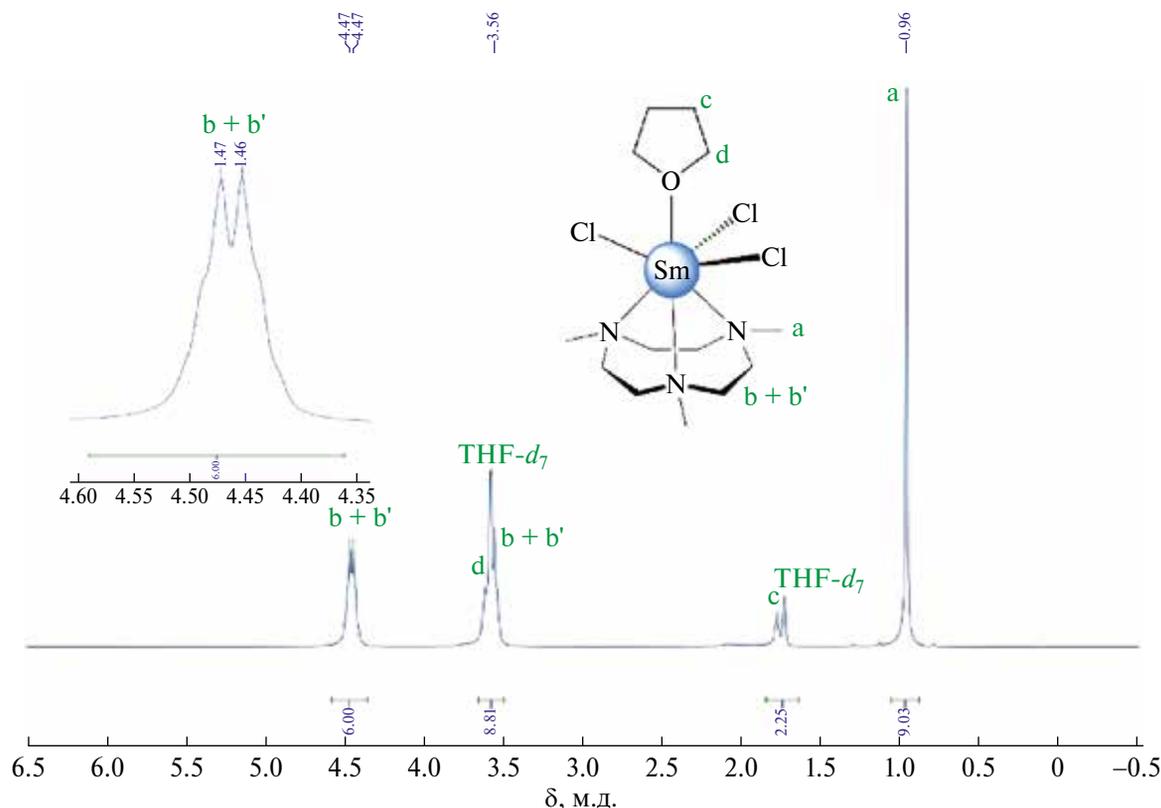


Рис. 2. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  комплекса I. На вставке приведен укрупненный фрагмент спектра с сигналом при 4.46 м.д.

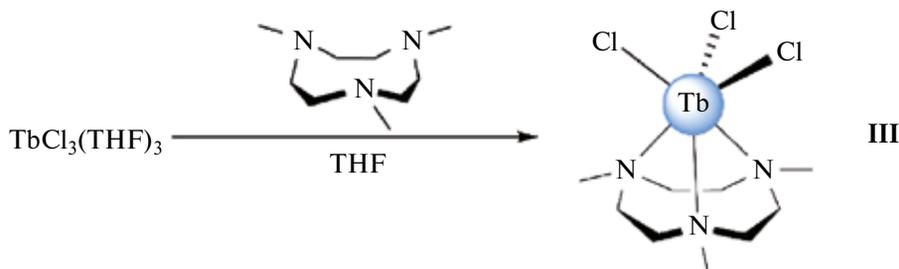


Схема 2. Синтез комплекса III.

шение координационного числа. Разности расстояний  $\text{Tb}-\text{Me}_3\text{tacn}_{\text{центроид}}$  и ионных радиусов  $\text{Tb}^{3+}$  для КЧ 6 и 8 составляют 0.959 и 0.950 Å для III и  $[\text{Sr}^{\text{Ph}_3}\text{TbCl}_2(\text{Me}_3\text{tacn})]$  соответственно. Согласно расчетам по программе SHAPE version 2.1, координационный полиэдр тербия лучше всего описывается как искаженный октаэдр (значение оценки близости составляет 2.027 для фрагмента с большей заселенностью [26]).

От описанных выше комплексов I и II комплекс III отличается отсутствием координированного к металлу ТГФ, что, вероятнее всего, связано с меньшим радиусом иона  $\text{Tb}^{3+}$  по сравнению с ионами  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ .

Мы предположили, что комплексы I–III можно использовать в качестве исходных реагентов для синтеза металлоорганических производных лантанидов. Ранее комплексы типа  $[\text{LnCl}_3(\text{Me}_3\text{tacn})]$  использовались только для получения алкильных производных лантанидов [9, 12, 16]. По сравнению с широко используемыми тетрагидрофуранатами хлоридов лантанидов  $\text{LnCl}_3(\text{THF})_x$  комплексы I–III обладают двумя существенными преимуществами: четко определенным строением и лучшей растворимостью в органических растворителях. Чтобы продемонстрировать возможность подобного применения, мы получили моно(циклопентадиенильные) комплексы исходя из соединений I и II. При действии одного эквивалента

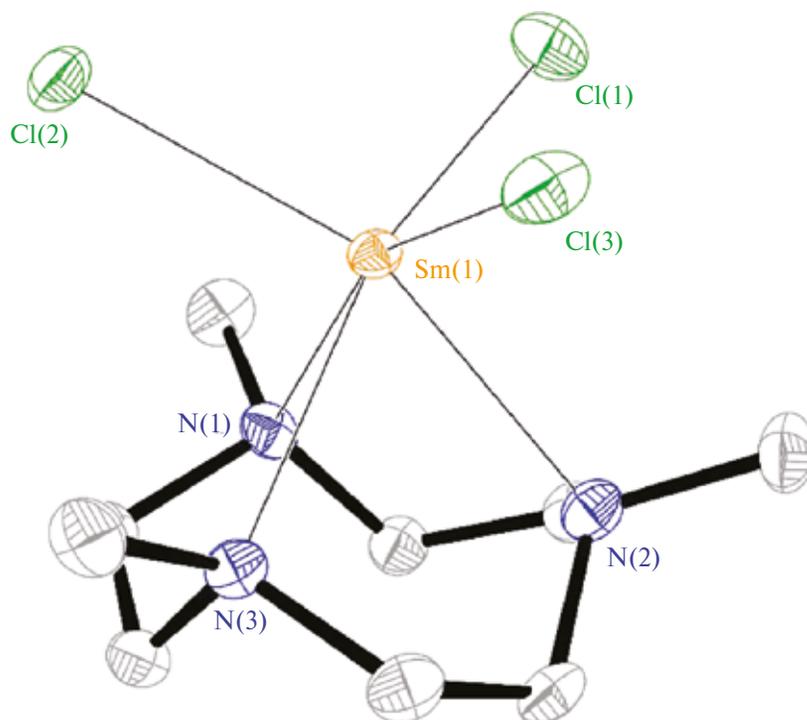


Рис. 3. Молекулярное строение комплекса III в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ( $\rho = 50\%$ ). Атомы водорода и разупорядоченность фрагмента  $\{TbCl_3\}$  не показаны.

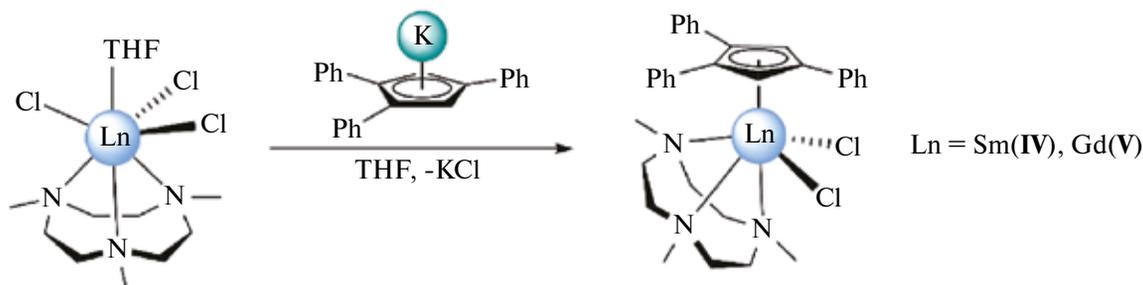


Схема 3. Синтез комплексов IV и V.

