

Том 50, Номер 11

ISSN 0132-344X

Ноябрь 2024



КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ

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



НАУКА
— 1727 —



СОДЕРЖАНИЕ

Том 50, номер 11, 2024

Строение и магнитные свойства комплексов гексакоординированного Ni(II) на основе бис-гетарилгидразонов диацетила <i>М. В. Мелихов, Д. В. Корчагин, Ю. П. Туполова, Л. Д. Попов, В. А. Четверикова, В. В. Ткачев, А. Н. Утенышев, Н. Н. Ефимов, И. Н. Щербаков, С. М. Алдошин</i>	739
Фотофизические свойства и биологическая активность комплексов $R_2Sn(IV)L$ с тридентатными O,N,O'-донорными основаниями Шиффа <i>Д. А. Бурмистрова, Н. П. Поморцева, К. Д. Пашаева, М. П. Половинкина, Н. Р. Альмяшева, Ф. М. Долгушин, Е. Д. Целуковская, И. В. Ананьев, О. П. Демидов, А. И. Поддельский, Н. Т. Берберова, И. Л. Еременко, И. В. Смолянинов</i>	753
Координационные соединения 3d-металлов с 2,4-диметилпиразоло[1,5-a]бензимидазолом: магнитные и биологические свойства <i>О. Г. Шакирова, Т. А. Кузьменко, Н. В. Куратьева, Л. С. Ключова, А. Н. Лавров, Л. Г. Лавренова</i>	773
Соли имидазолия с гетерометаллическими комплексными анионами $[Co_2Li_2(Piv)_8]^{2-}$: синтез, строение и магнитные свойства <i>И. К. Рубцова, П. Н. Васильев, Ю. К. Воронина, М. А. Шмелев, Н. Н. Ефимов, С. А. Николаевский, И. Л. Еременко, М. А. Кискин</i>	787
Механизм формирования <i>транс</i> - и <i>цис</i> -изомеров бис-хелатных комплексов Pd(II) и Pt(II) на основе (N,O(S,Se))-бидентатных азометинов. Квантово-химическое исследование <i>Н. Н. Харабаев, Д. В. Стегленко, В. И. Минкин</i>	799

УДК 541.49+544.183+539.26+544.163.3+546.742

СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ГЕКСАКООРДИНИРОВАННОГО Ni(II) НА ОСНОВЕ бис-ГЕТАРИЛГИДРАЗОНОВ ДИАЦЕТИЛА

© 2024 г. М. В. Мелихов¹, Д. В. Корчагин^{2, *}, Ю. П. Туполова^{1, **}, Л. Д. Попов¹,
В. А. Четверикова¹, В. В. Ткачев², А. Н. Утенышев², Н. Н. Ефимов³,
И. Н. Щербаков¹, С. М. Алдошин²

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия

³Институт общей и неорганической химии им. Курнакова, Москва, Россия

*e-mail: korden@icp.ac.ru

**e-mail: yptupolova@sfedu.ru

Поступила в редакцию 05.02.2024 г.

После доработки 21.02.2024 г.

Принята к публикации 13.03.2024 г.

Синтезированы моноядерные комплексы никеля состава $[\text{NiL}^1(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{ДМСО}$ (I), $[\text{NiL}^1(\text{NCS})_2] \cdot \text{ДМФА}$ (II) и $[\text{NiL}^2(\text{NCS})_2] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (III) с искаженным октаэдрическим строением координационного узла, где L^1 и L^2 — тетраденатные лигандные системы, полученные на основе продуктов конденсации диацетила с 2-гидразинохинолином и 2-гидразино-4,6-диметилпиримидином соответственно. Строение соединений установлено методами ИК-спектроскопии и РСА (CCDC № 2219793 (I), 2142035 (II), 2219794 (III)). Проведено квантово-химическое моделирование аксиального параметра магнитной анизотропии в нулевом поле (D) полученных соединений в рамках метода SA-CASSCF+NEVPT2. Показано, что комплексы характеризуются трехосной магнитной анизотропией, близкой к легкой плоскости намагничивания с положительным значением параметра D . Значение аксиального параметра магнитной анизотропии ($D_{\text{эксп.}} = 8.79 \text{ см}^{-1}$), полученное аппроксимацией данных магнитометрии комплекса $[\text{NiL}^2(\text{NCS})_2] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, согласуется с расчетной величиной ($D_{\text{расч.}} = 11.5 \text{ см}^{-1}$).

Ключевые слова: бис-гетарилгидразоны, комплексы никеля(II), квантово-химическое моделирование, аксиальный параметр магнитной анизотропии, РСА

DOI: 10.31857/S0132344X24110014, **EDN:** LNLALO

Исследования в области мономолекулярного магнетизма являются одним из наиболее актуальных направлений современной координационной химии. Повышенный интерес к мономолекулярным магнитам (МММ) обусловлен перспективами их применения в устройствах сверхплотного хранения и обработки информации, в области спинтроники и квантовых вычислений [1–5]. Известно, что способность соединений проявлять свойства молекулярного магнита, т.е. сохранять намагниченность в пределах одной молекулы в течение длительного времени, зависит от наличия энергетического барьера между двумя противоположными ориентациями магнитного момента, величина которого, в первую очередь, определяется значением

аксиального параметра магнитной анизотропии (D) [6–9]. Поэтому изучение факторов, влияющих на знак и величину D , играет важную роль для направленного синтеза молекулярных магнитных материалов. К таким факторам относятся строение координационного полиэдра, природа лигандов и металла-комплексобразователя, кристаллическая упаковка комплекса и т.д. [10–14]. В качестве моделей для изучения влияния молекулярной структуры соединений на значение параметра D используются моноядерные комплексы $3d$ -металлов. Это обусловлено тем, что направленный выбор лигандной системы позволяет получать металлохелаты с определенной симметрией координационного полиэдра и силой поля лиганда, что, в свою

очередь, влияет на расщепление d -АО, спиновое состояние системы и, как следствие, величину аксиального параметра магнитной анизотропии. Известно много примеров мооядерных комплексов Co(II), Fe(II), которые характеризуются высокими значениями D и проявляют свойства моноионных магнитов (МИМ) [10–12].

Одним из перспективных классов полиденатных лигандных систем, используемых для получения координационных соединений, являются гидразоны и азометины дикарбонильных соединений [15, 16]. Ранее нами были получены комплексы гексакоординированного Co(II) на основе *бис*-гидразонов — продуктов конденсации диацетила с 2-гидразинохинолином и 2-гидразино-4,6-диметилпиримидином, демонстрирующие индуцированное полем поведение МИМ [17–19]. Направленный выбор этих *бис*-гидразонов в качестве лигандных систем был обусловлен их жестким, тетраденатным N_4 -донорным строением, которое способствовало искажению координационного узла в сторону тригонально-призматической симметрии. Именно близость строения координационного полиэдра к тригональной призме определяет в комплексах Co(II) наличие сильной магнитной анизотропии аксиального типа и свойства МИМ. В продолжение этих исследований нами были синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы никеля(II) $[NiL^1(NCS)_2] \cdot 2DMCO$ (I), $[NiL^1(NCS)_2] \cdot DMFA$ (II) и $[NiL^2(NCS)_2] \cdot 0,5CH_3OH \cdot 1,5H_2O$ (III), где L^1 и L^2 — *бис*-хинолил- и *бис*-диметилпиримидилгидразон диацетила соответственно. С помощью методов квантово-химического моделирования были рассчитаны параметры расщепления в нулевом поле (компонент g - и D -тензора) полученных комплексов, а также проведено изучение их электронного и геометрического строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Гидразинохинолин и 2-гидразино-4,6-диметилпиримидин синтезировали в соответствии с ранее описанными методиками [20, 21]. *Бис*-хинолилгидразон диацетила (L^1) получали в соответствии с методикой [22], *бис*-диметилпиримидилгидразон диацетила (L^2) — в соответствии с методикой [19]. Все остальные реагенты и растворители приобретали из коммерческих источников и использовали без дополнительной очистки. Инфракрасные спектры твердых образцов регистрировали с помощью спектрометра Varian Scimitar 1000 FT-IR в диапазоне 400–4000 cm^{-1} . Элементный анализ C, H, и N

выполняли на приборе PerkinElmer 240C. Анализ содержания никеля проводили гравиметрически после прокаливания образца комплекса при доступе воздуха до постоянной массы.

Синтез $[NiL^1(NCS)_2] \cdot 2DMCO$ (I), $[NiL^1(NCS)_2] \cdot DMFA$ (II). Горячий раствор $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.146 г, 0.4 ммоль) в метаноле (6 мл) приливали к кипящему раствору L^1 (0.15 г, 0.4 ммоль) в метаноле (7 мл), раствор окрашивался в коричневый цвет. Через 5 мин добавляли твердый KSCN (0.079 г, 0.8 ммоль), образовывался аморфный коричневый осадок. Реакционную смесь кипятили 3 ч с обратным холодильником. Осадок отфильтровывали и промывали метанолом.

Темно-зеленые кристаллы $[NiL^1(NCS)_2] \cdot 2DMCO$ (I) образовались через несколько сут в результате перекристаллизации полученного осадка из DMCO. Выход: 0.19 г (68%). $T_{пл} > 260^\circ C$.

Найдено, %: C 47.9; H 4.7; N 16.1; Ni 8.2.

Для $C_{28}H_{32}N_8O_2S_4Ni$

вычислено, %: C 48.07; H 4.61; N 16.02; Ni 8.39;
O 4.57; S 18.33.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3132 ν (NH), 2096 ν (NCS^-), 1633 ν ($C=N$), 1618 ν ($C=N$), 1602 ν ($C=N$), 1579 ν , 1521 ν , 1483 ν , 1424 ν , 1384 ν , 1322 ν , 1312 ν , 1257 ν , 1241 ν , 1229 ν , 1178 ν , 1116 ν , 971 ν , 943 ν , 864 ν , 815 ν , 774 ν , 749 ν , 624 ν , 553 ν , 529 ν , 512 ν , 485 ν , 469 ν , 448 ν , 423 ν .

Темно-зеленые кристаллы $[NiL^1(NCS)_2] \cdot DMFA$ (II) образовались через несколько сут в результате перекристаллизации из DMFA. Выход: 0.16 г (64%). $T_{пл} > 260^\circ C$.

Найдено, %: C 52.7; H 4.3; N 20.6; Ni 9.3.

Для $C_{27}H_{27}N_9OS_2Ni$

вычислено, %: C 52.61; H 4.41; N 20.45; Ni 9.52;
O 2.60; S 10.40.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3191 (NH), 3139 ν (NH), 2093 ν (NCS^-), 2049 ν (NCS^-), 1664 ν ($C=N$), 1605 ν ($C=N$), 1569 ν ($C=N$), 1520 ν , 1477 ν , 1426 ν , 1388 ν , 1310 ν , 1239 ν , 1185 ν , 1146 ν , 1105 ν , 978 ν , 953 ν , 819 ν , 775 ν , 750 ν , 668 ν , 634 ν , 578 ν , 515 ν , 475 ν , 444 ν .

Синтез $[NiL^2(NCS)_2] \cdot 0,5CH_3OH \cdot 1,5H_2O$ (III). Горячий раствор $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.17 г, 0.46 ммоль) в метаноле (3 мл) приливали к кипящему раствору L^2 (0.15 г, 0.46 ммоль) в метаноле (5 мл), раствор окрашивался в коричневый цвет. Через 5 мин добавляли твердый KSCN (0.09 г, 0.92 ммоль) — образовался зеленый

кристаллический осадок. Реакционную смесь кипятили 3 ч с обратным холодильником. Осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси ДМСО—метанол. Через 3 сут в растворе образовались зеленые кристаллы комплекса III. Выход 0.15 г (61%). $T_{пл} > 260\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Найдено, %: С 40.3; Н 5.0; N 25.9; Ni 10.8.

Для $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_{10}\text{O}_2\text{S}_2\text{Ni}$

вычислено, %: С 40.82; Н 5.00; N 25.73; Ni 10.78;
О 5.88; S 11.78.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3563, 3382 cm^{-1} (ОН, растворитель), 3159 cm^{-1} (NH), 2104, 2062 cm^{-1} (NCS^-), 1631 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$), 1602 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$), 1555 (cm^{-1}), 1433 cm^{-1} , 1387 cm^{-1} , 1364 cm^{-1} , 1347 cm^{-1} , 1329 cm^{-1} , 1248 cm^{-1} , 1229 cm^{-1} , 1207 cm^{-1} , 1187 cm^{-1} , 1132 cm^{-1} , 1031 cm^{-1} , 998 cm^{-1} , 847 cm^{-1} , 810 cm^{-1} , 785 cm^{-1} , 692 cm^{-1} , 627 cm^{-1} , 538 cm^{-1} , 520 cm^{-1} , 490 cm^{-1} , 486 cm^{-1} .

Магнитные данные получали с помощью системы измерения физических свойств Quantum Design PPMS-9 (Quantum Design). Температурную зависимость магнитной восприимчивости соединения III измеряли на поликристаллическом образце в диапазоне температур 2–300 К в приложенном магнитном поле 0.5 Тл. Диамагнитную поправку рассчитывали по схеме Паскаля. Полевую зависимость намагниченности образца измеряли при $T = 1.8$ и 5 К.

РСА монокристаллических образцов I–III проведен на автоматическом дифрактометре XCalibur фирмы Agilent с координатным CCD детектором EOS (Agilent Technologies UK Ltd., Yarnton, Oxfordshire, England). Сбор отражений, определение и уточнение параметров элементарных ячеек выполнены с использованием специализированного программного пакета CrysAlis PRO [23]. Рентгенодифракционные данные получены при температуре образцов 100.0(1) К с использованием MoK_{α} -излучения ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$). Структуры решены прямыми методами. Полноматричное уточнение позиций и тепловых параметров неводородных атомов выполнено изотропно, а затем анизотропно по МНК. Все вычисления проведены по комплексу программ SHELXTL [24]. В структуре I молекула ДМСО разупорядочена по двум позициям. В кристаллах соединения III в дополнение к координационному соединению $[\text{NiL}^2(\text{NCS})_2]$ содержатся две молекулы кристаллизационной воды, содержащей атомы кислорода O(1) и O(2w), одна из которых (с атомом O(2w)) статистически равномерно замещена молекулой метанола, и для нее атомы водорода не определены. Основные кристаллографические характеристики соединений I–III представлены в табл. 1.

Полная информация по исследованным структурам I–III, в том числе значения расстояний и углов в молекулах, депонирована в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC № 2219793 (I), 2142035 (II), 2219794 (III)); www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Расчет электронной структуры комплексов проводили в рамках многоконфигурационного метода самосогласованного поля в приближении полного активного пространства, усредненного по состояниям (SA-CASSCF) [25–27], с последующим уточнением в рамках N-электронной валентной теории возмущений второго порядка (NEVPT2) [28–31]. Скалярные релятивистские эффекты учитывались в приближении Дугласа–Кролла–Гесса [32]. Для всех атомов использовали сегментированный полноэлектронный релятивистски сжатый вариант [33] трехэкспонентного базисного набора Альрихса, расширенного поляризационными функциями, типа def2-TZVP [33–36]. Для сокращения времени расчета использовалось разложение электронной плотности во вспомогательном базисе [37]. Спин-орбитальное взаимодействие учитывалось в рамках квазивыврожденной теории возмущений (QDPT) [8]. Все расчеты проведены с помощью программы ORCA v. 4.1.1 [38].

В активное пространство CAS(8,5) включали пять молекулярных орбиталей (МО) с преимущественным вкладом $3d$ -АО атома никеля и восемь электронов, соответствующих электронной конфигурации d^8 . В разложение волновой функции включались все возможные мультиплетные состояния.

Координаты ядер неводородных атомов брали из результатов РСА, положение атомов водорода предварительно оптимизировалось с использованием функционала BP86 и базисного набора def2-TZVP.

Расщепление d -орбиталей анализировали с помощью неэмпирической теории поля лигандов (AIFLT) [39, 40], реализованной в программе ORCA. D - и g -тензоры рассчитывали в рамках приближения эффективного гамильтониана.

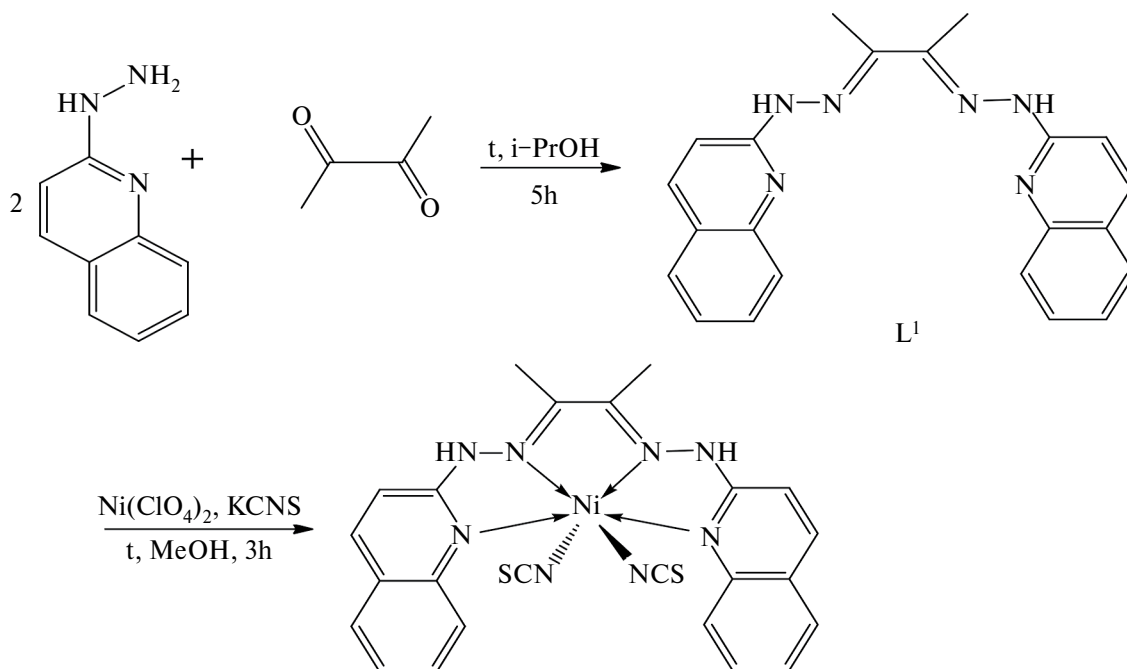
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Бис-гетарилгидразоны L^1 , L^2 и комплексы Ni(II) на их основе $[\text{NiL}^1(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{ДМСО}$ (I), $[\text{NiL}^1(\text{NCS})_2] \cdot \text{ДМФА}$ (II) и $[\text{NiL}^2(\text{NCS})_2] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (III) были синтезированы в соответствии со схемами 1, 2.

Состав и строение комплексов I–III были установлены с помощью методов элементного

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения для соединений I–III

Параметр	Значение		
	I	II	III
Эмпирическая формула	$C_{24}H_{20}N_8S_2Ni \cdot 2(C_2H_6OS)$	$C_{24}H_{20}N_8S_2Ni \cdot C_3H_7NO$	$C_{18}H_{22}N_{10}S_2Ni \cdot 0,5(CH_4O) \cdot 1,5(H_2O)$
T , К	100	100	100
Кристаллографическая система,	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр. группа	$C2/c$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
a , Å	14.5773(9)	9.7429(5)	11.5401(10)
b , Å	13.9580(6)	10.5293(5)	15.7363(11)
c , Å	17.1312(9)	14.0584(7)	13.7381(10)
α , град	90	96.241(4)	90
β , град	113.833(6)	103.499(4)	100.391(9)
γ , град	90	98.247(4)	90
V , Å ³	3188.5(3)	1372.62(12)	2453.903
Z	4	2	4
ρ (выч.), г см ⁻³	1.457	1.491	1.465
μ , мм ⁻¹	0.911	0.899	0.998
$F(000)$	1456	640	1124
Диапазон θ , град	2.8, 26.3	2.9, 29.1	3.0, 29.1
Диапазон индексов hkl	$-18 \leq h \leq 18$; $-15 \leq k \leq 17$; $-21 \leq l \leq 20$	$-13 \leq h \leq 13$; $-14 \leq k \leq 14$; $-17 \leq l \leq 19$	$-15 \leq h \leq 15$; $-21 \leq k \leq 10$; $-18 \leq l \leq 10$
Число отражений измеренных/независимых	7093, 3252	12694, 7328	12690, 6562
Полнота до $\theta = \max$	0.998	0.995	0.999
Число параметров	236	361	324
R_1 , wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0347, 0.0769	0.0361, 0.0765	0.0520, 0.1106
R_1 , wR_2 (все данные)	0.0422, 0.0804	0.0486, 0.0826	0.0815, 0.1205
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, е/Å ³	-0.33/0.41	-0.38/0.36	-0.90/0.67

**Схема 1.**

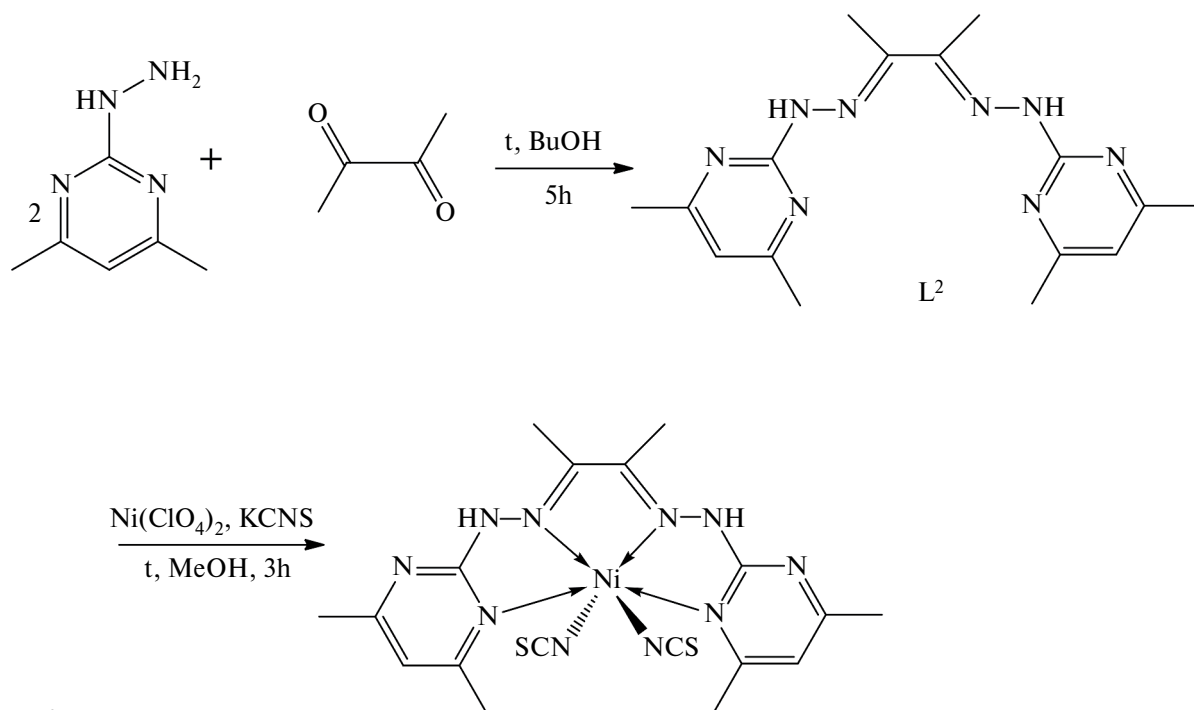


Схема 2.

анализа, ИК спектроскопии, рентгеноструктурного анализа.

В ИК-спектрах комплексов в области $3191\text{--}3132\text{ см}^{-1}$ наблюдается полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям NH-групп. Полосы поглощения валентных колебаний групп $\text{C}=\text{N}$ претерпевают смещение на $15\text{--}40\text{ см}^{-1}$ по сравнению со спектром лиганда и наблюдаются в виде полос сильной и средней интенсивности в области $1634\text{--}1569\text{ см}^{-1}$. Полученные данные указывают на то, что бис-гидразоны L^1 , L^2 в комплексах I–III ведут себя как тетраденатные лигандные системы в нейтральной форме, координируясь к иону никеля атомами азота азометиновых и гетероциклических фрагментов. Наличие NCS^- -анионов в составе комплексов подтверждается высокоинтенсивной полосой поглощения в области $2104\text{--}2049\text{ см}^{-1}$.

Кристаллическая структура комплексов I–III была установлена методом РСА.

На рис. 1–3 представлена молекулярная структура координационных соединений I–III соответственно. В табл. 2 приведены значения избранных геометрических параметров координационной сферы соединений.

Во всех соединениях ион никеля находится полностью в азотном донорном окружении. Координационный полиэдр иона никеля в комплексах I–III состоит из четырех атомов азота тетраденатного лиганда, расположенных

в псевдоэкваториальной плоскости, и двух атомов азота анионов NCS^- , занимающих аксиальные положения.

Наиболее короткие координационные связи иона Ni образуются с аксиальными лигандами NCS^- . Длины связей $\text{Ni}\text{--}\text{N}$ в псевдоэкваториальной плоскости значительно различаются, расстояния металл — атом азота гетероциклического фрагмента ($\text{Ni}\text{--}\text{N}_{\text{гет}}$) на $\sim 0.2\text{ \AA}$ больше, чем металл — атом азота диацетильного фрагмента ($\text{Ni}\text{--}\text{N}_{\text{диац}}$), что обусловлено особенностями строения органического лиганда.

Так как при координации иона Ni образуются три конденсированных пятизвенных хелатных цикла с внутрициклическими углами при ионе никеля $\text{N}(1\text{A})\text{Ni}(1)\text{N}(3\text{A})$ $75.21(6)^\circ$, $\text{N}(1\text{A})\text{Ni}(1)\text{N}(1)$ $75.52(6)^\circ$ в I, $\text{N}(1)\text{NiN}(3)$ $74.65(5)^\circ$, $\text{N}(1)\text{NiN}(4)$ $75.16(6)^\circ$, $\text{N}(4)\text{NiN}(6)$ $74.80(5)^\circ$ в II и $\text{N}(5)\text{Ni}(1)\text{N}(3)$ $74.08(8)^\circ$, $\text{N}(5)\text{Ni}(1)\text{N}(6)$ $75.68(8)^\circ$, $\text{N}(6)\text{Ni}(1)\text{N}(4)$ $= 72.77(8)^\circ$ в III, внешнециклический угол в экваториальной плоскости оказывается значительным по величине: $\text{N}(3\text{A})\text{Ni}(1)\text{N}(3)$ $134.23(7)^\circ$ в I, $\text{N}(3)\text{NiN}(6)$ $135.62(5)^\circ$ в II и $\text{N}(3)\text{Ni}(1)\text{N}(4)$ $137.44(7)^\circ$ в III. В результате наблюдается отклонение угла между атомами азота аксиально координированных NCS^- -анионов ($\text{N}_{\text{NCS1}}\text{NiN}_{\text{NCS2}}$) от 180° : $\text{N}(4)\text{Ni}(1)\text{N}(4\text{A})$ $169.91(8)^\circ$ в I, $\text{N}(7)\text{Ni}(8)\text{N}$ $166.09(6)^\circ$ в II, $\text{N}(1)\text{Ni}(1)\text{N}(2)$ $163.59(9)^\circ$ в III. Положение донорных атомов азота в псевдоэкваториальной плоскости

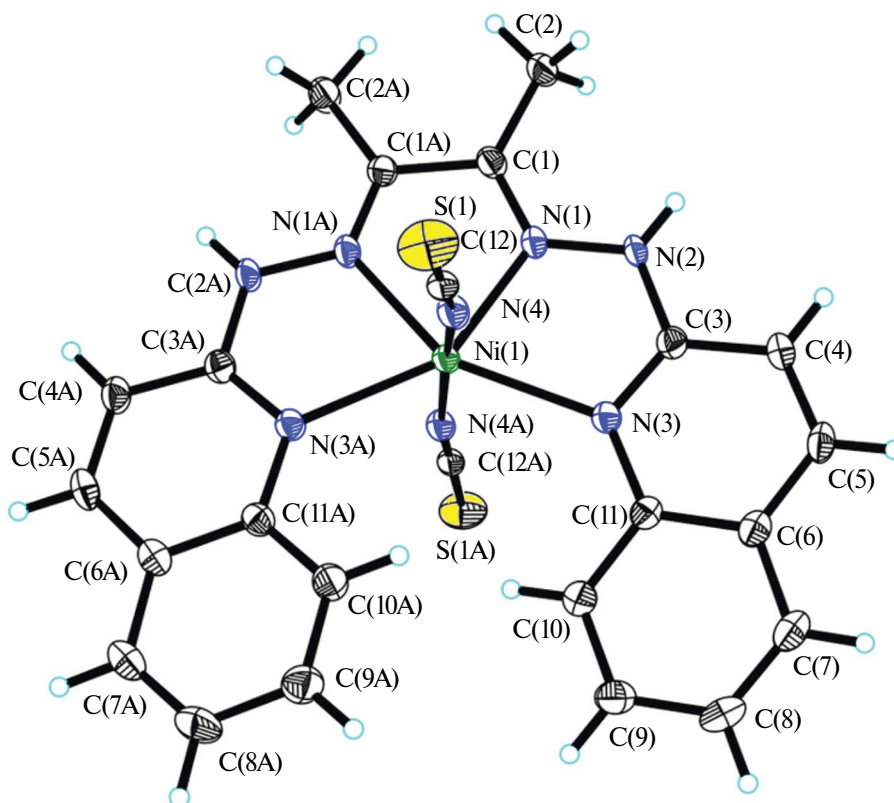


Рис. 1. Молекулярное строение комплекса I (без молекулы ДМСО).

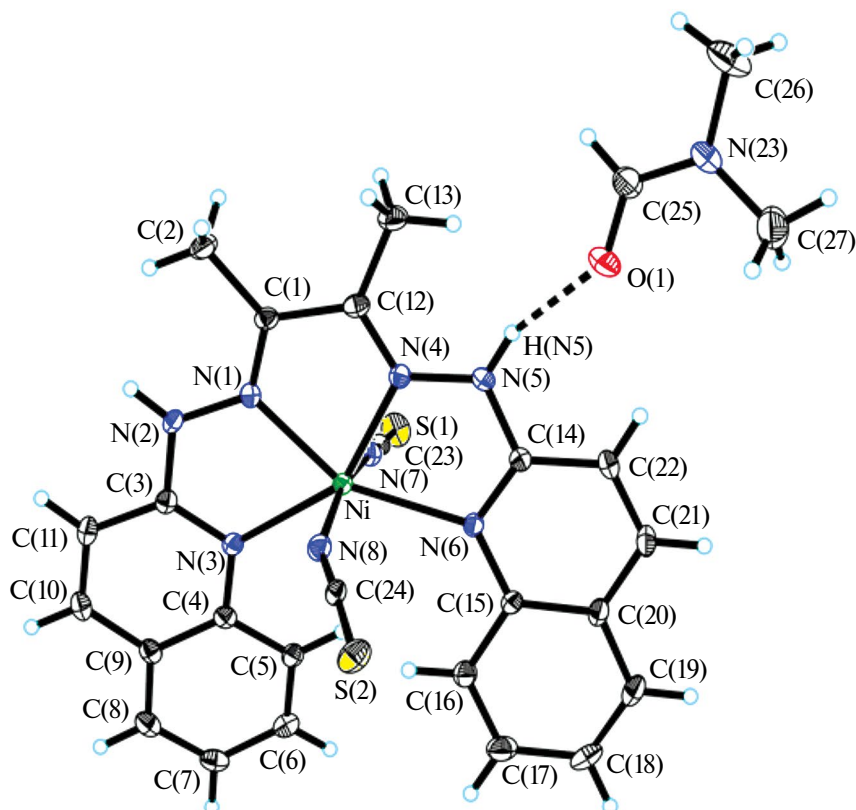


Рис. 2. Молекулярное строение комплекса II.

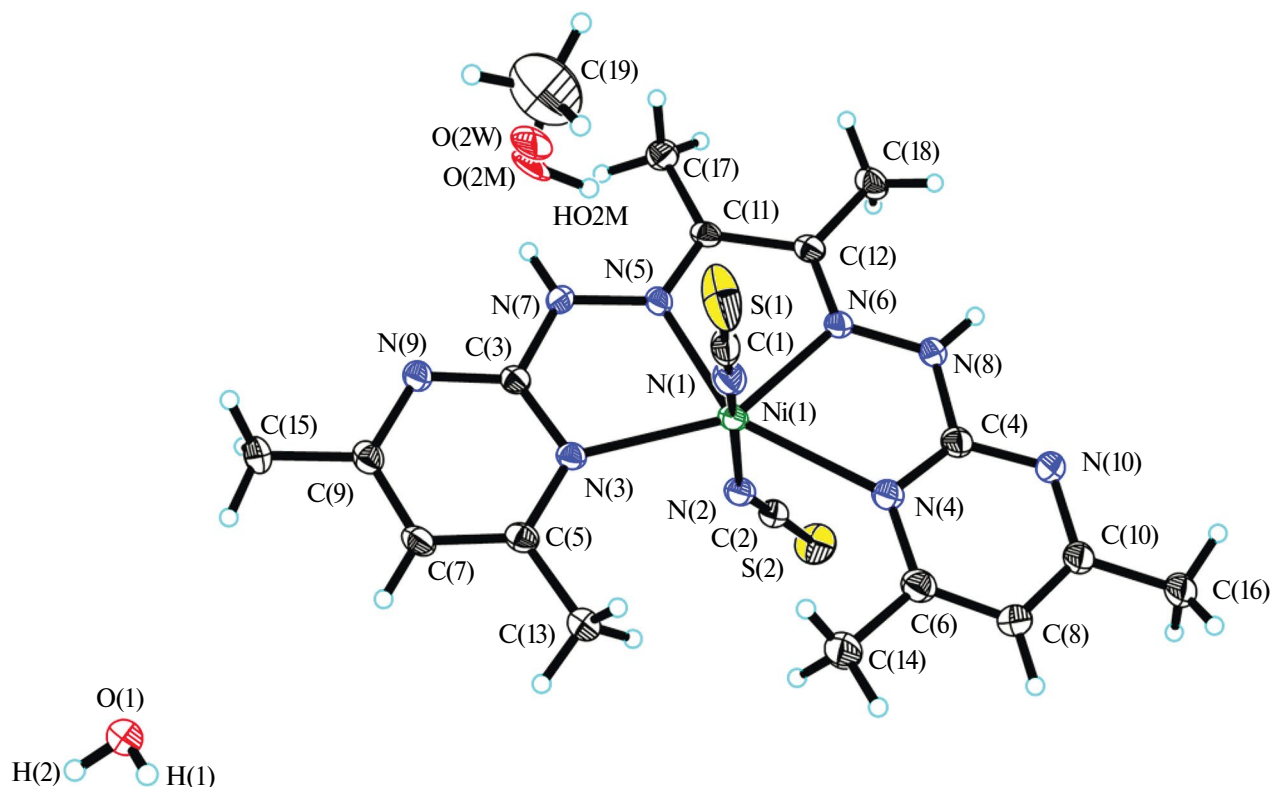


Рис. 3. Молекулярное строение комплекса III.

Таблица 2. Избранные геометрические параметры координационной сферы иона никеля в комплексах I–III

Связь	I	II	III
	<i>d</i> , Å		
Ni–N _{NCS1}	2.021(2)	2.0155(15)	1.991(2)
Ni–N _{NCS2}	2.021(2)	2.0338(15)	2.012(2)
Ni–N _{гет}	2.2381(16)	2.2500(14)	2.271(2)
Ni–N _{гет}	2.2381(16)	2.2454(14)	2.2454(14)
Ni–N _{диац}	2.0374(17)	2.0498(14)	2.039(2)
Ni–N _{диац}	2.0374(17)	2.0494(14)	2.071(2)
Угол	ω, град		
N _{NCS1} NiN _{NCS2}	169.91(8)	166.09(6)	163.59(9)
Внутрициклические хелатные углы при ионе Ni	75.21(6)	74.65(5)	74.08(8)
N(1A)Ni(1) N(1)	75.52(6)	75.16(6)	75.68(8)
	75.21(6)	74.80(5)	72.77(8)
Внешнециклический угол при ионе Ni	134.23(7)	135.62(5)	137.44(7)

характеризуется значительным трапециевидным искажением.

Анализ координационного окружения с помощью непрерывной меры симметричности (continuous symmetry measure), рассчитанной по программе SHAPE2.1 [41] в комплексах I–III, показал, что гексакоординированное окружение центрального иона Ni²⁺ в значительной степени

искажено в сравнении как с идеальным октаэдрическим, так и с тригонально-призматическим строением (при идеальном строении полиэдра значение соответствующего индикатора должно быть равно нулю). Геометрические параметры отклонения для различных вероятных координационных геометрий шестикоординированного иона никеля Ni (OC-6* — октаэдр (Oh),

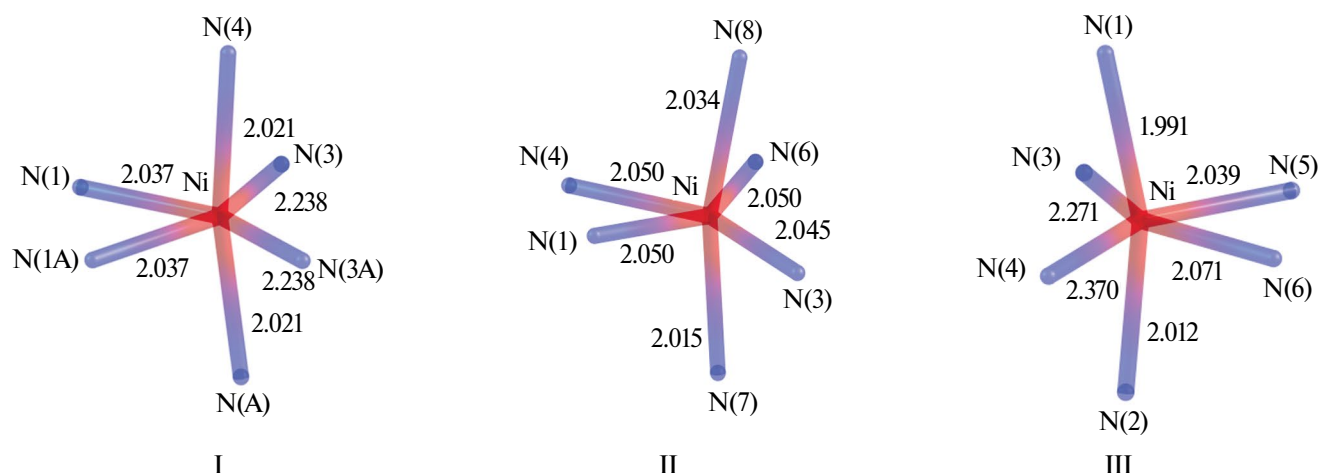


Рис. 4. Полиэдры соединений I–III.