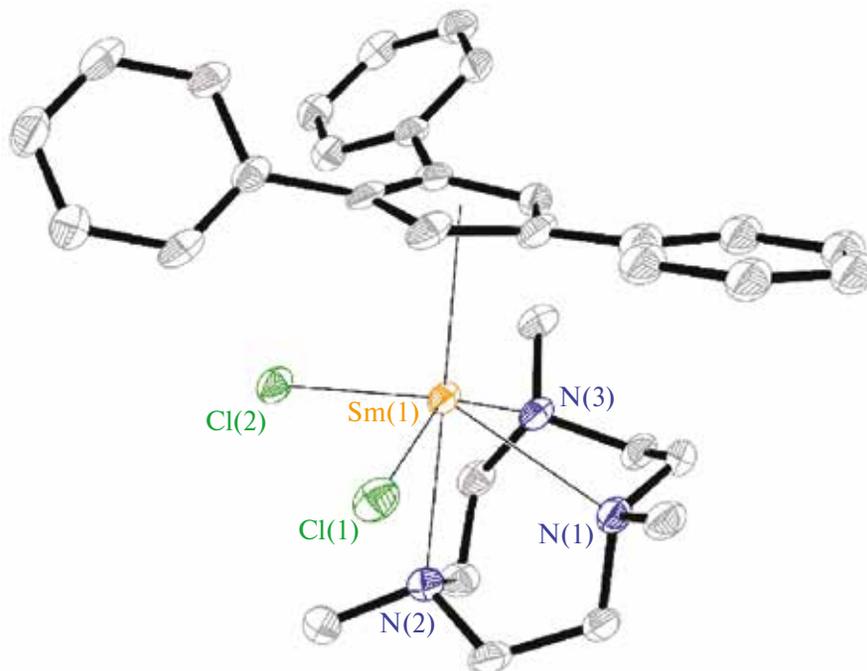
1,2,4-трифенилциклопентадиенилкалия  $Cr^{Ph^3}K$  на комплексы I и II в тетрагидрофуране образуются соответствующие моно(циклопентадиенильные) комплексы  $[Cr^{Ph^3}LnCl_2(Me_3tacn)]$  ( $Ln = Sm$  (IV),  $Gd$  (V); схема 3). Комплексы IV и V имеют крайне низкую растворимость в ТГФ и не растворяются в других органических растворителях.

Использование двух эквивалентов  $Cr^{Ph^3}K$  в реакциях с I и II также приводит к получению моно(циклопентадиенильных) комплексов, *бис*(циклопентадиенильные) производные не образуются. Отметим, что для родственного комплекса урана  $[U^{Ph^3}(Me_3tach)_2]$ , содержащего более лабильный шестичленный гетероцикл 1,3,5-триметилтриазадициклогексан-1,3,5, реакции замещения галогенидных лигандов на ци-

клопентадиенильные не останавливаются на моно(циклопентадиенильных) производных, а протекают до образования *трис*(циклопентадиенильных) комплексов [15].

Возможность получения моно(циклопентадиенильных) комплексов типа IV и V исходя из моно(циклопентадиенил)-дихлоридных ат-комплексов лантанидов и триметилтриазадициклононана была показана нами ранее на примере комплексов неодима и тербия [7].

Строение комплексов IV и V было определено методом РСА (рис. 4), они изоструктурны описанным нами ранее комплексам неодима и тербия [7]. Расстояние  $Sm-Cr_{\text{центр}}^{\text{ид}}$  составляет  $2.556 \text{ \AA}$ , оно заметно больше аналогичных рас-



**Рис. 4.** Молекулярное строение комплекса IV в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ( $\rho = 50\%$ ). Атомы водорода, молекула ТГФ и разупорядоченность одного из фенильных заместителей не показаны.

стояний в других моно(циклопентадиенильных) комплексах самария (например, оно составляет 2.451 Å в  $[\text{CpSmBr}_2(\text{THF})_3]$  [27], 2.463 Å в  $[(\text{C}_9\text{H}_7)\text{Sm}_{12}(\text{THF})_3]$  [28] и 2.452 Å в  $[(\text{Me}_5\text{C}_5)\text{Sm}_{12}(\text{THF})_3]$  [29]), что, вероятно, связано с эффективным взаимодействием  $\text{Sm}-\text{Me}_3\text{тасп}$ . Более корректное сравнение можно провести для комплекса гадолиния, в нем расстояние  $\text{Gd}-\text{Cp}_{\text{центроид}}$  составляет 2.546 Å, тогда как в родственном моно(трифенилциклопентадиенильном) комплексе  $[\{\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{GdC}_{12}(\text{THF})\}_2\text{KCl}(\text{THF})_2]$  для двух кристаллографически неэквивалентных атомов гадолиния расстояния  $\text{Gd}-\text{Cp}_{\text{центроид}}$  равны 2.444 Å и 2.458 Å [30].

Значения углов разворота фенильных групп относительно циклопентадиенильного кольца в IV и V находятся в диапазоне, типичном для моно(трифенилциклопентадиенильных) комплексов лантанидов [31], для комплекса самария они составляют 38.0° и 46.9° для заместителей в положениях 1 и 2 циклопентадиена и 9.1° и 13.3° – для заместителя в положении 4 (два значения из-за разупорядоченности). Для обоих комплексов наблюдаются короткие контакты  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{л}$  между одной из метильных групп  $\text{Me}_3\text{тасп}$  и *unco*- и *орто*-атомами углерода фенильного заместителя в положении 4 циклопентадиена (расстояния  $\text{H}\cdots\text{C}$  находятся в диапазоне 2.39–2.50 Å для IV и 2.33–2.52 Å для V).

В результате данной работы были получены и структурно охарактеризованы комплексы хлоридов лантанидов с триазациклононано-вым лигандом. Комплексы самария и гадолиния, в отличие от комплекса тербия, имеющего меньший ионный радиус, содержат координированные к металлу молекулы ТГФ. На примере комплекса самария продемонстрирована структурная жесткость триазациклононано-вых комплексов в растворе ТГФ- $d_8$ , N-донорный лиганд в растворе остается координированным к металлу. На примере комплексов самария и гадолиния изучена возможность использования триазациклононано-вых комплексов лантанидов в качестве исходных соединений для получения циклопентадиенильных производных. Лигандный обмен между соединениями I и II, а также трифенилциклопентадиенилкалием приводит к получению моно(циклопентадиенильных) комплексов IV и V. Использование избытка  $\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{K}$  не приводит к образованию *бис*(циклопентадиенильных) комплексов. Эффективное взаимодействие  $\text{Ln}-\text{Me}_3\text{тасп}$  в IV и V приводит к увеличению расстояний  $\text{Ln}-\text{Cp}_{\text{центроид}}$  по сравнению с аналогичными моно(циклопентадиенильными) комплексами лантанидов без дополнительных лигандов.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00312).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ortu F. // Chem. Rev. 2022. V. 122. № 6. P. 6040.
2. Baisch U., Dell'Amico D.B., Calderazzo F. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2004. V. 357. № 5. P. 1538.
3. Rogers R.D., Voss E.J., Etzenhouser R.D. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. № 3. P. 333.
4. Gompa T.P., Rice N.T., Russo D.R. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 23. P. 8030.
5. Petriček S., Demšar A., Golič L. // Polyhedron. 1998. V. 18. № 3–4. P. 529.
6. Li J.-S., Neumüller B., Dehnicke K. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2002. V. 628. № 1. P. 45.
7. Bardonov D.A., Komarov P.D., Ovchinnikova V.I. et al. // Organometallics. 2021. V. 40. № 9. P. 1235.
8. Sadrtidinova G.I., Bardonov D.A., Lyssenko K.A. et al. // Mendeleev Commun. 2023. V. 33. № 3. P. 357.
9. Mortis A., Maichle-Mössmer C., Anwänder R. // Organometallics. 2023. V. 42. № 11. P. 1158.
10. Bigmore H.R., Lawrence S.C., Mountford P. et al. // Dalton Trans. 2005. V. 34. № 4. P. 635.
11. Lawrence S.C., Ward B.D., Dubberley S.R. et al. // Chem. Commun. 2003. V. 39. № 23. P. 2880.
12. Barisic D., Diether D., Maichle-Mössmer C. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. № 35. P. 13931.
13. Bambirra S., Meetsma A., Hessen B. // Acta Cryst. E. 2007. V. 63. № 12. P. m2891.
14. Wedal J.C., Ziller J.W., Evans W.J. // Dalton Trans. 2023. V. 52. № 15. P. 4787.
15. Wedal J.C., Murillo J., Ziller J.W. et al. // Inorg. Chem. 2023. V. 62. № 15. P. 5897.
16. Hajela S., Schaefer W.P., Bercaw J.E. // J. Organomet. Chem. 1997. V. 532. № 1–2. P. 45.
17. Curnock E., Levason W., Light M.E. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 17. P. 6059.
18. Edelmann F.T., Poremba P. // Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry (Herrman/Brauer) / Eds. Edelmann, F.T., Herrmann, W.A. Stuttgart (Germany): Verlag, 1997. P. 34.
19. Hirsch S.S., Bailey W.J. // J. Org. Chem. 1978. V. 43. № 21. P. 4090.
20. Madison S.A., Batal D.J. // United States Patent. 1994. № US5284944A.
21. APEX-III. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2019.
22. Krause L., Herbst-Irmer G.M., Sheldrick D. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 3.
23. CrysAlisPro. Rigaku Oxford Diffraction, Version 1.171.42, 2023.
24. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
25. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
26. Cirera J., Ruiz E., Alvarez S. // Organometallics. 2005. V. 24. № 7. P. 1556.
27. Stellfeldt D., Meyer G., Deacon G.B. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1999. V. 625. № 8. P. 1252.
28. Evans W.J., Gummerschmeir T.S., Ziller J.W. // Appl. Organomet. Chem. 1995. V. 9. № 5–6. P. 437.
29. Bienfait A.M., Wolf B.M., Törnroos K.W. et al. // Organometallics. 2016. V. 35. № 21. P. 3743.
30. Roitershtein D.M., Puntus L.N., Vinogradov A.A. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 16. P. 10199.
31. Дегтярева С.С., Бардонов Д.А., Лысенко К.А. и др. // Коорд. химия. 2023. Т. 49. № 8. С. 504 (Degtyareva S.S., Bardonov D.A., Lyssenko K.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2023. V. 49. № 8. P. 513).  
<https://doi.org/10.1134/S107032842370063X>

## Lanthanide Complexes with 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononane

S. S. Degtyareva<sup>a, b</sup>, D. A. Bardonov<sup>a, b</sup>, K. A. Lyssenko<sup>b, c, \*</sup>, M. E. Minyaev<sup>a, d</sup>,  
I. E. Nifant'ev<sup>a, b, c</sup>, and D. M. Roitershtein<sup>a, b, d, \*\*</sup>

<sup>a</sup>Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>b</sup>National Research University, Higher School of Economics, Moscow, Russia

<sup>c</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

<sup>d</sup>Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

\*e-mail: kostya@xray.ineos.ac.ru

\*\*e-mail: roiter@yandex.ru

The reaction of 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane with samarium, gadolinium, and terbium chloride tetrahydrofuranates gives mononuclear complexes [LnCl<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>tacn)(THF)<sub>n</sub>] (Me<sub>3</sub>tacn = 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane; Ln = Sm (I), Gd (II), n = 1; Ln = Tb (III), n = 0). The treatment of complexes I or II with 1,2,4-triphenylcyclopentadienyl potassium affords mono(cyclopentadienyl) complexes [Cp<sup>Ph3</sup>LnCl<sub>2</sub>(Me<sub>3</sub>tacn)] (Cp<sup>Ph3</sup> = 1,2,4-triphenylcyclopentadienyl; Ln = Sm (IV), Gd (V)). Complexes IV and V are formed even when a twofold excess of Cp<sup>Ph3</sup>K is used. The molecular structure of complexes I–V was established by X-ray diffraction analysis (CCDC nos. 2299485 (I), 2299487 (II), 2299486 (III), 2305352 (IV), 2306051 (V)).

**Keywords:** lanthanides, 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane, cyclopentadiene, X-ray diffraction analysis

## REFERENCES

1. *Ortu, F.*, Chem. Rev., 2022, vol. 122, no. 6, p. 6040.
2. *Baisch, U., Dell'Amico, D.B., Calderazzo, F., et al.*, Inorg. Chim. Acta, 2004, vol. 357, no. 5, p. 1538.
3. *Rogers, R.D., Voss, E.J., and Etzenhouser, R.D.*, Inorg. Chem., 1988, vol. 27, no. 3, p. 333.
4. *Gompa, T.P., Rice, N.T., Russo, D.R., et al.*, Dalton Trans., 2019, vol. 48, no. 23, p. 8030.
5. *Petricek, S., Demsar, A., and Golic, L.*, Polyhedron, 1998, vol. 18, nos. 3–4, p. 529.
6. *Li, J.-S., Neumuller, B., and Dehnicke, K.*, Z. Anorg. Allg. Chem., 2002, vol. 628, no. 1, p. 45.
7. *Bardonov, D.A., Komarov, P.D., Ovchinnikova, V.I., et al.*, Organometallics, 2021, vol. 40, no. 9, p. 1235.
8. *Sadrtdinova, G.I., Bardonov, D.A., Lyssenko, K.A., et al.*, Mendeleev Commun., 2023, vol. 33, no. 3, p. 357.
9. *Mortis, A., Maichle-Mossmar, C., and Anwander, R.*, Organometallics, 2023, vol. 42, no. 11, p. 1158.
10. *Bigmore, H.R., Lawrence, S.C., Mountford, P., et al.*, Dalton Trans., 2005, vol. 34, no. 4, p. 635.
11. *Lawrence, S.C., Ward, B.D., Dubberley, S.R., et al.*, Chem. Commun., 2003, vol. 39, no. 23, p. 2880.
12. *Barisic, D., Diether, D., Maichle-Mossmar, C., et al.*, J. Am. Chem. Soc., 2019, vol. 141, no. 35, p. 13931.
13. *Bambirra, S., Meetsma, A., and Hessen, B.*, Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online, 2007, vol. 63, no. 12, p. m2891.
14. *Wedal, J.C., Ziller, J.W., and Evans, W.J.*, Dalton Trans., 2023, vol. 52, no. 15, p. 4787.
15. *Wedal, J.C., Murillo, J., Ziller, J.W., et al.*, Inorg. Chem., 2023, vol. 62, no. 15, p. 5897.
16. *Hajela, S., Schaefer, W.P., and Bercaw, J.E.*, J. Organomet. Chem., 1997, vol. 532, nos 1-2, p. 45.
17. *Curnock, E., Levason, W., Light, M.E., et al.*, Dalton Trans., 2018, vol. 47, no. 17, p. 6059.
18. *Edelmann, F.T. and Poremba, P.*, Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry (Herrman/Brauer), *Edelmann, F.T. and Herrmann, W.A.*, Eds., Stuttgart, 1997, p. 34.
19. *Hirsch, S.S. and Bailey, W.J.*, Org. Chem., 1978, vol. 43, no. 21, p. 4090.
20. *Madison, S.A. and Batal, D.J.*, US Patent 5284944A, 1994.
21. APEX-III, Madison: Bruker AXS Inc., 2019.
22. *Krause, L., Herbst-Irmer, G.M., Sheldrick, D., et al.*, J. Appl. Crystallogr., 2015, vol. 48, p. 3.
23. CrysAlisPro. Rigaku Oxford Diffraction, Version 1.171.42, 2023.
24. *Sheldrick, G.M.*, Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv., 2015, vol. 71, p. 3.
25. *Sheldrick, G.M.*, Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem., 2015, vol. 71, p. 3.
26. *Cirera, J., Ruiz, E., and Alvarez, S.*, Organometallics, 2005, vol. 24, no. 7, p. 1556.
27. *Stellfeldt, D., Meyer, G., and Deacon, G.B.*, Z. Anorg. Allg. Chem., 1999, vol. 625, no. 8, p. 1252.
28. *Evans, W.J., Gummerschmeir, T.S., and Ziller, J.W.*, Appl. Organomet. Chem., 1995, vol. 9, nos 5-6, p. 437.
29. *Bienfait, A.M., Wolf, B.M., Tornroos, K.W., et al.*, Organometallics, 2016, vol. 35, no. 21, p. 3743.
30. *Roitershtein, D.M., Puntus, L.N., Vinogradov, A.A., et al.*, Inorg. Chem., 2018, vol. 57, no. 16, p. 10199.
31. *Degtyareva, S.S., Bardonov, D.A., Lysenko, K.A., et al.*, Russ. J. Coord. Chem., 2023, vol. 49, no. 8, p. 513. <https://doi.org/10.1134/S107032842370063X>

УДК 546.271:546.492:539.26

## СИНТЕЗ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ [12]МЕРКУРАКАРБОРАНДОВ-4. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА [[ $(9,12\text{-I}_2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-1,2'-Hg})_4\text{Cl}$ ]}Na(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>

© 2024 г. К. Ю. Супоницкий<sup>1,\*</sup>, С. А. Ануфриев<sup>2</sup>, А. В. Шмалько<sup>2</sup>, И. Б. Сиваев<sup>2,\*\*</sup>

<sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия

\*e-mail: kirshik@yahoo.com

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

Поступила в редакцию 29.11.2023 г.

После доработки 25.12.2023 г.

Принята к публикации 26.12.2023 г.

Взаимодействием дилитиевых производных 9,12-дигалоген-*орто*-карборанов 1,2-Li<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub>-9,12-X<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I) с хлоридом ртути HgCl<sub>2</sub> получен ряд комплексов хлорид иона с галогенпроизводными [12]меркуракарборанда-4 – [[ $(9,12\text{-X}_2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-1,2'-Hg})_4\text{Cl}$ ]}Na · nH<sub>2</sub>O. Молекулярная кристаллическая структура комплекса октаэдрического производного [12]меркуракарборанда-4 с хлорид ионом установлена методом рентгеноструктурного анализа. Обнаружено, что заместители на периферии ртути содержащего макроцикла могут оказывать существенное влияние на его геометрию, приводя к переходу из плоской конформации в конформацию бабочки, геометрия которой определяется совокупностью межмолекулярных взаимодействий в кристалле.