TPR-6** — тригональная призма (D_{3h}) представлены ниже:

I		II		III	
OC-6*	TPR-6**	OC-6	TPR-6	OC-6	TPR-6
5.514	7.743	6.172	7.291	7.158	7.354

На рис. 4 показано детальное строение координационного полиэдра иона $Ni(II)$ в I–III, где отчетливо видно сильное отклонение угла $N(4)NiN(4A)$ в I, $N(7)NiN(8)$ в II, $N(1)NiN(2)$ в III от линейного и отличие геометрии экваториальной плоскости $N(1)N(3)N(1A)N(3A)$ в I, $N(1)N(3)N(4)N(6)$ в II, $N(3)N(4)N(5)N(6)$ в III от идеального квадрата.

Упаковка молекул в кристаллической решетке соединений I–III слоистая, как показано на рис. 5–7 соответственно.

Ближайшее расстояние между атомами никеля: 8.575(3) Å в I (самое большое среди I–III),

6.603(3) Å в II, 7.873(3) Å в III. В кристаллической структуре I атом кислорода сольватной молекулы ДМСО образует слабый контакт с атомом водорода при атоме азота $N(2)$ с параметрами: $O(1A)...N(2)$ 2.731, $O(1A)...H(N2)$ 1.94(2) Å, $O(1A)H(N2)N(2)$ 153.4(7)°, $O(1B)...N(2)$ 2.700(3), $O(1B)...H(N2)$ 1.86(1) Å, $O(1B)H(N2)N(2)$ 165.3(6)°.

В кристаллической структуре II молекула сольвата N,N -диметилформамида участвует в образовании межмолекулярной водородной связи типа $N-H...O$ (рис. 6) с параметрами: $O(1)...N(5)$ 2.739(4), $O(1)...H(N5)$ 1.92(2) Å, $O(1)H(N5)N(5)$ 158.2(6)°.

В структуре III оба атома водорода молекулы кристаллизационной воды ($H(1)H(2)O(1)$) участвуют в образовании двух межмолекулярных водородных связей (МВС) типа $O-H...N$ с параметрами: $H(1)...N(9)$ 2.15(1), $O(1)...N(9)$

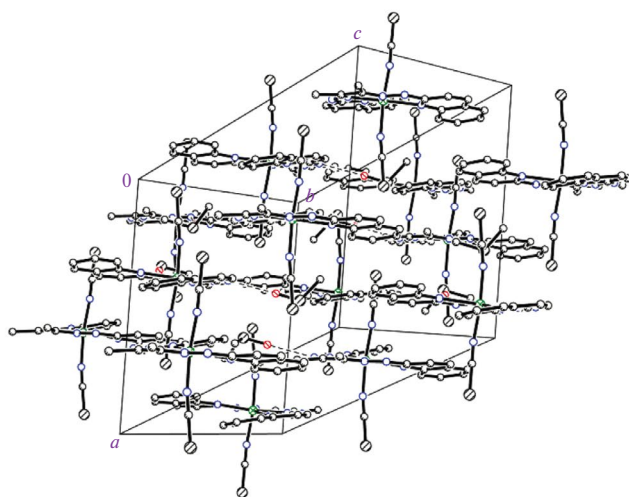


Рис. 5. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса I (без атомов водорода).

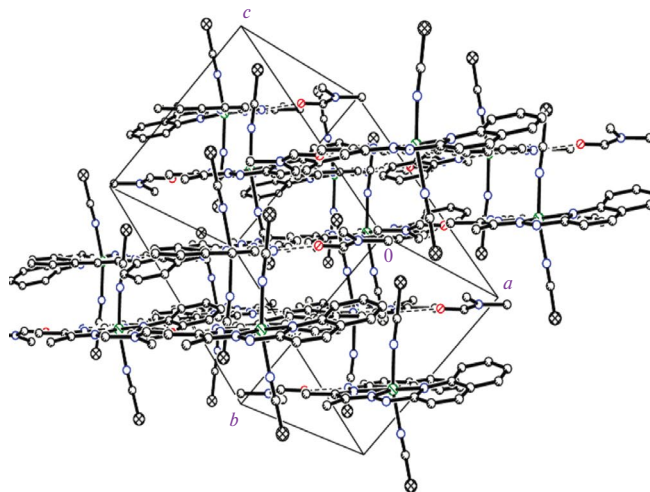


Рис. 6. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса II (без атомов водорода).

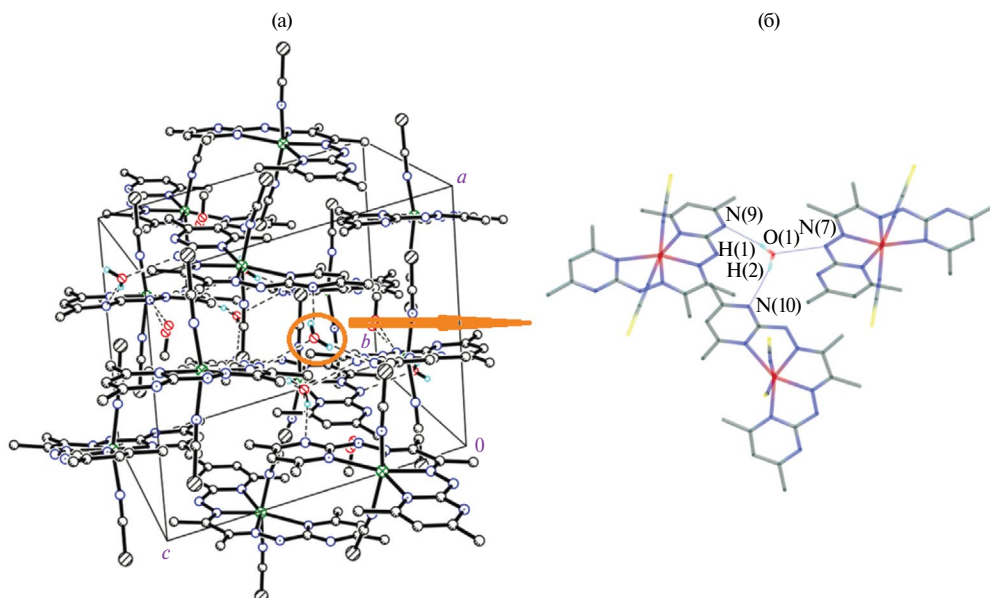


Рис. 7. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса III, пунктирными линиями обозначены межмолекулярные водородные связи, образованные кристаллизационной молекулой воды (а); межмолекулярные водородные связи между молекулой воды и молекулами комплекса III (б).

2.944(3) Å, O(1) H(1) N(9) 172.2(5)° {1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z} и H(2)...N(10) 2.22(2), O(1)...N(10) 2.922(3) Å, O(1) H(2) N(10) 162.1(6)° {x, 1 + y, z} и одной МВС типа N(7) H...O(1) N(7) {-1/2 - x, 1/2 + y, 3/2 - z}, равной 2.759(3) Å (рис. 7).

При комнатной температуре величина произведения молярной магнитной восприимчивости на температуру ($\chi_M T$) составляет около 1.21 см³ К моль⁻¹ (рис. 8), что несколько больше чисто спинового значения (~1.00 см³ К моль⁻¹) для $S = 1$ и $g = 2$. При

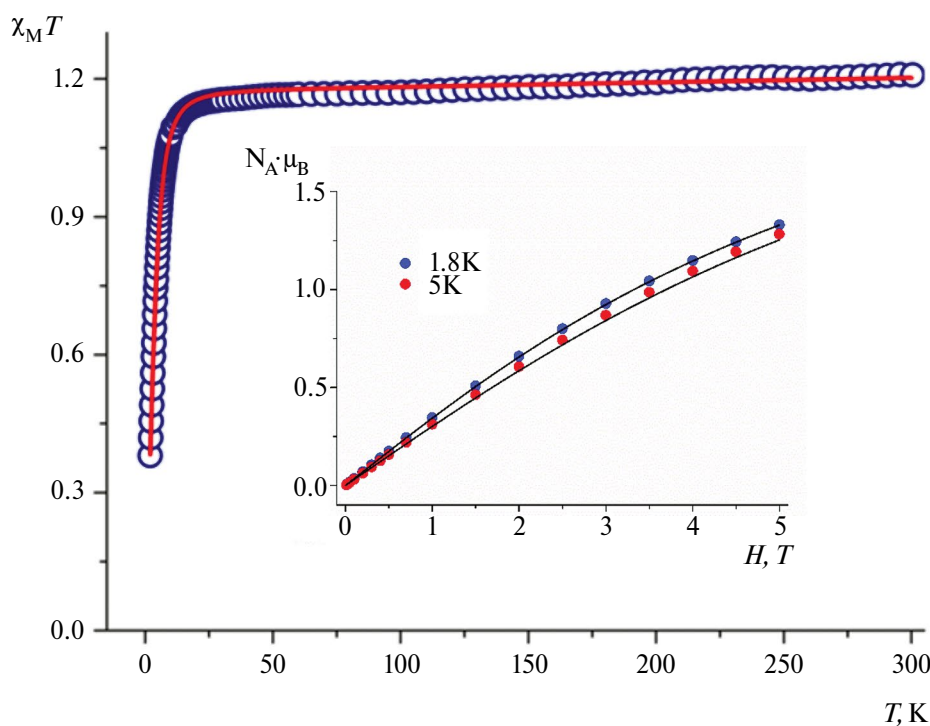


Рис. 8. Температурная зависимость $\chi_M T$ для III измеренная при $H = 0.1$ Т (полые круги). Вставка: намагниченность от поля для I измеренная при $T = 1.8$ и 5 К. Теоретические кривые (сплошные линии) рассчитаны с параметрами: $E = 0.08$ см⁻¹, $g_x = g_y = 2.20$, $g_z = 2.09$, $\chi_{\text{ТПП}} = 10 \times 10^{-4}$ см³ К моль⁻¹.

охлаждении до 20 К $\chi_M T$ резко уменьшается и при 2 К достигает $\approx 0.38 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$. Это низкотемпературное уменьшение величины $\chi_M T$ можно объяснить наличием магнитной анизотропии, связанной с расщеплением в нулевом поле.

Для описания магнитных свойств комплекса III при постоянном магнитном поле использовался следующий анизотропный спин-Гамильтониан (1):

$$\hat{H} = D \left[\hat{S}_Z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E \left[\hat{S}_X^2 - \hat{S}_Y^2 \right] + m_B \left(B_X g_X \hat{S}_X + B_Y g_Y \hat{S}_Y + B_Z g_Z \hat{S}_Z \right), \quad (1)$$

где $S = 1$ спин иона Ni^{2+} , D и E — аксиальный и ромбический параметры расщепления в нулевом поле, g_α ($\alpha = X, Y, Z$) — компоненты g -тензора. Набор оптимальных параметров выглядит следующим образом: $|D| = 8.79 \text{ см}^{-1}$, $E = 0.08 \text{ см}^{-1}$, $g_Z = 2.09$, $g_X = g_Y = 2.20$, $\chi_{\text{НП}} = 10 \times 10^{-4} \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$.

Необходимо отметить, что было получено абсолютное значение аксиального параметра расщепления в нулевом поле. Намагниченность как функция магнитного поля, измеренная при $T = 1.8$ и 5 К, показана на вставке к рис. 8.

Результаты магнетохимического исследования показали, что для комплекса III не обнаружена медленная релаксация намагниченности ни в приложенном, ни в нулевом поле.

С целью определения аксиального параметра расщепления в нулевом поле соединений I–III в рамках многодетерминантной волновой функции CASSCF+NEVPT2 в приближении квазивырожденной теории возмущений (QDPT) был проведен расчет компонент g - и D -тензоров, результаты приведены в табл. 3.

Для соединения III следует отметить хорошую сходимость между теоретическим значением параметра $D_{\text{расч.}}$ и величиной $D_{\text{эксп.}}$, полученной аппроксимацией результатов магнитных измерений. Расчет свидетельствует о реализации

для всех соединений трехосной магнитной анизотропии, близкой к легкой плоскости намагничивания ($g_X \approx g_Y > g_Z$) с положительным значением параметра $D > 0$.

Известно [10, 42, 43], что знак и величина D_{kl} ($k, l = x, y, z$) компоненты тензора магнитной анизотропии определяются суммой вкладов от одноэлектронных возбуждений с сохранением спиновой мультиплетности следующим образом (вклады возбуждений с изменением спиновой мультиплетности определяются дополнительными членами):

$$D_{kl} = -\frac{\zeta_{\text{эфф}}^2}{4S^2} \sum_{i,p} \frac{\langle \psi_i | \hat{l}_k | \psi_p \rangle \langle \psi_p | \hat{l}_l | \psi_i \rangle}{\epsilon_p - \epsilon_i}, \quad (2)$$

где S — полный спин основного состояния; $\zeta_{\text{эфф}}^2$ — эффективная константа спин-орбитального взаимодействия иона металла; $\{\psi\}$ — множество молекулярных орбиталей с энергией $\{\epsilon\}$, а индексы i, p соответствуют дважды и однократно заполненным МО в основном состоянии соответственно. Оператор $\hat{l}_k$ — k -я компонента оператора орбитального углового момента ($k, l = x, y, z$).

Для компоненты D_{zz} величина вклада обратно пропорциональна энергии перехода (наибольший по модулю вклад обеспечивают переходы между орбиталями с наименьшей разницей энергий), а знак зависит от природы орбиталей, определяющих переход: если обе орбитали характеризуются одинаковым по модулю значением квантового числа проекции орбитального момента m_l (это пары d_{xz}, d_{yz} с $m_l = \pm 1$ и $d_{xy}, d_{x^2-y^2}$ с $m_l = \pm 2$), то вклад отрицателен, а если разными, то знак вклада положителен.

Общая схема расщепления орбиталей d -подуровня иона Ni^{2+} , рассчитанная в рамках приближения неэмпирической теории поля лигандов (НТПЛ), одинакова для соединений I–III (на рис. 9 схема расщепления приведена на примере комплекса III) и соответствует аксиально

Таблица 3. Рассчитанные (NEVPT2) (для I–III) и экспериментальные (для III) значения компонентов g - и D -тензора

Параметр	I	II	III	
	NEVPT2	NEVPT2	Эксп.	NEVPT2
$D, \text{см}^{-1}$	+9.87	+11.6	+8.79	+11.5
$E, \text{см}^{-1}$	1.38	1.42	0.08	1.68
g_X	2.275	2.293	2.20	2.306
g_Y	2.243	2.259	2.20	2.272
g_Z	2.188	2.195	2.09	2.206

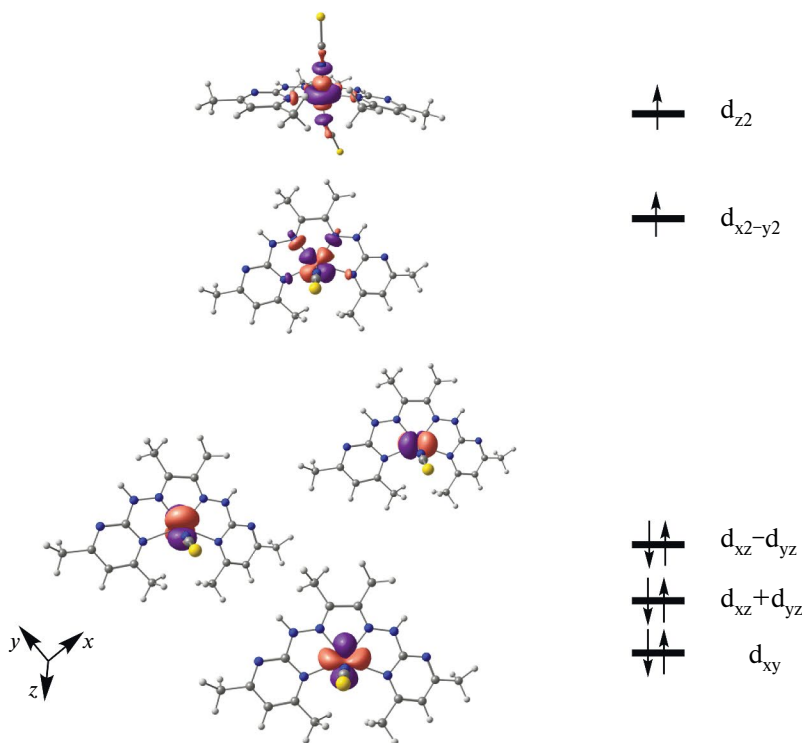


Рис. 9. Расщепление d -АО иона никеля в комплексе III (рассчитано в соответствии с НТПЛ. Оси координат ориентированы следующим образом: ось z направлена перпендикулярно плоскости молекулы, оси x и y направлены на атомы азота).

сжатому искаженному октаэдру, что совпадает с данными рентгеноструктурного исследования, в соответствии с которым расстояния Ni—NCS являются самыми короткими.

В табл. 4 приведены вычисленные относительные энергии соответствующих орбиталей для соединений I—III.

Нижней по энергии является d_{xy} -орбиталь, максимумы которой направлены в пространство между донорными атомами азота. Выше по энергии лежат две комбинации d -АО: $d_{xz} + d_{yz}$ и $d_{xz} - d_{yz}$. Наиболее дестабилизирована орбиталь d_{z2} , что обусловлено ее значительным антисвязывающим взаимодействием с групповыми σ -орбиталями аксиально координированных анионов NCS^- . Орбиталь d_{x2-y2} дестабилизирована в значительно меньшей

степени, благодаря трапециевидному расположению донорных атомов азота в экваториальной плоскости, что приводит к увеличению расстояния Ni—N гетероциклического фрагмента и, следовательно, к снижению силы поля лиганда.

Очевидно, что возбуждения с наименьшей энергией будут соответствовать переходу электронов с нижних двукратно заполненных орбиталей на нижнюю из однократно заполненных (d_{x2-y2}). При этом два перехода ($d_{xz} + d_{yz} \rightarrow d_{x2-y2}$ и $d_{xz} - d_{yz} \rightarrow d_{x2-y2}$) будут обеспечивать положительный, а один — ($d_{xy} \rightarrow d_{x2-y2}$) — отрицательный по знаку вклад. При приблизительно одинаковых энергиях перехода (и, соответственно, величины вклада) суммарное значение должно быть положительным.

Таблица 4. Расщепление d -АО (см^{-1}), рассчитанное в рамках НТПЛ, для соединений I—III (NEVPT2)

Состояние	I	II	III
d_{xy}	0.0	0.0	0.0
$d_{xz} + d_{yz}$	463	356	693
$d_{xz} - d_{yz}$	1409	1341	1371
d_{x2-y2}	6184	6856	6460
d_{z2}	9769	10636	10407

Таблица 5. Наибольшие (по модулю) индивидуальные вклады (см^{-1}) электронных возбужденных состояний в величину параметра D (NEVPT2)

Мультиплетность возбужденного состояния	Номер возбужденного состояния	I	II	III
3	1	25.02	26.54	27.50
3	2	21.79	23.02	19.81
3	3	–34.46	–35.66	–33.27
1	1	–7.77	–7.90	–7.89
1	2	–6.68	–6.74	–6.59
1	3	13.01	13.27	13.37

Проведенный анализ полностью подтверждается результатами расчета индивидуальных вкладов возбуждений в величину параметра D , наибольшие (по модулю) из которых приведены в табл. 5.

Два первых триплетных возбуждения обеспечивают положительные вклады, а третье — отрицательный, что в сумме дает положительное значение D . Также можно отметить, что вклады от переходов в возбужденные синглетные состояния существенно меньше по модулю и примерно компенсируют друг друга, не оказывая влияния на знак и величину параметра D .

Таким образом, получены координационные соединения Ni(II) с тетрадентатными лигандами на основе продуктов конденсации диацетила с 2-гидразинохинолином (L^1) и 2-гидразино-4,6-диметилпиримидином (L^2). Молекулярная и кристаллическая структура соединений состава $[\text{NiL}^1(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{DMCO}$ (I), $[\text{NiL}^1(\text{NCS})_2] \cdot \text{ДМФА}$ (II) и $[\text{NiL}^2(\text{NCS})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (III) установлены методом РСА в сочетании с ИК-спектроскопией. Показано, что комплексы характеризуются трехосной магнитной анизотропией, близкой к легкой плоскости намагничивания с положительным значением аксиального параметра магнитной анизотропии D , и на примере соединения III установлено, что подобные комплексы не демонстрируют медленную магнитную релаксацию намагниченности.

Авторы сообщают, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

В части рентгеноструктурного анализа соединений I–III исследование выполнено в ФИЦ ПХФ и МХ РАН за счет средств государственного задания (№ 124013100858-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Troiani F., Affronte M. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 6. P. 3119.
2. Stamp P.C., Gaita-Arino A. // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. № 12. P. 1718.
3. Timco G.A., Faust T.B., Tuna F. et al. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 6. P. 3067.
4. Sanvito S. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 6. P. 3336.
5. Новиков В.В., Хелюбина Ю.В. // Успехи химии. 2021. Т. 90 № 10. С. 1330.
6. Neese F., Pantazis D.A. // Faraday Discuss. 2011. V. 148. P. 229.
7. Boca R. // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248. № 9–10. P. 757.
8. Ganyushin D., Neese F. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. № 2. P. 024103.
9. Cirera J., Ruiz E., Alvarez S. et al. // Chem. Eur. J. 2009. V. 15. № 16. P. 4078.
10. Sarkar A., Dey S., Rajaraman G. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. № 62. P. 14036.
11. Craig G.A., Murrie M. // Chem. Soc. Rev. 2015. № 44. P. 2135.
12. Bar A.K., Pichon C., Sutter J.-P. // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 308. P. 346.
13. Tupolova Y.P., Lebedev V.E., Shcherbakov I.N. // New J. Chem. 2023. V. 47. № 22. P. 10484.
14. Tupolova Y.P., Korchagin D.V., Andreeva A.S. et al. // Magnetochemistry. 2022. V. 8. № 11. P. 153.
15. Попов Л.Д., Морозов А.Н., Щербаков И.Н. и др. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 7. С. 697.
16. Nikolaevskaya E.N., Druzhkov N.O., Syroeshkin M.A. et al. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 417. P. 213353.
17. Tupolova Yu.P., Shcherbakov I.N., Korchagin D.V. et al. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 47. P. 25957.
18. Tupolova Y.P., Lebedev V.E., Korchagin D.V. et al. // New J. Chem. 2023. V. 47. № 22. P. 10884.
19. Tupolova Y.P., Shcherbakov I.N., Popov L.D. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. 6960.
20. Дзиомко В.М., Красавин И.А., Мирошкина Н.И. // Методы получения химического реактивов и препаратов. 1965. № 12. С. 50.
21. Kosolapoff G.M., Roy C.H. // J. Org. Chem. 1961. V. 26. P. 1895.

22. Туполова Ю.П., Корчагин Д.В., Лебедев В.Е. и др. // Коорд. химия. 2022. Т. 48 № 6. С. 362 (Tupolova Y.P., Korchagin D.V., Lebedev V.E. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. P. 362).
https://doi.org/10.31857/S0132344X22060068
23. CrysAlisPro. Version 1.171.38.41. Rigaku Oxford Diffraction, 2015.
https://www.rigaku.com/en/products/smc/crystalis
24. SHELXTL. Version 6.14. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2000.
25. Roos B.O., Taylor P.R., Sigbahn P.E.M. // Chem. Phys. 1980. V. 48. № 2. P. 157.
26. Per S., Anders H., Björn R., Bernard L. // Phys. Scripta. 1980. V. 21. № 3–4. P. 323.
27. Siegbahn P.E.M., Almlöf J., Heiberg A. et al. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 4. P. 2384–2396.
28. Angeli C., Cimiraglia R., Evangelisti S. et al. // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. № 23. P. 10252.
29. Angeli C., Cimiraglia R., Malrieu J.-P. // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 350. № 3. P. 297.
30. Angeli C., Cimiraglia R. // Theor. Chem. Acc. 2002. V. 107. № 5. P. 313.
31. Angeli C., Cimiraglia R., Malrieu J.-P. // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. № 20. P. 9138.
32. Hess B.A. // Phys. Rev. A. 1986. № 33. № 6. P. 3742.
33. Pantazis D.A., Chen X.Y., Landis C.R. et al. // J. Chem. Theory Comput. 2008. V. 4. P. 908.
34. Schafer A., Huber C., Ahlrichs R. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 8. P. 5829.
35. Schafer A., Horn H., Ahlrichs R. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 4. P. 2571.
36. Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. № 18. P. 3297.
37. Neese F. // J. Comput. Chem. 2003. V. 24. № 14. P. 1740.
38. Neese F. // WIREs Comput. Mol. Sci. 2018. V. 8. № 1. Art. e1327.
39. Atanasov M., Ganyushin D., Sivalingam K. et al. // Molecular Electronic Structures of Transition Metal Complexes II / Eds. Mingos D.M.P., Day P., Dahl J.P. Berlin, Heidelberg: Springer, 2012. P. 149.
40. Singh S.K., Eng J., Atanasov M. et al. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 344. P. 2.
41. Alvarez S., Alemany P., Casanova D., J., et al. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 1693.
42. Gomez-Coca S., Cremades E., Aliaga-Alcalde N. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 18. P. 7010.
43. Gómez-Coca S., Aravena D., Morales R. et al. // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 289–290. P. 379.

Complexes of Hexacoordinated Ni(II) Based on Diacetyl bis-hetarylhydrazones: Structures and Magnetic Properties

**M. V. Melikhov^a, D. V. Korchagin^{b, *}, Yu. P. Tupolova^{a, **}, L. D. Popov^a, V. A. Chetverikova^a,
V. V. Tkachev^b, A. N. Utenyshev^b, N. N. Efimov^c, I. N. Shcherbakov^a, and S. M. Aldoshin^b**

^a*Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia*

^b*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast, Russia*

^c*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*e-mail: korden@icp.ac.ru

**e-mail: yptupolova@sfnu.ru

Mononuclear nickel complexes $[\text{NiL}^1(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{DMSO}$ (**I**), $[\text{NiL}^1(\text{NCS})_2] \cdot \text{DMF}$ (**II**), and $[\text{NiL}^2(\text{NCS})_2] \cdot 0,5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (**III**) with the distorted octahedral coordination node, where L^1 and L^2 are the tetradentate ligand systems derived from the products of the condensation of diacetyl with 2-hydrazinoquinoline and 2-hydrazino-4,6-dimethylpyrimidine, respectively, are synthesized. The structures of the compounds are determined by IR spectroscopy and XRD (CIF files CCDC nos. 2219793 (**I**), 2142035 (**II**), and 2219794 (**III**)). The quantum chemical modeling of the axial parameter of magnetic anisotropy in the zero field (D) is performed for the synthesized compounds in the framework of the SA-CASSCF+NEVPT2 method. The complexes are shown to be characterized by three-axis magnetic anisotropy close to the light magnetization plane with positive D . The axial parameter of magnetic anisotropy ($D_{\text{exp}} = 8.79 \text{ cm}^{-1}$) determined by the approximation of the magnetometry data on complex $[\text{NiL}^2(\text{NCS})_2] \cdot 0,5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ is consistent with the calculated value ($D_{\text{calc}} = 11.5 \text{ cm}^{-1}$).

Keywords: bis-hetarylhydrazones, nickel(II) complexes, quantum chemical modeling, axial parameter of magnetic anisotropy, XRD

REFERENCES

1. *Troiani F., Affronte M.* // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 6. P. 3119.
2. *Stamp P.C., Gaita-Arino A.* // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. № 12. P. 1718.
3. *Timco G.A., Faust T.B., Tuna F. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 6. P. 3067.
4. *Sanvito S.* // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 6. P. 3336.
5. *Novikov V.V., Nelyubina Yu.V.* // Russ. Chem. Rev. 2021. vol. 90. no. 10. p. 1330.
6. *Neese F., Pantazis D.A.* // Faraday Discuss. 2011. V. 148. P. 229.
7. *Boca R.* // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248. № 9–10. P. 757.
8. *Ganyushin D., Neese F.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. № 2. P. 024103.
9. *Cirera J., Ruiz E., Alvarez S. et al.* // Chem. Eur. J. 2009. V. 15. № 16. P. 4078.
10. *Sarkar A., Dey S., Rajaraman G.* // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. № 62. P. 14036.
11. *Craig G. A., Murrie M.* // Chem. Soc. Rev. 2015. № 44. P. 2135.
12. *Bar A.K., Pichon C., Sutter J.-P.* // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 308. P. 346.
13. *Tupolova Y.P., Lebedev V.E., Shcherbakov I.N.* // New J. Chem. 2023. V. 47. № 22. P. 10484.
14. *Tupolova Y.P., Korchagin D.V., Andreeva A.S. et al.* // Magnetochemistry. 2022. V. 8. № 11. P. 153.
15. *Popov L.D., Morozov A.N., Shcherbako I.N. et al.* // Russ. Chem. Rev. 2009. vol. 78. no. 7. p. 643.
16. *Nikolaevskaya E.N., Druzhkov N.O., Syroeshkin M.A. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 417. P. 213353.
17. *Tupolova Yu.P., Shcherbakov I.N., Korchagin D.V. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 47. P. 25957.
18. *Tupolova Y.P., Lebedev V.E., Korchagin D.V. et al.* // New J. Chem. 2023. V. 47. № 22. P. 10884.
19. *Tupolova Y.P., Shcherbakov I.N., Popov L.D. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. 6960.
20. *Дзиомко В.М., Красавин И.А., Мирошкина Н.И.* // Методы получения химических реактивов и препаратов. 1965. № 12. С. 50.
21. *Kosolapoff G.M., Roy C.H.* // J. Org. Chem. 1961. V. 26. P. 1895.
22. *Tupolova Y.P., Korchagin D.V., Lebedev V.E. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. P. 362.
<https://doi.org/10.31857/S0132344X22060068>
23. CrysAlisPro. Version 1.171.38.41. Rigaku Oxford Diffraction, 2015.
<https://www.rigaku.com/en/products/smc/crystalis>
24. SHELXTL. Version 6.14. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2000.
25. *Roos B.O., Taylor P.R., Siegbahn P.E.M.* // Chem. Phys. 1980. V. 48. № 2. P. 157.
26. *Per S., Anders H., Björn R., Bernard L.* // Phys. Scripta. 1980. V. 21. № 3–4. P. 323.
27. *Siegbahn P.E.M., Almlöf J., Heiberg A. et al.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 4. P. 2384–2396.
28. *Angeli C., Cimiraglia R., Evangelisti S. et al.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. № 23. P. 10252.
29. *Angeli C., Cimiraglia R., Malrieu J.-P.* // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 350. № 3. P. 297.
30. *Angeli C., Cimiraglia R.* // Theor. Chem. Acc. 2002. V. 107. № 5. P. 313.
31. *Angeli C., Cimiraglia R., Malrieu J.-P.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. № 20. P. 9138.
32. *Hess B.A.* // Phys. Rev. A. 1986. № 33. № 6. P. 3742.
33. *Pantazis D.A., Chen X.Y., Landis C.R. et al.* // J. Chem. Theory Comput. 2008. V. 4. P. 908.
34. *Schafer A., Huber C., Ahlrichs R.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 8. P. 5829.
35. *Schafer A., Horn H., Ahlrichs R.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 4. P. 2571.
36. *Weigend F., Ahlrichs R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. № 18. P. 3297.
37. *Neese F.* // J. Comput. Chem. 2003. V. 24. № 14. P. 1740.
38. *Neese F.* // WIREs Comput. Mol. Sci. 2018. V. 8. № 1. Art. e1327.
39. *Atanasov M., Ganyushin D., Sivalingam K. et al.* // Molecular Electronic Structures of Transition Metal Complexes II / Eds. Mingos D.M.P., Day P., Dahl J.P. Berlin, Heidelberg: Springer, 2012. P. 149.
40. *Singh S.K., Eng J., Atanasov M. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 344. P. 2.
41. *Alvarez S., Alemany P., Casanova D. J. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 1693.
42. *Gomez-Coca S., Cremades E., Aliaga-Alcalde N. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 18. P. 7010.
43. *Gómez-Coca S., Aravena D., Morales R. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 289–290. P. 379.

УДК 546.814:547.564: 577.115:577.113.4:615.281.9

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ $R_2Sn(IV)L$ С ТРИДЕНТАТНЫМИ О,N,O'-ДОНОРНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

© 2024 г. Д. А. Бурмистрова¹, Н. П. Поморцева¹, К. Д. Пашаева¹, М. П. Половинкина¹, Н. Р. Альмяшева², Ф. М. Долгушин³, Е. Д. Целуковская⁴, И. В. Ананьев³, О. П. Демидов⁵, А. И. Поддельский⁶, Н. Т. Берберова¹, И. Л. Еременко³, И. В. Смолянинов¹

¹Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

²Научно-исследовательский институт по изысканию новых антибиотиков им. Г.Ф. Гаузе, Москва, Россия

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

⁴Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики", Москва, Россия

⁵Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия

⁶Институт неорганической химии Университета Тюбингена, Тюбинген, Германия

*e-mail: ivsmolyaninov@gmail.com

Поступила в редакцию 29.01.2024 г.

После доработки 19.02.2024 г.

Принята к публикации 21.02.2024 г.

Получены новые комплексы олова(IV) (L^n) SnR^2 ($R = n$ -Bu (I, II), t -Bu (III–V), Ph (VI)) с О,N,O'-донорными основаниями Шиффа. Молекулярное строение в кристаллическом виде соединений I и IV установлено методом РСА (CCDC № 2309864 (I), 2309422 (IV)). Изучены фотофизические свойства комплексов в сравнении с ранее полученными, содержащими фенильные и этильные углеводородные группы при атоме олова. Все соединения обладают люминесценцией в хлороформе: эмиссионные полосы наблюдаются в диапазоне от 580 до 638 нм. На величину относительного квантового выхода значительное влияние оказывают как группы при атоме олова, так и природа заместителей в основаниях Шиффа. Исследована антипрооксидантная активность (L^n) SnR^2 при взаимодействии с катион-радикалом АБТС, супероксид анион-радикалом, в реакции окислительного повреждения молекул ДНК, в процессе пероксидного окисления липидов *in vitro*. Для некоторых соединений зафиксирована слабая антибактериальная активность по отношению к бактериальным штаммам *Staphylococcus aureus* ANCC 6538, *E. Faecium* ATCC 3576. Антипролиферативную активность *in vitro* для ряда комплексов исследовали на примере раковых клеточных линий НТС-116 и А-549. Обнаружено, что координация металлоорганического фрагмента с тридентатными О,N,O'-лигандами вызывает выраженное снижение цитотоксичности комплексов.

Ключевые слова: комплексы олова(IV), тридентатные основания Шиффа, люминесценция, антиоксидантная активность, цитотоксичность

DOI: 10.31857/S0132344X24110026, **EDN:** LMZHAR

Комплексные соединения олова(II/IV) с редокс-активными лигандами привлекают исследователей ввиду большого числа валентных состояний, обусловленных способностью лигандов изменять состояние окисления. Подобного рода комплексы обладают широким набором редокс-форм, генерированных в электрохимических условиях или при действии химических реагентов [1–6], способны активно участвовать в окислительно-восстановительных превращениях [7], инициировать разрыв связи C–Hal,

формировать связи C–C [8, 9], обеспечивать перенос заряда в гетеролигандных соединениях [10]. Для комплекса олова с *o*-амидофенолятами лигандами впервые обнаружено явление редокс-изомерии для металла главной группы [11]. В области синтеза новых биологически активных металлоорганических, координационных соединений олова наблюдается прогресс в получении веществ, содержащих привилегированные гетероциклические скаффолды, различные редокс-активные фрагменты и другие

фармакофорные функциональные группы ввиду их высокой антипролиферативной, противоопухолевой активности [12–15].

Полидентатные основания Шиффа, содержащие редокс-активные фрагменты, также играют важную роль в координационной химии, поскольку могут образовывать стабильные хелаты с широким спектром металлов. Производные олова(IV) не являются исключением и интенсивно исследуются ввиду необычных фотофизических свойств [16], что находит применение при разработке на их основе материалов для оптоэлектронных устройств [17, 18], солнечных батарей [19, 20]. Комплексы олова с основаниями Шиффа, обладая люминесценцией, рассматриваются в качестве потенциальных агентов для биовизуализации [21–23].

Наряду со специфическими оптическими свойствами, комплексам олова(IV) с основаниями Шиффа свойственна антимикробная, антипролиферативная, противоопухолевая активность [24–26]. Разработке новых оловосодержащих терапевтических агентов препятствует их высокая токсичность. Одним из решений данной проблемы является рациональный дизайн лигандов, заключающийся во введении различных антиоксидантных, цитопротекторных групп, что способствует повышению селективности по отношению к здоровым клеткам и снижению побочных эффектов [27–29]. Варьирование углеводородных групп при атоме олова, гетероатомов (O, N, S), участвующих в формировании координационного узла, присутствие дополнительных редокс-активных фрагментов в структуре лиганда позволяет модулировать в широком диапазоне биологические свойства комплексов олова(IV).