**Ключевые слова:** *орто*-карборан, галогенпроизводные, ртутные антикрауны, хлоридные комплексы, рентгеноструктурный анализ

**DOI:** 10.31857/S0132344X24050066 **EDN:** NJYNCZ

Ртутьорганические соединения были одними из первых металлоорганических соединений, полученных 170 лет назад [1–4]. Интерес к их использованию в качестве медицинских препаратов [5] привел к синтезу разнообразных ртутьорганических соединений [6–8]. Несмотря на то что ртутьорганические соединения в течение длительного времени находили и все еще находят применение в синтезе других металлоорганических соединений [9], их использование в органическом синтезе крайне ограничено из-за низкой химической активности по отношению к органическим субстратам, не сравнимой с гораздо более реакционноспособными литийорганическими реагентами и реактивами Гриньяра [10]. В последнее время рост интереса к этой области элементоорганической химии связан с повышенной льюисовской кислотностью фторорганических соединений ртути, способных образовывать комплексы с различными основаниями и галогенид ионами, и широким использованием рентгеноструктурных исследований для установления их строения [11–14]. Вершиной этого интереса явился синтез антикраунов – макроциклических ртутьсодержащих

полидентатных кислот Льюиса, способных образовывать устойчивые комплексы как с анионами, так и различными основаниями Льюиса [11, 15–19]. Высокая льюисовская кислотность таких макроциклов достигается за счет использования в качестве связывающих атомы ртути перфторированных ароматических (*–орто*-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>–, *–орто*-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>–) или алифатических (*–C*(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*–*) фрагментов, обладающих сильным электрон-акцепторным эффектом. Другой разновидностью антикраунов являются получившие название меркуракарборандов ртутьсодержащие макроциклы, в которых в роли связующих фрагментов выступают *орто*-карборанильные группы *–орто*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>– [20]. При этом, в отличие от ртутных макроциклов на основе перфторированных органических фрагментов, льюисовская кислотность меркуракарборандов может регулироваться за счет изменения электрон-акцепторного эффекта карборанильной группы за счет замещения атомов водорода [21].

Цель настоящей работы – синтез комплексов хлорид иона с галогензамещенными [12]меркуракарборандами-4, содержащими атомы галоген-

на в противоположащих атомам углерода положениях карборанового остова.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Галогенпроизводные *орто*-карборана 9,12-Cl<sub>2</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> [22], 9,12-Br<sub>2</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> [23] и 9,12-I<sub>2</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> [24] получали в соответствии с литературными методиками. Диэтиловый эфир перегоняли над металлическим натрием в присутствии бензофенона [25]. Ход реакций контролировали с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках Igel 60 F245 (Merck), в качестве проявителя использовали 0.5%-ный раствор хлорида палладия(II) в 1%-ном солянокислом водном метаноле (1 : 10). Спектры ЯМР 400 МГц (<sup>1</sup>H) и 128 МГц (<sup>11</sup>B) регистрировали на спектрометре Varian Inova 400. Химические сдвиги приведены относительно Me<sub>4</sub>Si (для спектров ЯМР <sup>1</sup>H) и BF<sub>3</sub>·E<sub>2</sub>O (для спектров ЯМР <sup>11</sup>B). Масс-спектры высокого разрешения получены на масс-спектрометре Bruker Daltonics micrOTOF II в диапазоне от 50 до 3000 *m/z*.

**Синтез**  $\{(9,12\text{-Cl}_2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-1,2'}\text{-Hg}_4)\text{Cl}\}$  Na(H<sub>2</sub>O)<sub>*n*</sub> (I). В атмосфере аргона к раствору 426 мг (2.00 ммоль) 9,12-Cl<sub>2</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> в 10 мл безводного диэтилового эфира при 0°C добавили 1.7 мл (4.25 ммоль) 2.5 М раствора BuLi в гексане и перемешивали в течение 2 ч. Затем к реакционной смеси добавили 543 мг (2.00 ммоль) хлорида ртути(II) и 5 мл безводного диэтилового эфира и перемешивали при комнатной температуре в течение ночи. Реакционную смесь обработали 50 мл 6%-ной соляной кислоты и перемешивали в течение 2 ч. Органическую фракцию отделили, водную промыли 3 × 30 мл этилацетата. Объединенные органические фракции промыли 3 × 30 мл водного раствора 1.00 г хлорида натрия и 1.00 г карбоната натрия, высушили над безводным сульфатом натрия и упарили. К полученному маслообразному остатку добавили *n*-гексан и упарили, процедуру повторяли до полного отверждения остатка. Полученный бежевый порошок поместили на фильтр Шотта и промывали хлороформом и *n*-гексаном до полного исчезновения сигналов исходного 9,12-дихлор-*орто*-карборана в спектре ЯМР <sup>1</sup>H. Выход I 340 мг (40%) в виде белого порошка. Спектральные данные: ЯМР <sup>1</sup>H (ацетон-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 3.5–1.0 (32H, уш. м, *VH*<sub>карб</sub>). ЯМР <sup>11</sup>B (ацетон-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 6.8 (8B, с, *B*(9,12)-Cl), –6.5 (8B, д., *J* = 134 Гц), –10.9 (24B, м.). Масс-спектр (ESI HRMS): найдено *m/z* 1682.2400 [M + Cl]<sup>–</sup>; вычислено для C<sub>8</sub>H<sub>32</sub>B<sub>40</sub>Cl<sub>9</sub>Hg<sub>4</sub> 1682.2429 [M + Cl]<sup>–</sup>.

**Синтез**  $\{(9,12\text{-Br}_2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-1,2'}\text{-Hg}_4)\text{Cl}\}$  Na(H<sub>2</sub>O)<sub>*n*</sub> (II). В атмосфере аргона к 604 мг (2.00 ммоль) раствора 9,12-Br<sub>2</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> в 10 мл безводного диэтилового эфира при 0°C добавили 1.7 мл (4.25 ммоль) 2.5 М раствора BuLi в гексане и перемешивали в течение 2 ч. Затем к реакционной смеси добавили 543 мг (2.00 ммоль) хлорида ртути(II) и 5 мл безводного диэтилового эфира и перемешивали при комнатной температуре в течение ночи. Реакционную смесь обработали 50 мл 6%-ной соляной кислоты и перемешивали в течение 2 ч. Органическую фракцию отделили, водную промыли 3 × 30 мл этилацетата. Объединенные органические фракции промыли 3 × 30 мл водного раствора 1.00 г хлорида натрия и 1.00 г карбоната натрия, высушили над безводным сульфатом натрия и упарили. К полученному маслообразному остатку добавили *n*-гексан и упарили, процедуру повторяли до полного отверждения остатка. Полученный бежевый порошок поместили на фильтр Шотта и промывали хлороформом и *n*-гексаном до полного исчезновения сигналов исходного 9,12-дибром-*орто*-карборана в спектре ЯМР <sup>1</sup>H. Выход II 402 мг (39%) в виде белого порошка. Спектральные данные: ЯМР <sup>1</sup>H (ацетон-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 3.5–1.5 (32H, уш. м., *VH*<sub>карб</sub>). ЯМР <sup>11</sup>B (ацетон-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 0.0 (8B, с., *B*(9,12)-Br), –5.9 (8B, м.), –11.2 (24B, м.). Масс-спектр (ESI HRMS): найдено *m/z* 2037.8310 [M + Cl]<sup>–</sup>; вычислено для C<sub>8</sub>H<sub>32</sub>B<sub>40</sub>Br<sub>8</sub>ClHg<sub>4</sub> 2037.8363 [M + Cl]<sup>–</sup>.

**Синтез**  $\{(9,12\text{-I}_2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-1,2'}\text{-Hg}_4)\text{Cl}\}$  Na(H<sub>2</sub>O)<sub>*n*</sub> (III). В атмосфере аргона к 792 мг (2.00 ммоль) 9,12-I<sub>2</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> в 10 мл безводного диэтилового эфира при 0°C добавили 1.7 мл (4.25 ммоль) 2.5 М раствора BuLi в гексане и перемешивали в течение 2 ч. Затем к реакционной смеси добавили 543 мг (2.00 ммоль) хлорида ртути(II) и 5 мл безводного диэтилового эфира и перемешивали при комнатной температуре в течение ночи. Реакционную смесь обработали 50 мл 6%-ной соляной кислоты и перемешивали в течение 2 ч. Органическую фракцию отделили, водную промыли 3 × 30 мл этилацетата. Объединенные органические фракции промыли 3 × 30 мл водного раствора 1.00 г хлорида натрия и 1.00 г карбоната натрия, высушили над безводным сульфатом натрия и упарили. К полученному маслообразному остатку добавили *n*-гексан и упарили, процедуру повторяли до полного отверждения остатка. Полученный бежевый порошок поместили на фильтр Шотта и промывали хлороформом и *n*-гексаном до полного исчезновения сигналов исходного 9,12-диод-*орто*-кар-

борана в спектре ЯМР  $^1\text{H}$ . Выход III 538 мг (44%) в виде белого порошка. Спектральные данные: ЯМР  $^1\text{H}$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 4.0–1.5 (32H, уш. м.,  $\text{BH}_{\text{карб}}$ ). ЯМР  $^{11}\text{B}$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): –4.6 (8B, д.), –9.1 (24B, м.), –14.2 (8B, с.,  $\text{B}(9,12)\text{-I}$ ). Масс-спектр (ESI HRMS): найдено  $m/z$  2414.7338  $[\text{M} + \text{Cl}]^-$ ; вычислено для  $\text{C}_8\text{H}_{32}\text{B}_{40}\text{ClHg}_4\text{I}_8$  2414.7327  $[\text{M} + \text{Cl}]^-$ .