Цель настоящей работы — синтез новых комплексов олова(IV) с O, N, O'-донорными основаниями Шиффа, изучение их строения, проведение сравнительного анализа фотофизических свойств, антипрооксидантной активности, цитотоксичности с ранее полученными родственными комплексами для установления влияния заместителей при атоме олова или в лигандах на проявляемые свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коммерческие реактивы Ph_2SnCl_2 (Aldrich, 96%), $\text{nBu}_2\text{SnCl}_2$ (Aldrich, 98%), $\text{t-Bu}_2\text{SnCl}_2$ (Aldrich, 96%), 2,2'-азобис-(2-амидинопропан) дегидрохлорид (ААПГ) (97%, Aldrich), 2,2'-азино-бис(3-этилбензотизолин-6-сульфоная кислота) (АБТС) ($\geq 98\%$, TCI, Tokyo, Japan), тиобарбитуровая кислота ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich),

натриевая соль дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) из молок лососевых (Sigma), этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) ($\geq 99\%$, SigmaAldrich), ксантин (3,7-дигидропурин-2,6-дион) ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), бычий сывороточный альбумин ($\geq 96\%$, Sigma-Aldrich), ксантиноксидаза (сорт IV, Sigma-Aldrich), тетразолий синий (90%, Alfa Aesar), фосфатный буфер (pH 7.4, Sigma), 6-гидрокси-2,5,7,8-тетраметилхроман-2-карбоновая кислота (Тролокс) (97%, Aldrich), трихлоруксусная кислота ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), сульфат хинина дигидрат (TRC inc.), модифицированная Дульбекко питательная среда (среда DMEM, "ПанЭко", Россия), питательная среда (бульон) Мюллера–Хинтона (среда MHB, "ПанЭко", Россия), L-глутамин ("ПанЭко", Россия), эмбриональная телячья сыворотка (Nyclone, Австрия), ципрофлоксацин (AppliChem Biochemica Chemical Synthesis Services, для биохимии), пенициллин ("ПанЭко", Россия), стрептомицин ("ПанЭко", Россия), бромид 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенилтетразолия (МТТ, "ПанЭко", Россия) применялись без дополнительной очистки. Основания Шиффа (2,4-ди-*трет*-бутил-6-(((5-*трет*-бутил)-2-гидроксифенил)имино)метил)фенол (L^1H_2), 2,4-ди-*трет*-бутил-6-(((5-хлор-2-гидрокси-3-нитрофенил)имино)метил)фенол (L^2H_2), 2,4-ди-хлор-6-(((3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксибензелиден)амино)-3-метилфенол (L^3H_2), 2,4-ди-*трет*-бутил-6-(((3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксибензелиден)амино)фенол (L^4H_2)) получали по ранее описанной методике [30, 31]. Используемые в работе растворители очищали и обезвоживали по стандартным методикам [32].

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE HD400 с частотой 400 МГц (^1H) и 100 МГц (^{13}C), растворитель CDCl_3 . ИК-спектры регистрировали на Фурье-ИК-спектрометре ФСМ 1201 в таблетках KBr. Масс-спектры высокого разрешения регистрировали на масс-спектрометре Bruker UHR-TOF MaxisTM (ESI). Спектры электронного поглощения регистрировали с помощью спектрофотометра СФ-104 (диапазон 300–600 нм) при комнатной температуре. Спектры флуоресценции записывали с помощью спектрофлуориметра СМ-2203. Для регистрации спектров флуоресценции при длине волны возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 340$ нм использовали растворы комплексов ($c = 5$ $\mu\text{моль/л}$) в CHCl_3 . Относительные квантовые выходы флуоресценции (Φ) оценивали в сравнении с стандартом — 0.1 М раствором сульфата хинина в H_2SO_4 ($\Phi = 0.577$) [33].

Измерения флуоресценции целевых соединений проводили трехкратно.

Для исследования устойчивости комплексов (II, IV, IX, X) в водных растворах при различных значениях pH растворяли исходные соединения в ДМСО (0.001 моль/л). Аликвоту стартового раствора диметилсульфоксида (ДМСО) вносили в водный раствор с величиной pH, варьирующей от 4 до 9, или использовали фосфатный буфер с pH 7.4. Конечная концентрация комплексов в растворе составляла 5 μ моль/л. Для поддержания определенного значения pH среды использовали 1 М растворы HCl или КОН. Измерения проводили в трех повторностях.

Оценку антирадикальной, антиоксидантной активности соединений в реакции с катион-радикалом АБТС⁺ проводили по известной методике [34]. Фиксировали изменение интенсивности поглощения АБТС⁺ ($\lambda = 734$ нм), генерированного при действии K₂S₂O₈, в присутствии различных концентраций комплексов олова (5–100 μ моль/л). Величину IC₅₀ рассчитывали как минимальную концентрацию соединений, необходимую для снижения содержания АБТС⁺ на 50% от исходного показателя. Для исследуемых комплексов и Тролокса определяли графики зависимости поглощения от концентрации в АБТС-тесте. Значения антиоксидантной емкости (АБТС_{ТЕАС}) в эквивалентах Тролокса (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity, TEAC) измеряли, сравнивая угол наклона графиков, полученных для каждого соединения, с данными для Тролокса.

Для оценки антирадикальной активности комплексов олова по отношению к O₂^{•-} использовали ферментативную систему ксантин–ксантиноксидаза (НБТ-тест) [35]. Изменение оптической плотности при $\lambda = 560$ нм в присутствии комплексов (ДМСО) проводили на микропланшетном спектрофотометре Thermo Scientific Multiskan Sky в течение 800 с. Контрольный эксперимент проводили путем замены раствора образца таким же количеством ДМСО. Величину ингибирования I (%) рассчитывали по формуле: $I(\%) = [(1 - A_t/A_0) \times 100\%]$, где A_t — оптическая плотность при добавке целевых соединений после инкубирования в течение 800 с, A₀ — оптическая плотность контрольного раствора. Значения IC₅₀ определяли графически, используя зависимость значений процента ингибирования от концентрации соединения, которая варьировалась от 5 до 100 μ моль/л. Все эксперименты проводили трижды.

Гомогенаты печени крыс Wistar (1 : 10 масс./об.) готовили непосредственно перед использованием в фосфатно-буферной среде (pH 7.4) с использованием гомогенизатора. Интенсивность пероксидного окисления липидов (ПОЛ) гомогенатов печени оценивали по накоплению карбонильных продуктов, образующих окрашенный комплекс с тиобарбитуровой кислотой (ТБК-АП) по ранее описанной методике [36]. Концентрация комплексов олова составляла 0.1 ммоль/л. Определение концентрации ТБК-АП проводили через 3, 24, 48 ч инкубации при 37°C. Окислительное повреждение молекул ДНК в присутствии радикального инициатора ААПГ (37°C) и исследуемых соединений (50 μ моль/л) проводили по ранее описанной методике [37].

Определение минимальной ингибирующей концентрации (МИК) проводили методом двукратных серийных разведений в соответствии с протоколами CLSI [38]. В исследовании использовали штаммы бактерий *Staphylococcus aureus* ATCC6538, *Escherichia coli* ATCC25922, *Enterococcus faecium* ATCC3576, полученные из Американской коллекции типовых культур (АТСС, США). В качестве питательной среды для бактерий использовали бульон Мюллера–Хинтона. Соединения вносили в лунки планшета в растворе в ДМСО. Исследуемые соединения растворяли в ДМСО и разбавляли бульоном Мюллера–Хинтона. Содержание ДМСО в исследуемом растворе не превышало 12% и не оказывало влияния на рост бактерий. Концентрация бактерий в лунках планшета составляла 5×10^5 КОЕ/мл. Все эксперименты проводили в трех аналитических и двух биологических повторностях. Ципрофлоксацин и левофлоксацин использовали в качестве положительного контроля.

Определение цитотоксичности комплексов VI, VIII, IX, X, XII *in vitro* проводили на клеточных линиях рака легкого (A-549) и колоректального рака (HCT-116), полученных из Американской коллекции типовых культур (АТСС, Манассас, Вирджиния, США). Клетки культивировали в питательной среде DMEM с добавлением 10% эмбриональной телячьей сыворотки, 2 ммоль/л L-глутамина, 1% пенициллина и 1% стрептомицина при 37°C и 5% CO₂. Исследуемые комплексные соединения растворяли в ДМСО в исходной концентрации 10 ммоль/л с последующими серийными разведениями в культуральной среде. Конечная концентрация ДМСО была ниже 0.1% и не влияла на жизнеспособность клеток. Жизнеспособность клеток после воздействия изучаемых соединений определяли методом МТТ.

Клетки (5×10^3 в 190 мкл культуральной среды) высевали в 96-луночные планшеты на 24 ч и обрабатывали комплексами олова в концентрациях 0.10–150.00 $\mu\text{моль/л}$ в течение 72 ч. После обработки исследуемыми соединениями в каждую лунку на 1 ч добавляли по 10 мкл (5.00 мг/мл) реагента МТТ. После инкубации питательную среду удаляли, добавляли ДМСО (200 мкл) и измеряли оптическую плотность при $\lambda = 540$ нм. Значения IC_{50} рассчитывали как концентрацию соединения, необходимую для снижения жизнеспособности клеток на 50% по сравнению с контрольным ростом клеток (100%). Каждый анализ выполняли в трех экземплярах в двух независимых экспериментах. В качестве отрицательного контроля в МТТ-тесте использовали ДМСО в концентрации 0.1%, в качестве позитивного контроля — доксорубина гидрохлорид.

Синтез комплексов олова ($\text{L})\text{SnR}_2$ (I–VI) выполняли обменной реакцией между R_2SnCl_2 (0.3 ммоль) и 1 экв. основания Шиффа (L^1H_2 – L^4H_2) в ацетонитриле в присутствии 2 экв. триэтиламина по ранее описанной методике [30].

Комплекс (L^1) $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Bu}_2$ (I). Выход комплекса I в виде ярко-оранжевых кристаллов 46% (0.085 г). ИК (KBr; ν , см^{-1}): 3061, 2033, 2995, 2958, 2921, 2871, 1611, 1589, 1557, 1544, 1528, 1500, 1488, 1457, 1430, 1385, 1362, 1330, 1294, 1279, 1253, 1230, 1197, 1168, 1129, 1087, 1023.

ЯМР ^1H (400 МГц; CDCl_3 ; δ , м.д.): 0.83 (т, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7.3$ Гц, 6H, CH_3 от $n\text{Bu}$), 1.29 (кв, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7.3$ Гц, 4H, CH_2 от $n\text{Bu}$), 1.33 (с, 9H, $t\text{-Bu}$), 1.35 (с, 9H, $t\text{-Bu}$), 1.41 (с, 9H, $t\text{-Bu}$), 1.41–1.47 (м, 4H, CH_2 от $n\text{Bu}$), 1.61–1.70 (м, 4H, CH_2 от $n\text{Bu}$), 6.80 (д, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 8.6$ Гц, 1H, аром. C_6H_3), 7.06 (д, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.5$ Гц, 1H, аром. C_6H_2), 7.22 (дд, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 8.6$ Гц, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.3$ Гц, 1H, аром. C_6H_3), 7.31 (д, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.3$ Гц, 1H, аром. C_6H_3), 7.50 (д, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.5$ Гц, 1H, аром. C_6H_2), 8.64 (с, $^3\text{J}(\text{H}, \text{Sn}) = 50.6$ Гц, 1H, $\text{CH} = \text{N}$).

ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 13.52, 21.87 ($^1\text{J}(\text{C}, \text{Sn}) = 622$, 595 Гц), 26.74 ($^2\text{J}(\text{C}, \text{Sn}) = 90.6$ Гц), 26.95 ($^3\text{J}(\text{C}, \text{Sn}) = 32.4$ Гц), 29.38, 31.27, 31.66, 34.04, 34.28, 35.21, 111.01, 117.06, 117.58, 126.74, 128.93, 130.81, 131.73, 138.16, 138.99, 140.91, 157.00, 161.84, 167.37.

HR-MS: найдено m/z : 614.2998 $[\text{M} + \text{H}]^+$. $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{NO}_2\text{Sn}$. Вычислено m/z : 614.3021.

Комплекс (L^2) $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Bu}_2$ (II). Выход комплекса II в виде темно-красного порошка 84% (0.160 г). ИК (KBr; ν , см^{-1}): 3086, 2964, 2849, 1611, 1588, 1555, 1532, 1517, 1464, 1418, 1406, 1388, 1363, 1349, 1256, 1228, 1200, 1167, 1134, 1028, 1015.

ЯМР ^1H (400 МГц; CDCl_3 ; δ , м.д.): 0.83 (т, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7.3$ Гц, 6H, CH_3 от $n\text{Bu}$), 1.22–1.35 (м, 4H, CH_2 от $n\text{Bu}$), 1.31 (с, 9H, $t\text{-Bu}$), 1.39 (с, 9H, $t\text{-Bu}$), 1.50–1.70 (м, 8H, CH_2 от $n\text{Bu}$), 7.05 (д, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.5$ Гц, 1H, аром. C_6H_2), 7.45 (д, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.5$ Гц, 1H, аром. C_6H_2), 7.59 (д, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.5$ Гц, 1H, аром. C_6H_2), 7.87 (д, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.5$ Гц, 1H, аром. C_6H_2), 8.59 (с, с сателлитным расщеплением на ядрах олова $^3\text{J}(\text{H}, \text{Sn}) = 43.7$ Гц, 1H, $\text{CH} = \text{N}$).

ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 13.46, 22.59 ($^1\text{J}(\text{C}, \text{Sn}) = 606$, 577 Гц), 26.57 ($^2\text{J}(\text{C}, \text{Sn}) = 90.6$ Гц), 26.72 ($^3\text{J}(\text{C}, \text{Sn}) = 36$ Гц), 29.32, 31.05, 34.08, 35.23, 116.90, 118.50, 119.50, 124.29, 129.49, 134.21, 136.91, 138.01, 139.41, 141.55, 154.28, 164.70, 168.98

HR-MS: найдено m/z : 659.1678 $[\text{M} + \text{Na}]^+$. $\text{C}_{29}\text{H}_{41}\text{ClN}_2\text{NaO}_4\text{Sn}$. Вычислено m/z : 659.1668.

Комплекс (L^1) $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Bu}_2$ (III). Выход комплекса III в виде красного порошка 57% (0.105 г). ИК (KBr; ν , см^{-1}): 3067, 3051, 2958, 2878, 2583, 1610, 1588, 1557, 1530, 1497, 1487, 1467, 1458, 1427, 1406, 1380, 1362, 1315, 1297, 1280, 1252, 1232, 1198, 1169, 1138, 1128, 1027.

ЯМР ^1H (400 МГц; CDCl_3 ; δ , м.д.): 1.33 (с, 27H, $t\text{-Bu}$), 1.34 (с, 9H, $t\text{Bu}$), 1.46 (с, 9H, $t\text{-Bu}$), 6.82 (д, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 8.5$ Гц, 1H, аром. C_6H_3), 7.06 (д, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.6$ Гц, 1H, аром. C_6H_2), 7.20 (дд, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 8.6$ Гц, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.3$ Гц, 1H, аром. C_6H_3), 7.24 (д, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.3$ Гц, 1H, аром. C_6H_3), 7.51 (д, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.6$ Гц, 1H, аром. C_6H_2), 8.67 (с, с сателлитным расщеплением на ядрах олова $^3\text{J}(\text{H}, \text{Sn}) = 46.9$ Гц, 1H, $\text{CH} = \text{N}$).

ЯМР ^{13}C (100 МГц; CDCl_3 ; δ , м.д.): 29.81, 30.30, 31.26, 31.68, 34.00, 34.23, 35.40, 40.47 ($\text{J}(\text{C}, \text{Sn}) = 605$, 582 Гц), 111.18, 117.20, 117.60, 126.56, 129.10, 131.54, 131.82, 137.97, 138.39, 140.61, 157.74, 161.80, 168.87.

HR-MS: найдено m/z : 614.2950 $[\text{M} + \text{H}]^+$. $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{NO}_2\text{Sn}$. Вычислено m/z : 614.2952.

Комплекс (L^2) $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Bu}_2$ (IV). Выход комплекса IV в виде кирпично-красных кристаллов 82% (0.156 г). ИК (KBr; ν , см^{-1}): 3085, 2963, 2871, 2852, 1610, 1589, 1555, 1532, 1517, 1464, 1418, 1406, 1389, 1363, 1348, 1317, 1258, 1225, 1200, 1170, 1135, 1029, 1015.

ЯМР ^1H (400 МГц; CDCl_3 ; δ , м.д.): 1.31 (с, 9H, $t\text{-Bu}$), 1.34 (с, 18H, $t\text{-Bu}$), 1.44 (с, 9H, $t\text{-Bu}$), 7.04 (д, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.6$ Гц, 1H, аром. C_6H_2), 7.38 (д, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.5$ Гц, 1H, аром. C_6H_2), 7.61 (д, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.6$ Гц, 1H, аром. C_6H_2), 7.86 (д, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.5$ Гц, 1H, аром. C_6H_2), 8.62 (с, с сателлитным расщеплением на ядрах олова $^3\text{J}(\text{H}, \text{Sn}) = 39.4$ Гц, 1H, $\text{CH} = \text{N}$).

ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 29.72, 30.08, 31.05, 34.06, 35.42, 41.81, 117.39, 118.01, 119.32, 124.13, 129.66, 134.29, 137.56, 137.77, 139.31, 141.33, 154.64, 164.76, 170.26.

HR-MS: найдено m/z : 659.1650 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_{29}\text{H}_{41}\text{ClN}_2\text{NaO}_4\text{Sn}$. Вычислено m/z : 659.1668.

Комплекс (L^3) Sn^tBu_2 (V). Выход комплекса V в виде оранжевого порошка 74% (0.141 г). ИК (KBr; ν , cm^{-1}): 3067, 2955, 2927, 2871, 1609, 1589, 1552, 1531, 1507, 1454, 1428, 1405, 1387, 1361, 1317, 1303, 1265, 1251, 1232, 1198, 1179, 1136, 1072, 1050.

ЯМР ^1H (400 МГц; CDCl_3 ; δ , м.д.): 1.31 (с, 9H, $t\text{-Bu}$), 1.34 (с, 18H, $t\text{-Bu}$), 1.45 (с, 9H, $t\text{-Bu}$), 2.45 (с, 3H, CH_3), 7.02 (д, $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.6$ Гц, 1H, аром. C_6H_2), 7.21 (с, 1H, аром. C_6H_1), 7.55 (д, $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.6$ Гц, 1H, аром. C_6H_2), 8.60 (с, с сателлитным расщеплением на ядрах олова $J(\text{H}, \text{Sn}) = 43.2$ Гц, 1H, $\text{CH}=\text{N}$).

ЯМР ^{13}C (100 МГц; CDCl_3 ; δ , м.д.): 17.86, 29.79, 30.15, 31.15, 33.99, 35.39, 41.06 ($^1J(\text{C}, \text{Sn}) = 573$ Гц), 112.96, 117.36, 120.09, 123.84, 129.34, 131.08, 132.79, 134.13, 138.49, 140.89, 155.02, 162.78, 169.27.

HR-MS: найдено m/z : 640.1700 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{Sn}$. Вычислено m/z : 640.1759.

Комплекс (L^3) SnPh_2 (VI). Выход комплекса V в виде оранжево-красного порошка 86% (0.175 г). ИК (KBr; ν , cm^{-1}): 3051, 2958, 2909, 2868, 1608, 1595, 1554, 1531, 1506, 1450, 1430, 1388, 1361, 1302, 1272, 1251, 1230, 1198, 1180, 1135, 1073, 1025.

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.33 (с, 9H, $t\text{-Bu}$), 1.55 (с, 9H, $t\text{-Bu}$), 2.49 (с, 3H, CH_3), 7.08 (д, $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.5$ Гц, 1H, аром. C_6H_2), 7.29 (с, 1H, аром. C_6H_1), 7.34–7.47 (м, 6H, Ph), 7.65 (д, $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.5$ Гц, 1H, аром. C_6H_2), 7.87–7.95 (м, с сателлитным расщеплением на ядрах олова $J(\text{H}, \text{Sn}) = 80.8$ Гц, 4H, Ph), 8.65 (с, с сателлитным расщеплением на ядрах олова $J(\text{H}, \text{Sn}) = 59.2$ Гц, 1H, $\text{CH}=\text{N}$).

ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 17.92, 29.91, 31.13, 34.06, 35.48, 113.03, 117.07, 121.41, 124.45, 128.71 ($J(\text{C}, \text{Sn}) = 88$ Гц), 129.82, 130.09, 130.34 ($J(\text{C}, \text{Sn}) = 17$ Гц), 133.48, 134.78, 136.39 ($J(\text{C}, \text{Sn}) = 56$ Гц), 139.43, 139.53, 141.15, 153.70, 163.21, 167.98.

HR-MS: найдено m/z : 680.1099 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{Sn}$. Вычислено m/z : 680.1134.

Комплексы (L^1) SnPh_2 (VII), (L^1) SnEt_2 (VIII), (L^2) SnPh_2 (IX), (L^2) SnEt_2 (X), (L^3) SnEt_2 (XI), (L^4) SnPh_2 (XII), (L^4) SnEt_2 (XIII) получали по ранее опубликованной методике [30].

РСА. Кристаллы I, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получены медленным испарением его раствора в ацетонитриле при комнатной температуре. Набор экспериментальных

данных проведен на дифрактометре Agilent SuperNova при использовании микрофокусного источника рентгеновского излучения с анодом из меди и координатным CCD-детектором Atlas S2. Сбор отражений, определение и уточнение параметров элементарной ячейки выполнены с использованием специализированного программного пакета CrysAlisPro 1.171.38.41 [39]. Сбор дифракционных данных кристаллов соединения IV проведен на монокристалльном рентгеновском дифрактометре D8 Venture (ω -сканирование, MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å). При обработке экспериментальных данных введена полумпирическая поправка на поглощение по программе SADABS [40]. Структура расшифрована прямыми методами и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода помещены в рассчитанные положения и уточнены в модели “наездника” с $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$ в метильных группах и $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ в остальных фрагментах. Расчеты выполнены с помощью программного комплекса SHELXL [41]. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур I и IV приведены в табл. 1.

Кристаллографические параметры депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC № 2309864 (I), 2309422 (IV); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Квантово-химическое моделирование изолированных молекул соединений VIII–XIII проведено по программе Gaussian09 (D01) [42]. Геометрия каждой молекулы оптимизирована на уровне PBE0-D3/def2TZVP [43–45] при использовании стандартных критериев сходимости и с учетом неспецифической сольватации в рамках модели поляризационного континуума (диэлектрическая проницаемость хлороформа) [46]. Среднеквадратическое отклонение рассчитанных позиций неводородных атомов от таковых, полученных из рентгенодифракционных исследований, составило не более 0.1 Å. Согласно анализу нормальных колебаний, рассчитанных на том же уровне теории, все полученные структуры отвечают минимумам на поверхности потенциальной энергии. Возбужденные состояния моделировались в рамках времязависимой теории функционала плотности, причем на примере соединения VIII был проведен подбор базисного набора исходя из соотношения ресурсозатратности и совпадения с экспериментальными данными о полосах поглощения в УФ-спектрах. В дальнейшем для всех шести

Таблица 1. Кристаллографические данные и детали уточнения структур I и IV

Комплекс	I	IV
Брутто-формула	$C_{66}H_{102}N_2O_4Sn_2$	$C_{29}H_{41}N_2O_4ClSn$
M	1224.87	635.78
T, K	293(2)	220(2)
Источник	CuK_{α}	MoK_{α}
Длина волны, Å	1.54184	0.71073
Кристаллическая система	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
a, Å	12.44580(10)	13.7848(6)
b, Å	9.61530(10)	13.9371(6)
c, Å	27.0296(3)	18.2814(7)
α , град	90	68.0398(14)
β , град	102.9510(10)	84.2036(14)
γ , град	90	71.8718(14)
V, Å ³	3152.35(6)	3095.2(2)
Z	2	4
ρ (выч.) мг/м ³	1.290	1.364
μ , мм ⁻¹	6.647	0.945
θ , град	3.654–76.478	1.902–28.000
Количество измеренных/независимых отражений	33544/6595	54203/14954
Количество независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$	6384	11880
R_{int}	0.0395	0.0304
GOOF(F ²)	1.058	1.025
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0304, 0.0821	0.0290, 0.0590
R_1, wR_2 (по всем параметрам)	0.0313, 0.0830	0.0434, 0.0640
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, e Å ⁻³	1.538/–1.243	0.450/–0.448

соединений спектральные данные рассчитывались с использованием базиса def2TZVP на трех уровнях теории (B3LYP, PBE0, CAM-B3LYP). Для уровня B3LYP/def2TZVP дополнительно проведены расчеты возбужденных состояний с учетом сольватационной модели поляризованного континуума (диэлектрическая проницаемость хлороформа).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате обменной реакции между основаниями Шиффа (L^1H_2 – L^4H_2) и R'_2SnCl_2 в соотношении 1 : 1 в ацетонитриле в присутствии депротонирующего агента — триэтиламина — происходит образование комплексов олова вида $LSnR'_2$ (I–VI) (схема 1). Соединения VII–XIII были получены ранее по аналогичной методике [30].

Комплексы I–VI выделены в процессе фильтрации виде оранжево-красных кристаллических порошков с выходом до 86%. Состав и строение соединений I–VI установлены по данным спектроскопии ИК и ЯМР 1H и ^{13}C ,

масс-спектрометрии высокого разрешения. Молекулярное строение комплексов $L^1Sn^IVBu_2$ (I) и $L^2Sn^IVBu_2$ (IV) в кристаллическом виде установлено с помощью PCA (рис. 1, 2). Некоторые длины связей и углы приведены в табл. 2.

Комплекс $L^2Sn^IVBu_2$ (IV) является мооядерным производным пятикоординационного олова(IV) с O,N,O'-тридентатным редокс-активным лигандом, и в целом строение данного комплекса в кристалле близко к строению ранее изученных комплексов олова(IV) вида (ONO)SnR₂, (ONS)SnR₂ [19, 47–53]. В противоположность этому комплекс $L^1Sn^IVBu_2$ (I), который, согласно данным спектроскопии ЯМР в растворе, также является мооядерным, в кристаллическом виде представляет собой димер $[L^1Sn^IVBu_2]_2$ (рис. 2). Подобное строение было показано для родственных комплексов олова, например $Et_2Sn(t-Bu_2ONO-Cl_2-Me)$ [30], $nBu_2Sn(Cl_2ONO-NO_2)$ [50].

Геометрические характеристики редокс-активного лиганда в комплексах характерны для имино-бис-фенолятов. Связи C–O (1.302(3)

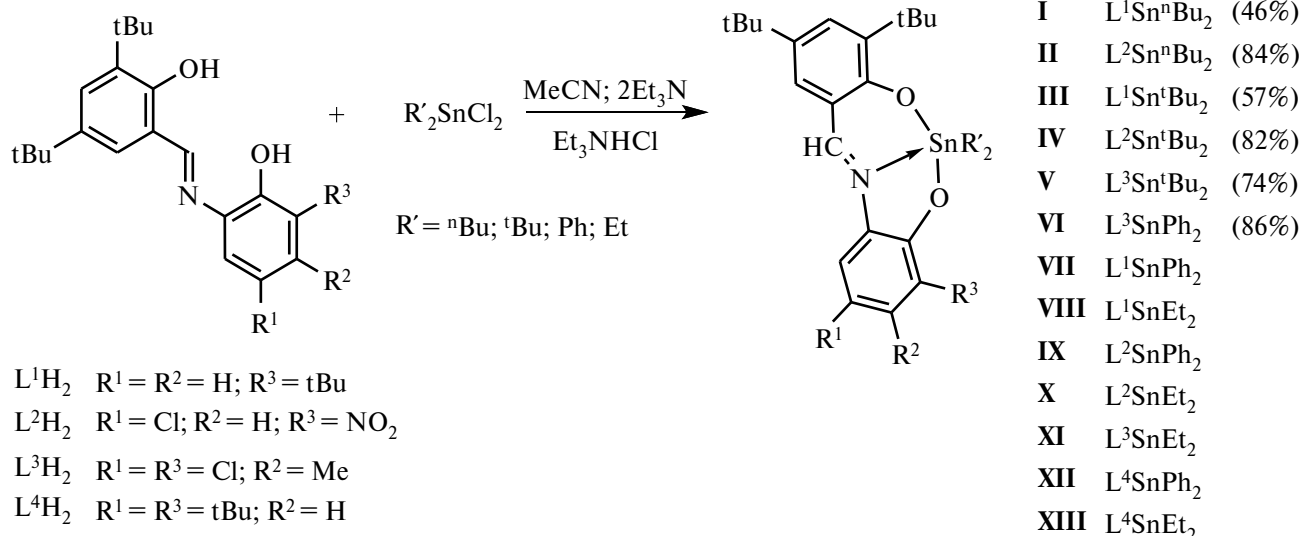


Схема 1.

и 1.317(3) Å в IV и 1.338(2) и 1.307(2) Å в I) лежат в диапазоне данных связей в различных фенолятах олова; шестичленные углеродные кольца ароматические (средн. длины связей C—C в фрагментах $\text{C}_6\text{O}(2)$ C(7) и $\text{C}_6\text{O}(1)$ N(1) равны 1.403 и 1.391 Å в IV; 1.407 и 1.396 Å в I), а связь C=N является двойной (1.312(3) и 1.302(2) Å соответственно). В родственных комплексах $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{MeO}-\text{ONO}-\text{NO}_2)$ расстояния C—O составляют 1.310 и 1.305 Å, ср. C—C 1.401 и 1.394 Å, и C=N 1.310 Å; в $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{ONO}-\text{NO}_2)$ расстояния C—O составляют 1.307 и 1.315 Å, ср. C—C 1.393 и 1.390 Å, и C=N 1.307 Å [54]. В аналогичных комплексах дифенилолова(IV) длины связей C—O варьируются в области 1.31–1.34 Å в иминофенолятном фрагменте $\text{C}_6\text{O}(1)$ N(1) и 1.30–1.32 Å — в фенолятном фрагменте $\text{C}_6\text{O}(2)$ C(7); связь C=N — в области 1.29–1.32 Å [30]. Как уже было сказано, комплекс I является димером в кристаллическом виде. В данном случае координационная сфера атома олова Sn(1) в комплексе I дополняется до координационного числа 6 за счет донорно-акцепторного взаимодействия с атомом кислорода O(1) редокс-активного лиганда (расстояние Sn(1)—O(1') составляет 2.678(2) Å).

Изучены спектральные свойства синтезированных комплексов в УФ-видимом диапазоне спектра (300–600 нм) в хлороформе (табл. 3). Электронные спектры поглощения комплексов I–VI (рис. 3) незначительно отличаются от ранее полученных для соединений VII–XIII (табл. 3). Комплексам I, III, V, VI свойственны две полосы поглощения и плечо при 385–396 нм. Одна из полос поглощения связана с внутримолекулярным переносом заряда в лиганде ($\pi-\pi^*$

и $n-\pi^*$), а более интенсивная (473–493 нм) — с переносом заряда “металл–лиганд” [30]. Для соединений II и IV наличие хромофорной нитрогруппы обуславливает дополнительный внутримолекулярный $n-\pi^*$ -перенос заряда при 420 или 422 нм [21].

Наибольший эффект на положение максимума в области 463–493 нм оказывают заместители в основаниях Шиффа. Введение электроноакцепторных заместителей в L^2 , в отличие от комплексов с лигандами L^1 , L^4 с донорными трет-бутильными группами, способствует bathochromic смещению наиболее интенсивной полосы на 10–17 нм. Подобное поведение можно объяснить участием редокс-активной нитрогруппы в перераспределении электронной плотности

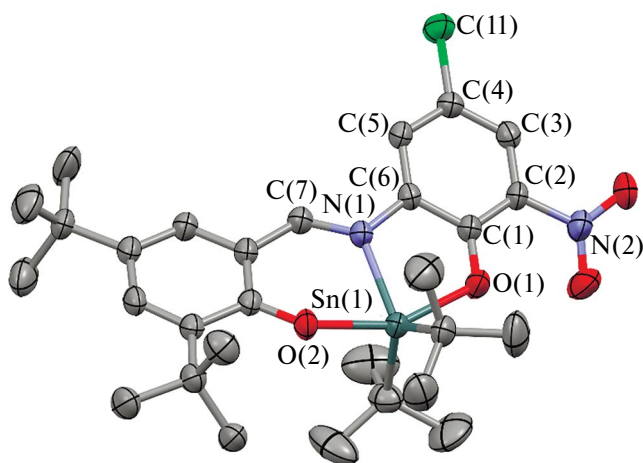


Рис. 1. Молекулярное строение комплекса $\text{L}^2\text{Sn}^t\text{Bu}_2$ (IV) согласно данным PCA. Атомы водорода не показаны. Эллипсоиды 50% вероятности.

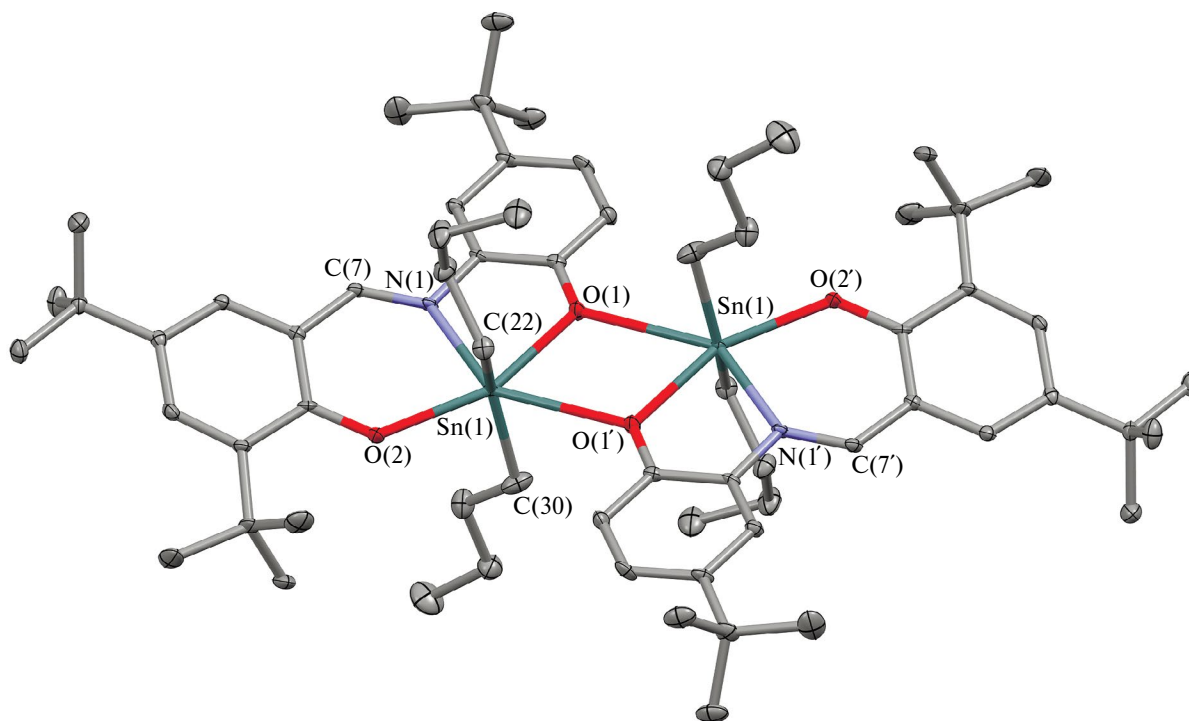


Рис. 2. Молекулярное строение комплекса $L^1Sn^iBu_2$ (I) согласно данным РСА. Атомы водорода не показаны. Эллипсоиды 50% вероятности.

в сопряженной системе лиганда. Заместители при атоме олова(IV) практически не влияют на положение максимума, только для комплексов с фенильными группами отмечается незначительный гипсохромный эффект. Замена *n*-бутильных на *трет*-бутильные заместители в случае соединений III и V приводит к возникновению значительного гиперхромного эффекта для полосы поглощения при 473–482 нм.

Изучение люминесцентной активности комплексов I–XIII (табл. 3) показало, что при $\lambda_{ex} = 340$ нм наблюдаются одна или две эмиссионные полосы в диапазоне от 560 до 638 нм (рис. 4).

Относительный квантовый выход в ряду комплексов с основанием Шиффа L^1 планомерно снижается при переходе от этил- к *n*-бутил-,

Таблица 2. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (град) в комплексах I и IV

Связь	I*	IV
	<i>d</i> , Å	
Sn(1)–O(1)	2.141(1)	2.132(2)
Sn(1)–O(2)	2.179(2)	2.101(2)
Sn(1)–N(1)	2.208(1)	2.192(2)
Sn(1)–C(22)	2.127(2)	2.170(2)
Sn(1)–C(26)		2.170(3)
Sn(1)–C(30)	2.124(2)	
Угол	ω , град	
O(1) Sn(1) O(2)	155.74(6)	155.68(7)
C(22) Sn(1) C(26)		129.6(1)
C(22) Sn(1) C(30)	147.27(8)	
N(1) Sn(1) C(22)	104.69(6)	122.18(8)
N(1) Sn(1) C(26)		107.87(9)
N(1) Sn(1) C(30)	106.95(7)	

* Sn(1) O(1'), 2.678(2) Å; O(1) Sn(1) O(1'), 65.90(5)°; O(2) Sn(1) O(1'), 138.36(5)°

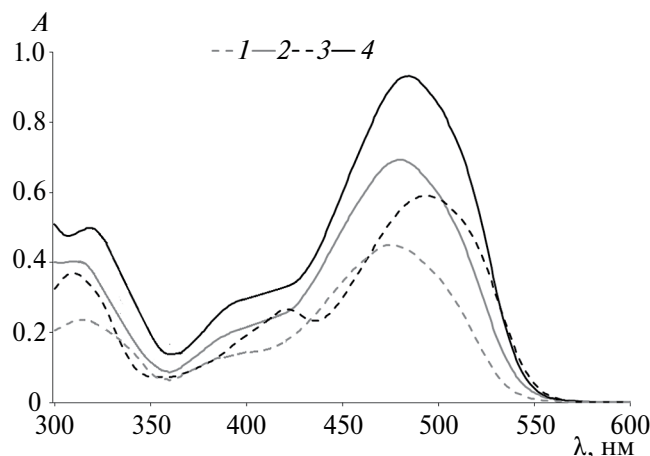


Рис. 3. Электронные спектры поглощения комплексов: I (1), II (2), IV (3), V (4) в CHCl_3 при 293 К ($c = 3.0 \times 10^{-5}$ моль/л).

трет-бутил- и фенилзамещенным производным олова (IV) (табл. 3). Для комплексов с лигандом L^2 фиксируется обратная зависимость. Величина квантового выхода для соединений с одинаковыми алкильными группами при атоме олова находится в зависимости от природы групп в основаниях Шиффа (рис. 5).

Соединения можно расположить в следующей последовательности: $\phi(\text{R}_2\text{SnL}^3) < \phi(\text{R}_2\text{SnL}^1) < \phi(\text{R}_2\text{SnL}^2) < \phi(\text{R}_2\text{SnL}^4)$. Замена одного из атомов хлора на нитрогруппу в L^2 , так же как и введение дополнительного *трет*-бутильного заместителя в L^4 , приводит к снижению относительного квантового выхода. Максимальные значения Стоксова сдвига регистрировались для комплексов с лигандом L^4 , содержащим

Таблица 3. Фотофизические свойства комплексов I–XIII в CHCl_3 при 293 К

Соединение	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$, нм ($\epsilon \times 10^3$, $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	ΔE , эВ	λ_{ex} , нм	λ_{em} , нм	$\Delta \nu$, cm^{-1}	ϕ
$\text{L}^1\text{Sn}^n\text{Bu}_2$ (I)	318 (6.85), 385 пл (4.04), 477 (13.46)	2.60	340	616	4731	0.375
$\text{L}^2\text{Sn}^n\text{Bu}_2$ (II)	312 (8.48), 396 пл (6.17), 420 (8.06), 491 (17.93)	2.52	340	562 580	2573 3125	0.197
$\text{L}^1\text{Sn}^i\text{Bu}_2$ (III)	310 (12.51), 396 пл (6.81), 480 (21.96)	2.58	340	612	4494	0.341
$\text{L}^2\text{Sn}^i\text{Bu}_2$ (IV)	310 (9.16), 396 пл (5.10), 422 (7.56), 494 (16.88)	2.51	340	562 580	2449 3001	0.232
$\text{L}^3\text{Sn}^i\text{Bu}_2$ (V)	319 (14.47), 393 пл (9.09), 485 (27.60)	2.56	340	594	3783	0.351
L^3SnPh_2 (VI)	320 (12.50), 394 (6.90), 473 (15.08)	2.62	340	582	3959	0.462
L^1SnPh_2 (VII*)	324 (8.26), 390 пл (5.42), 473 (14.80)	2.62	340	610	4748	0.334
L^1SnEt_2 (VIII*)	316 (7.51), 390 пл (5.51), 476 (15.61)	2.60	340	598	4286	0.357
L^2SnPh_2 (IX*)	317 (8.52), 392 пл (5.56), 418 (8.82), 483 (17.24)	2.57	340	560 582	2846 3521	0.252
L^2SnEt_2 (X*)	313 (7.95), 393 пл (5.66), 420 (7.93), 493 (17.58)	2.52	340	600	3334	0.180
L^3SnEt_2 (XI*)	328 (6.98), 394 пл (5.34), 482 (17.57)	2.57	340	584	3623	0.415
L^4SnPh_2 (XII*)	321 (18.80), 393 пл (5.81), 477 (16.51)	2.60	340	638	5291	0.129
L^4SnEt_2 (XIII*)	328 (6.99), 394 пл (5.29), 481 (15.51)	2.57	340	638	5117	0.182

* Данные по электронным спектрам поглощения представлены из источника [30].

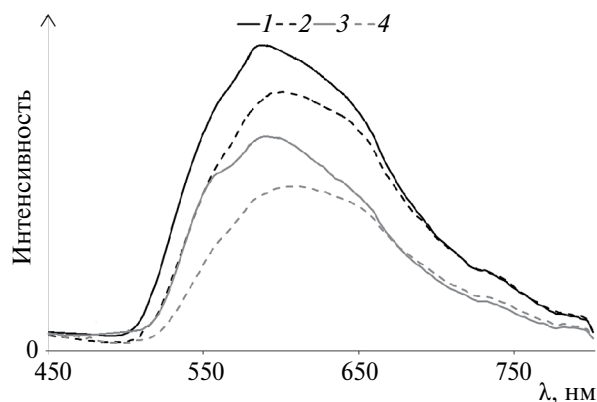


Рис. 4. Спектры флуоресценции комплексов: VI (1), I (2), V (3), IV (4) в CHCl_3 при 293 К ($c = 5.0 \times 10^{-6}$ моль/л).

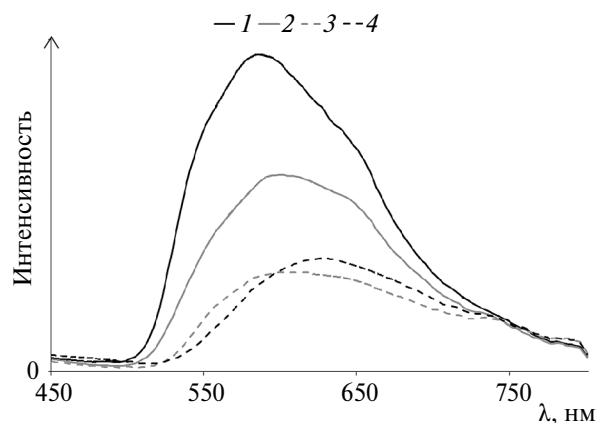


Рис. 5. Спектры флуоресценции комплексов XI (1), VIII (2), X (3), XIII (4) в CHCl_3 при 293 К ($c = 5.0 \times 10^{-6}$ моль/л).

Таблица 4. Некоторые результаты квантово-химических расчетов на уровне B3LYP/def2TZVP для соединений VIII–XIII

Соединение	S_0 ΔE_{MO}	$S_0 \rightarrow S_1$ $\lambda_{\text{calc}}^{\text{abs}}/\lambda_{\text{exp}}^{\text{abs}}$	$S_0 \rightarrow S_1$ $\Delta E_{\text{calc}}/\Delta E_{\text{exp}}$	$S_0 \rightarrow S_2$ $\lambda_{\text{calc}}^{\text{abs}}/\lambda_{\text{exp}}^{\text{abs}}$	$S_0 \rightarrow S_3$ $\lambda_{\text{calc}}^{\text{abs}}/\lambda_{\text{exp}}^{\text{abs}}$
VIII	3.09	468/476	2.65 / 2.60	39390	326/316
IX	3.18	465/483	2.66/2.57	407/418	387/392
X	3.11	475/493	2.61/2.52	410/420	391/393
XI	3.07	466/482	2.66/2.57	399/394	334/328
XII	3.12	468/477	2.65/2.60	394/393	336/321
XIII	3.09	477/471	2.60/2.57	396/394	337/328

донорные *трет*-бутильные группы, однако для данной серии соединений характерны невысокие значения квантового выхода. Эмиссионные полосы для комплексов с L^4 наблюдаются при 610–638 нм, тогда как для большинства веществ значение λ_{em} фиксировалось в узком диапазоне 580–600 нм. Для соединений с лигандом L^2 отмечается два пика в эмиссионных спектрах.

Для оценки возможности применения веществ в фотоэлектрических устройствах часто применяют такой параметр, как энергетическая щель (ΔE), представляющая собой разность энергий граничных орбиталей. Данный параметр определяет эффективность, с которой солнечное излучение может поглощаться [19], а также цвет излучаемого света в оптоэлектронных устройствах [55]. Величину ΔE можно определить теоретически с привлечением квантово-химических расчетов или измерить экспериментально с помощью УФ-видимой спектроскопии. Показатели ΔE для комплексов I–XIII, рассчитанные на основании спектральных данных, наблюдаются в диапазоне от 2.51 до 2.62 эВ и имеют близкие значения с полученными ранее на основании электрохимических экспериментов для комплексов VII–XIII [30]. Минимальные показатели ΔE (2.51–2.52 эВ) характерны для комплексов с алкильными группами, связанными с атомом олова и основанием Шиффа L^2 .

Проведенные квантово-химические расчеты для соединений VIII–XIII показали достаточную согласованность с экспериментальными данными (табл. 4). Рассчитанные в рамках времязависимой теории функционала плотности длины волн, отвечающие энергии возбуждения $S_0 \rightarrow S_n$ ($\lambda_{\text{calc}}^{\text{abs}}$), лежат в узких диапазонах 465–477, 393–410 и 326–391 нм (для $n = 1, 2$ и 3 соответственно), что хорошо соотносится с экспериментальными значениями $\lambda_{\text{exp}}^{\text{abs}}$ и величинами ΔE_{exp} , оцененными на их основе (табл. 3). Важно, что рассчитанное значение энергетической щели между ВЗМО и НСМО (ΔE_{MO}) оказывается

существенно больше указанных величин (средн. 3.11 эВ) и не коррелирует ни с одной из них.

Необходимо отметить, что среди методов B3LYP, PBE0 и CAM-B3LYP наилучшее согласие E_{exc} с экспериментом достигается для функционала B3LYP, тогда как два других метода, равно как и учет сольватационных эффектов в модели поляризационного континуума (IEFPCM, относительная диэлектрическая проницаемость хлороформа) в существенно большей степени занижают величину $\lambda_{\text{calc}}^{\text{abs}}$ для перехода $S_0 \rightarrow S_1$. При этом незначительным оказывается влияние базисного набора: для соединения VIII изменения ΔE_{calc} при вариации базисного набора (def2SVP, def2SVPP, def2TZVP, def2QZVP, aug-cc-pVTZ:28mdf, aug-cc-pVQZ:28mdf) оказываются меньше 10 нм.

Анализ заселенностей молекулярных орбиталей Кона–Шема (изоповерхности некоторых из них приведены на рис. 6) показывает, что переходы $S_0 \rightarrow S_1$ в соединениях VIII–XIII всегда отвечают переносу заряда между ВЗМО и НСМО. Последние локализованы в основном на лиганде и формально отвечают π_{cb} - и π^* -орбиталям. Важно, что локализация обеих граничных орбиталей в окрестности атома металла практически одинакова и незначительна.

Более высокоэнергетический переход $S_0 \rightarrow S_2$ во всех случаях отвечает переносу заряда с ВЗМО-1, также локализованной в большей степени на лиганде, на НСМО. Наконец, переход $S_0 \rightarrow S_3$ достигается либо за счет переноса заряда с ВЗМО-2 (локализована в большей степени на лиганде) на НСМО, либо за счет переноса с ВЗМО-1 на НСМО+1 (локализована исключительно на лиганде). Необходимо отметить, что наблюдаемое распределение одночастичных возбуждений не зависит от используемого метода расчета.

Присутствие pH чувствительной нитрогруппы в основании Шиффа L^2 , способной к протонированию, обуславливает интерес к возникающим изменениям в видимой области спектра для

соединений II, IV, IX и X. Кроме того, с использованием абсорбционной спектроскопии можно оценить устойчивость данных комплексов в водных растворах при физиологических условиях pH. В кислой среде (pH 4) для комплексов IV, IX и X наблюдается смещение наиболее интенсивного максимума поглощения в видимой области при 470–490 нм (pH 7) в длинноволновую область до 520 (IX), 505 (X) и 480 нм (IV), что указывает на возможность протекания реакции протонирования нитрогруппы (рис. 7). Комплекс II в данных условиях оказался нестабилен.

Комплексы IV и IX оказались устойчивы в диапазоне значений pH 4–7 (рис. 8). В щелочной среде (pH 8) наблюдалось снижение интенсивности максимума поглощения при 480–485 нм. Для комплекса X фиксируется обратная картина: при pH менее 6 происходит снижение интенсивности максимума поглощения при 505 нм.

Была рассмотрена динамика изменения спектров комплексов при pH 7.0 и pH 7.4 в фосфатном буфере во времени. На устойчивость во времени комплексов IV, IX и X при pH 7.0 (рис. 9) значительное влияние оказывает природа заместителей при атоме олова: интенсивность максимума поглощения при 470–490 нм

снижается в течение 72 ч на 20 (IV), 14 (IX) и 54% (X) соответственно.

В фосфатном буферном растворе с pH 7.4 комплексы IV, IX и X оказались менее устойчивы. По истечении 48 ч для указанных соединений наблюдалась общая тенденция к снижению интенсивности максимума при 470–500 нм на 66–68%.

Ранее проведенные исследования электрохимических свойств комплексов олова(IV) с основаниями Шиффа [30] показали, что они могут участвовать в реакциях переноса электрона при доступных значениях редокс-потенциалов, образуя относительно устойчивые окисленные или восстановленные формы. Подобное поведение предполагает, что комплексы могут вступать во взаимодействие с радикальными частицами путем химического взаимодействия или участвуя в редокс-реакциях. В работе изучена антирадикальная активность I–XIII в реакциях с АБТС⁺ и супероксид анион-радикалом, генерированным НБТ-тестом (табл. 5). В качестве стандарта использовали известное соединений — Тролокс — водорастворимый аналог витамина Е.

Наибольшую нейтрализующую активность при взаимодействии с катион-радикалом АБТС

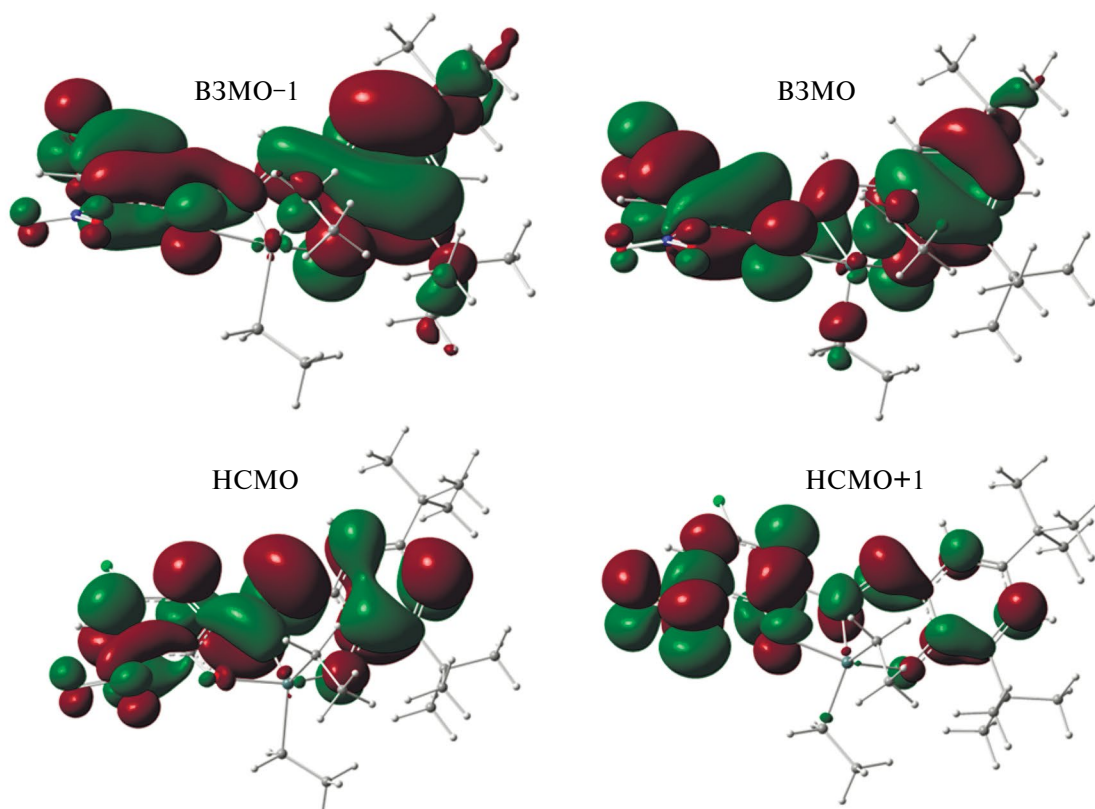


Рис. 6. Изоповерхности некоторых молекулярных орбиталей Кона–Шема (значение $|0.02|$ а.е.), рассчитанных на уровне V3LYP/def2TZVP для соединения X.

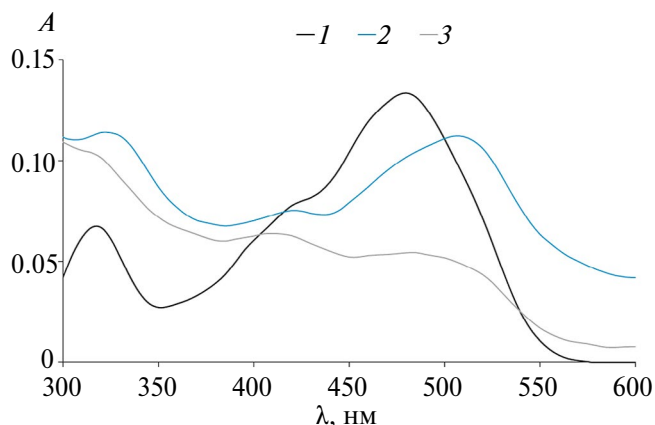


Рис. 7. Электронные спектры поглощения комплексов олова(IV): IV (1); IX (2); X (3) (25°C, 3 ч, $c = 5 \times 10^{-6}$ M) при pH 4.

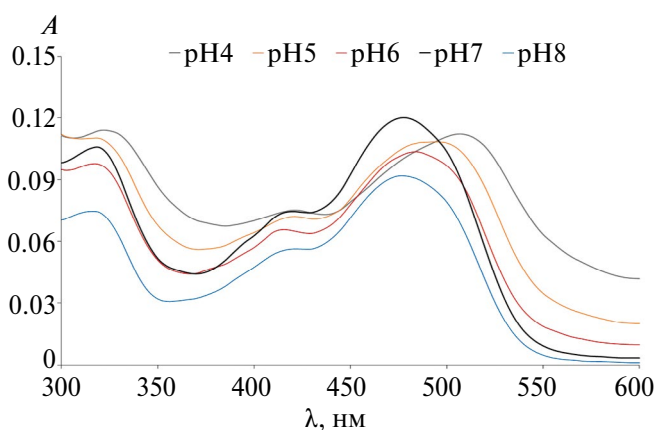


Рис. 8. Электронные спектры поглощения комплекса IX при различных значениях pH среды (25°C, 3 ч, $c = 5 \times 10^{-6}$ M).

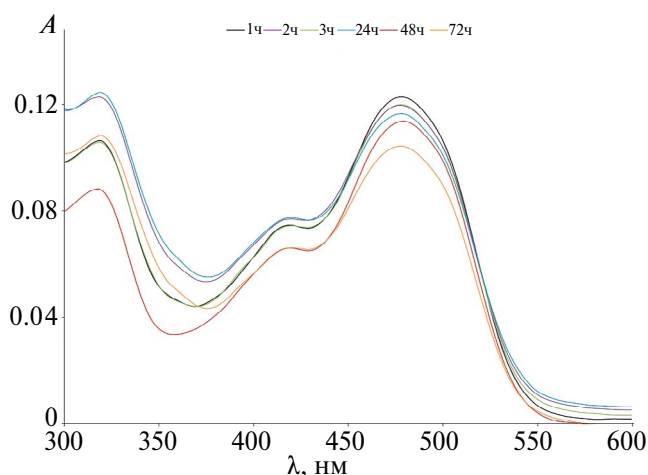


Рис. 9. Изменение электронных спектров поглощения комплекса IX во времени при pH 7.0 (25°C, 3 ч, $c = 5 \times 10^{-6}$ M).

проявляют комплексы I, III, VIII, XIII, содержащие *трет*-бутильные группы в основании Шиффа (L^1 , L^4) и алкильные заместители при атоме олова. Антирадикальная активность данных (АБТС_{ТЕАС}) соединений сопоставима с Тролоксом, а в случае комплекса XIII превосходит его. Большинство дифенилпроизводных олова характеризуются высокими показателями IC_{50} , которые превышают 100 μ моль/л, что указывает на их слабые антирадикальные свойства. Отметим, что только для комплекса VI значение IC_{50} достигает 59.3 μ моль/л. Особенностью комплексов V, VI и XIII с дихлорзамещенным основанием Шиффа является отсутствие зависимости показателя антирадикальной активности от строения углеводородной группы при атоме олова. В противоположность соединениям I, III, VII, X комплексу XII свойственен высокий показатель IC_{50} так же, как и для дифенилпроизводного XI. Замена этильных групп на бутильные в комплексах II и IV приводит практически к двукратному снижению величины IC_{50} и, соответственно, росту антирадикальной активности. Замещение донорных *трет*-бутильных заместителей на атом хлора или электроноакцепторную нитрогруппу в основании Шиффа (L^2) для этилсодержащих комплексов олова на порядок уменьшает значение IC_{50} . Схожий эффект оказывает присутствие двух атомов хлора в L^3 , способствуя значительному снижению антирадикальной активности. Сравнительный анализ результатов, полученных ранее для комплексов олова с тридентатными ONS-донорными основаниями Шиффа [56], показал, что для комплексов VI, VII, XI, XII изменение O,N,O'-координационного узла на O,N,S способствует повышению их нейтрализующей способности по отношению к АБТС⁺. В то же время наиболее активные диэтилпроизводные олова с тридентатными O,N,O'-лигандами характеризуются более низкими величинами IC_{50} , чем комплекс Et₂SnL^{ONSCF3}.

Применение НБТ-теста позволяет оценить антирадикальную активность комплексов по отношению к супероксид анион-радикалу, генерированному системой ксантин/ксантиноксидаза. Образование в ходе ферментативной реакции окрашенного формазана (560 nm) свидетельствует о присутствии в реакционной среде супероксид анион-радикала. Вещества, ингибирующие формирование формазана, рассматриваются в качестве перехватчиков O₂^{•-}. Исходя из полученных данных, большинство комплексов олова обладают нейтрализующей активностью (табл. 5), которая превышает данные, полученные для Тролокса. Для соединений

Таблица 5. Значения показателей IC_{50} , $ABTC_{TEAC}$ для комплексов I–XIII в реакции с катион-радикалом $ABTC^{+}$, супероксид анион-радикалом, генерированным системой ксантин–ксантиноксидаза

Соединение	IC_{50} ($ABTC^{+}$), μM	$ABTC_{TEAC}$	IC_{50} ($O_2^{\cdot -}$), μM
$L^1Sn^0Bu_2$ (I)	14.5 ± 1.2	0.99 ± 0.11	7.75 ± 0.15
$L^2Sn^0Bu_2$ (II)	44.5 ± 1.3	0.46 ± 0.03	
$L^1Sn^I Bu_2$ (III)	16.4 ± 1.1	1.00 ± 0.05	31.43 ± 0.57
$L^2Sn^I Bu_2$ (IV)	47.2 ± 0.3	0.45 ± 0.01	>100
$L^3Sn^I Bu_2$ (V)	56.5 ± 0.1	0.32 ± 0.01	44.40 ± 1.62
L^3SnPh_2 (VI)	59.3 ± 1.7	0.36 ± 0.01	27.69 ± 0.71
L^1SnPh_2 (VII)	>100	0.05 ± 0.01	35.52 ± 1.12
L^1SnEt_2 (VIII)	13.8 ± 0.9	0.92 ± 0.10	26.14 ± 0.54
L^2SnPh_2 (IX)	>100	0.20 ± 0.03	29.66 ± 0.37
L^2SnEt_2 (X)	96.4 ± 3.6	0.24 ± 0.07	19.16 ± 0.21
L^3SnEt_2 (XI)	49.6 ± 2.0	0.40 ± 0.02	>100
L^4SnPh_2 XII	>100	0.11 ± 0.01	>100
L^4SnEt_2 (XIII)	8.4 ± 0.7	1.12 ± 0.08	15.78 ± 0.10
Ph_2SnL^{ONS*}	28.8 ± 0.9	0.62 ± 0.09	7.80 ± 0.23
$Ph_2SnL^{ONSCF_3*}$	25.0 ± 1.3	0.79 ± 0.11	5.16 ± 0.08
$Et_2SnL^{ONSCF_3*}$	35.4 ± 1.8	0.57 ± 0.04	24.02 ± 0.10
Тролокс	16.0 ± 1.0	1.00 ± 0.03	62.7 ± 0.60

* Данные представлены из источника [54].

с фенильными заместителями значение IC_{50} варьируется в диапазоне от 27.69 до 35.52 $\mu\text{моль/л}$ и мало зависит от природы заместителей в основании Шиффа. Замена фенильных групп на этильные при атоме олова для комплексов с лигандами L^1 , L^2 приводит к снижению показателя IC_{50} , что указывает на их большую ингибирующую активность. В то же время при переходе от *n*-бутил- к *трет*-бутилзамещенным производным олова наблюдается обратный эффект — антирадикальная активность понижается. Отметим, что для комплексов с этильными группами при атоме олова (VIII, X и XIII) получены достаточно низкие показатели IC_{50} . Для ряда соединений (II, IV, XI, XII) характерно отсутствие ингибирующего действия или слабая нейтрализующая активность по отношению к $O_2^{\cdot -}$. Минимальное значение IC_{50} было получено для комплекса I. Наличие электронодонорных алкильных групп при атоме олова благоприятствует проявлению более выраженной антирадикальной активности по отношению к супероксид анион-радикалу. Для ряда комплексов (I, VIII, X, XIII) результаты по нейтрализующей активности сопоставимы с ранее изученными комплексами олова с ONS-донорными основаниями Шиффа [56].

Ранее было обнаружено, что оловоорганические соединения оказывают выраженное промотирующее действие на процесс ПОЛ *in vitro*

и выступают в качестве индукторов развития окислительного стресса [57]. Для нивелирования отрицательного эффекта органических производных олова часто применяют их совместное введение вместе с различными антиоксидантами [58]. Наличие антиоксидантных групп в структуре хелатирующих лигандов позволяет модулировать биологическую активность, в том числе антипрооксидантные свойства координационных соединений олова. Недавно нами было показано, что комплексы олова(IV) с тридентатными O,N,S-донорными основаниями Шиффа характеризуются антиоксидантным эффектом в реакции ПОЛ [56]. Интересно было оценить влияние замены O,N,S- на O,N,O'-координационный узел, а также варьирование углеводородных групп при атоме олова на антипрооксидантную активность комплексов I, III, V–XIII в ходе длительно протекающего (3, 24, 48 ч) пероксидного окисления липидов гомогената печени крыс (Wistar) *in vitro*. Концентрацию ТБК-АП, являющуюся маркером интенсивности протекания ПОЛ, определяли по изменению величины показателя поглощения растворов при 535 нм (рис. 10). В присутствии большинства исследуемых соединений наблюдалось снижение показателя ТБК-АП, что указывает на их антиоксидантное действие. Добавки соединений V и XI, содержащих атомы хлора в основании Шиффа, увеличивали концентрацию

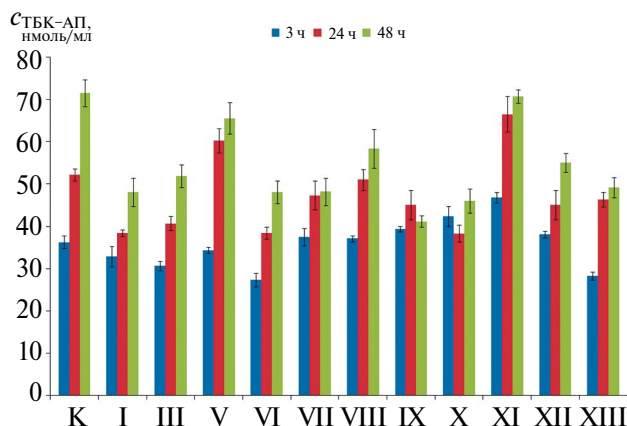


Рис. 10. Изменение концентрации ТБК-АП в гомогенатах печени крыс Wistar *in vitro* в присутствии I, III, V–XIII в процессе инкубации (3, 24, 48 ч) (концентрация соединений 100 $\mu\text{моль}$; без добавок — контроль; представлены средние значения со стандартными отклонениями).

продуктов пероксидации липидов через 24 ч, а для комплекса XI данный эффект фиксировался и на первоначальном этапе (3 ч). Для V увеличение времени инкубации (48 ч) способствует инверсии его свойств на слабые антиоксидантные, в то же время концентрации ТБК-АП для XI сопоставимы с результатами контрольного эксперимента.

Соединениям I, III, VI, XIII свойственно выраженное ингибирующее действие в течение всего времени проведения эксперимента. Особенностью комплексов I, III и XIII является наличие объемных *трет*-бутильных групп в лигандах, благоприятствующих стабилизации окисленных форм комплексов. В присутствии VIII, IX, XII первоначальное (3 ч) содержание ТБК-АП сопоставимо с контрольным экспериментом в пределах ошибки измерения, тогда как для соединения X фиксируется слабое промотирующее действие. С увеличением продолжительности инкубации для данной группы соединений регистрируется антиоксидантное действие. Для комплексов IX, X величина показателя ТБК-АП варьируется в узком диапазоне значений и практически не зависит от времени. Подобное поведение указывает на возникновение индукционного периода в процессе ПОЛ, когда концентрация ТБК-АП остается на постоянном уровне. Наибольшую антиоксидантную активность проявляют соединения с *трет*-бутильными группами в лиганде (I и XIII), а также сочетающие атомы хлора в основании Шиффа и фенильные заместители при атоме олова (VI). Замена фенильных групп на *трет*-бутильные (V) или

этильные (XI) в комплексах, содержащих лиганд L^3 , приводит к интенсификации процесса ПОЛ.

Ввиду проявления для некоторых соединений прооксидантного эффекта на процесс ПОЛ было изучено их влияние на реакцию окислительного повреждения молекул ДНК, инициированного ROO-радикалами *in vitro*. В присутствии ААПГ при 37°C происходит повреждение дезоксирибозных фрагментов молекул ДНК, что способствует нарушению целостности цепочки ДНК. Образующиеся в ходе реакции карбонильные соединения формируют окрашенные продукты ТБК-АП ($\lambda_{\text{max}} = 535 \text{ нм}$) с тиобарбитуровой кислотой. Сравнительные данные по активности комплексов олова(IV) представлены на рис. 11.

Результаты, полученные для комплекса V в реакции с ДНК, хорошо согласуются с данными по влиянию на процесс ПОЛ: в обоих случаях наблюдается выраженное прооксидантное действие. В присутствии V показатель поглощения увеличивается на 27% по сравнению с контрольным экспериментом. Для соединений VI и XI с аналогичным основанием Шиффа, наоборот, происходит незначительное снижение содержания ТБК-АП на 8 и 9% соответственно. Промотирование окислительного повреждения молекул ДНК (11%) фиксируется для IV, содержащего *трет*-бутильные заместители при атоме олова, так же как и для V. Природа заместителей в лигандах и их количество влияет на образование ТБК-АП. Соединения с основанием Шиффа L^1 в большинстве случаев оказались слабыми ингибиторами ПОЛ, снижая содержание ТБК-АП на 2–10%. В то же время для комплексов с L^2 отмечается незначительное прооксидантное действие. В комплексах XII, XIII увеличение числа *трет*-бутильных групп в основании

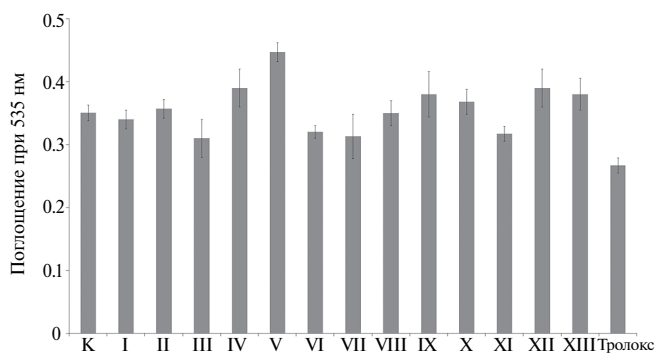


Рис. 11. Изменение поглощения ТБК-АП, образующихся в результате окислительного повреждения молекул ДНК (2.0 мг мл^{-1}) при введении промотора ААПГ (40 ммоль л^{-1}), в присутствии I–XIII ($50 \mu\text{моль}$), а также Тролокса (контроль — без добавок соединений).

Шиффа также ведет к фиксации промотирующего эффекта.

Ранее в ряде работ было обнаружено, что комплексы олова с ди- и тридентатными основаниями Шиффа проявляют выраженную антибактериальную активность по отношению к грамположительным и отрицательным штаммам бактерий [56–61]. Для целевых комплексов также ожидалось возникновение подобного эффекта. Антибактериальная активность комплексов олова(IV) была изучена по отношению к бактериальным штаммам *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *E. Faecium* ATCC 3576. Соединения I–III и XII не оказывали ингибирующего действия на рост микроорганизмов. В случае комплексов IV и VII–X наблюдалось очень слабое бактериостатическое действие по отношению к штамму *S. aureus* (МИК = 156.3 ± 1.9 мкг/мл). В случае штамма *E. Faecium* фиксировали аналогичные значения МИК для комплексов V, VII, VIII, X, XI. Более выраженную ингибирующую активность к штамму *S. aureus* (МИК = 78.1 ± 1.1 мкг/мл) проявили комплексы VI, XI с основанием Шиффа L³. Наряду с соединением IV, комплекс VI оказался также активен по отношению к *E. Faecium* (МИК = 78.1 ± 1.7 мкг/мл). Однако полученные показатели МИК значительно уступают ципрофлоксацину (0.125 мкг/мл). Наличие в основаниях Шиффа донорных *трет*-бутильных групп в сочетании с атомами хлора или нитрогруппой приводит к значительному снижению антибактериальной активности комплексов олова по сравнению с ранее изученными соединениями, содержащими незамещенные лиганды [59, 61].

В последние годы внимание к металлоорганическим производным олова(IV) и их координационным соединениям связано с возможностью их применения в качестве потенциальных антипролиферативных и противораковых агентов, являющихся альтернативой препаратам платины

[62–64]. Вследствие этого нами была изучена антипролиферативная активность *in vitro* некоторых комплексов VI, IX–XII по отношению к раковым линиям клеток A-549 (аденокарцинома альвеолярного базального эпителия человека), НСТ-116 (рак толстой кишки человека) с использованием МТТ-теста (табл. 6). Полученные результаты указывают на значительное повышение показателя IC₅₀ по сравнению с ранее изученными родственными комплексами олова(IV), содержащими незамещенные O,N,O'-тридентатные основания Шиффа [65, 66].

Общая тенденция к снижению цитотоксичности исследуемых комплексов олова связана с наличием электронодонорных *трет*-бутильных групп в лигандах. В ряду изученных соединений выделяется комплекс XII, для которого получены завышенные значения IC₅₀ по сравнению с остальными соединениями. В то же время для комплексов X и XI с атомами хлора и нитрогруппой в основаниях Шиффа отмечаются минимальные величины IC₅₀ по отношению к рассмотренным клеточным линиям. На линии клеток НСТ-116 для комплекса X показатели цитотоксичности сопоставимы с данными для цисплатина. Замена этильных групп при атоме олова на фенильные в случае VI и IX ведет к повышению параметра IC₅₀. В целом комплексы с O,N,O'-тридентатными лигандами VI и IX оказались более токсичны, чем ранее изученные производные дифенилолова(IV) с O,N,S-лигандами.

Таким образом, получены новые комплексы олова(IV) с O,N,O'-донорными основаниями Шиффа. По данным рентгеноструктурного анализа, соединение I в кристаллическом виде имеет димерное строение. Координационная сфера атома олова дополняется до координационного числа 6 за счет донорно-акцепторного взаимодействия с атомом кислорода редокс-активного лиганда. Комплекс

Таблица 6. Показатель цитотоксичности IC₅₀ (μмоль/л) исследуемых комплексов на различных линиях раковых клеток

Соединение	IC ₅₀ , μмоль/л	
	A-549	НСТ-116
L ³ SnPh ₂ (VI)	86.6 ± 3.3	39.9 ± 0.9
L ² SnPh ₂ (IX)	78.1 ± 1.3	54.8 ± 0.1
L ² SnEt ₂ (X)	64.3 ± 4.1	12.3 ± 0.9
L ³ SnEt ₂ (XI)	40.8 ± 3.2	20.5 ± 0.7
L ⁴ SnPh ₂ (XII)	141.6 ± 2.1	65.9 ± 1.2
Ph ₂ SnL ^{ONS*}	167.9 ± 9.3	54.6 ± 8.9
Цисплатин*	9.0 ± 0.9	11.2 ± 1.9

*Данные представлены из источника [54].

$L^2Sn^4Bu_2$ является мооядерным производным пятикоординационного олова(IV) с O,N,O'-тридентатным редокс-активным лигандом, находящимся в дианионной форме. Проведенное сравнительное исследование фотофизических свойств синтезированных соединений с ранее полученными VII–XIII показало, что всем комплексам свойственна флуоресценция при $\lambda_{ex} = 340$ нм в диапазоне от 580 до 638 нм. На положение максимума эмиссии, величину относительного квантового выхода влияют и углеводородные группы при атоме олова и природа заместителей в основаниях Шиффа. Максимальные значения относительного квантового выхода отмечаются для комплексов с основанием Шиффа L^3 , содержащим атомы хлора и электронодонорные *трет*-бутильные группы в ароматических кольцах. Рассчитанные на основании спектральных данных показатели энергетической щели для комплексов I–XIII наблюдаются в диапазоне 2.51–2.62 эВ. Проведенные квантово-химические расчеты для соединений VIII–XIII находятся в согласии со спектральными данными. Анализ заселенностей молекулярных орбиталей Кона–Шема для соединений VIII–XIII показал, что переходы $S_0 \rightarrow S_1$ отвечают переносу заряда между лигандными ВЗМО и НСМО. Локализация обеих граничных орбиталей в окрестности атома металла незначительна.