**РСА.** Кристаллы, пригодные для проведения рентгеноструктурного анализа, получили медленным упариванием раствора III в ацетоне. Интенсивности 153630 отражений измерены на дифрактометре SMART APEX2 CCD ( $\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование,  $2\theta < 52^\circ$ ). Обработку исходного массива измеренных интенсивностей проводили по программам SAINT и SADABS, включенным в программный комплекс APEX2 [26]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по  $F^2_{hkl}$ . Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены с использованием модели наездника. При уточнении использовано 6998 независимых отражений ( $R_{\text{int}} = 0.0726$ ). Количество уточняемых параметров составило 289. Сходимость уточнения по всем независимым отражениям  $wR_2 = 0.1058$ ,  $\text{GOOF} = 1.208$  ( $R_1 = 0.0535$  по 6456 отражениям с  $I > 2\sigma(I)$ ). Все расчеты проводили с использованием программного комплекса SHELXTL [27].

Кристаллы ( $\text{C}_8\text{H}_{32}\text{B}_{40}\text{Hg}_4\text{I}_8\text{Cl}\text{-Na}^+ \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) при температуре 100 К ромбические:  $a = 18.5245(9)$ ,

$b = 13.8348(7)$ ,  $c = 27.7563(14) \text{ \AA}$ ,  $V = 7113.5(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ , пр. группа  $Pbcn$ ,  $\mu = 12.151 \text{ мм}^{-1}$ ,  $\rho(\text{выч.}) = 2.410 \text{ г/см}^{-3}$ .

Структура III зарегистрирована в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC № 2310619).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Галогенпроизводные [12]меркуракарборанда-4  $[(9,12\text{-X}_2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-1,2'}\text{-Hg})_4]$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ) получали аналогично незамещенному четырехртутному карборановому макроциклу темплатной сборкой при взаимодействии соответствующих дилитиевых производных  $1,2\text{-Li}_2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-9,12-X}_2$  с хлоридом ртути(II) в диэтиловом эфире и выделяли в виде комплексов с хлорид ионом  $\{[(9,12\text{-X}_2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-1,2'}\text{-Hg})_4]\text{Cl}\}^-$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  (1),  $\text{Br}$  (2),  $\text{I}$  (3)) (схема 1).

Строение комплекса иодзамещенного [12]меркуракарборанда-4 с хлорид ионом  $\{[(9,12\text{-I}_2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-1,2'}\text{-Hg})_4]\text{Cl}\}\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$  (III) было установлено методом рентгеноструктурного анализа.

В отличие от трехртутных макроциклов, имеющих плоское строение (за исключением макроцикла с перфторированными бифениленовыми фрагментами, обладающего дополнительными степенями свободы из-за возможности вращения ароматических колец друг относительно друга), четырехртутные макроциклы являются конформационно нежесткими. Так, молекула [12]меркуракарборанда-4 имеет сложную в

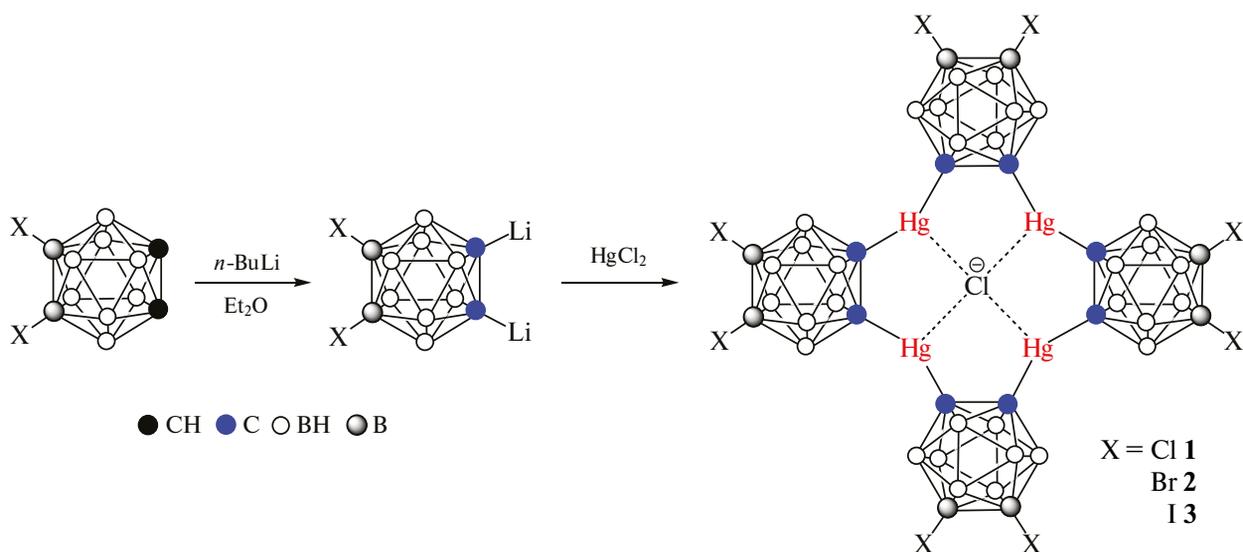


Схема 1.

форме бабочки конформацию, которая характеризуется наименьшими отклонениями углов  $\text{CHgC}$  и  $\text{CCHg}$  от идеальных значений ( $180^\circ$  и  $120^\circ$  соответственно) и, по-видимому, является термодинамически более выгодной. При этом размер внутренней полости макроцикла минимален, что способствует комплексообразованию с маленькими анионами, такими как фторид-ион [28] или нитрат-ион (при его координации через один атом кислорода) [29]. При взаимодействии с более крупными анионами происходит увеличение полости макроцикла с его уплощением. Так, хлорид-ион располагается практически в плоскости макроцикла, образуя комплекс состава 1 : 1, а более крупные бромид- и иодид-ионы образуют с макроциклом бипирамидальные комплексы состава 1 : 2, при этом влияние различных заместителей (I, Me, Et) в положениях 9 и 12 *орто*-карборанового остова на геометрию макроцикла минимально [30–32]. С другой стороны, в [12]меркуракарборандах-4, содержащих фенильные заместители в соседних с атомами углерода положениях *орто*-карборанового остова при комплексообразовании с хлорид-ионом наблюдается значительное искажение геометрии макроцикла, что, по-видимому, обусловлено стерическими взаимодействиями между объемными заместителями в плоской конформации макроцикла [33]. При этом образующаяся конформация стабилизирована совокупным влиянием межмолекулярных взаимодействий в кристалле. Рассматриваемый в настоящей работе комплекс III, с одной стороны, не содержит объемных заместителей вблизи атомов углерода, а с другой стороны, содержит на периферии атомы иода, способные к образованию различных межмолекулярных взаимодействий, в частности водородных связей  $\text{V}-\text{I}\cdots\text{H}-\text{V}$  и галогеновых связей I типа [34–36]. Также известна способность иодпроизводных *орто*-карборана образовывать комплексы с тетрартутными макроциклами благодаря взаимодействиям  $\text{V}-\text{I}\cdots\text{Hg}$  [30].

Комплекс  $\{(9,12-\text{I}_2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8-1,2'-\text{Hg})_4\text{Cl}\}^-$  находится в частном положении на оси симметрии 2-го порядка вдоль кристаллографического направления *b* и имеет конформацию бабочки с углом  $\phi$  между ее “крыльями”, равным  $109.3(8)^\circ$  (рис. 1). Углы  $\text{C}(1)\text{C}(2)\text{Hg}(2)$  и  $\text{C}(2)\text{C}(1)\text{Hg}(1)$  равны  $123.3(7)^\circ$  и  $122.0(7)^\circ$ , соответственно, а углы  $\text{C}(1)\text{Hg}(1)\text{C}(1)'$  и  $\text{C}(2)\text{Hg}(2)\text{C}(2)'$  равны  $171.0(4)^\circ$  и  $169.4(4)^\circ$ , соответственно, т.е. достаточно близки к идеальным значениям, что характерно для конформации бабочки. Расстояния  $\text{Hg}(1)-\text{Cl}(1)$  и  $\text{Hg}(2)-\text{Cl}(1)$  равны  $2.8468(4)$  и  $2.7943(4)$  Å, соот-