В реакции с АБТС^{•+} более выраженной антирадикальной активностью обладают I, III, VIII, XIII, содержащие *трет*-бутильные группы в основании Шиффа и алкильные заместители при атоме олова. В НБТ-тесте большинство комплексов олова характеризуется нейтрализующей активностью по отношению к супероксид-анион-радикалу, которая превышает данные для Тролокса. В процессе пероксидного окисления липидов гомогената печени крыс (Wistar), а также промотированного окислительного повреждения молекул ДНК соединения олова(IV) проявляют двойственную антипрооксидантную активность. Природа заместителей в лигандах, углеводородные группы при атоме олова оказывают существенное влияние на поведение комплексов в процессах пероксидного окисления липидов при деструкции молекул ДНК.

Для комплексов IV–XI фиксировалось слабое бактериостатическое действие по отношению к штаммам *Staphylococcus aureus* ANCC 6538, *E. Faecium* ATCC 3576, тогда как соединения I–III и XIII оказались неактивны. Изучение антипролиферативной активности комплексов VI, IX–XII на клеточных линиях А-549, НСТ-116 позволило определить величину IC_{50} , которая варьировалась от 12.26 до 141.60 μ моль/л. Координация тридентатных оснований Шиффа

L^2H-L^4H , содержащих различные по природе заместители, с металлоорганическим фрагментом способствует снижению его токсичности и позволяет рассматривать такие лиганды в качестве эффективных модуляторов биологических свойств координационных соединений. Возможность проявления люминесцентной активности у комплексов подобного рода при умеренных показателях цитотоксичности открывает перспективы для их использования в биовизуализации.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Квантово-химические расчеты и рентгеноструктурные исследования выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00118).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baryshnikova S.V., Poddel'sky A.I., Bellan E.V. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 10. P. 6774. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03757>
2. Пискунов А.В., Трофимова О.Ю., Пискунова М.С. и др. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 1. С. 49 (Piskunov A.V., Trofimova O.Yu., Piskunova M.S. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 138). <https://doi.org/10.1134/S1070328418020082>
3. Барышникова С.В., Беллан Е.В., Поддельский А.И. и др. // Докл. РАН. 2017. Т. 474. № 1. С. 46. (Baryshnikova S.V., Bellan E.V., Poddel'skii A.I. et al. // Dokl. Chem. 2017. V. 474. P. 101). <https://doi.org/10.1134/S0012500817050019>
4. Baryshnikova S.V., Bellan E.V., Poddel'sky A.I. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. P. 5230. <https://doi.org/10.1002/ejic.201600885>
5. Ilyakina E.V., Poddel'sky A.I., Fukin G.K. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 5284. <https://doi.org/10.1021/ic400713p>
6. Piskunov A.V., Trofimova O.Yu., Fukin G.K. et al. // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 10970–10979. <https://doi.org/10.1039/C2DT30656E>
7. Чегерев М.Г., Пискунов А.В. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 2. С. 109 (Chegerev M.G., Piskunov A.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 4. P. 258). <https://doi.org/10.1134/S1070328418040036>

8. Пискунов А.В., Пискунова М.С., Чегерев М.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 4. С. 912 (Piskunov A.V., Piskunova M.S., Chegerev M.G. // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 4. P. 912).
<https://doi.org/10.1007/s11172-014-0527-5>
9. Piskunov A.V., Chegerev M.G., Fukin G.K. // J. Organomet. Chem. 2016. V. 803. P. 51.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.12.012>
10. Chegerev M.G., Piskunov A.V., Starikova A.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. P. 1087.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201701361>
11. Klimashevskaya A.V., Arsenyeva K.V., Maleeva A.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2023. V. 26. e202300540.
<https://doi.org/10.1002/ejic.202300540>
12. Banti C.N., Hadjikakou S.K., Sismanoglu T. et al. // J. Inorg. Biochem. 2019. V. 194. P. 114.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2019.02.003>
13. Zou T., Lum C.T., Lok C.-N. et al. // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 8786.
<https://doi.org/10.1039/C5CS00132C>
14. Devi J., Pachwani S., Kumar D. et al. // Res. Chem. Intermed. 2021. V. 48. P. 267.
<https://doi.org/10.1007/s11164-021-04557-w>
15. Yusof E.N.M., Ravoof T.B.S.A., Page A.J. // Polyhedron. 2021. V. 198. P. 115069.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115069>
16. Krylova I.V., Labutskaya L.D., Markova M.O. et al. // New J. Chem. 2023. V. 47. P. 11890.
<https://doi.org/10.1039/d3nj01993d>
17. Sánchez-Vergara M.E., Hamui L., Gómez E. et al. // Polymers. 2021. V. 13. P. 1023.
<https://doi.org/10.3390/polym13071023>
18. Sánchez-Vergara M.E., Gómez E., Dircio E.T. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. P. 5255.
<https://doi.org/10.3390/ijms24065255>
19. Cantón-Díaz A.M., Muñoz-Flores B.M., Moggio I. et al. // New J. Chem. 2018. V. 42. P. 14586.
<https://doi.org/10.1039/C8NJ02998A>
20. Akbulatov A.F., Akyeva A.Y., Shangin P.G. et al. // Membranes. 2023. V. 13. P. 439.
<https://doi.org/10.3390/membranes13040439>
21. Jiménez-Pérez V.M., García-López M.C., Muñoz-Flores B.M. et al. // J. Mater. Chem. B. 2015. V. 3. P. 5731.
<https://doi.org/10.1039/C5TB00717H>
22. López-Espejel M., Gómez-Treviño A., Muñoz-Flores B.M. et al. // J. Mater. Chem. B. 2021. V. 9. P. 7698.
<https://doi.org/10.1039/d1tb01405f>
23. Sahu G., Patra S.A., Pattanayak P.D. et al. // Chem. Commun. 2023. V. 59. P. 10188.
<https://doi.org/10.1039/D3CC01953E>
24. Khan H.Y., Maurya S.K., Siddique H.R. et al. // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 15218.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01206>
25. Khatkar P., Asija S. // Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. 2017. V. 192. P. 446.
<https://doi.org/10.1080/10426507.2016.1248762>
26. Jiang W., Qin Q., Xiao X. et al. // J. Inorg. Biochem. 2022. V. 232. P. 111808.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2022.111808>
27. Antonenko T.A., Shpakovsky D.B., Vorobyov M.A., et al. // Appl. Organometal. Chem. 2018. V. 32. Art. e4381.
<https://doi.org/10.1002/aoc.4381>
28. Nikitin E., Mironova E., Shpakovsky D. et al. // Molecules. 2022. V. 27. P. 8359.
<https://doi.org/10.3390/molecules27238359>
29. Antonenko A., Gracheva Y.A., Shpakovsky D. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. P. 2024.
<https://doi.org/10.3390/ijms24032024>
30. Смолянинов И.В., Бурмистрова Д.А., Поморцева Н.П. и др. // Коорд. химия. 2023. Т. 49. № 3. С. 138 (Smolyaninov I.V., Burmistrova D.A., Pomortseva et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2023. V. 49. P. 124).
<https://doi.org/10.1134/S1070328423700446>
31. Smolyaninov I.V., Poddel'sky A.I., Burmistrova D.A. et al. // Molecules. 2022. V. 27. P. 8216.
<https://doi.org/10.3390/molecules27238216>
32. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Москва: Мир, 1976. 437 с. (Gordon A.J., Ford R.A., The chemistr's companion. New York: A Wiley interscience publication, 1972. 541 pp.).
33. Lakowicz J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Third Edition. New York: Springer, 2006. 673 p.
34. Re R., Pellergrini N., Proteggente A. et al. // Free Radic. Biol. Med. 1999. V. 26. P. 1231.
[https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(98\)00315-3](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(98)00315-3)
35. Sadeer N.B., Montesano D., Albrizio S. et al. // Antioxi-dants. 2020. V. 9. P. 709.
<https://doi.org/10.3390/antiox9080709>
36. Строев Е.Н., Макарова В.Г. Практикум по биологической химии. Москва: Высшая школа, 1986. 232 с.
37. Zhao F., Liu Z.-Q. // J. Phys. Org. Chem. 2009. V. 22. P. 791.
<https://doi.org/10.1002/poc.1517>
38. CLSI, Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically. Approved Standards, 10th ed. CLSI document M07-A10, Wayne, PA, Clinical and Laboratory Standards Institute, 2015.
39. CrysAlisPro. Version 1.171.38.41. Rigaku Oxford Diffraction, 2015.
40. Sheldrick G.M. SADABS. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
41. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
42. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian 09. Revision D.01. Wallingford (CT, USA): Gaussian, Inc., 2016.
43. Perdew J., Ernzerhof M., Burke K. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 9982.
<https://doi.org/10.1063/1.472933>
44. Carlo A., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 6158.
<https://doi.org/10.1063/1.478522>
45. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // J. Comput. Chem. 2011. V. 32. P. 1456.
<https://doi.org/10.1002/jcc.21759>

46. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 2999.
<https://doi.org/10.1021/cr9904009>
47. Basu S., Masharing C., Das B. // Heteroat. Chem. 2012. V. 23. P. 457.
<https://doi.org/10.1002/hc.21037>
48. Basu S., Gupta G., Das B. et al. // J. Organomet. Chem. 2010. V. 695. P. 2098.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2010.05.026>
49. Farfan N., Mancilla T., Santillan R. et al. // J. Organomet. Chem. 2004. V. 689. P. 3481.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2004.07.053>
50. Tan Y.-X., Zhang Zh.-J., Liu Y. et al. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1149. P. 874.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.08.058>
51. Garcia-Lopez M.C., Munoz-Flores B.M., Jimenez-Perez V.M. et al. // Dyes Pigm. 2014. V. 106. P. 188.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.02.021>
52. Beltran H.I., Damian-Zea C., Hernandez-Ortega S. et al. // J. Inorg. Biochem. 2007. V. 101. P. 1070.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2007.04.002>
53. Gonzalez-Hernandez A., Barba V. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 483. P. 284.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.08.026>
54. Vinayak R., Dey D., Ghosh D. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2018, V. 32. Art. e4122.
<https://doi.org/10.1002/aoc.4122>
55. Budnikova Y.H., Dudkina Y.B., Kalinin A.A. et al. // Electrochim. Acta. 2021. V. 368. P. 137578.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137578>
56. Smolyaninov I.V., Poddel'sky A.I., Burmistrova D.A. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. № 9. P. 8319.
<https://doi.org/10.3390/ijms24098319>
57. Petrosyan V.D., Milaeva E.R., Gracheva Yu.A. et al. // Applied Organomet. Chem. 2002. V. 16. P. 655.
<https://doi.org/10.1002/aoc.360>
58. Антонова Н.А., Коляда М.Н., Осипова В.П. и др. // Докл. АН. 2008. Т. 419. № 3. С. 342 (Antonova N.A., Kolyada M.N., Osipova V.P. et al. // Doklady Chem. 2008. V. 419. P. 62).
<https://doi.org/10.1134/s0012500808030051>
59. Devi J., Yadav J., Singh N. // Res. Chem. Intermed. 2019. V. 45. P. 3943.
<https://doi.org/10.1007/s11164-019-03830-60>
60. Devi J., Pachwania S., Kumar D. et al. // Res. Chem. Intermediates. 2022. V. 48. P. 267.
<https://doi.org/10.1007/s11164-021-04557-w>
61. Devi J., Pachwania S., Yadav J. et al. // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 2021. V. 196. P. 119.
<https://doi.org/10.1080/10426507.2020.1818749>
62. Devi J., Yadav J. // Anti-Cancer Agents Med. Chem. 2018. V. 18. P. 335.
<https://doi.org/10.2174/1871520617666171106125114>
63. Banti C.N., Hadjikakou S.K., Sismanoglu T. et al. // J. Inorg. Biochem. 2019. V. 194. P. 114.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2019.02.003>
64. Milaeva E.R., Shpakovsky D.B., Gracheva Y.A. et al. // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. № 8. P. 1201.
<https://doi.org/10.1515/pac-2019-1209>
65. Beltran H.I., Damian-Zea C., Hernández-Ortega S. et al. // J. Inorg. Biochem. 2007. V. 101. P. 1070.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2007.04.002>
66. Vinayak D., Dey D., Ghosh D. et al. // Appl. Organometal. Chem. 2017. V. Art. e4122.
<https://doi.org/10.1002/aoc.4122>

Complexes $R_2Sn(IV)L$ with Tridentate O,N,O'-Donor Schiff Bases: Photophysical Properties and Biological Activity

**D. A. Burmistrova^a, N. P. Pomortseva^a, K. D. Pashaeva^a, M. P. Polovinkina^a, N. R. Al'myasheva^b,
F. M. Dolgushin^c, E. D. Tselukovskaya^d, I. V. Anan'ev^c, O. P. Demidov^e, A. I. Poddel'skiĭ^f,
N. T. Berberova^a, I. L. Eremenko^c, and I. V. Smolyaninov^{a,*}**

^aAstrakhan State Technical University, Astrakhan, Russia

^bGause Institute of New Antibiotics, Russian Academy of Medical Sciences, Moscow, Russia

^cKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^dNational Research University Higher School of Economics, Moscow, Russia

^eNorth Caucasian Federal University, Stavropol, Russia

^fInstitute of Inorganic Chemistry, University of Tübingen, Tübingen, Germany

*e-mail: ivsmolyaninov@gmail.com

New tin(IV) complexes (L^n) SnR_2 ($R = n$ -Bu (**I**, **II**), t -Bu (**III**–**V**), and Ph (**VI**)) with O,N,O'-donor Schiff bases are synthesized. The molecular structures of compounds **I** and **IV** in the crystalline state are determined by XRD (CIF files CCDC nos. 2309864 (**I**) and 2309422 (**IV**)). The photophysical properties of the complexes are studied in comparison with the previously synthesized compounds

containing phenyl or ethyl hydrocarbon groups at the tin atom. All compounds luminesce in chloroform: the emission bands are observed in the range from 580 to 638 nm. Both the groups at the tin atom and nature of the substituents in Schiff bases significantly affect the relative quantum yield. The anti/prooxidant activity of (Lⁿ)SnR₂ in the reactions with the ABTS (2,2'-azinobis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid)) radical cation and superoxide radical anion, in the oxidative DNA damage, and during lipid peroxidation in vitro is studied. A weak antibacterial activity against the bacterial strains *Staphylococcus aureus* ANCC 6538 and *E. faecium* ATCC 3576 are observed for some compounds. The in vitro antiproliferative properties for a number of the complexes are studied for the HTC-116 and A-549 cancer cell lines. The coordination of the organometallic fragment with the O,N,O'-tridentate ligands is found to induce a pronounced decrease in the cytotoxicity of the complexes.

Keywords: tin(IV) complexes, tridentate Schiff bases, luminescence, antioxidant activity, cytotoxicity

REFERENCES

1. Baryshnikova S.V., Poddel'sky A.I., Bellan E.V. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 10. P. 6774. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03757>
2. Piskunov A.V., Trofimova O.Yu., Piskunova M.S. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 138. <https://doi.org/10.1134/S1070328418020082>
3. Baryshnikova S.V., Bellan E.V., Poddel'skii A.I. et al. // Dokl. Chem. 2017. V. 474. P. 101. <https://doi.org/10.1134/S0012500817050019>
4. Baryshnikova S.V., Bellan E.V., Poddel'sky A.I. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. P. 5230. <https://doi.org/10.1002/ejic.201600885>
5. Ilyakina E.V., Poddel'sky A.I., Fukin G.K. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 5284. <https://doi.org/10.1021/ic400713p>
6. Piskunov A.V., Trofimova O.Yu., Fukin G.K. et al. // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 10970–10979. <https://doi.org/10.1039/C2DT30656E>
7. Chegerev M.G., Piskunov A.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 4. P. 258. <https://doi.org/10.1134/S1070328418040036>
8. Piskunov A.V., Piskunova M.S., Chegerev M.G. // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 4. P. 912. <https://doi.org/10.1007/s11172-014-0527-5>
9. Piskunov A.V., Chegerev M.G., Fukin G.K. // J. Organomet. Chem. 2016. V. 803. P. 51. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.12.012>
10. Chegerev M.G., Piskunov A.V., Starikova A.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. P. 1087. <https://doi.org/10.1002/ejic.201701361>
11. Klimashevskaya A.V., Arsenyeva K.V., Maleeva A.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2023. V. 26. e202300540. <https://doi.org/10.1002/ejic.202300540>
12. Banti C.N., Hadjikakou S.K., Sismanoglu T. et al. // J. Inorg. Biochem. 2019. V. 194. P. 114. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2019.02.003>
13. Zou T., Lum C.T., Lok C.-N. et al. // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 8786. <https://doi.org/10.1039/C5CS00132C>
14. Devi J., Pachwanja S., Kumar D. et al. // Res. Chem. Intermed. 2021. V. 48. P. 267. <https://doi.org/10.1007/s11164-021-04557-w>
15. Yusof E.N.M., Ravoof T.B.S.A., Page A.J. // Polyhedron. 2021. V. 198. P. 115069. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115069>
16. Krylova I.V., Labutskaya L.D., Markova M.O. et al. // New J. Chem. 2023. V. 47. P. 11890. <https://doi.org/10.1039/d3nj01993d>
17. Sánchez-Vergara M.E., Hamui L., Gómez E. et al. // Polymers. 2021. V. 13. P. 1023. <https://doi.org/10.3390/polym13071023>
18. Sánchez-Vergara M. E., Gómez E., Dircio E. T. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. P. 5255. <https://doi.org/10.3390/ijms24065255>
19. Cantón-Díaz A.M., Muñoz-Flores B.M., Moggio I. et al. // New J. Chem. 2018. V. 42. P. 14586. <https://doi.org/10.1039/C8NJ02998A>
20. Akbulatov A.F., Akyeva A.Y., Shangin P.G. et al. // Membranes. 2023. V. 13. P. 439. <https://doi.org/10.3390/membranes13040439>
21. Jiménez-Pérez V.M., García-López M.C., Muñoz-Flores B.M. et al. // J. Mater. Chem. B. 2015. V. 3. P. 5731. <https://doi.org/10.1039/C5TB00717H>
22. López-Espejel M., Gómez-Treviño A., Muñoz-Flores B.M. et al. // J. Mater. Chem. B. 2021. V. 9. P. 7698. <https://doi.org/10.1039/d1tb01405f>
23. Sahu G., Patra S.A., Pattanayak P.D. et al. // Chem. Commun. 2023. V. 59. P. 10188. <https://doi.org/10.1039/D3CC01953E>
24. Khan H.Y., Maurya S.K., Siddique H.R. et al. // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 15218. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01206>
25. Khatkar P., Asija S. // Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. 2017. V. 192. P. 446. <https://doi.org/10.1080/10426507.2016.1248762>
26. Jiang W., Qin Q., Xiao X. et al. // J. Inorg. Biochem. 2022. V. 232. P. 111808. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2022.111808>
27. Antonenko T.A., Shpakovsky D.B., Vorobyov M.A., et al. // Appl. Organometal. Chem. 2018. V. 32. Art. e4381. <https://doi.org/10.1002/aoc.4381>

28. Nikitin E., Mironova E., Shpakovsky D. et al. // *Molecules*. 2022. V. 27. P. 8359.
<https://doi.org/10.3390/molecules27238359>
29. Antonenko A., Gracheva Y.A., Shpakovsky D. et al. // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. P. 2024.
<https://doi.org/10.3390/ijms24032024>
30. Smolyaninov I.V., Burmistrova D.A., Pomortseva et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2023. V. 49. P. 124.
<https://doi.org/10.1134/S1070328423700446>
31. Smolyaninov I.V., Poddel'sky A.I., Burmistrova D.A. et al. // *Molecules*. 2022. V. 27. P. 8216.
<https://doi.org/10.3390/molecules27238216>
32. Gordon A.J., Ford R.A., *The chemists companion*. New York: A Wiley interscience publication, 1972. 541 p.
33. Lakowicz J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Third Edition. New York: Springer, 2006. 673 p.
34. Re R., Pellergrini N., Proteggente A. et al. // *Free Radic. Biol. Med.* 1999. V. 26. P. 1231.
[https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(98\)00315-3](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(98)00315-3)
35. Sadeer N.B., Montesano D., Albrizio S. et al. // *Antioxidants*. 2020. V. 9. P. 709.
<https://doi.org/10.3390/antiox9080709>
36. Stroeve E.N., Makarova V.G. *Praktikum po biologicheskoi khimii (Laboratory Works in Biological Chemistry)*. Moscow: Vysshaya shkola, 1986.
37. Zhao F., Liu Z.-Q. // *J. Phys. Org. Chem.* 2009. V. 22. P. 791.
<https://doi.org/10.1002/poc.1517>
38. CLSI, *Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically. Approved Standards*, 10th ed. CLSI document M07-A10, Wayne, PA, Clinical and Laboratory Standards Institute, 2015.
39. *CrysAlis Pro*. Version 1.171.38.41. Rigaku Oxford Diffraction, 2015.
40. Sheldrick G.M. SADABS. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
41. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr.* 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
42. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. *Gaussian 09*. Revision D.01. Wallingford (CT, USA): Gaussian, Inc., 2016.
43. Perdew J., Ernzerhof M., Burke K. // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105. P. 9982.
<https://doi.org/10.1063/1.472933>
44. Carlo A., Barone V. // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. P. 6158.
<https://doi.org/10.1063/1.478522>
45. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // *J. Comput. Chem.* 2011. V. 32. P. 1456.
<https://doi.org/10.1002/jcc.21759>
46. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // *Chem. Rev.* 2005. V. 105. P. 2999.
<https://doi.org/10.1021/cr9904009>
47. Basu S., Masharing C., Das B. // *Heteroat. Chem.* 2012. V. 23. P. 457.
<https://doi.org/10.1002/hc.21037>
48. Basu S., Gupta G., Das B. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2010. V. 695. P. 2098.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2010.05.026>
49. Farfan N., Mancilla T., Santillan R. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2004. V. 689. P. 3481.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2004.07.053>
50. Tan Y.-X., Zhang Zh.-J., Liu Y. et al. // *J. Mol. Struct.* 2017. V. 1149. P. 874.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.08.058>
51. Garcia-Lopez M.C., Munoz-Flores B.M., Jimenez-Perez V.M. et al. // *Dyes Pigm.* 2014. V. 106. P. 188.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.02.021>
52. Beltran H. I., Damian-Zea C., Hernandez-Ortega S. et al. // *J. Inorg. Biochem.* 2007. V. 101. P. 1070.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2007.04.002>
53. Gonzalez-Hernandez A., Barba V. // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. V. 483. P. 284.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.08.026>
54. Vinayak R., Dey D., Ghosh D. et al. // *Appl. Organomet. Chem.* 2018, V. 32. Art. e4122.
<https://doi.org/10.1002/aoc.4122>
55. Budnikova Y.H., Dudkina Y.B., Kalinin A.A. et al. // *Electrochim. Acta.* 2021. V. 368. P. 137578.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137578>
56. Smolyaninov I.V., Poddel'sky A.I., Burmistrova D.A. et al. // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. № 9. P. 8319.
<https://doi.org/10.3390/ijms24098319>
57. Petrosyan V.D., Milaeva E.R., Gracheva Yu.A. et al. // *Applied Organomet. Chem.* 2002. V. 16. P. 655.
<https://doi.org/10.1002/aoc.360>
58. Antonova N.A., Kolyada M.N., Osipova V.P. et al. // *Doklady Chem.* 2008. V. 419. P. 62.
<https://doi.org/10.1134/s0012500808030051>
59. Devi J., Yadav J., Singh N. // *Res. Chem. Intermed.* 2019. V. 45. P. 3943.
<https://doi.org/10.1007/s11164-019-03830-60>
60. Devi J., Pachwania S., Kumar D. et al. // *Res. Chem. Intermediates*. 2022. V. 48. P. 267.
<https://doi.org/10.1007/s11164-021-04557-w>
61. Devi J., Pachwania S., Yadav J. et al. // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2021. V. 196. P. 119.
<https://doi.org/10.1080/10426507.2020.1818749>
62. Devi J., Yadav J. // *Anti-Cancer Agents Med. Chem.* 2018. V. 18. P. 335.
<https://doi.org/10.2174/1871520617666171106125114>
63. Banti C.N., Hadjikakou S.K., Sismanoglu T. et al. // *J. Inorg. Biochem.* 2019. V. 194. P. 114.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2019.02.003>
64. Milaeva E.R., Shpakovsky D.B., Gracheva Y.A. et al. // *Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92. № 8. P. 1201.
<https://doi.org/10.1515/pac-2019-1209>
65. Beltran H. I., Damian-Zea C., Hernández-Ortega S. et al. // *J. Inorg. Biochem.* 2007. V. 101. P. 1070.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2007.04.002>
66. Vinayak D., Dey D., Ghosh D. et al. // *Appl. Organometal. Chem.* 2017. V. Art. e4122.
<https://doi.org/10.1002/aoc.4122>

УДК 541.49

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 3d-МЕТАЛЛОВ С 2,4-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛО[1,5-а]БЕНЗИМИДАЗОЛОМ: МАГНИТНЫЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. О. Г. Шакирова^{1, 2, *}, Т. А. Кузьменко³, Н. В. Куратьева¹, Л. С. Ключова⁴,
А. Н. Лавров¹, Л. Г. Лавренова^{1, **}

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

²Комсомольский-на-Амуре государственный университет, Комсомольск-на-Амуре, Россия

³Институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

⁴Институт молекулярной биологии и биофизики, Федеральный исследовательский центр фундаментальной
и трансляционной медицины, Новосибирск, Россия

* e-mail: Shakirova_Olga@mail.ru

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

Поступила в редакцию 26.12.2023 г.

После доработки 10.04.2024 г.

Принята к публикации 22.04.2024 г.

Синтезированы и исследованы новые координационные соединения меди(I), меди (II), кобальта(II) и никеля(II) с 2,4-диметилпиразоло[1,5-а]бензимидазолом (L) состава [CuLCl] (I), [CuLBr] (II), [CuL₂Cl₂] (III), [CuL₂(NO₃)₂] · H₂O (IV), [CoL₂Cl₂] · 0,5H₂O (V), [CoL₂(NO₃)₂] · 0,5H₂O (VI), [NiL₂(NO₃)₂] · 0,5H₂O (VII). Соединения изучены методами ИК-спектроскопии, РФА и РСА (CCDC № 2321779 ([CuL₂Cl₂]), 2321780 ([CoL₂(NO₃)₂])). Полученные данные позволяют сделать вывод, что координационный полиэдр в исследуемых комплексах с 2,4-диметилпиразоло[1,5-а]бензимидазолом формируется за счет атомов азота монодентатно координированного лиганда и координированных анионов. На клеточной линии гепатоцеллюлярной карциномы HepG2 изучены цитотоксические и цитостатические свойства L и комплексов I–III.

Ключевые слова: синтез, координационные соединения, 3d-металлы; 2,4-диметилпиразоло[1,5-а]бензимидазол, РФА, РСА, электронная и ИК-спектроскопия, магнитная восприимчивость, исследование *in vitro*, HepG2

DOI: 10.31857/S0132344X24110033, EDN: LMVCGZ

Полиазотсодержащие гетероциклические соединения представляют собой перспективный класс лигандов для синтеза координационных соединений переходных металлов, обладающих биологической активностью [1–3]. Бензимидазол и его производные проявляют широкий спектр фармакологических свойств. Комплексообразование биологически важных органических соединений с ионами металлов позволяет значительно увеличить их эффективность в сравнении со свободным органическим лигандом. Координационные соединения переходных металлов с бензимидазолом и его производными оказывают антибактериальное, противопаразитарное, противовоспалительное, противовирусное и противоопухолевое действия [4–15]. Комплексы хлорида меди(II) с лигандами этого класса имитируют активность супероксиддисмутазы

(SOD), которая является одним из основных ферментов антиоксидантной системы. Металлоферменты, среди которых значительной активностью обладает Cu,Zn-SOD, катализируют реакцию диспропорционирования супероксидных анион-радикалов и уменьшают вероятность образования еще более активного синглетного кислорода [16, 17]. Кроме того, SOD играет важную роль в антивозрастных механизмах [18, 19].

Ранее в нашей группе получена серия комплексов галогенидов меди(II) с 4H-1,2,4-триазоло[1,5-а]бензимидазолом, 3-метил-1,2,4-триазоло[1,5-а]бензимидазолом, 4-метил-1,2,4-триазоло[1,5-а]бензимидазолом, 2,4-диметил-1,2,4-триазоло[1,5-а]бензимидазолом, 2-метил-1,2,4-триазоло[1,5-а]бензимидазолом и 2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)бензимидазолом. Изучено цитотоксическое действие комплексов и лигандов на клеточную линию

Нер-2. Показано, что комплексообразование меди(II) с данными лигандами приводит к значительному усилению их цитотоксичности [20–24]. Полученный комплекс $[\text{CuLCl}_2]$ с 2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)бензимидазолом по цитотоксическому воздействию сопоставим с цисплатином [24]. Представлялось целесообразным продолжить исследования в этом направлении.

Цель настоящей работы — получение новых координационных соединений меди(II), кобальта(II) и никеля(II) и исследование их биологической и магнитной активности. В качестве лиганда для синтеза использовали 2,4-диметилпиразоло[1,5-а]бензимидазол (L, схема 1).

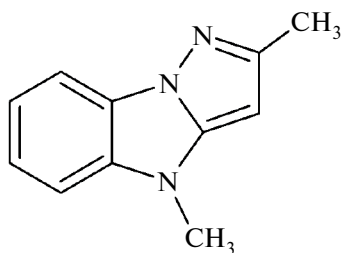


Схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали коммерчески доступные реагенты и растворители без дополнительной очистки. 2,4-Диметилпиразоло[1,5-а]бензимидазол ($\text{L}, \text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3$) получали по методике [25].

Синтез $[\text{CuLCl}]$ (I). Навески 0.19 г (1.0 ммоль) лиганда L и 0.17 г (1.0 ммоль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли отдельно в 5 мл этанола. Раствор соли прибавляли к раствору лиганда, при этом образовывался раствор фиолетового цвета, из которого быстро выпадал белый осадок. Осадок отфильтровывали, промывали несколько раз этанолом и высушивали на воздухе. Аналогично высушивали все полученные соединения. Выход 0.08 г (28%).

Синтез $[\text{CuLBr}]$ (II). Навески CuBr_2 0.22 г (1.0 ммоль) и лиганда L 0.37 г (2.0 ммоль) растворяли отдельно в 5 мл этанола или ацетона. Затем к раствору лиганда приливали раствор CuBr_2 в этаноле или ацетоне (5 мл). При любом соотношении металл: лиганд и в обоих растворителях бурый раствор сразу обесцвечивался, и из него выпадал белый осадок, который отфильтровывали и промывали несколько раз соответствующим растворителем. Выход 0.30–0.32 г (91–97%) в этаноле, 0.18–0.20 г (55–61%) в ацетоне.

Синтез $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$ (III). Навеску лиганда L (0.09 г (0.5 ммоль)) растворяли в ацетоне (5 мл). К раствору L приливали раствор 0.19 г (1.0 ммоль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в ацетоне (5 мл). Образовался раствор темно-красного цвета. Выпадал серо-черный осадок, когда объем раствора уменьшился вдвое при медленном упаривании ацетона. Осадок отфильтровывали, промывали несколько раз ацетоном (цвет осадка не менялся) и высушивали на воздухе. Выход 0.17 г (67%). В маточном растворе при стоянии в течение ночи образовались пригодные для PCA темно-красные кристаллы состава $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$ (III).

Синтез $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (IV), $[\text{CoL}_2\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (V), $[\text{CoL}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (VI), $[\text{NiL}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (VII). Навеску лиганда L 0.37 г (2.0 ммоль) растворяли в 5 мл ацетона. К полученному раствору L приливали раствор 0.24 г (1.0 ммоль) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или 0.29 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или 0.29 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или 0.24 г $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 5 мл ацетона. При этом образовывались растворы коричневого (IV), синего (V), сиреневого (VI) или светло-зеленого (VII) цвета, из которых быстро выпадали осадки, совпадающие с цветом раствора. Осадок отфильтровывали и промывали несколько раз этанолом. Выходы IV — 0.30 г (52%); V — 0.37 г (72%); VI — 0.33 г (59%); VII — 0.20 г (36%).

Элементный анализ на C, H, N выполняли в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН на приборе EURO EA 3000 фирмы EuroVector (Италия). Результаты анализа приведены в табл. 1.

PCA структур $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{CoL}_2(\text{NO}_3)_2]$ проведен по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD детектором, при температуре 150 К с использованием молибденового излучения ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом φ - и ω -сканирования узких (0.5°) фреймов. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [26]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [27]. Атомы водорода уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические данные и параметры эксперимента приведены в табл. 2, основные межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 3.

Кристаллографические параметры структур $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{CoL}_2(\text{NO}_3)_2]$ депонированы в Кембриджском банке структурных данных

Таблица 1. Результаты элементного анализа комплексов I–VII

Соединение	Брутто-формула	Найдено/вычислено, %		
		C	H	N
[CuLCl] (I)	C ₁₁ H ₁₁ ClCuN ₃	46.1/46.5	3.8/3.9	14.5/14.8
[CuLBr] (II)	C ₁₁ H ₁₁ BrCuN ₃	40.7/40.2	3.4/3.4	12.4/12.8
[CuL ₂ Cl ₂] (III)	C ₂₂ H ₂₂ Cl ₂ CuN ₆	53.5/52.3	4.5/4.4	16.4/16.6
[CuL ₂ (NO ₃) ₂] · H ₂ O (IV)	C ₂₂ H ₂₄ CuN ₈ O ₇	46.4/45.9	4.0/4.2	19.3/19.5
[CoL ₂ Cl ₂] · 0,5H ₂ O (V)	C ₂₂ H ₂₃ Cl ₂ CoN ₆ O _{0.5}	53.7/51.9	4.4/4.6	16.4/16.5
[CoL ₂ (NO ₃) ₂] · 0,5H ₂ O (VI)	C ₂₂ H ₂₂ CoN ₈ O _{6.5}	47.6/47.0	4.0/4.1	19.9/19.9
[NiL ₂ (NO ₃) ₂] · 0,5H ₂ O (VII)	C ₂₂ H ₂₂ NiN ₈ O _{6.5}	48.6/47.0	4.1/4.1	19.7/19.9

 Таблица 2. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры комплексов [CuL₂Cl₂] и [CoL₂(NO₃)₂]

Параметр	Значение	
	[CuL ₂ Cl ₂]	[CoL ₂ (NO ₃) ₂]
Брутто-формула	C ₂₂ H ₂₂ Cl ₂ CuN ₆	C ₂₂ H ₂₂ CoN ₈ O ₆
<i>M</i>	504.89	553.40
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>C2/c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	14.1769(8)	7.8732(3)
<i>b</i> , Å	7.9398(4)	10.6968(4)
<i>c</i> , Å	20.1106(14)	15.1802(6)
α , °	90	87.907(2)
β , °	108.566(2)	75.202(2)
γ , °	90	68.805(1)
Объем, Å ³	2145.9(2)	1150.22(8)
<i>Z</i>	4	2
ρ (выч.), г/см ³	1.563	1.598
μ (MoK α), мм ⁻¹	1.290	0.805
<i>F</i> (000)	1036	570
Размер кристалла, мм	0.42 × 0.35 × 0.08	0.30 × 0.21 × 0.09
Диапазон сбора данных по θ	2.137–26.363	1.390–26.420
Диапазон индексов <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 17	–9 ≤ <i>h</i> ≤ 9
	–6 ≤ <i>k</i> ≤ 9	–13 ≤ <i>k</i> ≤ 13
	–25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	–18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Число измеренных рефлексов	7630	9166
Число независимых рефлексов (<i>R</i> _{int})	2183 (0.0316)	4652 (0.0345)
Полнота сбора данных по $\theta = 25.25^\circ$, %	99.6	98.9
Число рефлексов/огр./параметров	2183/0/143	4652/0/339
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> ²	1.036	1.054
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0469, 0.1172	0.0437, 0.0851
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (все данные)	0.0545, 0.1218	0.0562, 0.0889
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	1.475/–0.510	0.633/–0.421

(№ CCDC2321779 и 2321780 соответственно; www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Дифрактометрическое исследование (РФА) поликристаллических соединений выполнено на дифрактометре Shimadzu XRD7000 (излучение CuK α , Ni-фильтр, сцинтилляционный детектор) при комнатной температуре.

ИК-спектры поглощения снимали на спектрометрах ScimitarFTS2000 и Vertex 80 в области 4000–100 см⁻¹. Образцы готовили в виде пасты в вазелиновом или фторированном маслах и полиэтилене при комнатной температуре.

Спектры диффузного отражения регистрировали на сканирующем спектрофотометре

Таблица 3. Основные межатомные расстояния (d , Å) координационных узлов в структурах комплексов $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{CoL}_2(\text{NO}_3)_2]^*$

$[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$		$[\text{CoL}_2(\text{NO}_3)_2]$	
d , Å		d , Å	
Cu(1)-N(1)	1.975(3)	Co(1)-N(11)	2.051(2)
Cu(1)-N(1) ^{#1}	1.975(3)	Co(1)-O(11)	2.0525(19)
Cu(1)-Cl(1) ^{#1}	2.2676(8)	Co(1)-N(21)	2.060(2)
Cu(1)-Cl(1)	2.2676(8)	Co(1)-O(22)	2.089(2)
		Co(1)-O(21)	2.256(2)
		Co(1)-O(12)	2.308(2)

*Оператор симметрии: ^{#1} $-x + 1, y, -z + \frac{1}{2}$.