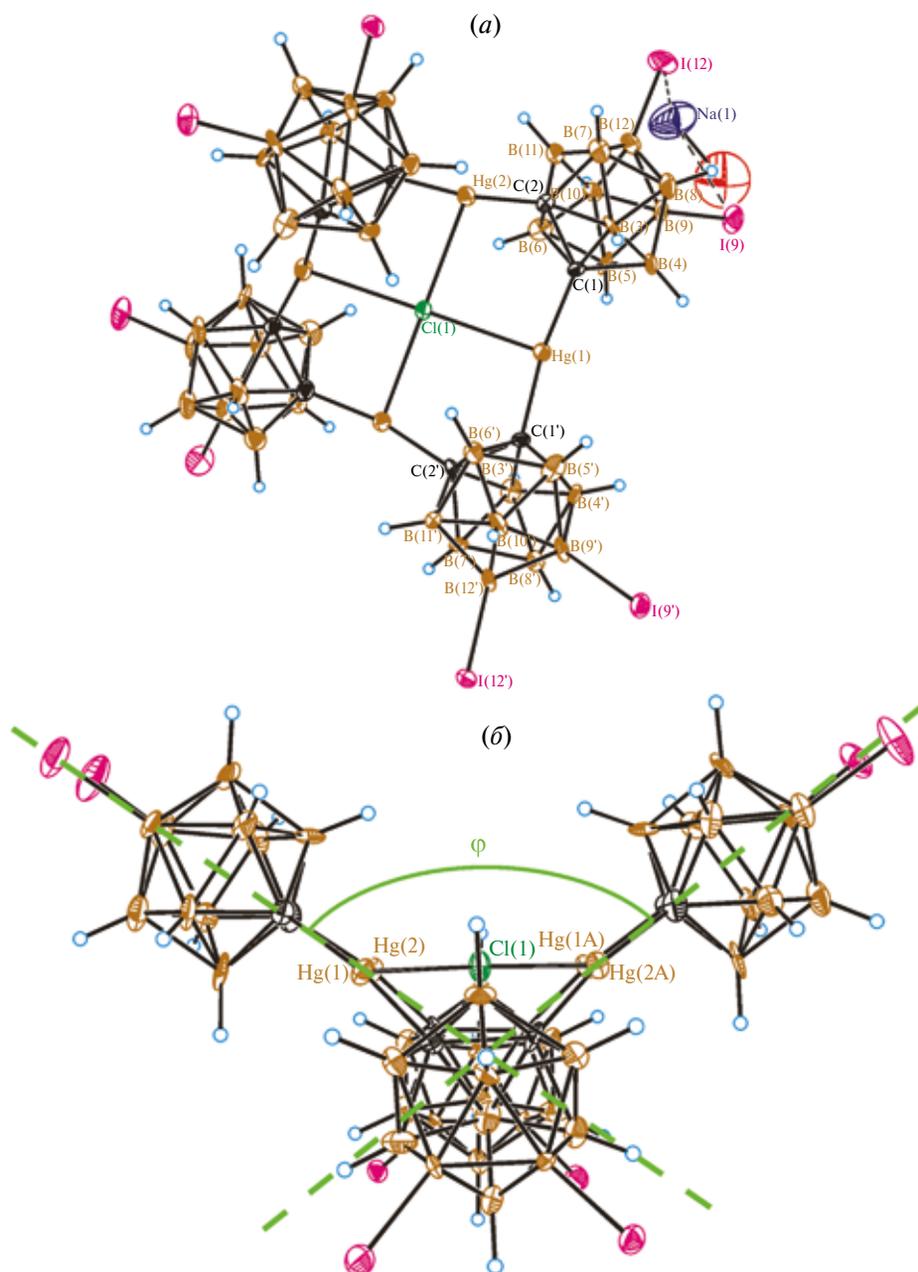
ветственно, что соизмеримо с усредненным расстоянием в неплоском комплексе ( $2.824$  Å) [33] и заметно короче такового в хлоридном комплексе материнского [12]меркуракарборанда-4, имеющего плоское строение ( $2.944$  Å) [30].

Кристаллическая структура комплекса III характеризуется наличием достаточно больших пустот, образующих каналы вдоль оси *c*. Объем пустоты на одну элементарную ячейку равен  $1834$  Å<sup>3</sup> (25%). Каналы заполнены катионами  $\text{Na}^+$  и молекулами воды, большинство из которых сильно разупорядочено. При этом часть координационной сферы катиона  $\text{Na}^+$  занимают атомы иода. Схожая картина наблюдается в структуре  $\{[(9,12-\text{I}_2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8-1,2'-\text{Hg})_4\text{I}_2]\text{Li}_2(\text{Me}_2\text{CO})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$  [31]. Помимо контактов  $\text{Na}^+\cdots\text{I}$ , в кристалле имеют место весьма прочные межмолекулярные взаимодействия  $\text{V}-\text{I}\cdots\text{Hg}$ ; с расстояниями  $\text{I}\cdots\text{Hg}$  ( $3.5462(2)$  и  $3.4154(2)$  Å, рис. 2), соизмеримыми с расстояниями  $\text{I}\cdots\text{Hg}$  в комплексах [12]меркуракарборандов-4 с иодид-анионом [16]. Отметим, что образование подобных межмолекулярных взаимодействий  $\text{I}\cdots\text{M}$  характерно также и для других типов макроциклических полидентатных кислот Льюиса с галогенными заместителями на периферии гетеромакроцикла [37]. В кристаллической структуре III также имеются многочисленные водородные связи  $\text{V}-\text{I}\cdots\text{H}-\text{V}$  (расстояние  $\text{I}\cdots\text{H}$  в пределах  $3.07-3.25$  Å) и галогеновая связь I типа  $\text{I}(12)\cdots\text{I}(9)'$  (рис. 2).

Эти достаточно прочные межмолекулярные взаимодействия, по-видимому, и ответственны за образование прочного и устойчивого трехмерного каркаса, содержащего полости. Логично предположить, что они должны во многом определять и конформацию структурно нежесткого макроцикла.

Интересно, что в отличие от комплекса с хлорид-ионом, в ранее описанном комплексе с иодид-ионом  $\{[(9,12-\text{I}_2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8-1,2'-\text{Hg})_4\text{I}_2]^{2-}$  искажения плоскости ртутьсодержащего макрогетероцикла не наблюдается [31], что можно объяснить стабилизирующим влиянием двух координированных с противоположных сторон макрогетероцикла иодид-анионов, которые не только препятствуют его искажению, но и более эффективно нейтрализуют его высокую льюисовскую кислотность.

Таким образом, в настоящей работе синтезирован ряд комплексов хлорид-иона с галогенпроизводными [12]меркуракарборанда-4 и опреде-



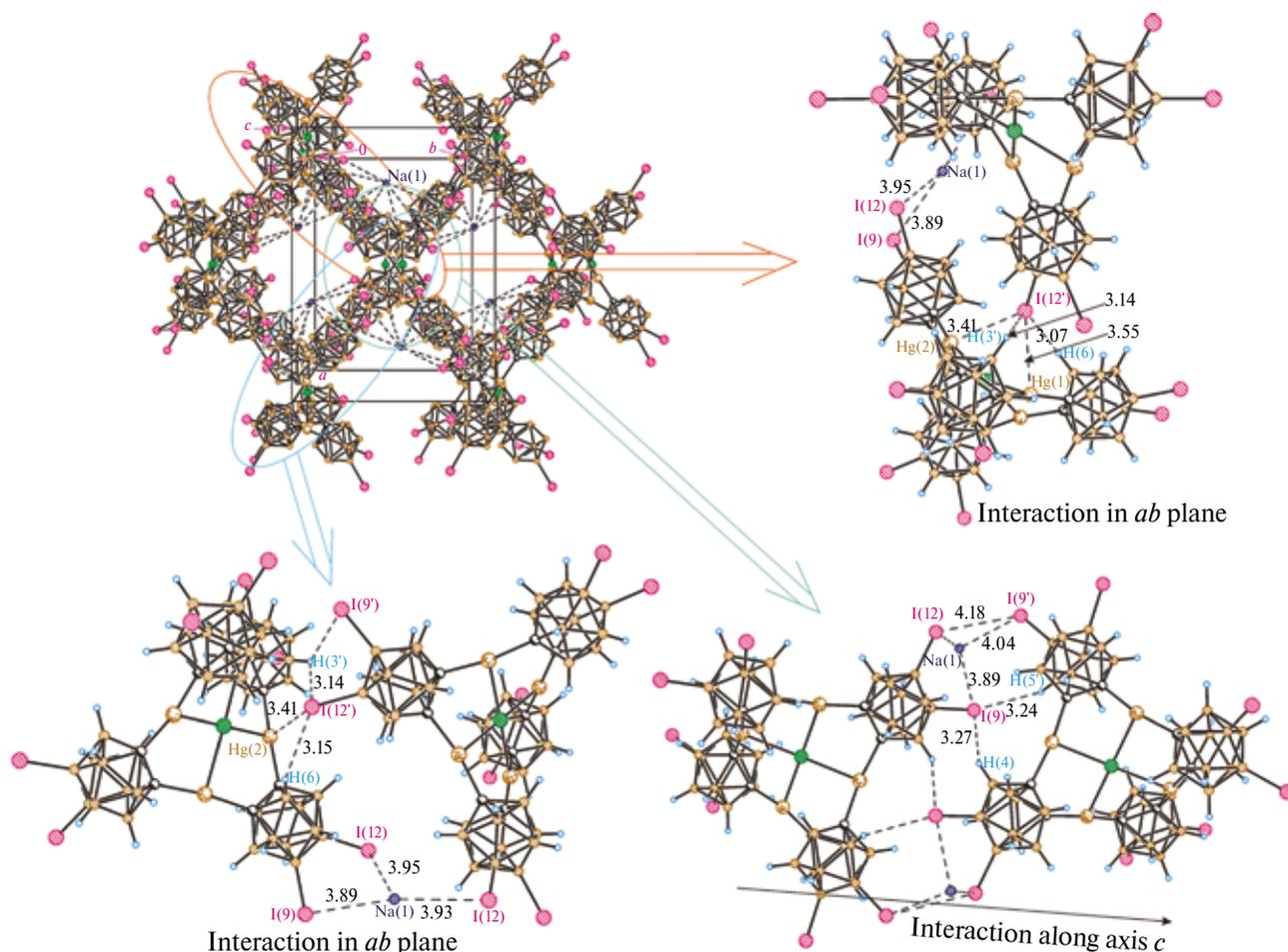
**Рис. 1.** Общий вид комплекса  $\{[(9,12-I_2-C_2V_{10}H_8-1,2'-Hg)_2]Cl\}^-$  в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50%-ной вероятностью. Приведены: нумерация только для симметрично-независимой части макроцикла (а); вид макроцикла сбоку (б). Угол  $\phi$  между "крыльями бабочки" определен как угол между плоскостями орто-карборановых ядер, проведенных через атомы C(1), C(2), B(9), B(12), Hg(1), Hg(2) (показаны зелеными пунктирными линиями).

лена молекулярная кристаллическая структура комплекса с октаиод [12]меркуракарборандом-4. Анализ кристаллической упаковки показывает, что заместители на периферии ртутьсодержащего макроцикла могут оказывать существенное влияние на его геометрию, приводя в случае комплекса с хлорид-ионом к конформации бабочки, которая, по-видимому, определяется совокупностью межмолекулярных взаимодействий в кристалле.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

ЯМР-спектральные исследования проводились с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений Российской академии наук функционирующе-



**Рис. 2.** Слева сверху: фрагмент кристаллической упаковки комплекса III (атомы водорода и молекулы воды не показаны). Справа сверху и внизу наиболее прочно связанные димерные ассоциаты. Межмолекулярные контакты показаны пунктиром и их расстояния приведены в Å.

го при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Рентгено-дифракционное исследование проведено с использованием оборудования ЦКП ФМИ Института общей и неорганической химии Российской академии наук в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00345).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frankland, E., Philos. Trans., 1852, vol. 142, p. 417. <https://www.jstor.org/stable/108548>
2. Frankland, E., Ann., 1853, vol. 85, no. 3, p. 329. <https://doi.org/10.1002/jlac.18530850308>
3. Frankland, E. and Duppa, B.F., J. Chem. Soc., 1863, vol. 16, p. 415. <https://doi.org/10.1039/JS8631600415>
4. Frankland, E. and Duppa, B.F., Ann., 1864, vol. 130, no. 1, p. 104. <https://doi.org/10.1002/jlac.18641300110>
5. Geier, D.A., King, P.G., Hooker, B.S., et al., Clin. Chim. Acta, 2015, vol. 444, p. 212. <https://doi.org/10.1016/j.cca.2015.02.030>
6. Макарова, Л.Г. и Несмеянов, А.Н., Методы элементоорганической химии. Т. 4. Ртуть. Наука, 1965 (Makarova, L.G. and Nesmeyanov, A.N., Methods of elemento-organic chemistry. Vol. 4. The organic compounds of mercury). Amsterdam (North-Holland), 1967.
7. Kuz'mina, L.G. and Struchkov, Yu.T., Croat. Chem. Acta, 1984, vol. 57, no. 4, p. 701. <https://hrcak.srce.hr/194141>
8. Сиваев, И.Б., Стогний, М.Ю. // Изв. АН. Сер. хим., 2019, № 2. С. 217 (Sivaev, I.B. and Stogniy, M.Yu., Russ. Chem. Bull., 2019, vol. 68, no. 2, p. 217). <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2379-5>
9. Pearce, K.G., Dinoi, C., Schwamm, R.J., et al., Adv. Sci.,

- 2023, vol. 10, no. 31, Art. 2304765.  
<https://doi.org/10.1002/adv.202304765>
10. *Larock, R.C.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1978, vol. 17, no. 1, p. 27. <https://doi.org/10.1002/anie.197800271>
11. *Taylor, T.J., Burress, C.N., and Gabbaï, F.P.*, *Organometallics*, 2007, vol. 26, no. 22, p. 5252.  
<https://doi.org/10.1021/om070125d>
12. *Yakovenko, A.A., Gallegos, J.H., Antipin, M.Yu., and Timofeeva, T.V.*, *Cryst. Growth Des.*, 2009, vol. 9, no. 1, p. 66. <https://doi.org/10.1021/cg8006603>
13. *Yakovenko, A.A., Gallegos, J.H., Antipin, M.Yu., et al.*, *Cryst. Growth Des.*, 2011, vol. 11, no. 9, p. 3964.  
<https://doi.org/10.1021/cg200547k>
14. *Himmelpach, A., Zähres, M. and Finze, M.*, *Inorg. Chem.*, 2011, vol. 50, no. 8, p. 3186.  
<https://doi.org/10.1021/ic200330d>
15. *Шур В.Б., Тихонова И.А.* Изв. АН. Сер. хим., 2003. № 12. С. 2401 (*Shur, V.B. and Tikhonova, I.A.*, *Russ. Chem. Bull.*, 2003, vol. 52, no. 12, p. 2539).  
<https://doi.org/10.1023/B:RUCB.0000019872.65342.9a>
16. *Долгушин Ф.М., Еременко И.Л.* Усп. химии. 2021. Т. 90. № 12. С. 1493 (*Dolgushin, F.M. and Eremenko, I.L.*, *Russ. Chem. Rev.*, 2021, vol. 90, no. 12, p. 1493). <https://doi.org/10.1070/rcr4998>
17. *Avdeeva, V.V., Malinina, E.A., Kuznetsov N.T.*, *Coord. Chem. Rev.*, 2022, vol. 469, Art. 214636.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214636>
18. *Loveday, O., Jover, J. and Echeverría, J.*, *Inorg. Chem.*, 2022, vol. 61, no. 32, p. 12526.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00921>
19. *Rozhkov, A.V., Katlenok, E.A., Zhmykhova, M.V., et al.*, *Inorg. Chem. Front.*, 2023, vol. 10, no. 2, p. 493.  
<https://doi.org/10.1039/D2QI02047E>
20. *Wedge, T.J. and Hawthorne, M.F.*, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, vol. 240, no. 1–2, p. 111.  
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00259-X](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00259-X)
21. *Sivaev, I.B., Anufriev, S.A., and Shmalko, A.V.*, *Inorg. Chim. Acta*, 2023, vol. 547, Art. 121339.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.121339>
22. *Anufriev, S.A., Timofeev, S.V., Zhidkova, O.B., et al.*, *Crystals*, 2022, vol. 12, no. 9, Art. 1251.  
<https://doi.org/10.3390/cryst12091251>
23. *Zhidkova, O.B., Druzina, A.A., Anufriev, S.A., et al.*, *Molbank*, 2022, vol. 2022, no. 1, Art. M1347.  
<https://doi.org/10.3390/M1347>
24. *Zheng, Z., Jiang, W., Zinn, A.A., et al.*, *Inorg. Chem.*, 1995, vol. 34, no. 8, p. 2095.  
<https://doi.org/10.1021/ic00112a023>
25. *Armarego, W.L.F. and Chai, C.L.L.*, *Purification of Laboratory Chemicals*, Burlington (MA, USA): Butterworth–Heinemann, 2009.
26. APEX2 and SAINT, Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2014.
27. *Sheldrick, G.M.*, *Acta Cryst. C*, 2015, vol. 71, no. 1, p. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
28. *Bayer, M.J., Jalisatgi, S.S., Smart, B., et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, vol. 43, no. 14, p. 1854.  
<https://doi.org/10.1002/anie.200352899>
29. *Zinn, A.A., Knobler, C.B., Harwell, D.E., and Hawthorne, M.F.*, *Inorg. Chem.*, 1999, vol. 38, no. 9, p. 2227. <https://doi.org/10.1021/ic9811244>
30. *Yang, X., Knobler, C.B., Zheng, Z., and Hawthorne, M.F.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, vol. 116, no. 16, p. 7142.  
<https://doi.org/10.1021/ja00095a018>
31. *Lee, H., Knobler, C.B., and Hawthorne, M.F.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, vol. 40, no. 11, p. 2124.  
[https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010601\)40:11<2124::AID-ANIE2124>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010601)40:11<2124::AID-ANIE2124>3.0.CO;2-W)
32. *Zheng, Z., Knobler, C.B., Mortimer, M.D., et al.*, *Inorg. Chem.*, 1996, vol. 35, no. 5, p. 1235.  
<https://doi.org/10.1021/ic951069o>
33. *Zheng, Z., Knobler, C.B., and Hawthorne, M.F.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, vol. 117, no. 18, p. 5105.  
<https://doi.org/10.1021/ja00123a012>
34. *Puga, A.V., Teixidor, F., Sillanpää, R., et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2009, vol. 15, no. 38, p. 9764.  
<https://doi.org/10.1002/chem.200900926>
35. *Suponitsky, K.Yu., Anisimov, A.A., Anufriev, S.A., et al.*, *Crystals*, 2021, vol. 11, no. 4, Art. 396.  
<https://doi.org/10.3390/cryst11040396>
36. *Suponitsky, K.Yu., Anufriev, S.A., and Sivaev, I.B.*, *Molecules*, 2023, vol. 28, no. 2, Art. 875.  
<https://doi.org/10.3390/molecules28020875>
37. *Lu, Z., Vanga, M., Li, S., et al.*, *Dalton Trans.*, 2023, vol. 52, no. 13, p. 3964.  
<https://doi.org/10.1039/D2DT03725D>