UV-3101 PC фирмы Shimadzu при комнатной температуре.

Измерения магнитных свойств проводили на SQUID-магнетометре MPMS-XL фирмы Quantum Design в интервале температур 1.77–300 К и магнитных полей H 0–10 кЭ. Для определения парамагнитной составляющей молярной магнитной восприимчивости ($\chi_p(T)$), из измеренных значений полной восприимчивости $\chi = M/H$ (M – намагниченность) вычитали вклады диамагнетизма χ_d и возможного ферромагнетизма микропримесей χ_{FM} . Температурно-независимый вклад χ_d вычисляли согласно аддитивной схеме Паскаля. Для определения ферромагнитного вклада χ_{FM} проводили измерения полевых зависимостей $M(H)$ и температурных зависимостей $M(T)$ при различных значениях магнитного поля, после чего полная намагниченность образца разделялась на ферромагнитную и парамагнитную компоненты. Для исследованного образца ферромагнитный вклад в намагниченность при $H = 10$ кЭ не превышал 0.01 и 2% при $T = 1.77$ и 300 К соответственно.

Цитотоксическую и цитостатическую активность синтезированных соединений оценивали на клеточной линии гепатоцеллюлярной карциномы человека HepG2 методом двойного окрашивания флуоресцентными красителями Hoechst 33342/ пропидий йодид (PI) [28]. Клетки высевали на 96-луночные планшеты по 5×10^3 клеток на лунку в питательной среде IMDM (Sigma-Aldrich, США) с 10%-ным содержанием эмбриональной бычьей сыворотки (HyClone, США) и культивировали 24 ч в стандартных условиях (влажная атмосфера, 5% CO_2 , 37°C). Комплексы растворяли в этаноле с добавлением ДМСО и готовили рабочие растворы методом серийных разведений средой IMDM, конечная концентрация EtOH < 1%. Клетки обрабатывали соединениями ($1\text{--}50$ мкмоль л^{-1}), инкубировали в течение 48 ч и окрашивали Hoechst 33342 (Sigma-Aldrich, Швейцария) и пропидием

йодидом (Invitrogen, США) в течение 30 мин при 37°C. Съемку проводили на приборе IN Cell Analyzer 2200 (GE Healthcare, UK) в автоматическом режиме по 4 поля на лунку. Полученные изображения анализировали с помощью программы In Cell Investigator (GE Healthcare, UK) для определения живых, мертвых и апоптотических клеток во всей популяции. Результат представлен в виде процентного содержания клеток из трех лунок $\pm$ среднеквадратическое отклонение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Координационные соединения Cu(II), Co(II), Ni(II) I–VII получены при взаимодействии этанольных или ацетоновых растворов солей и L. В этанольной среде комплексообразование сопровождается процессом восстановления меди(II) до меди(I), что позволяет выделить комплексы $[\text{CuLCl}]$ (I) и $[\text{CuLBr}]$ (II).

Все полученные комплексы на воздухе и при комнатной температуре устойчивы в течение длительного времени и негигроскопичны. Они хорошо растворимы в ацетоне, хлористом метиле, значительно хуже — в этаноле и практически нерастворимы в воде.

При соотношении Cu : L = 1 : 2 из раствора выделен темно-серый осадок, который по результатам измерения магнитной восприимчивости содержит ионы как меди(I), так и меди(II). В процессе восстановления меди(II) некоторое количество лиганда окисляется и одновременно с этим претерпевает конденсацию с растворителем (схема 2) с образованием 1-(2,4-диметилпиразоло[1,5-a]бензимидазол-3-ил)этанон (L^* , $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$).

После отфильтровывания полученного темно-серого осадка в маточном растворе при стоянии в течение суток образовались пригодные

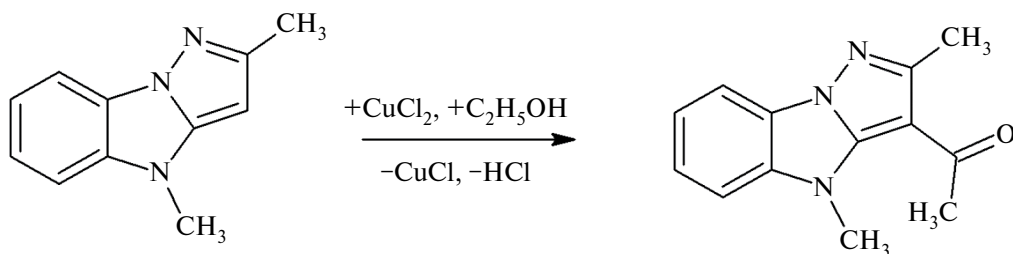


Схема 2. Превращение 2,4-диметилпиразоло[1,5-а]бензимидазола в 1-(2,4-диметилпиразоло[1,5-а]бензимидазол-3-ил)этанон).

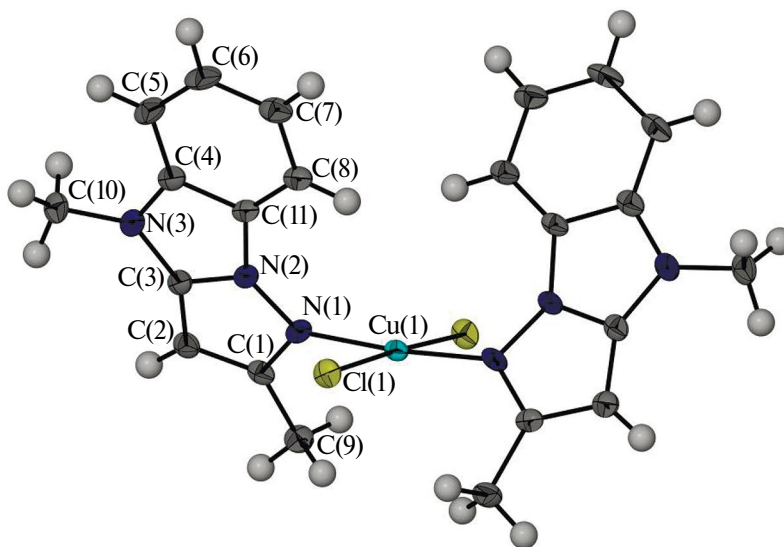


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$.

для РСА темно-красные кристаллы состава $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$ (III) (см. табл. 1, рис. 1).

По данным РСА, комплекс III кристаллизуется в моноклинной сингонии (табл. 2). В независимой части ячейки присутствует половина молекулярного комплекса III, положение атома Cu совпадает с осью 2 вдоль параметра b (рис. 2). Структура островная молекулярная. Нейтральный молекулярный комплекс $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$ содержит катион Cu^{2+} , два координированных аниона Cl^- и две молекулы лиганда L, координированные к иону Cu^{2+} монодентатно атомом азота пиразольного кольца. Координационный полиэдр Cu^{2+} плоский искаженно-квадратный (рис. 1), преимущественно искажение обусловлено разной длиной контактов $\text{Cu}-\text{Cl}$ и $\text{Cu}-\text{N}$ (табл. 3), тогда как углы ClCuN близки к 90° .

Упаковку молекулярных комплексов можно представить как искаженную гексагональную шаровую упаковку типа АВАВ вдоль параметра c (рис. 3). Расстояния $\text{Cu}\dots\text{Cu}$ внутри такого псевдогексагонального слоя изменяются в диапазоне $7.940\text{--}8.124(1)\text{ \AA}$, а углы CuCuCu

ближайших центров комплексных частиц — в диапазоне $58.5^\circ\text{--}60.75^\circ$, что говорит о малом искажении упаковки согласно внешней форме частиц. В структуре также наблюдается согласование ориентации плоских частей органических

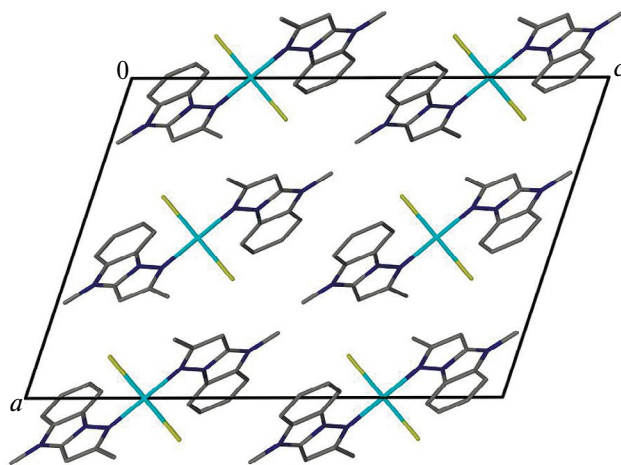


Рис. 2. Кристаллическое строение комплекса $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$.

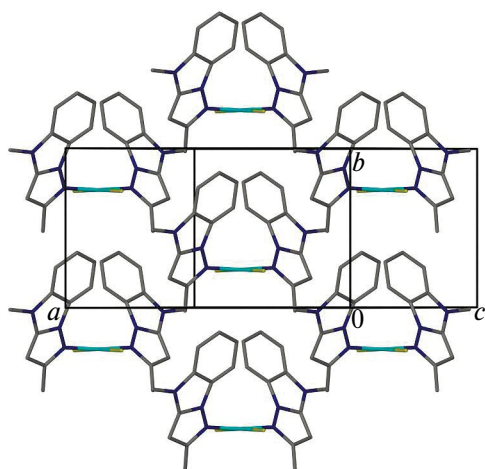


Рис. 3. Гексагональный мотив упаковки молекулярных комплексов $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$, показанный в плоскости ab (атомы H опущены для ясности).

лигандов соседних молекулярных комплексов, но полноценного стекинга не наблюдается из-за значительного смещения ароматических систем друг относительно друга.

При перекристаллизации $[\text{CoL}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (VI) из ацетона удалось получить монокристаллы безводного комплекса, пригодные для рентгеноструктурного анализа. По данным РСА, комплекс $[\text{CoL}_2(\text{NO}_3)_2]$ кристаллизуется в триклинной сингонии (табл. 2). В независимой части ячейки присутствует полная молекула комплекса, находящаяся в общем положении пространственной группы (рис. 4). Структура также является островной молекулярной, как и в случае комплекса III (рис. 5). Псевдооктаэдрический координационный узел CoN_2O_4 формируется двумя молекулами лиганда L,

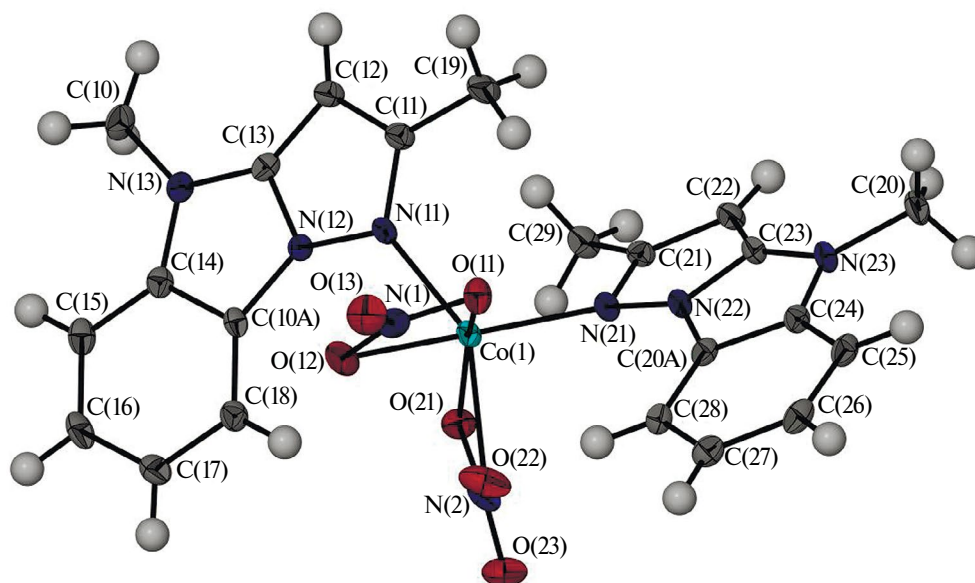


Рис. 4. Молекулярное строение комплекса $[\text{CoL}_2(\text{NO}_3)_2]$.

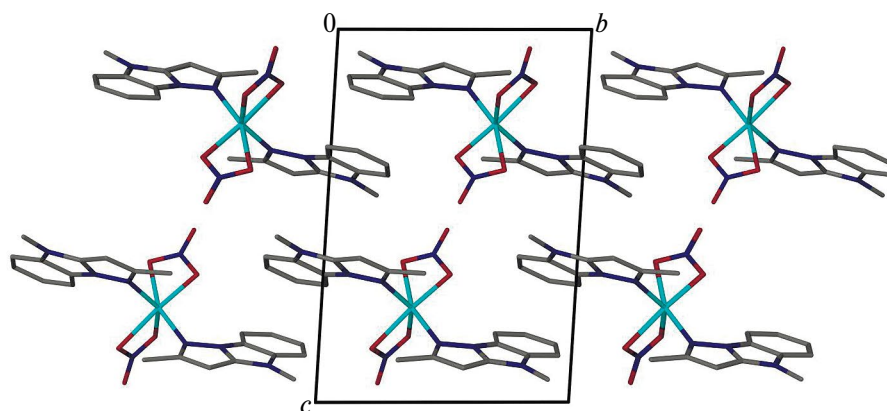


Рис. 5. Кристаллическое строение комплекса $[\text{CoL}_2(\text{NO}_3)_2]$.

координированными к иону Co^{2+} монодентатно атомом азота пиразольного кольца и двумя бидентатно связанными нитрат-ионами (рис. 4).

Упаковку молекулярных фрагментов также можно описать как сильно искаженную гексагональную вдоль параметра c , но в данном случае типа АААА (рис. 6), с расстояниями между центрами молекулярных комплексов 7.873–10.748 Å. Стекинг в данном случае также затруднен из-за значительного смещения ароматических фрагментов соседних молекулярных комплексов и наличия неплоских метильных заместителей именно со стороны возможного стекинга.

Анализ данных РФА свидетельствует о том, что все комплексы кристаллические (рис. 7, 8). Вместе с тем, комплексы с одинаковым числом лигандов состава $[\text{CuLA}]$ ($\text{A} = \text{Cl}^-$, Br^-) и $[\text{ML}_2\text{A}_2]$ ($\text{M} = \text{Co}$, Ni , Cu ; $\text{A} = \text{Cl}^-$, NO_3^-) не изоструктурны.

В ИК-спектре **L** присутствуют полосы валентных колебаний $\nu(\text{C}-\text{H})$ в диапазоне 3200–2800 cm^{-1} и чувствительных к координации колебаний пиразоло[1,5-*a*]бензимидазольного остова при 1690–1400 cm^{-1} . В спектрах синтезированных комплексов хлоридов меди валентные колебания пиразольного и имидазольного колец смещены на $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ в высокочастотную область относительно валентных колебаний в молекуле **L**,

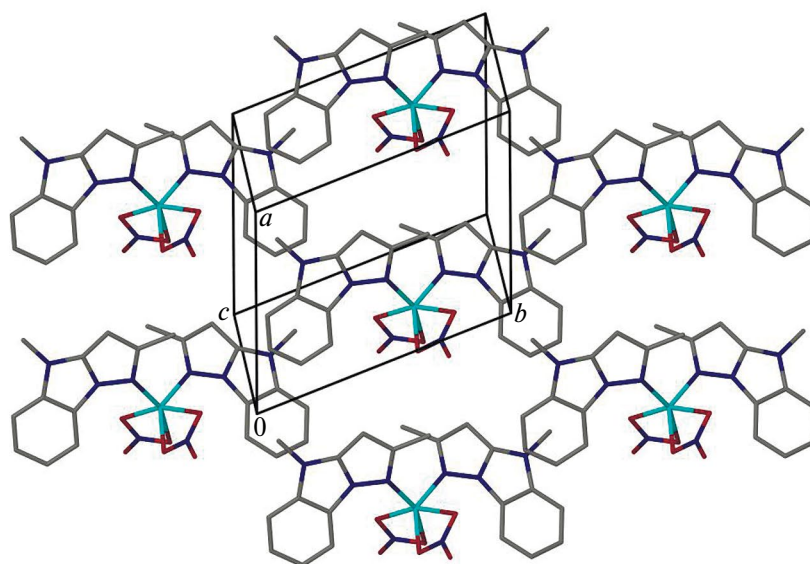


Рис. 6. Гексагональный мотив упаковки молекулярных комплексов $[\text{CoL}_2(\text{NO}_3)_2]$, показанный в плоскости ab (атомы Н опущены для ясности).

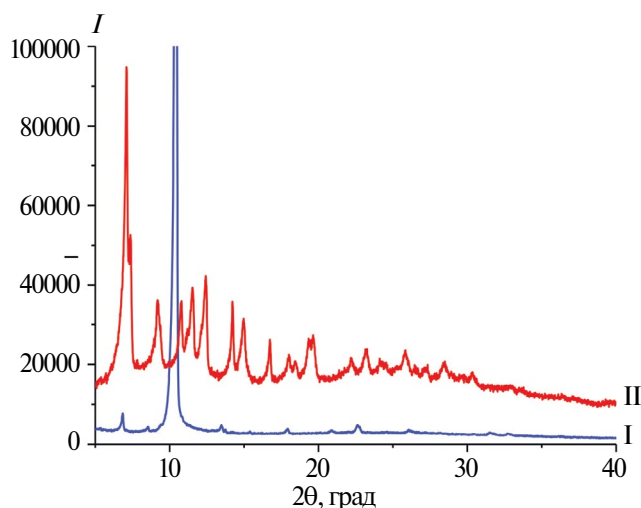


Рис. 7. Дифрактограммы комплексов состава $[\text{CuLHal}]$.

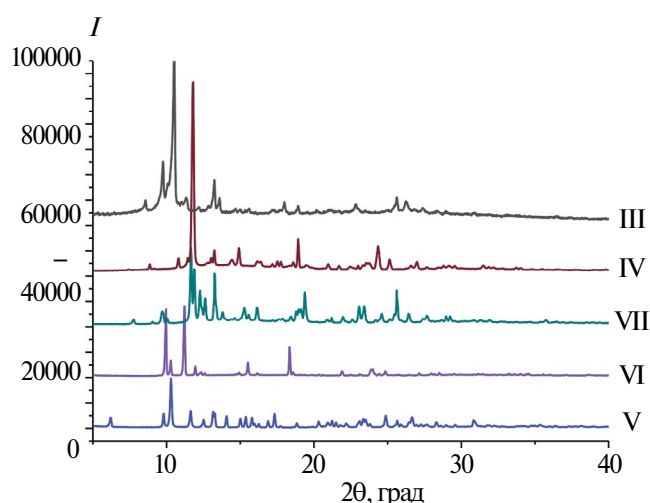


Рис. 8. Дифрактограммы комплексов состава $[\text{ML}_2\text{A}_2]$.

что свидетельствует о координации атомов азота пиразольного кольца к металлу [29] (табл. 4). Следует отметить, что полосы колебаний нитрат-иона (ν_3 в интервале 1620–1490 см^{-1} , ν_1 в интервале 1290–1160 см^{-1} , ν_2 в интервале 1040–990 см^{-1}) полностью перекрываются полосами колебаний гетероциклов R и $\delta(\text{C}-\text{H})$, что не позволяет, по данным ИК-спектроскопии, сделать вывод о способе координации этого аниона.

В спектре L в низкочастотном диапазоне (400–100 см^{-1}) проявляются полосы деформационных колебаний лиганда $\delta(\text{C}-\text{H})$ (429, 363, 322, 288, 238, 194, 142, 110 см^{-1}), которые в спектрах комплексов I–III смещаются весьма незначительно ($\sim 3\text{--}5 \text{ см}^{-1}$). Кроме того, в спектрах комплексов I–III присутствуют малоинтенсивные полосы, соответствующие колебаниям связей $\nu(\text{Cu}-\text{N})$ при 400 см^{-1} (для I и III) или при 394 см^{-1} (для II); $\delta(\text{Cu}-\text{N})$ при 247 см^{-1} (для I и II) или при 248 см^{-1} (для III); а также полосы валентных колебаний концевых связей

$\text{Cu}-\text{Cl}$ при 280 (I) или 282 см^{-1} (III) и $\text{Cu}-\text{Br}$ при 223 см^{-1} (II).

В электронных спектрах диффузного отражения комплексов V–VII (табл. 5) в диапазоне 200–1000 нм наблюдаются широкие полосы поглощения, положение которых характерно для спектров комплексов кобальта(II) и никеля(II) с азотсодержащими лигандами [30].

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что комплекс V имеет тетраэдрическое строение, а комплексы нитратов Co(II) и Ni(II) — искаженно-октаэдрическое строение координационного полиэдра. Для этих комплексов рассчитаны параметры расщепления в кристаллическом поле. Для комплекса V оценка проводилась с использованием Приложения V из монографии [30] (таблица V.1); получены значения $B = 830 \text{ см}^{-1}$ и $10Dq = 7473 \text{ см}^{-1}$. Для VI значение $10Dq$ рассчитано из условия $\nu_1 = 8.8Dq$ и составляет 12153 см^{-1} , для VII значение $10Dq = \nu_1 = 10846 \text{ см}^{-1}$. Величины параметров Dq

Таблица 4. Волновые числа (частоты, см^{-1}) максимумов полос поглощения в ИК-спектрах L и комплексов I–VII

Отнесение	L	I	II	III	IV	V	VI	VII
$\nu(\text{O}-\text{H})$					3415	3445	3437	3437
$\nu(\text{C}_{\text{ring}}-\text{H})$	3125, 3019	3125, 3017	3125, 3061	3076, 3017	3142, 3057	3175	3180	3175
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2924	2905	2906	2914	2940	2926	2923	2922
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2854	2848	2851	2841	2820	2854	2853	2851
$\nu(\text{C}-\text{H})$	2726, 2675	2716, 2648	2718, 2658	2712, 2635	2749, 2714, 2637	2726, 2672	2726, 2676	2725, 2675
R(bz)	1622	1620	1626	1623	1655, 1603	1622	1625	1621
R(pz)	1558	1585	1591, 1558	1595, 1585	1587	1598	1592	1595
R(im)	1464	1471	1468	1470, 1454	1485, 1477, 1469	1483	1478	1484
$\delta(\text{C}-\text{H})$ плоскостное ножничное (scissoring)	1377, 1304, 1265	1352	1377, 1350, 1321, 1279, 1240, 1207	1373, 1339, 1321, 1277, 1236	1362, 1346, 1269	1377, 1320	1377, 1305	1377, 1304, 1265
$\delta(\text{C}-\text{H})$ внеплоскостное крутильное (twisting)	1143, 1100, 1073	1128	1169, 1124, 1078, 1061, 1017	1163, 1126, 1045	1169, 1128, 1064, 1042, 1013	1162	1154	1153
$\delta(\text{C}-\text{H})$ внеплоскостные маятниковые	966, 920, 880	918	949, 912	968	920, 868	969		969
$\delta(\text{C}-\text{H})$ плоскостные маятниковые (rocking)	722, 611	735, 610	725	727	739, 685, 644, 607	722	722	722

Таблица 5. Параметры спектров диффузного отражения комплексов V–VII

Соединение	λ , нм	ν , см^{-1}	Отнесение
[CoL ₂ Cl ₂] · 0,5H ₂ O (V)	446	$\nu_3 = 22420$	$^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$
	807	$\nu_2 = 12390$	$^4A_2 \rightarrow ^4T_1(F)$
[CoL ₂ (NO ₃) ₂] · 0,5H ₂ O (VI)	433	$\nu_3 = 23095$	$^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(P)$
	660	$\nu_2 = 15150$	$^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4A_{2g}$
	935	$\nu_1 = 10695$	$^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{2g}$
[NiL ₂ (NO ₃) ₂] · 0,5H ₂ O (VII)	395	$\nu_4 = 25316$	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$
	510	$\nu_3 = 19610$	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$
	665	$\nu_2 = 15038$	$^3A_{2g} \rightarrow ^1E_g$
	922	$\nu_1 = 10846$	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$

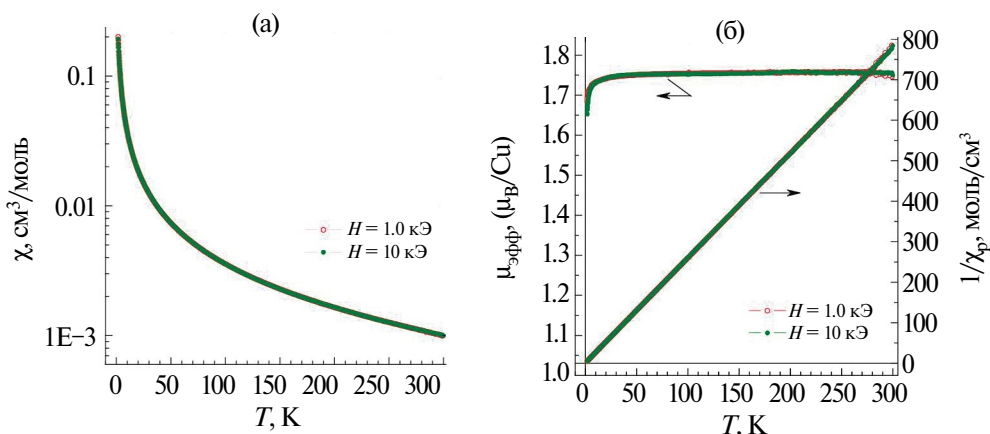


Рис. 9. Температурные зависимости магнитной восприимчивости образца III, измеренные в магнитных полях $H = 1, 10$ кЭ (а); температурные зависимости обратной восприимчивости $1/\chi_p$ и эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}$, рассчитанного в приближении невзаимодействующих ионов ($\theta = 0$) (б).

указывают на то, что в координационные узлы VI, VII входят как атомы азота, так и атомы кислорода. Это подтверждается данными РСА для комплекса [CoL₂(NO₃)₂].

Магнетохимическое исследование образца III демонстрирует парамагнитное поведение во всем исследованном диапазоне температур 1.77–300 К (рис. 9). В интервале $T = 20$ –300 К, температурная зависимость магнитной восприимчивости, измеренная в полях $H = 1, 10$ кЭ, хорошо описывается формулой Кюри–Вейсса $\chi_p(T) = N_A \mu_{\text{эфф}}^2 / 3k_B (T - \theta)$ с эффективным магнитным моментом $\mu_{\text{эфф}} \approx 1.76 \mu_B$ и константой Вейсса $\theta \approx -0.4$ К. Полученная величина $\mu_{\text{эфф}}$ близка к теоретическому чисто спиновому значению $\mu_{\text{эфф}}(\text{Cu}^{2+}) \approx 1.73 \mu_B$ для ионов меди Cu^{2+} ($S = 1/2$), а значение константы Вейсса соответствует слабому антиферромагнитному (АФМ) обменному взаимодействию J между ионами меди Cu^{2+} . В модели среднего поля для изотропного обменного взаимодействия величины θ описывается выражением $\theta = zJ \frac{2S(S+1)}{3k_B}$,

где z — число ближайших соседей в магнитной подрешетке, k_B — константа Больцмана. Соответственно, в этом приближении значение $zJ/k_B \approx 0.8$ К.

Детальный анализ данных $\chi_p(T)$ в области низких температур показывает, что при $T < 20$ К магнитная восприимчивость отклоняется от зависимости Кюри–Вейсса в сторону больших значений, что обычно указывает на одномерный цепочечный характер обменных взаимодействий [31]. Действительно, кривая $\chi_p(T)$ в широком диапазоне 1.77–300 К температур лучше согласуется не с зависимостью Кюри–Вейсса, а с выражением Бонне–Фишера [32] для антиферромагнитных $S = 1/2$ цепочек, описываемых гамильтонианом $H = J_{\text{ch}} \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1}$, с параметром $J_{\text{ch}}/k_B \approx 0.5$ К, характеризующим обменное взаимодействие между ионами Cu^{2+} внутри цепочки. Такое магнитное поведение может указывать на особенность упаковки молекул комплекса в решетке кристалла, при которой

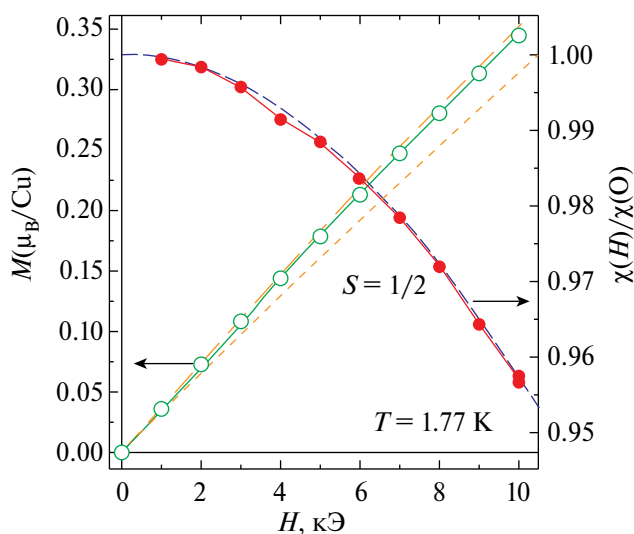


Рис. 10. Полевые зависимости намагниченности M и нормированной восприимчивости $\chi(H)/\chi(0)$ образца III. Штриховыми линиями показана аппроксимация данных теоретической зависимости для системы парамагнитных центров ($S = 1/2$, $g = 2.1$) с изотропным АФМ взаимодействием $zJ/k_B = 0.30$ К. Для сравнения пунктирной линией показана теоретическая намагниченность системы таких же парамагнитных центров с $zJ/k_B = 0.8$ К ($\theta \approx -0.4$ К).

обменное взаимодействие между ионами Cu^{2+} осуществляется преимущественно лишь вдоль одного кристаллографического направления.

Дополнительную информацию о магнитном состоянии ионов меди в образце III можно получить из полевой зависимости намагниченности (рис. 10). Полученные данные $M(H)$ и нормированной восприимчивости $\chi(H)/\chi(0)$ соответствуют поведению ионов Cu^{2+} со слабым антиферромагнитным взаимодействием между ними и могут быть хорошо описаны (штриховые линии) теоретической зависимостью для системы парамагнитных центров ($S = 1/2$,

$g = 2.1$) с изотропным АФМ-взаимодействием $zJ/k_B = 0.30$ К. Следует отметить, что при аппроксимации высокотемпературных данных зависимость Кюри–Вейсса было получено значение $zJ/k_B = 0.80$ К, при использовании которого модель изотропного АФМ-обмена дала бы значительно заниженные значения намагниченности (пунктирная линия на рис. 10). Таким образом, измеренная полевая зависимость намагниченности также свидетельствует о существенном (более чем в 2.5 раза) уменьшении эффективного значения J при низкой температуре, что подтверждает преимущественно одномерный характер обменного взаимодействия в кристалле III. Анизотропия обменного взаимодействия в кристалле III может быть связана с частичным стеклингом плоских частей органических лигандов соседних молекул, но измеренная величина J слишком мала, чтобы исключить другие возможности и сделать достоверные выводы о механизме АФМ-взаимодействия.

Изучение влияния соединений на жизнеспособность клеток гепатоцеллюлярной карциномы HepG2 после 48 ч воздействия показало, что лиганд и комплексы $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$ (кристаллы) и $[\text{CuLCl}]$ (порошок) не проявляют цитотоксической активности, однако при воздействии максимальной исследуемой концентрации 50 мкмоль/л лиганда и хлоридов меди(I) и меди(II) количество клеток после инкубации с соединениями снижено на $\approx 30\%$ по сравнению с контролем, что свидетельствует о наличии цитостатического эффекта (рис. 11). Для комплекса $[\text{CuLBr}]$ цитостатический эффект наблюдался для минимальной исследованной концентрации 0.2 мкмоль/л, количество клеток снижено на $\approx 10\%$ по сравнению с контролем.

В аналогичных условиях эксперимента классические препараты карбоплатин и цисплатин

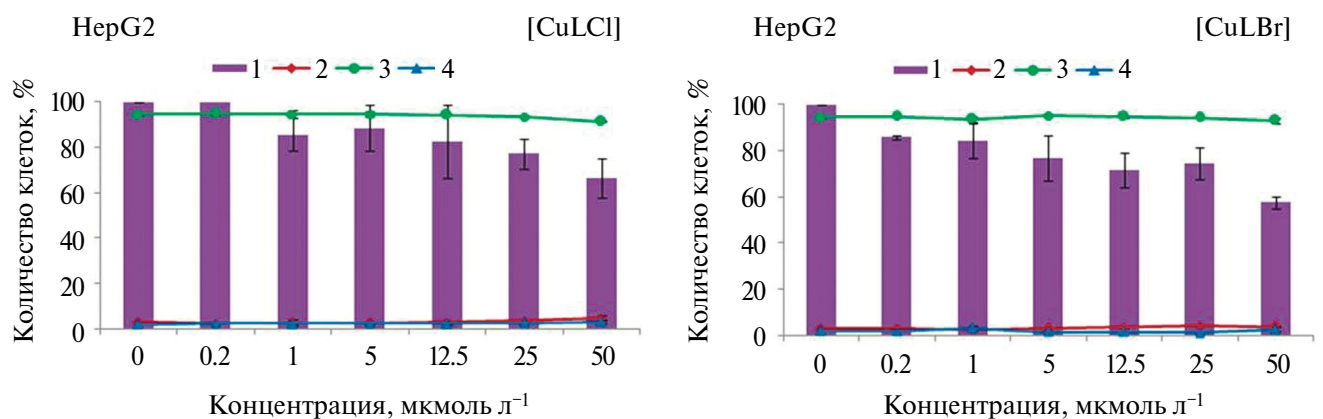


Рис. 11. Влияние исследуемых соединений на жизнеспособность клеток HepG2: 1 — количество клеток, 2 — мертвые клетки, 3 — живые клетки, 4 — апоптотические клетки.

оказывают существенное влияние на клетки НерG2 по сравнению с новыми комплексами. Значения LC_{50} (концентрация препарата, при воздействии которой количество живых клеток снижено на 50% по сравнению с контролем) и IC_{50} (концентрация препарата, при воздействии которой общее количество клеток снижено на 50% по сравнению с контролем) равны для карбоплатина 32 ± 2 мкмоль/л и 3.6 ± 0.2 мкмоль/л соответственно, и для цисплатина 33 ± 5 мкмоль/л и 3.6 ± 0.2 мкмоль/л соответственно [28]. Поскольку клеточная линия НерG2 является опухолевой, то экспрессия и активность некоторых ферментов, таких как CYP2C9, CYP2C19 и CYP3A4, участвующих в метаболизме ксенобиотиков, в этих клетках значительно ниже по сравнению с экспрессией и активностью этих ферментов из неопухолевых образцов печени человека [33–36]. Однако клетки НерG2 часто используют для оценки *in vitro* потенциальной гепатотоксичности новых молекул на этапах первичного скрининга [37]. В некоторых случаях препараты карбоплатин [38] и цисплатин [39] демонстрируют гепатотоксичность, поэтому результаты данного исследования могут свидетельствовать об отсутствии потенциальной гепатотоксичности новых комплексов.

Таким образом, синтезированы и охарактеризованы новые комплексы меди(I), меди(II), кобальта(II) и никеля(II) с 2,4-диметилпиразоло[1,5-а]бензимидазолом. На клетках НерG2 показано, что в диапазоне концентраций от 0,2 до 50 мкмоль/л лиганд и комплексы хлорида и бромиды меди(I) и меди(II) не проявляют цитотоксическую активность, но оказывают цитостатический эффект на клетки. Наиболее выраженным цитостатическим эффектом обладает комплекс [CuLBr].