## Synthesis of Halogen-Substituted [12]Mercuracarborands-4. Crystal Structure of $\{[(9,12-I_2-C_2B_{10}H_8-1,2'-Hg)_4]Cl\}Na(H_2O)_n$

K. Yu. Suponitskii<sup>a</sup>, \*, S. A. Anufriev<sup>b</sup>, A. V. Shmal'ko<sup>b</sup>, and I. B. Sivaev<sup>b</sup>, \*\*

<sup>a</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>b</sup>Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

\*e-mail: kirshik@yahoo.com

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

The reactions of the dilithium derivatives of 9,12-dihalogen-*ortho*-carboranes 1,2-Li<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub>-9,12-X<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I) with mercury chloride HgCl<sub>2</sub> afford a number of complexes of the chloride ion with the halogen derivatives of [12]mercuracarborand-4:  $\{[(9,12-X_2-C_2B_{10}H_8-1,2'-Hg)_4]Cl\}Na \cdot nH_2O$ . The molecular crystal structure of the complex of the [12]mercuracarborand-4 octaiodine derivative with the chloride ion is determined by X-ray diffraction. The substituents at the periphery of the mercury-containing macrocycle are found to exert a substantial effect on the macrocycle geometry leading to the transition from the planar to butterfly conformation, whose geometry is predetermined by a set of intermolecular interactions in the crystal.

**Keywords:** *ortho*-carborane, halogen derivatives, mercury anticrowns, chloride complexes, X-ray diffraction

### REFERENCES

1. Frankland, E., Philos. Trans., 1852, vol. 142, p. 417. <https://www.jstor.org/stable/108548>
2. Frankland, E., Ann., 1853, vol. 85, no. 3, p. 329. <https://doi.org/10.1002/jlac.18530850308>
3. Frankland, E. and Duppa, B.F., J. Chem. Soc., 1863, vol. 16, p. 415. <https://doi.org/10.1039/JS8631600415>
4. Frankland, E. and Duppa, B.F., Ann., 1864, vol. 130, no. 1, p. 104. <https://doi.org/10.1002/jlac.18641300110>
5. Geier, D.A., King, P.G., Hooker, B.S., et al., Clin. Chim. Acta, 2015, vol. 444, p. 212. <https://doi.org/10.1016/j.cca.2015.02.030>
6. Makarova, L.G. and Nesmeyanov, A.N., Methods of Elemento-organic Chemistry. Vol. 4. The Organic Compounds of Mercury, Amsterdam, 1967.
7. Kuz'mina, L.G. and Struchkov, Yu.T., Croat. Chem. Acta, 1984, vol. 57, no. 4, p. 701. <https://hrcak.srce.hr/194141>
8. Sivaev, I.B. and Stogniy, M. Yu., Russ. Chem. Bull., 2019, vol. 68, no. 2, p. 217. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2379-5>
9. Pearce, K.G., Dinoi, C., Schwamm, R.J., et al., Adv. Sci., 2023, vol. 10, no. 31, p. 2304765. <https://doi.org/10.1002/advs.202304765>
10. Larock, R.C., Angew. Chem. Int. Ed., 1978, vol. 17, no. 1, p. 27. <https://doi.org/10.1002/anie.197800271>
11. Taylor, T.J., Burrell, C.N., and Gabbai, F.P., Organometallics, 2007, vol. 26, no. 22, p. 5252. <https://doi.org/10.1021/om070125d>
12. Yakovenko, A.A., Gallegos, J.H., Antipin, M. Yu., and Timofeeva, T.V., Cryst. Growth Des., 2009, vol. 9, no. 1, p. 66. <https://doi.org/10.1021/cg8006603>
13. Yakovenko, A.A., Gallegos, J.H., Antipin, M. Yu., et al., Cryst. Growth Des., 2011, vol. 11, no. 9, p. 3964. <https://doi.org/10.1021/cg200547k>
14. Himmelspach, A., Zahres, M., and Finze, M., Inorg. Chem., 2011, vol. 50, no. 8, p. 3186. <https://doi.org/10.1021/ic200330d>
15. Shur, V.B. and Tikhonova, I.A., Russ. Chem. Bull., 2003, vol. 52, no. 12, p. 2539. <https://doi.org/10.1023/B:RUCB.0000019872.65342.9a>
16. Dolgushin, F.M. and Eremenko, I.L., Russ. Chem. Rev., 2021, vol. 90, no. 12, p. 1493. <https://doi.org/10.1070/rcr4998>
17. Avdeeva, V.V., Malinina, E.A., and Kuznetsov, N.T., Coord. Chem. Rev., 2022, vol. 469, p. 214636. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214636>
18. Loveday, O., Jover, J., and Echeverria, J., Inorg. Chem., 2022, vol. 61, no. 32, p. 12526. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00921>
19. Rozhkov, A.V., Katlenok, E.A., Zhmykhova, M.V., et al., Inorg. Chem. Front., 2023, vol. 10, no. 2, p. 493. <https://doi.org/10.1039/D2QI02047E>
20. Wedge, T.J. and Hawthorne, M.F., Coord. Chem. Rev., 2003, vol. 240, nos. 1–2, p. 111. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00259-X](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00259-X)
21. Sivaev, I.B., Anufriev, S.A., and Shmalko, A.V., Inorg. Chim. Acta, 2023, vol. 547, p. 121339. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.121339>
22. Anufriev, S.A., Timofeev, S.V., Zhidkova, O.B., et al., Crystals, 2022, vol. 12, no. 9, 1251. <https://doi.org/10.3390/cryst12091251>
23. Zhidkova, O.B., Druzina, A.A., Anufriev, S.A., et al., Molbank, 2022, vol. 2022, no. 1, p. M1347. <https://doi.org/10.3390/M1347>
24. Zheng, Z., Jiang, W., Zinn, A.A., et al., Inorg. Chem., 1995, vol. 34, no. 8, p. 2095. <https://doi.org/10.1021/ic00112a023>
25. Armarego, W.L.F. and Chai, C.L.L., Purification of Laboratory Chemicals, Burlington: Butterworth-Heinemann, 2009.

26. APEX2 and SAINT, Madison: Bruker AXS Inc., 2014.
27. *Sheldrick, G.M.*, Acta Cryst., Sect. C: Struct. Chem., 2015, vol. 71, no. 1, p. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
28. *Bayer, M.J., Jalisatgi, S.S., Smart, B., et al.*, Angew. Chem. Int. Ed., 2004, vol. 43, no. 14, p. 1854.  
<https://doi.org/10.1002/anie.200352899>
29. *Zinn, A.A., Knobler, C.B., Harwell, D.E., and Hawthorne, M.F.*, Inorg. Chem., 1999, vol. 38, no. 9, p. 2227. <https://doi.org/10.1021/ic9811244>
30. *Yang, X., Knobler, C.B., Zheng, Z., and Hawthorne, M.F.*, J. Am. Chem. Soc., 1994, vol. 116, no. 16, p. 7142.  
<https://doi.org/10.1021/ja00095a018>
31. *Lee, H., Knobler, C.B., and Hawthorne, M.F.*, Angew. Chem. Int. Ed., 2001, vol. 40, no. 11, p. 2124.  
[https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010601\)40:11<2124::AID-ANIE2124>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010601)40:11<2124::AID-ANIE2124>3.0.CO;2-W)
32. *Zheng, Z., Knobler, C.B., Mortimer, M.D., et al.*, Inorg. Chem., 1996, vol. 35, no. 5, p. 1235.  
<https://doi.org/10.1021/ic951069o>
33. *Zheng, Z., Knobler, C.B., and Hawthorne, M.F.*, J. Am. Chem. Soc., 1995, vol. 117, no. 18, p. 5105.  
<https://doi.org/10.1021/ja00123a012>
34. *Puga, A.V., Teixidor, F., Sillanpaa, R., et al.*, Chem. Eur. J., 2009, vol. 15, no. 38, p. 9764.  
<https://doi.org/10.1002/chem.200900926>
35. *Suponitsky, K.Yu., Anisimov, A.A., Anufriev, S.A., et al.*, Crystals, 2021, vol. 11, no. 4, p. 396.  
<https://doi.org/10.3390/cryst11040396>
36. *Suponitsky, K.Yu., Anufriev, S.A., and Sivaev, I.B.*, Molecules, 2023, vol. 28, no. 2, p. 875.  
<https://doi.org/10.3390/molecules28020875>
37. *Lu, Z., Vanga, M., Li, S., et al.*, Dalton Trans., 2023, vol. 52, no. 13, p. 3964.  
<https://doi.org/10.1039/D2DT03725D>