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят А.А. Шаповалову за съемку ИК-спектров и И.В. Юшину за съемку спектров диффузного отражения. Работа по изучению цитотоксических и цитостатических свойств соединений выполнена с использованием оборудования ЦКП “Протеомный анализ” на базе ФИЦ ФТМ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации

(проекты № 121031700313-8 и 121031700314-5). Работа по исследованию биологической активности выполнена по государственному заданию ФИЦ ФТМ по теме НИР, номер государственной регистрации 122032200236-1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Селиванова Г.А., Третьяков Е.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 5. С. 838.
<https://doi.org/10.1007/s11172-020-2842-3>
(Selivanova G.A., Tretyakov E.V. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. № 5. P. 838).
<https://doi.org/10.1007/s11172-020-2842-3>
2. Прошин А.Н., Трофимова Т.П., Зефирова О.Н. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2021. № 3. С. 510).
<https://doi.org/10.1007/s11172-021-3116-4>
(Proshin A. N., Trofimova T. P., Zefirova O. N. et al. // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. № 3. P. 51).
<https://doi.org/10.1007/s11172-021-3116-4>
3. Кокорекин В.А., Ходонов В.М., Неверов С.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2021. № 3. С. 600).
<https://doi.org/10.1007/s11172-021-3131-5>
(Kokorekin V. A., Khodonov V. M., S. V. Neverov S. V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. № 3. С. 600).
<https://doi.org/10.1007/s11172-021-3131-5>
4. Sadaf H., Fettouhi M., Fazal A. et al. // Polyhedron. 2019. V. 70. P. 537.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.06.025>
5. Muñoz-Patiño N., Sanchez-Eguia B.N., Araiza-Olivera D. et al. // J. Inorg. Biochem. 2020. V. 211. P. 111198).
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2020.111198>
6. Chkirate K., Karrouchi K., Dede N. et al. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 2210.
<https://doi.org/10.1039/C9NJ05913J>
7. Masaryk L., Tesarova B., Choquesillo-Lazarte D. et al. // J. Inorg. Biochem. 2021. V. 217. P. 111395).
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2021.111395>
8. Aragón-Muriel A., Liscano Y., Upegui Y. et al. // Antibiotics. 2021. V. 1. № 6. P. 728).
<https://doi.org/10.3390/antibiotics10060728>
9. Alterhoni E., Tavman A., Hacioglu M. et al. // J. Mol. Struct. 2021. V. 1229. P. 129498).
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129498>
10. Raducka A., Świątkowski M., Korona-Główniak I. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. № 12. P. 6595).
<https://doi.org/10.3390/ijms23126595>
11. Üstün E., Şahin N., Özdemir İ. et al. // Arch. Pharm. 2023. Art. e2300302).
<https://doi.org/10.1002/ardp.202300302>
12. Elkanzi N.A., Ali A.M., Albqmi M. et al. // J. Organomet. Chem. 2022. V. 36. № 11. Art. e6868).
<https://doi.org/10.1002/aoc.6868>
13. Šindelář Z., Kopel P. // Inorganics. 2023. V. 11. № 3. P. 113.
<https://doi.org/10.3390/inorganics11030113>

14. Rogala P., Jabłońska-Wawrzyska A., Czerwonka G. et al. // *Molecules*. 2022. V. 28. № 1. P. 40). <https://doi.org/10.3390/molecules28010040>
15. Helaly A., Sahyon H., Kiwan H. et al. // *Biointerface Res. Appl. Chem.* 2023. V. 13. № 4. P. 365). <https://doi.org/10.33263/BRIAC134.365>
16. Sączewski F., Dziemidowicz-Borys E.J., Bednarski P.J. et al. // *J. Inorg. Biochem.* 2006. V. 100. № 8. P. 1389). <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2006.04.002>
17. Вольхина В.Е., Шафрановская Е.В. // *Вестник Витебск. гос. мед. ун-та*. 2009. Т. 8. № 4. С. 6).
18. Farmer K.J., Sohal R.S. // *Free Radic. Biol. Med.* 1989. V. 7. № 1. P. 23. [https://doi.org/10.1016/0891-5849\(89\)90096-8](https://doi.org/10.1016/0891-5849(89)90096-8)
19. Rusting R.L. // *Sci. Am.* 1992. V.2 67. № 6. P. 130. <https://www.jstor.org/stable/24939339>
20. Lavrenova L.G., Kuz'menko T.A., Ivanova A.D. et al. // *New J. Chem.* 2017. 41. № 11. P. 4341. <https://doi.org/10.1039/c7nj00533d>
21. Dyukova I.I., Lavrenova L.G., Kuz'menko T.A. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 2019. V. 486. P. 406. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.10.064>
22. Дюкова И.И., Кузьменко Т.А., Комаров В.Ю. и др. // *Коорд. химия*. 2018. Т. 44. № 6. С. 393. <https://doi.org/10.1134/S0132344X18060142> (Dyukova I.I., Kuz'menko T.A., Komarov V.Yu. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2018. V. 44. № 12. P. 755). <https://doi.org/10.1134/s107032841812014x>
23. Иванова А.Д., Кузьменко Т.А., Смоленцев А.И. и др. // *Коорд. химия*. 2021.Т. 47. № 11. С. 689). <https://doi.org/10.31857/S0132344X21110025> (Ivanova A.D., Kuz'menko T.A., Smolentsev A.I. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2021. V. 47. № 11. P. 751). <https://doi.org/10.1134/S1070328421110026>
24. Иванова А.Д., Кузьменко Т.А., Комаров В.Ю. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2021. № 8. С. 1550). <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3251-y> (Ivanova A.D., Komarov V.Y., Glinskaya L.A. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2021. V. 70. № 8. P. 1550). <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3251-y>
25. Кузьменко В.В., Комиссаров В.Н., Симонов А.М. // *Химия гетероцикл. соед.* 1980. № 6. С. 814). <https://doi.org/10.1007/pl00020455> (Kuz'menko V.V., Komissarov V.N., Simonov A.M. // *Chem. Heterocycl. Comp.* 1980. V. 16. № 6. P. 34). <https://doi.org/10.1007/pl00020455>
26. APEX2 (version 2012.2-0), SAINT (version 8.18c), and SADABS (version 2008/1) In Bruker Advanced X-ray Solutions. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2000–2012.
27. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C*. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
28. Ключова Л.С., Голубева Ю.А., Вавилин В.А., Гришанова А.Ю. // *Acta Biomed. Sci.* 2022. V. 7. 5–2. P. 31. <https://doi.org/10.29413/ABS.2022-7.5-2.4>
29. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир., 1991. 536 с. (Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York (NY, USA): J. Wiley & Sons Inc., 1986.
30. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. Т. 2. М.: Мир, 1987, 445 с (Lever A. B.P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*. Amsterdam (The Netherlands): Elsevier, 1985.
31. Lavrenova L.G., Ivanova A.I., Glinskaya L.A. et al. // *Chem. Asian J.* 2023. V. 18. Art. e202201200. <https://doi.org/10.1002/asia.202201200>
32. Bonner J.C., Fisher M.E. // *Phys. Rev.* 1964. V. 135. № 3A. A640. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.135.A640>
33. Wilkening S., Stahl F., Bader A. // *Drug. Metab. Dispos.* 2003. V. 31. № 8. P. 1035. <https://doi.org/10.1124/dmd.31.8.1035>
34. Donato M.T., Tolosa L., Gómez-Lechó M.J. // *Methods Mol. Biol.* 2015. № 1250. P. 77. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2074-7_5
35. Nekvindova J., Mrkvicova A., Zubanova V. et al. // *Biochem. Pharmacol.* 2020. V. 177. No 113912. <https://doi.org/10.1016/j.bcp.2020.113912>
36. Shen H., Wu H., Sun F. et al. // *Bioengineered*. 2021. V. 12. № 1. P. 240. <https://doi.org/10.1080/21655979.2020.1866303>
37. Donato M.T., Jover R., Gómez-Lechón M.J. // *Curr. Drug. Metab.* 2013. V. 14. № 9. P. 946. <https://doi.org/10.2174/1389200211314090002>
38. LiverTox: Clinical and Research Information on Drug-Induced Liver Injury [Internet]. Carboplatin. Bethesda (MD): National Institute of Diabetes and Digestive and Kidney Diseases, 2012. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK548565/>
39. LiverTox: Clinical and Research Information on Drug-Induced Liver Injury [Internet]. Cisplatin. Bethesda (MD): National Institute of Diabetes and Digestive and Kidney Diseases, 2012. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK548160/>

Coordination Compounds of 3d Metals with 2,4-Dimethylpyrazolo[1,5-a]benzimidazole: Magnetic and Biological Properties

O. G. Shakirova^{a, b, *}, T. A. Kuz'menko^c, N. V. Kurat'eva^a, L. S. Klyushova^d,
A. N. Lavrov^a, and L. G. Lavrenova^{a, **}

^aNikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

^bKomsomolsk-on-Amur State University, Komsomolsk-on-Amur, Russia

^cInstitute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

^dInstitute of Molecular Biology and Biophysics, Federal Research Center for Fundamental and Translational Medicine, Novosibirsk, Russia

*e-mail: Shakirova_Olga@mail.ru

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

New coordination compounds of copper(I), copper(II), cobalt(II), and nickel(II) with 2,4-dimethylpyrazolo[1,5-a]benzimidazole (L) were synthesized and studied. The complexes [CuLCl] (I), [CuLBr] (II), [CuL₂Cl₂] (III), [CuL₂(NO₃)₂] · H₂O (IV), [CoL₂Cl₂] · 0.5H₂O (V), [CoL₂(NO₃)₂] · 0.5H₂O (VI), and [NiL₂(NO₃)₂] · 0.5H₂O (VII) were studied by IR spectroscopy and powder and single crystal X-ray diffraction (CCDC nos. 2321779 ([CuL₂Cl₂]), 2321780 ([CoL₂(NO₃)₂])). The results indicate that the coordination polyhedron in 2,4-dimethylpyrazolo[1,5-a]benzimidazole complexes is formed by the nitrogen atoms of the monodentate ligand and the coordinated anion. The cytotoxic and cytostatic properties of L and complexes I–III were studied in relation to the HepG2 hepatocellular carcinoma cells.

Keywords: synthesis, coordination compounds, 3d metals, 2,4-dimethylpyrazolo[1,5-a]benzimidazole, powder and single crystal X-ray diffraction, UV/Vis and IR spectroscopy, magnetic susceptibility, *in vitro* assay, HepG2

REFERENCES

1. Selivanova G.A., Tretyakov E.V. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. № 5. P. 838.
<https://doi.org/10.1007/s11172-020-2842-3>
2. Proshin A.N., Trofimova T.P., Zefirova O.N. et al. // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. № 3. P. 51.
<https://doi.org/10.1007/s11172-021-3116-4>
3. Kokorekin V.A., Khodonov V.M., S. V. Neverov S.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. № 3. C. 600.
<https://doi.org/10.1007/s11172-021-3131-5>
4. Sadaf H., Fettouhi M., Fazal A. et al. // Polyhedron. 2019. V. 70. P. 537.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.06.025>
5. Muñoz-Patiño N., Sanchez-Eguia B.N., Araiza-Olivera D. et al. // J. Inorg. Biochem. 2020. V. 211. P. 111198).
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2020.111198>
6. Chkirate K., Karrouchi K., Dede N. et al. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 2210.
<https://doi.org/10.1039/C9NJ05913J>
7. Masaryk L., Tesarova B., Choquesillo-Lazarte D. et al. // J. Inorg. Biochem. 2021. V. 217. P. 111395).
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2021.111395>
8. Aragón-Muriel A., Liscano Y., Upegui Y. et al. // Antibiotics. 2021. V. 1. № 6. P. 728).
<https://doi.org/10.3390/antibiotics10060728>
9. Alterhoni E., Tavman A., Hacıoglu M. et al. // J. Mol. Struct. 2021. V. 1229. P. 129498).
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129498>
10. Raducka A., Świątkowski M., Korona-Główniak I. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. № 12. P. 6595).
<https://doi.org/10.3390/ijms23126595>
11. Üstün E., Şahin N., Özdemir İ. et al. // Arch. Pharm. 2023. Art. e2300302).
<https://doi.org/10.1002/ardp.202300302>
12. Elkanzi N.A., Ali A.M., Albqmi M. et al. // J. Organomet. Chem. 2022. V. 36. № 11. Art. e6868).
<https://doi.org/10.1002/aoc.6868>
13. Šindelář Z., Kopel P. // Inorganics. 2023. V. 11. № 3. P. 113.
<https://doi.org/10.3390/inorganics11030113>
14. Rogala P., Jabłońska-Wawrzycka A., Czerwonka G. et al. // Molecules. 2022. V. 28. № 1. P. 40).
<https://doi.org/10.3390/molecules28010040>
15. Helaly A., Sahyon H., Kiwan H. et al. // Biointerface Res. Appl. Chem. 2023. V. 13. № 4. P. 365).
<https://doi.org/10.33263/BRIAC134.365>
16. Sączewski F., Dziemidowicz-Borys E.J., Bednarski P.J. et al. // J. Inorg. Biochem. 2006. V. 100. № 8. P. 1389).
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2006.04.002>
17. Volykhina V.E., Shafranovskaya E.V. Vestn. Vitebsk. Gos. Med. Un-ta, 2009, vol. 8, no. 4, p. 6.
18. Farmer K.J., Sohal R.S. // Free Radic. Biol. Med. 1989. V. 7. № 1. P. 23.
[https://doi.org/10.1016/0891-5849\(89\)90096-8](https://doi.org/10.1016/0891-5849(89)90096-8)

19. *Rusting R.L.* // *Sci. Am.* 1992. V. 267. № 6. P. 130. <https://www.jstor.org/stable/24939339>
20. *Lavrenova L.G., Kuz'menko T.A., Ivanova A.D. et al.* // *New J. Chem.* 2017. 41. № 11. P. 4341. <https://doi.org/10.1039/c7nj00533d>
21. *Dyukova I.I., Lavrenova L.G., Kuz'menko T.A. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2019. V. 486. P. 406. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.10.064>
22. *Dyukova I.I., Kuz'menko T.A., Komarov V.Yu. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2018. V. 44. № 12. P. 755. <https://doi.org/10.1134/s107032841812014x>
23. *Ivanova A.D., Kuz'menko T.A., Smolentsev A.I. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2021. V. 47. № 11. P. 751. <https://doi.org/10.1134/S1070328421110026>
24. *Ivanova A.D., Komarov V.Y., Glinskaya L.A. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2021. V. 70. № 8. P. 1550. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3251-y>
25. *Kuz'menko V.V., Komissarov V.N., Simonov A.M.* // *Chem. Heterocycl. Comp.* 1980. V. 16. № 6. P. 34. <https://doi.org/10.1007/pl00020455>
26. APEX2 (version 2012.2–0), SAINT (version 8.18c), and SADABS (version 2008/1) In Bruker Advanced X-ray Solutions. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2000–2012.
27. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
28. *Klyushova L.S., Golubeva Yu.A., Vavilin V.A., Grishanova A.Yu.* *Acta Biomed. Sci.*, 2022, vol. 7, no. 5–2, p. 31. <https://doi.org/10.29413/ABS.2022-7.5-2.4>
29. *Nakamoto K.* *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* New York (NY, USA): J. Wiley & Sons Inc., 1986.
30. *Lever A.B.P.* *Inorganic Electronic Spectroscopy.* Amsterdam (The Netherlands): Elsevier, 1985.
31. *Lavrenova L.G., Ivanova A.I., Glinskaya L.A. et al.* // *Chem. Asian J.* 2023. V. 18. Art. e202201200. <https://doi.org/10.1002/asia.202201200>
32. *Bonner J.C., Fisher M.E.* // *Phys. Rev.* 1964. V. 135. № 3A. A640. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.135.A640>
33. *Wilkening S., Stahl F., Bader A.* // *Drug. Metab. Dispos.* 2003. V. 31. № 8. P. 1035. <https://doi.org/10.1124/dmd.31.8.1035>
34. *Donato M.T., Tolosa L., Gómez-Lechó M.J.* // *Methods Mol. Biol.* 2015. № 1250. P. 77. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2074-7_5
35. *Nekvindova J., Mrkvicova A., Zubanova V. et al.* // *Biochem. Pharmacol.* 2020. V. 177. No 113912. <https://doi.org/10.1016/j.bcp.2020.113912>
36. *Shen H., Wu H., Sun F. et al.* // *Bioengineered.* 2021. V. 12. № 1. P. 240. <https://doi.org/10.1080/21655979.2020.1866303>
37. *Donato M.T., Jover R., Gómez-Lechón M.J.* // *Curr. Drug. Metab.* 2013. V. 14. № 9. P. 946. <https://doi.org/10.2174/1389200211314090002>
38. LiverTox: Clinical and Research Information on Drug-Induced Liver Injury [Internet]. Carboplatin. Bethesda (MD): National Institute of Diabetes and Digestive and Kidney Diseases, 2012. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK548565/>
39. LiverTox: Clinical and Research Information on Drug-Induced Liver Injury [Internet]. Cisplatin. Bethesda (MD): National Institute of Diabetes and Digestive and Kidney Diseases, 2012. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK548160/>

УДК 541.49

СОЛИ ИМИДАЗОЛИЯ С ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ КОМПЛЕКСНЫМИ АНИОНАМИ $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_8]^{2-}$: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. И. К. Рубцова¹, П. Н. Васильев¹, Ю. К. Воронина¹, М. А. Шмелев¹,
Н. Н. Ефимов¹, С. А. Николаевский^{1,*}, И. Л. Еременко¹, М. А. Кискин¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
e-mail: sanikol@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023 г.

После доработки 26.02.2024 г.

Принята к публикации 27.02.2024 г.

В качестве нежелательных продуктов взаимодействия гетерометаллического соединения $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{Py})_2]$ с N-гетероциклическими карбенами ItBu и IPg получены соли имидазолия с комплексными анионами $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_8]^{2-}$. Исследование магнитных свойств комплекса $(\text{HItBu})_2[\text{Co}_2\text{Li}_2(\mu^2\text{-Piv})_6(\text{K}^1\text{-Piv})_2]$ показало, что он является молекулярным магнитом. Медленная релаксация намагниченности в нем реализуется за счет комбинации прямого механизма и процесса Рамана.

Ключевые слова: карбоксилатные лиганды, гетерометаллические комплексы, кобальт(II), литий(I), молекулярная структура, магнитные свойства

DOI: 10.31857/S0132344X24110047, EDN: LMRNOZ

Использование анионов карбоновых кислот в качестве лигандов является важным инструментом, позволяющим решать широкий круг задач химии координационных соединений от разработки фундаментальных принципов инженерии кристаллических упаковок за счет нековалентных взаимодействий [1–8] до получения прототипов материалов, обладающих фотолюминесцентными [9–15], магнитными [16], каталитическими [17–21] и другими функциональными свойствами [22–24].

Отдельной областью координационной химии, развитие которой во многом основано на применении карбоксилатных лигандов, является химия гетерометаллических комплексов [25–27]. Среди различных классов карбоксилатных гетерометаллических комплексов отметим молекулярные комплексы на основе катионов Co(II) и лития(I) [28]. Такие соединения рассматриваются как предшественники материалов для литий-ионных батарей [29, 30], прототипы экстрагентов для селективного связывания катионов Cs^{137} [31], вторичные строительные блоки для формирования гетерометаллических металлоорганических координационных полимеров,

обладающих широким спектром практически полезных свойств [32–37].

Карбоксилатные комплексы кобальта(II) активно изучаются в качестве мономолекулярных (single molecule magnets, SMM) [38] и моноионных магнитов (single ion magnets, SIM) [39–41]. Общим недостатком SMM и SIM на основе карбоксилатных комплексов Co(II) является их склонность к проявлению магнитной анизотропии по типу “легкая плоскость” и медленной релаксации намагниченности по прямому механизму и механизму Рамана [39–42], тогда как для создания функциональных материалов предпочтительна анизотропия по типу “легкая ось” и релаксация по механизму Орбаха [43, 44]. В недавней работе [45] предложена стратегия, позволяющая осуществлять переключение между анизотропией по типу “легкая плоскость” и “легкая ось” путем разбавления парамагнитного производного пивалата кобальта(II) близким по строению диамагнитным аналогом на основе пивалата цинка(II). Альтернативной стратегией является создание диамагнитного разбавления на молекулярном уровне за счет введения в состав карбоксилатных комплексов кобальта(II) катионов щелочных и щелочно-земельных

металлов, играющих важную структурообразующую роль [46–49].

Нами проводится систематическое исследование по синтезу и исследованию свойств комплексов карбоксилатов переходных металлов с N-гетероциклическими карбенами (ННС) [50–55]. До наших работ такие объекты не были известны [56]. Недавно было показано, что комплекс $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{IMes})_2]$ (Piv = пивалат-анион, IMes = 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазол-2-илиден) является мономолекулярным магнитом, медленная релаксация намагниченности в котором описывается суммой рамановского и прямого процессов [48]. Представляло интерес расширить серию таких соединений, получив аналогичные производные с карбенами ItBu (1,3-ди-*трет*-бутилимидазол-2-илиден) и IPr (1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-илиден). Однако в результате попыток получения указанных соединений с лигандами семейства ННС, были выделены соединения протонированных форм этих лигандов с комплексными анионами $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_8]^{2-}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с получением координационных соединений, были выполнены в инертной атмосфере с использованием вакуумированных стеклянных ампул. Для синтеза использовались абсолютные растворители. ТГФ хранили над комплексом натрия с бензофеноном, гексан — над “натриевым зеркалом” и извлекали вакуумной конденсацией непосредственно перед синтезом. Комплекс $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{Py})_2]$ и N-гетероциклические карбены получали по известным методикам [34, 57].

ИК-спектры соединений регистрировали в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ на спектрофотометре Perkin Elmer Spectrum 65, оснащенный приставкой Quest ATR Accessory (Specac), методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Элементный анализ выполняли на автоматическом C,H,N,S-анализаторе Euro EA-3000(EuroVector).

Измерения магнитной восприимчивости проводили с помощью автоматизированного комплекса проведения физических измерений Quantum Design PPMS-9 с опцией измерения магнитных свойств. Это оборудование позволяет производить измерения магнитных свойств в диапазоне температур от 1.8 до 300 К во внешних магнитных полях до 9 Тл. При измерении динамической магнитной восприимчивости использовали переменное магнитное поле

напряженностью 1, 3 и 5 Э в интервалах частот 10000–1000, 1000–100 и 100–10 Гц соответственно. Такие настройки позволяют как избежать нагрева образца при низких температурах (что может происходить при высоких амплитудах и частотах модуляции), так и получать наилучшее отношение сигнал/шум. Измерения и обработку результатов динамической магнитной восприимчивости проводили по стандартной методике [58]. Измерения проводили на поликристаллических образцах, предварительно смоченных минеральным маслом, запечатанных в полиэтиленовые пакетики с целью предотвращения ориентации кристаллитов под действием внешнего магнитного поля. Парамагнитную компоненту магнитной восприимчивости (χ) определяли с учетом диамагнитного вклада образца, оцененного по аддитивной формуле Паскаля, а также вкладов держателя образца и минерального масла.

Синтез $(\text{HItBu})_2[\text{Co}_2\text{Li}_2(\mu^2\text{-Piv})_6(\kappa^1\text{-Piv})_2] \cdot 0.67\text{TTHF}$ (I). К навеске комплекса $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{Py})_2]$ (0.09 г, 0.1 ммоль), предварительно вакуумированной в стеклянной ампуле, вакуумной конденсацией добавляли ТГФ. Из ампулы с раствором комплекса конденсировали небольшое количество ТГФ в ампулу с навеской ItBu (0.036 г, 0.2 ммоль), предварительно взвешенной в главбоксе. После растворения карбена приливали полученный раствор к раствору комплекса и кипятили реакционную смесь. Затем вакуумной конденсацией полностью удаляли ТГФ, чтобы избавиться от пиридина. Вакуумной конденсацией добавляли гексан и минимальное количество ТГФ, необходимое для растворения осадка, кипятили реакционную смесь. Полученный раствор концентрировали при пониженном давлении, в результате образовались малиновые монокристаллы, пригодные для РСА. Выход 0.048 г (35% в расчете на исходный гетерометаллический комплекс).

Для $\text{C}_{64.68}\text{H}_{119.36}\text{N}_4\text{O}_{16.66}\text{Li}_2\text{Co}_2$

Найдено, %: C 57.15; H 8.78; N 4.10.

вычислено, %: C 57.38; H 8.82; N 4.12.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3127 сл, 2958 с, 2925 с, 2867 ср, 1597 оч. с, 1564 оч. с, 1480 оч. с, 1413 оч. с, 1359 оч. с, 1292 сл, 1212 оч. с, 1124 с, 1071 сл, 1031 сл, 891 с, 793 с, 752 ср, 658 ср, 605 оч. с, 563 ср, 417 оч. с.

Синтез $(\text{HIPr})_2[\text{Co}_2\text{Li}_2(\mu^2\text{-Piv})_6(\kappa^1\text{-Piv})_2] \cdot 3\text{TTHF}$ (II). К навеске комплекса $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{Py})_2]$ (0.09 г, 0.1 ммоль), предварительно вакуумированной в стеклянной ампуле, вакуумной конденсацией добавляли ТГФ. Из ампулы с раствором комплекса конденсировали небольшое количество

ТГФ в ампулу с навеской IPr (0.077 г, 0.2 ммоль), предварительно взвешенной в главбоксе. После растворения карбена приливали полученный раствор к раствору комплекса и кипятили реакционную смесь. Затем вакуумной конденсацией полностью удаляли ТГФ, чтобы избавиться от пиридина. Вакуумной конденсацией добавляли гексан и минимальное количество ТГФ, необходимое для растворения осадка, кипятили реакционную смесь. Полученный раствор концентрировали при пониженном давлении, в результате были получены фиолетовые монокристаллы, пригодные для РСА. Выход 0.012 г (6% в расчете на исходный гетерометаллический комплекс).

Для $C_{106}H_{170}N_4O_{19}Li_2Co_2$

Найдено, %: C 65.48; H 8.81; N 2.87.

вычислено, %: C 65.75; H 8.85; N 2.89.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3069 сл, 2963 оч. с, 2925 с, 2872 с, 1595 оч. с, 1562 оч. с, 1480 оч. с, 1408 оч. с, 1357 оч. с, 1222 оч. с, 1106 ср, 1062 с, 1033 сл, 935 ср, 894 с, 796 оч. с, 757 с, 684 с, 607 оч. с, 568 с, 435 оч. с.

РСА монокристаллов I и II выполнен на дифрактометре Bruker D8 Venture, оборудованном CCD-детектором и источником монохроматического излучения (MoK_{α} , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) с использованием стандартных процедур [59]. Для обеих структур введена полуэмпирическая поправка на поглощение [60, 61]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Уточнения структур выполнены с использованием стандартных ограничений DFIX, ISOR, RIGU, SADI с учетом частичной разупорядоченности групп $CHMe_2$ и CMe и молекул ТГФ. Расчеты проведены с использованием программ SHELX-2018/3 [62, 63] и Olex2 [64]. Геометрия полиэдров атомов металлов определена с использованием программы SHAPE2.1 [65]. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур приведены в табл. 1.

Координаты атомов, величины тепловых параметров и список всех отражений депонированы в Кембриджском банке структурных

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур для соединений I и II

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	$C_{64.68}H_{119.36}N_4O_{16.66}Li_2Co_2$	$C_{106}H_{170}N_4O_{19}Li_2Co_2$
M , г/моль	1351.53	1936.19
T , К	100(2)	100(2)
Пространственная группа; Z	$P2_1/n$; 2	$P2_1/c$; 2
a , $\text{\AA}$	12.5864(7)	22.118(3)
b , $\text{\AA}$	17.2898(13)	11.2825(15)
c , $\text{\AA}$	17.6946(12)	23.611(3)
β , град	95.292(2)	112.141(3)
V , $\text{\AA}^3$	3834.2(4)	5457.5(13)
ρ (выч.), г/см ³	1.171	1.178
μ , мм ⁻¹	0.494	0.368
θ , град	1.91–26.00	1.99–30.57
Диапазоны индексов h, k, l	$-15 \leq h \leq 15$ $-21 \leq k \leq 21$ $-21 \leq l \leq 21$	$-27 \leq h \leq 31$ $-12 \leq k \leq 16$ $-33 \leq l \leq 33$
Число отражений: измеренных/независимых	30410, 7500	60970, 16715
Число отражений наблюдаемых с $I \geq 2\sigma(I)$ / уточняемые параметры	3227/451	10362/717
R_{int}	0.1914	0.0682
T_{min}/T_{max}	0.3027/0.3812	0.3408/0.3812
S	0.956	1.030
R_1, wR_2 ($I \geq 2\sigma(I)$)	0.0806, 0.1316	0.0661, 0.1579
R_1, wR_2 (все значения)	0.2109, 0.1316	0.1194, 0.1854
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$, е/ $\text{\AA}^3$	-0.072/0.622	-0.590/0.704

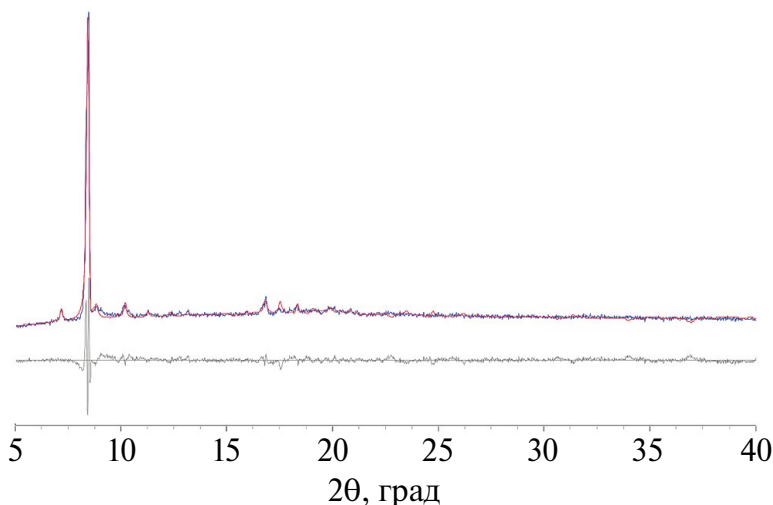


Рис. 1. Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограммы образца комплекса I и их разность (серая линия).

данных (CCDC № 2311574 (I), 2311575 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>).

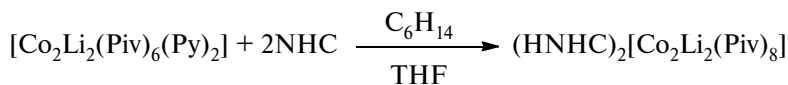
Съемка порошковой дифрактограммы комплекса I проведена на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance, оборудованном Ni-монохроматором ($\lambda(\text{CuK}\alpha_1) = 1.54060 \text{ \AA}$) и позиционно-чувствительным детектором LynxEye. Шаг съемки $0.02^\circ 2\theta$, интервал съемки $5^\circ\text{--}40^\circ 2\theta$. Моделирование дифрактограммы (рис. 1) проводили в программе TOPAS 4. При уточнении оптимизировались параметры ячейки, эффекты преимущественной ориентации кристаллитов были описаны с помощью сферических гармоник 4-го порядка, уширение линии было уточнено в рамках метода Вильямсона–Холла.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Следует отметить, что анионные карбоксилатные комплексы встречаются в литературе относительно нечасто. Значительная часть

таких соединений опубликована достаточно давно [66–71]. Комплексы $(\text{HtBu})_2[\text{Co}_2\text{Li}_2(\mu^2\text{-Piv})_6(\kappa^1\text{-Piv})_2]$ (I) и $(\text{HPr})_2[\text{Co}_2\text{Li}_2(\mu^2\text{-Piv})_6(\kappa^1\text{-Piv})_2]$ (II) были получены в результате взаимодействия ранее синтезированного соединения $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{Py})_2]$ с двумя эквивалентами N-гетероциклических карбенов (NHC) (схема 1).

Соединения I и II кристаллизуются в моноклинных пространственных группах $P2_1/n$ и $P2_1/c$ соответственно и представляют собой ионные комплексы, состоящие из дианионного фрагмента $[\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{Piv})_8]^{2-}$, двух катионов $[\text{HNHC}]^+$ и сольватных молекул ТГФ. Дианионный фрагмент $[\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{Piv})_8]^{2-}$ в обоих комплексах centrosymmetric, центр инверсии располагается между двумя центральными атомами Li(1). Атомы Co(1) и Li(1) связаны тремя мостиковыми карбоксилатными группами, одна из которых выполняет дополнительную мостиковую функцию, связывая два атома лития одним атомом кислорода (рис. 2, основные длины связей и углы указаны в табл. 2). Центральный



NHC = ItBu, IPr

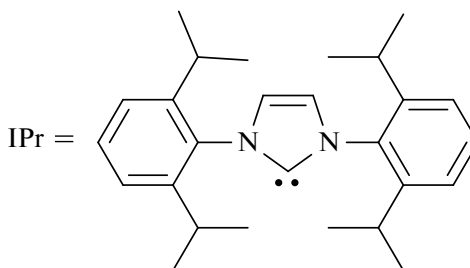
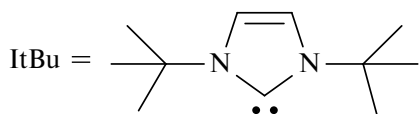


Схема 1.

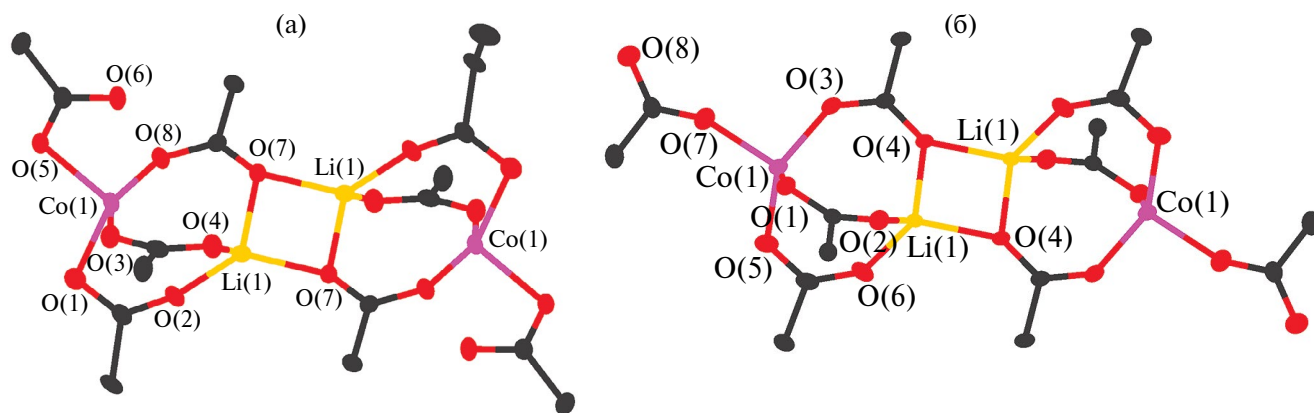


Рис. 2. Строение дианионов $[\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{Piv})_8]^{2-}$ в I (а) и II (б) (термические эллипсоиды с вероятностью 30%, метильные группы не показаны).

Таблица 2. Основные длины связей, расстояния между центральными атомами (Å) и углы (град) в комплексах I и II

Связь	I	II
	$d, \text{\AA}$	
Co–O	1.966(3)–2.050(4)	1.9401(19)–1.9651(17)
Li–O	1.902(9)–2.022(10)	1.906(4)–1.979(4)
C–O	1.255(6)–1.281(5)	1.238(3)–1.277(3)
C–N(Pz)	1.328(7)–1.381(7)	1.326(3)–1.379(3)
N–C(Ph; CMe ₃)	1.479(7), 1.501(7)	1.449(3), 1.455(3)
Li...Li	2.789(18)	2.785(8)
Co...Li	3.043(9)	3.241(4)
Угол	$\omega, \text{град}$	
OCoo	96.50(15)–145.23(15)	96.08(8)–119.62(8)
OLiO	90.5(4)–127.5(5)	90.22(17)–121.8(2)
CoLiLi	122.5(5)	123.6(2)
OCO	121.3(5)–124.9(5)	122.7(3)–125.1(2)

Таблица 3. Геометрические параметры водородной связи в I и II

C—H...O	Расстояние, Å			Угол C—H...O, град
	C—H	H...O	C...O	
I				
C(19)—H(19A)...O(4)	0.98	2.57	3.502(8)	160
C(21)—H(21)...O(5)	0.95	2.23	3.178(7)	174
C(22)—H(22)...O(4) 1/2+x, 3/2–y, 1/2+z	0.95	2.43	3.061(7)	123
C(23)—H(23)...O(6) 1/2+x, 3/2–y, 1/2+z	0.95	2.59	3.499(7)	159
C(27)—H(27C)...O(1S) 3/2–x, 1/2+y, 3/2–z	0.98	2.51	3.43(2)	156
C(29)—H(29C)...O(1S)	0.98	2.36	3.32(2)	167
II				
C(21)—H(21)...O(1S) x, 1/2–y, 1/2+z	0.95	2.12	3.014(4)	157
C(22)—H(22)...O(1)	0.95	2.24	3.179(3)	170
C(23)—H(23)...O(8)	0.95	2.18	3.084(3)	158
C(26)—H(26)...O(5) x, –1+y, z	0.95	2.57	3.426(3)	151
C(40)—H(40)...O(8) 1–x, –1/2+y, 3/2–z	0.95	2.37	3.214(3)	148
C(46A)—H(46B)...O(8) 1–x, –1/2+y, 3/2–z	0.98	2.57	3.538(5)	168

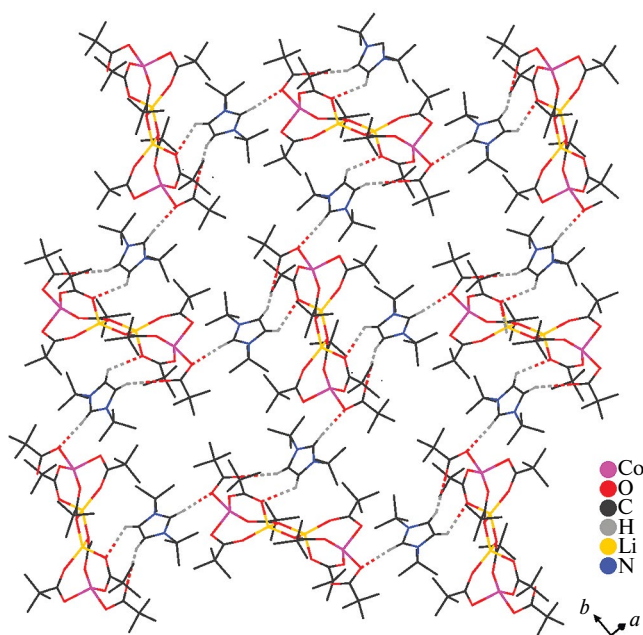


Рис. 3. Фрагмент упаковки I (межмолекулярные взаимодействия С–Н...О показаны пунктиром, сольватные молекулы и атомы водорода при метильных группах не показаны).

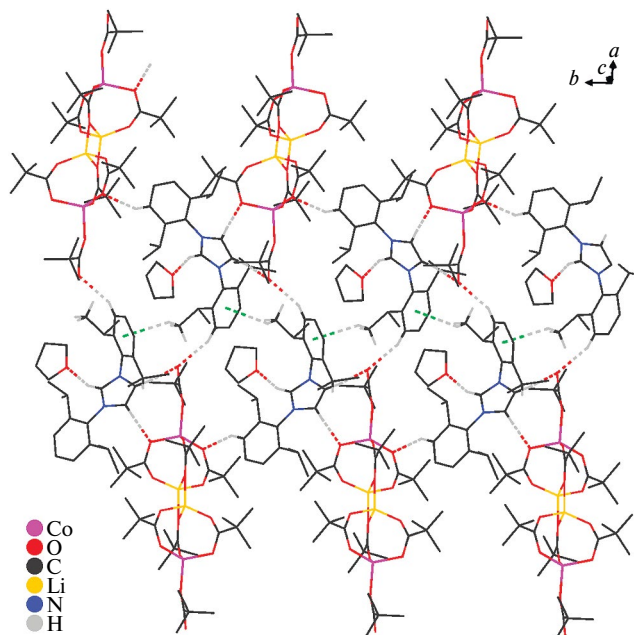


Рис. 4. Фрагмент упаковки II (межмолекулярные взаимодействия С–Н...О и С–Н...π показаны пунктиром; атомы водорода, не участвующие в межмолекулярных взаимодействиях, не показаны).

фрагмент Li_2O_2 соответствует искаженному квадрату ($\text{Li}(1)–\text{O}(7)$ 1.938(9), 2.022(10) Å, $\text{Li}(1)–\text{O}(7)–\text{Li}(1)$ 89.5(4)°, $\text{O}(7)–\text{Li}(1)–\text{O}(7)$ 90.5(4)° для I; $\text{Li}(1)–\text{O}(4)$ 1.968(4), 1.979(4) Å, $\text{Li}(1)–\text{O}(4)–\text{Li}(1)$ 89.77(17)°, $\text{O}(4)–\text{Li}(1)–\text{O}(4)$ 90.22(17)° для II). Координационное окружение атомов кобальта, окруженных четырьмя атомами карбоксилат-анионов, соответствует искаженному тетраэдру в II ($S_Q = 0.883$) и более искаженному тетраэдру в I ($S_Q = 2.918$). Такое искажение обусловлено ориентацией четвертой монодентатно связанной карбоксилатной группой: в комплексе I ее координация близка к хелатной (рис. 2а; $\text{Co}(1) \dots \text{O}(6)$ 2.560 Å, угол $\text{Co}(1)–\text{O}(5)–\text{O}(6)$ 74.73°), в II она направлена вдоль вектора $\text{Li}(1)–\text{Co}(1)–\text{O}(7)$ (рис. 2б; $\text{Co}(1) \dots \text{O}(8)$ 4.113 Å, угол $\text{Co}(1)–\text{O}(5)–\text{O}(6)$ 167.27°). Между атомами кислорода карбоксилатных групп в $[\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{Piv})_8]^{2-}$ и протонами имидазольного фрагмента внешнесферного органического катиона образуются контакты С–Н...О: в I два вицинальных протона участвуют во взаимодействиях с атомами $\text{O}(4)$ и $\text{O}(6)$ одного фрагмента $[\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{Piv})_8]^{2-}$, протон при атоме $\text{C}(21)$ взаимодействует с атомом $\text{O}(5)$ другого фрагмента $[\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{Piv})_8]^{2-}$ (рис. 3, табл. 3); в II два вицинальных протона образуют Н-связи с атомами $\text{O}(1)$ и $\text{O}(8)$, протон при атоме $\text{C}(21)$ формирует Н-связь с атомом $\text{O}(1\text{S})$ сольватной молекулы ТГФ (рис. 4, табл. 3). В I атомы водорода *трет*-бутильных групп катиона HtBu^+ также

участвуют в межмолекулярных контактах с атомами кислорода сольватных молекул ТГФ.

В кристалле II наблюдаются межмолекулярные С–Н...О контакты между протонами фенильных фрагментов ($\text{C}(26)$, $\text{C}(40)$) катионов HPr^+ с атомами кислорода карбоксилатных групп (табл. 3) и контакты С–Н...π между протоном метильной группы в HPr^+ ($\text{C}(46)/\text{C}(46\text{A})$) и фенильным циклом соседнего катиона HPr^+ (табл. 4). Таким образом, межмолекулярное нековалентное связывание анионов $[\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{Piv})_8]^{2-}$ и катионов $[\text{HNHC}]^+$ приводит к образованию слоистых супрамолекулярных структур.

Измерения магнитной восприимчивости комплекса I в постоянном поле проводились при напряженности магнитного поля 5000 Э в температурном диапазоне 2–300 К для определения магнетохимической чистоты (рис. 5). Значение χ_T при 300 К составляет 5.77 см³ К/моль, что существенно больше чисто спиновых значений для двух не взаимодействующих ионов кобальта(II) (3.79 см³ К/моль, $^4F_{9/2}$, $S = 3/2$, $L = 3$) [72, 73], что можно объяснить значительным орбитальным вкладом. С понижением температуры, значения χ_T плавно уменьшаются, а при достижении 40 К наклон зависимости $\chi_T(T)$ заметно увеличивается. Минимальное значение χ_T , равное 2.51 см³ К/моль, достигается при 2 К. Такое магнитное поведение, наиболее вероятно, связано со значительной

Таблица 4. C—H...π в кристаллической упаковке II (Cg_i—центроид фенильного цикла; H/C...Cg — расстояние от центроида до атома, H—Perp — кратчайшее расстояния от атома H до плоскости цикла, γ — угол между вектором Cg_i—H и нормалью к i-плоскости, угол C—H...Cg)

Взаимодействие	H...Cg, Å	H—Perp, Å	γ, град	C—H...Cg, град	C...Cg, Å
C(42)—H(42A)...Cg(N(1) C(21) N(2) C(23) C(22))	2.99	2.32	39.02	119	3.578(3)
C(45)—H(45)...Cg(N(1) C(21) N(2) C(23) C(22))	2.89	2.48	31.17	125	3.564(3)
C(46A)—H(46A)...Cg(C(36)—C(41)) 1—x, —1/2+y, 3/2—z	2.9	2.84	11.94	137	3.686(6)
C(42)—H(42)...Cg(N(1) C(21) N(2) C(23) C(22))	2.92(7)	2.32	37.35	132(6)	3.578(3)
C(46)—H(46E)...Cg(C(36)—C(41)) 1—x, —1/2+y, 3/2—z	2.9	2.85	9.94	135	3.658(16)

магнитной анизотропией, либо эффектом Зеемана (насыщения) в магнитном поле [43].

На рис. 5 и 6 приведены данные измерений температурных зависимостей статической магнитной восприимчивости и полевых зависимостей намагниченности соединения I, соответственно.

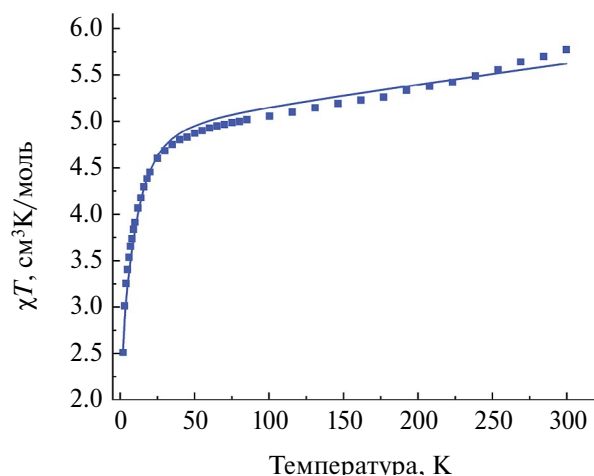
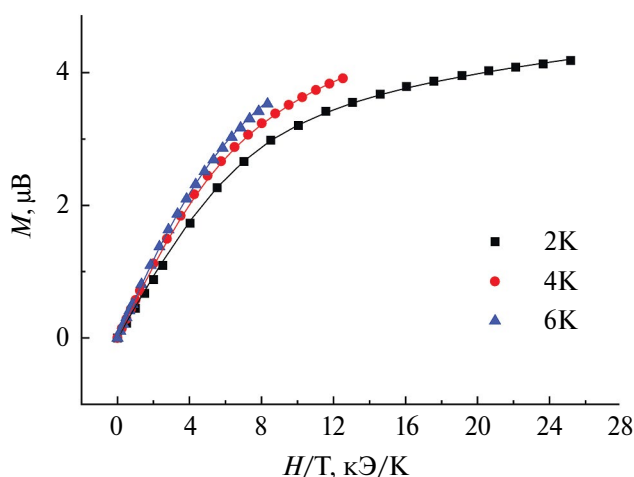


Рис. 5. Температурная зависимость χT образца I ($H = 5$ кЭ). Сплошная линия — расчетная кривая, полученная с помощью программы PHI.



Экспериментальные зависимости $\chi T(T)$ и $M(H)$ были аппроксимированы с использованием программы PHI согласно спин-гамильтониану (СГ) [74]:

$$\hat{H} = g\mu_B HS + D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right] + E \left(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2 \right) - 2S_1 J_{12} S_2,$$

где μ_B — магнетон Бора, H — напряженность магнитного поля, S — полный спин, D и E — параметры расщепления в нулевом поле, $\hat{S}$ — спиновый оператор, J_{12} — параметр обменного взаимодействия.

Наилучшая аппроксимация экспериментальных данных была достигнута при следующих параметрах СГ: $g = 2.3$, $D = 5.05$ см⁻¹, $E/D = 1.5$, $J_{12} = -0.054$, $\chi_{\text{ГПР}} = 2.2 \times 10^{-3}$ ($R^2 = 1.2 \times 10^{-2}$).

С целью определения наличия у комплекса I медленной магнитной релаксации проводили исследования динамической магнитной восприимчивости. На частотных зависимостях мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости $\chi''(\nu)$ комплекса I в нулевом магнитном поле обнаружены сигналы

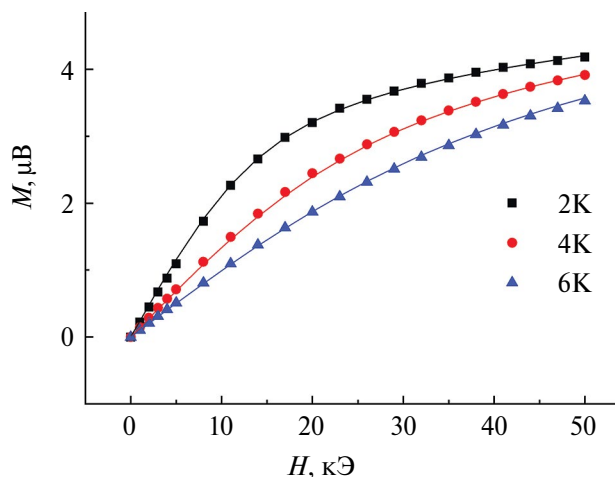


Рис. 6. Зависимости $M(H/T)$ (слева) и $M(H)$ (справа) при различных температурах для комплекса I. Сплошные линии — теоретические кривые, рассчитанные с помощью программы PHI.

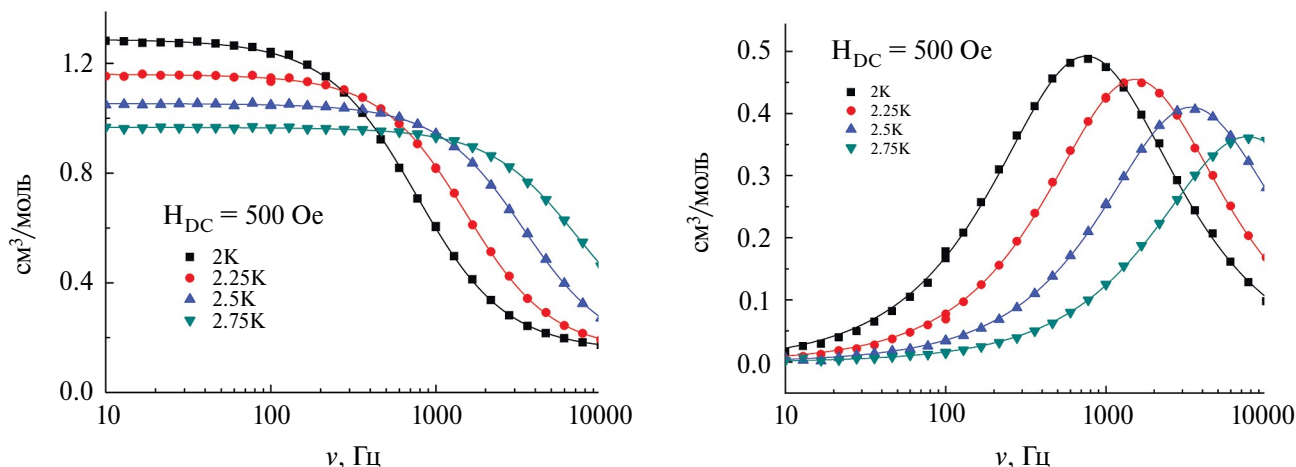


Рис. 7. Частотные зависимости действительной (слева) и мнимой (справа) части динамической магнитной восприимчивости образца I при различных температурах; напряженность внешнего магнитного поля $H = 500$ Э. Сплошные линии — аппроксимация обобщенной моделью Дебая.

пренебрежимо малые по сравнению с действительной компонентой. Наложение постоянного магнитного поля H_{DC} приводит к появлению значимых сигналов на зависимостях $\chi''(\nu)$, что указывает на наличие вклада в релаксацию эффекта квантового туннелирования намагниченности (КТН). Варьирование величины H_{DC} позволило определить оптимальное значение (500 Э), при наложении которого максимумы на соответствующих зависимостях $\chi''(\nu)$ расположены при наименьших значениях частоты, что соответствует наибольшим временам релаксации.

Для определения температурной зависимости времени релаксации в оптимальном магнитном поле проведены измерения изотерм частотных зависимостей динамической магнитной восприимчивости в интервале температур 2–2.75 К (рис. 7). Времена релаксации намагниченности определяли аппроксимацией зависимостей мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости от частоты с использованием обобщенной модели Дебая. На основании этих данных построены зависимости времени релаксации от обратной температуры $\tau(1/T)$ для комплекса I (рис. 8).

Зависимость $\tau(1/T)$ комплекса I заметно отклоняется от линейной в полулогарифмической системе координат (рис. 8). Исключительно с целью иметь возможность сравнения с похожими соединениями, высокотемпературная часть зависимости времени релаксации была аппроксимирована уравнением Аррениуса ($\tau = \tau_0 \exp\{\Delta E/k_B T\}$), что позволило оценить значение эффективного энергетического барьера, равное 19 К, и время наискорейшей

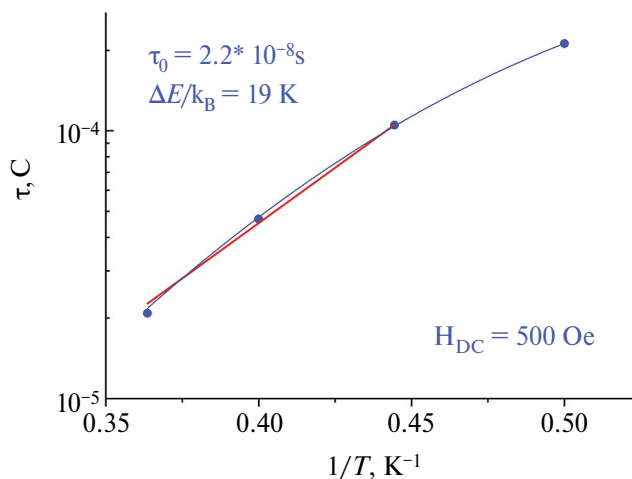


Рис. 8. Зависимости времени релаксации от обратной температуры $\tau(1/T)$ образца I. Красная линия — аппроксимация высокотемпературной части (2.25–2.75 К) уравнением Аррениуса. Синяя линия — аппроксимация суммой Рамановского и прямого механизмов.

релаксации в системе, равное 2.2×10^{-9} с. Аппроксимация зависимости $\tau(1/T)$ комплекса I суммой прямого ($\tau^{-1} = A_{\text{direct}} N_{\text{direct}}^n T$) и Рамановского ($\tau^{-1} = C_{\text{Raman}} T^{n_{\text{Raman}}}$) механизмов релаксации привела к удовлетворительному соответствию экспериментальной и теоретической кривой при следующих параметрах: $A_{\text{direct}} = 1.82 \times 10^{-8} \pm 4.32 \times 10^{-10} \text{ c}^{-1} \text{ Э}^{-n_{\text{direct}}}$, $n_{\text{direct}} = 4$, $C_{\text{Raman}} = 4.76 \pm 0.09 \text{ c}^{-1} \text{ K}^{-n_{\text{Raman}}}$, $n_{\text{Raman}} = 9$ ($R^2 = 0.9999$).

Таким образом, в качестве нежелательных продуктов взаимодействия гетерометаллического соединения $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{Py})_2]$ с N-гетероциклическими карбенами ItBu и IPr были получены

соли имидазолия с комплексными анионами $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_8]^{2-}$. Удовлетворительный выход соединения $(\text{HtBu})_2[\text{Co}_2\text{Li}_2(\mu^2\text{-Piv})_6(\kappa^1\text{-Piv})_2]$ (I) позволил подтвердить его фазовую чистоту методом РФА и провести исследование его магнитных свойств. Комплекс I является молекулярным магнитом. Магнитная релаксация данного соединения происходит посредством совокупного вклада прямого и рамановского механизмов релаксации. При этом в ранее исследованных комплексах $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{IMes})_2]$, $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{Ph}_3\text{P})_2]$, $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Fur})_6(\text{Py})_2]$ (Fur = анион 2-фуранкарбоновой кислоты) и $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{-MIAN})_2]$ ($4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{-MIAN}$ = N-(4-метоксифенил)-моно-иминоаценафтенон) медленная релаксация намагнитченности также была обусловлена сочетанием прямого и рамановского процессов [48, 49]. Следует отметить, что при переходе от нейтрального комплекса $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{IMes})_2]$ [48] к соли комплексного аниона $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_8]^{2-}$ (комплекс I) время релаксации намагнитченности увеличивается более чем в два раза при температуре 2 К, что может быть обусловлено наличием заряда у терминального лиганда.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bondarenko M.A., Rakhmanova M.I., Plyusnin P.E. et al. // *Polyhedron*. 2021. V. 194. P. 114895.
- Vershinin M.A., Rakhmanova M.I., Novikov A.S. et al. // *Molecules*. 2021. V. 26. № 11. P. 3393.
- Shmelev M.A., Kuznetsova G.N., Dolgushin F.M. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2021. V. 47. № 2. P. 127. <https://doi.org/10.1134/S1070328421020068>
- Bondarenko M.A., Adonin S.A. // *J. Struct. Chem.* 2021. V. 62. № 8. P. 1251.
- Bondarenko M.A., Novikov A.S., Adonin S.A. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 6. P. 814.
- Bondarenko M.A., Abramov P.A., Novikov A.S. et al. // *Polyhedron*. 2022. V. 214. P. 115644.
- Zaguzin A.S., Sukhikh T.S., Sakhapov I.F. et al. // *Molecules*. 2022. V. 27. № 4. P. 1305.
- Zaguzin A.S., Sukhikh T.S., Kolesov B.A. et al. // *Polyhedron*. 2022. V. 212. P. 115587.
- Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Ivanov V.K. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2022. V. 48. № 9. P. 539.
- Goldberg A., Kiskin M., Shalygina O. et al. // *Chem. Asian J.* 2016. V. 11. № 4. P. 604.
- Kirae S.R., Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 2018. V. 477. P. 15.
- Melnikov S.N., Evstifeev I.S., Nikolaevskii S.A. et al. // *New J. Chem.* 2021. V. 45. № 30. P. 13349.
- Utochnikova V.V., Kalyakina A.S., Lepnev L.S. et al. // *J. Lumin.* 2016. V. 170. P. 633.
- Koshelev D.S., Chikineva T.Yu., Kozhevnikova (Khudoleeva) V.Yu. et al. // *Dyes and Pigments*. 2019. V. 170. P. 107604.
- Utochnikova V.V., Abramovich M.S., Latipov E.V. et al. // *J. Lumin.* 2019. V. 205. P. 429.
- Kottsov S.Yu., Shmelev M.A., Baranchikov A.E. et al. // *Molecules*. 2023. V. 28. № 1. P. 418.
- Akintayo D.C., Munzeiwa W.A., Jonnalagadda S.B., Omondi B. // *Polyhedron*. 2022. V. 213. P. 115589.
- Akintayo D.C., Munzeiwa W.A., Jonnalagadda S.B., Omondi B. // *Inorg. Chim. Acta*. 2022. V. 532. P. 120715.
- Takeuchi K., Chen M.-Y., Yuan H.-Y. et al. // *Chem. Eur. J.* 2021. V. 27. № 72. P. 18066.
- Cheng X., Liu X., Wang S. et al. // *Nat. Commun.* 2021. V. 12. № 1. P. 4366.
- Hayashi Y., Santoro S., Azuma Y. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. № 16. P. 6192.
- Smith R.M.S., Amiri M., Martin N.P. et al. // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. № 3. P. 1275.
- Gusev A., Baluda Yu., Braga E. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 2021. V. 528. P. 120606.
- Lutsenko I.A., Baravik D.E., Kiskin M.A. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. № 6. P. 411. <https://doi.org/10.1134/S1070328420060056>
- Bazhina E.S., Gogoleva N.V., Zorina-Tikhonova E.N. et al. // *J. Struct. Chem.* 2019. V. 60. № 6. P. 855.
- Sidorov A.A., Kiskin M.A., Aleksandrov G.G. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2016. V. 42. № 10. P. 621. <https://doi.org/10.1134/S1070328416100031>
- Sidorov A.A., Gogoleva N.V., Bazhina E.S. et al. // *Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92. № 7. P. 1093.
- Rubtsova I.K., Nikolaevskii S.A., Eremenko I.L., Kiskin M.A. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2023. Vol. 49. № 11. P. 695. <https://doi.org/10.1134/S1070328423600766>
- Huang P.-B., Tian L.-Y., Zhang Y.-H., Shi F.-N. // *Inorg. Chim. Acta*. 2021. V. 525. P. 120473.
- Du Z.-Q., Li Y.-P., Wang X.-X. et al. // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. № 6. P. 2013.
- Tian D., Wu T.-T., Liu Y.-Q., Li N. // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. № 16. P. 12067.
- Sapianik A.A., Lutsenko I.A., Kiskin M.A. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2016. V. 65. № 11. P. 2601.

33. *Sapianik A.A., Fedin V.P.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 7. P. 443.
<https://doi.org/10.1134/S1070328420060093>
34. *Sapianik A.A., Kiskin M.A., Kovalenko K.A. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 11. P. 3676.
35. *Dybtsev D.N., Sapianik A.A., Fedin V.P.* // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. № 4. P. 321.
36. *Sapianik A.A., Zorina-Tikhonova E.N., Kiskin M.A. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 3. P. 1599.
37. *Li Y.-P., Wang X.-X., Li S.-N. et al.* // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. № 11. P. 5634.
38. *Murrie M.* // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. № 6. P. 1986.
39. *Zorina-Tikhonova E., Matyukhina A., Skabitskiy I. et al.* // Crystals. 2020. V. 10. № 12. P. 1130.
40. *Yambulatov D.S., Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A. et al.* // Molecules. 2020. V. 25. № 9. P. 2054.
41. *Yambulatov D.S., Voronina J.K., Goloveshkin A.S. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. № 1. P. 215.
42. *Nikolaevskii S.A., Yambulatov D.S., Voronina J.K. et al.* // ChemistrySelect. 2020. V. 5. № 41. P. 12829.
43. *Novikov V.V., Nelyubina Y.V.* // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. № 10. P. 1330.
44. *Feltham H.L.C., Brooker S.* // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 276. P. 1.
45. *Nehrkorn J., Valuev I.A., Kiskin M.A. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. № 30. P. 9446.
46. *Matyukhina A.K., Zorina-Tikhonova E.N., Goloveshkin A.S. et al.* // Molecules. 2022. V. 27. № 19. P. 6537.
47. *Zorina-Tikhonova E.N., Matyukhina A.K., Chistyakov A.S. et al.* // New J. Chem. 2022. V. 46. № 44. P. 21245.
48. *Yambulatov D.S., Nikolaevskii S.A., Shmelev M.A. et al.* // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 5. P. 624.
49. *Yambulatov D.S., Nikolaevskii S.A., Lukoyanov A.N. et al.* // New J. Chem. 2023. V. 47. № 42. P. 19362.
50. *Nikolaevskii S.A., Petrov P.A., Sukhikh T.S. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 508. P. 119643.
51. *Yambulatov D.S., Petrov P.A., Nelyubina Yu.V. et al.* // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. № 3. P. 293.
52. *Petrov P.A., Nikolaevskii S.A., Yambulatov D.S. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2023. V. 49. № 7. P. 407.
<https://doi.org/10.1134/S1070328423600274>
53. *Petrov P.A., Nikolaevskii S.A., Yambulatov D.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2023.
54. *Петров П.А., Николаевский С.А., Филиппова Е.А. и др.* // Журн. структур. химии. 2024. Т. 65. № 1. 120712 (*Petrov P.A., Nikolaevskii S.A., Filippova E.A. et al.* // J. Struct. Chem. 2024. V. 65. № 1. P. 117).
<https://doi.org/10.1134/S0022476624010116>
55. *Николаевский С.А., Старикова А.А.* // Журн. структур. химии. 2024. Т. 65. № 3. 123769. (*Nikolaevskii S.A., Starikova A.A.* // J. Struct. Chem. 2024. V. 65. № 3. P. 478.)
<https://doi.org/10.1134/S0022476624030053>
56. *Roy M.M.D., Baird S.R., Ferguson M.J., Rivard E.* // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 2. P. 173.
57. *Bantreil X., Nolan S.P.* // Nat. Protoc. 2011. V. 6. № 1. P. 69.
58. *Efimov N.N., Babeshkin K.A., Rotov A.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2024. V. 50. № 6. P. 363.
<https://doi.org/10.1134/S1070328424600141>
59. APEX3. Bruker Molecular Analysis Research Tool. Version 2018.7–2. Madison Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2018.
60. Sheldrick G.M. SADABS. Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program. Version. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2016.
61. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalk D.* // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 1. P. 3.
62. Sheldrick G.M. SHELXTL. Structure Determination Software Suite. Version. 6.14. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2003.
63. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
64. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339.
65. *Cirera J., Alemany P., Alvarez S.* // Chem. Eur. J. 2004. V. 10. № 1. P. 190.
66. *Shang M., Huang J., Lu J.* // Acta Crystallogr. C. 1984. V. 40. № 5. P. 761.
67. *Burns J.H., Musikas C.* // Inorg. Chem. 1977. V. 16. № 7. P. 1619.
68. *Hughes D.L., Wingfield J.N.* // Dalton Trans. 1982. № 7. P. 1239.
69. *Bandoli G., Clemente D.A.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. V. 43. № 11. P. 2843.
70. *Zalkin A., Ruben H., Templeton D.H.* // Acta Crystallogr. B. 1982. V. 38. № 2. P. 610.
71. *Soler M., Mahalay P., Wernsdorfer W. et al.* // Polyhedron. 2021. V. 195. P. 114968.
72. *Kahn O.* Molecular Magnetism. Wiley-VCH, New York. 1993.
73. *Ракитин Ю.В., Калинин В.Т.* Современная магнетохимия. 1994. 276 с.
74. *Chilton N.F., Anderson R.P., Turner L.D. et al.* // J. Comput. Chem. 2013. V. 34. № 13. P. 1164.

Imidazolium Salts with Heterometallic Complex Anions $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_8]^{2-}$: Synthesis, Structures, and Magnetic Properties

I. K. Rubtsova¹, P. N. Vasilyev¹, J. K. Voronina¹, M. A. Shmelev¹, N. N. Efimov¹,
S. A. Nikolaevskii¹,*, I. L. Eremenko¹, and M. A. Kiskin¹

¹Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

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

Imidazolium salts with complex anions $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_8]^{2-}$ are formed as undesirable products of the reactions of heterometallic compound $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{Py})_2]$ with N-heterocyclic carbenes ItBu and IPr. The study of the magnetic properties of complex $(\text{HItBu})_2[\text{Co}_2\text{Li}_2(\mu_2\text{-Piv})_6(\kappa^1\text{-Piv})_2]$ shows that this compound is a single molecule magnet. Slow magnetic relaxation in the complex occurs due to a combination of the direct and Raman mechanisms.

Keywords: carboxylate ligands, heterometallic complexes, cobalt(II), lithium(I), molecular structure, magnetic properties

REFERENCES

- Bondarenko M.A., Rakhmanova M.I., Plyusnin P.E. et al. // Polyhedron. 2021. V. 194. P. 114895.
- Vershinin M.A., Rakhmanova M.I., Novikov A.S. et al. // Molecules. 2021. V. 26. № 11. P. 3393.
- Shmelev M.A., Kuznetsova G.N., Dolgushin F.M. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 2. P. 127. <https://doi.org/10.1134/S1070328421020068>
- Bondarenko M.A., Adonin S.A. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 8. P. 1251.
- Bondarenko M.A., Novikov A.S., Adonin S.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 6. P. 814.
- Bondarenko M.A., Abramov P.A., Novikov A.S. et al. // Polyhedron. 2022. V. 214. P. 115644.
- Zaguzin A.S., Sukhikh T.S., Sakhapov I.F. et al. // Molecules. 2022. V. 27. № 4. P. 1305.
- Zaguzin A.S., Sukhikh T.S., Kolesov B.A. et al. // Polyhedron. 2022. V. 212. P. 115587.
- Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Ivanov V.K. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 9. P. 539. <https://doi.org/10.1134/S1070328422090056>
- Goldberg A., Kiskin M., Shalygina O. et al. // Chem. Asian J. 2016. V. 11. № 4. P. 604.
- Kiraeve S.R., Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 477. P. 15.
- Melnikov S.N., Evstifeev I.S., Nikolavskii S.A. et al. // New J. Chem. 2021. V. 45. № 30. P. 13349.
- Utochnikova V.V., Kalyakina A.S., Lepnev L.S. et al. // J. Lumin. 2016. V. 170. P. 633.
- Koshelev D.S., Chikineva T.Yu., Kozhevnikova (Khudoleeva) V.Yu. et al. // Dyes and Pigments. 2019. V. 170. P. 107604.
- Utochnikova V.V., Abramovich M.S., Latipov E.V. et al. // J. Lumin. 2019. V. 205. P. 429.
- Kottsov S.Yu., Shmelev M.A., Baranchikov A.E. et al. // Molecules. 2023. V. 28. № 1. P. 418.
- Akintayo D.C., Munzeiwa W.A., Jonnalagadda S.B., Omondi B. // Polyhedron. 2022. V. 213. P. 115589.
- Akintayo D.C., Munzeiwa W.A., Jonnalagadda S.B., Omondi B. // Inorg. Chim. Acta. 2022. V. 532. P. 120715.
- Takeuchi K., Chen M.-Y., Yuan H.-Y. et al. // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. № 72. P. 18066.
- Cheng X., Liu X., Wang S. et al. // Nat. Commun. 2021. V. 12. № 1. P. 4366.
- Hayashi Y., Santoro S., Azuma Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 16. P. 6192.
- Smith R.M.S., Amiri M., Martin N.P. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 3. P. 1275.
- Gusev A., Baluda Yu., Braga E. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 528. P. 120606.
- Lutsenko I.A., Baravikov D.E., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 6. P. 411. <https://doi.org/10.1134/S1070328420060056>
- Bazhina E.S., Gogoleva N.V., Zorina-Tikhonova E.N. et al. // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. № 6. P. 855.
- Sidorov A.A., Kiskin M.A., Aleksandrov G.G. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. № 10. P. 621. <https://doi.org/10.1134/S1070328416100031>
- Sidorov A.A., Gogoleva N.V., Bazhina E.S. et al. // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. № 7. P. 1093.
- Rubtsova I.K., Nikolaevskii S.A., Eremenko I.L., Kiskin M.A. // Russ. J. Coord. Chem. 2023. Vol. 49. № 11. P. 695. <https://doi.org/10.1134/S1070328423600766>
- Huang P.-B., Tian L.-Y., Zhang Y.-H., Shi F.-N. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 525. P. 120473.
- Du Z.-Q., Li Y.-P., Wang X.-X. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 6. P. 2013.

31. Tian D., Wu T.-T., Liu Y.-Q., Li N. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 16. P. 12067.
32. Sopianik A.A., Lutsenko I.A., Kiskin M.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. № 11. P. 2601.
33. Sopianik A.A., Fedin V.P. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 7. P. 443. <https://doi.org/10.1134/S1070328420060093>
34. Sopianik A.A., Kiskin M.A., Kovalenko K.A. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 11. P. 3676.
35. Dybtsev D.N., Sopianik A.A., Fedin V.P. // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. № 4. P. 321.
36. Sopianik A.A., Zorina-Tikhonova E.N., Kiskin M.A. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 3. P. 1599.
37. Li Y.-P., Wang X.-X., Li S.-N. et al. // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. № 11. P. 5634.
38. Murrie M. // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. № 6. P. 1986.
39. Zorina-Tikhonova E., Matyukhina A., Skabitskiy I. et al. // Crystals. 2020. V. 10. № 12. P. 1130.
40. Yambulatov D.S., Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A. et al. // Molecules. 2020. V. 25. № 9. P. 2054.
41. Yambulatov D.S., Voronina J.K., Goloveshkin A.S. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. № 1. P. 215.
42. Nikolaevskii S.A., Yambulatov D.S., Voronina J.K. et al. // ChemistrySelect. 2020. V. 5. № 41. P. 12829.
43. Novikov V.V., Nelyubina Y.V. // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. № 10. P. 1330.
44. Feltham H.L.C., Brooker S. // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 276. P. 1.
45. Nehr Korn J., Valuev I.A., Kiskin M.A. et al. // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. № 30. P. 9446.
46. Matyukhina A.K., Zorina-Tikhonova E.N., Goloveshkin A.S. et al. // Molecules. 2022. V. 27. № 19. P. 6537.
47. Zorina-Tikhonova E.N., Matyukhina A.K., Chistyakov A.S. et al. // New J. Chem. 2022. V. 46. № 44. P. 21245.
48. Yambulatov D.S., Nikolaevskii S.A., Shmelev M.A. et al. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 5. P. 624.
49. Yambulatov D.S., Nikolaevskii S.A., Lukoyanov A.N. et al. // New J. Chem. 2023. V. 47. № 42. P. 19362.
50. Nikolaevskii S.A., Petrov P.A., Sukhikh T.S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 508. P. 119643.
51. Yambulatov D.S., Petrov P.A., Nelyubina Yu.V. et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. № 3. P. 293.
52. Petrov P.A., Nikolaevskii S.A., Yambulatov D.S. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2023. V. 49. № 7. P. 407. <https://doi.org/10.1134/S1070328423600274>
53. Petrov P.A., Nikolaevskii S.A., Yambulatov D.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023.
54. Petrov P.A., Nikolaevskii S.A., Filippova E.A. et al. // J. Struct. Chem. 2024. V. 65. № 1. P. 117. <https://doi.org/10.1134/S0022476624010116>
55. Nikolaevskii S.A., Starikova A.A. // J. Struct. Chem. 2024. V. 65. № 3. P. 363. <https://doi.org/10.1134/S0022476624030053>
56. Roy M.M.D., Baird S.R., Ferguson M.J., Rivard E. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 2. P. 173.
57. Bantreil X., Nolan S.P. // Nat. Protoc. 2011. V. 6. № 1. P. 69.
58. Efimov N.N., Babeshkin K.A., Rotov A.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2024. V. 50. № 6. P. 363. <https://doi.org/10.1134/S1070328424600141>
59. APEX3. Bruker Molecular Analysis Research Tool. Version 2018.7–2. Madison Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2018.
60. Sheldrick G.M. SADABS. Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program. Version. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2016.
61. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalk D. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 1. P. 3.
62. Sheldrick G.M. SHELXTL. Structure Determination Software Suite. Version. 6.14. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2003.
63. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
64. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339.
65. Cirera J., Alemany P., Alvarez S. // Chem. Eur. J. 2004. V. 10. № 1. P. 190.
66. Shang M., Huang J., Lu J. // Acta Crystallogr. C. 1984. V. 40. № 5. P. 761.
67. Burns J.H., Musikas C. // Inorg. Chem. 1977. V. 16. № 7. P. 1619.
68. Hughes D.L., Wingfield J.N. // Dalton Trans. 1982. № 7. P. 1239.
69. Bandoli G., Clemente D.A. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. V. 43. № 11. P. 2843.
70. Zalkin A., Ruben H., Templeton D.H. // Acta Crystallogr. B. 1982. V. 38. № 2. P. 610.
71. Soler M., Mahalay P., Wernsdorfer W. et al. // Polyhedron. 2021. V. 195. P. 114968.
72. Kahn O. Molecular Magnetism. Wiley-VCH, New York. 1993.
73. Rakitin Yu.V., Kalinnikov V.T. Sovremennaya Magnetokhimiya, 1994.
74. Chilton N.F., Anderson R.P., Turner L.D. et al. // J. Comput. Chem. 2013. V. 34. № 13. P. 1164.

УДК 541.54

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ *транс*- И *цис*-ИЗОМЕРОВ *бис*-ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Pd(II) И Pt(II) НА ОСНОВЕ (N,O(S,Se))-БИДЕНТАТНЫХ АЗОМЕТИНОВ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

© 2024 г. Н. Н. Харабаев¹, *, Д. В. Стегленко¹, В. И. Минкин¹

¹НИИ физической и органической химии Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия

*e-mail: nkharabaev@mail.ru

Поступила в редакцию 05.04.2024 г.

После доработки 01.08.2024 г.

Принята к публикации 01.08.2024 г.

Методом теории функционала плотности рассчитаны молекулярные структуры и относительные энергии *транс*- и *цис*-изомеров *бис*-хелатных комплексов салицилаль-, тиосалицилаль- и селеносалицилальдииминатов Pd(II) и Pt(II). В рамках модели постадийного образования бислигандных металлокомплексов ML_2 ($M^{++} + (L)^- \rightarrow (ML)^+$, $(ML)^+ + (L)^- \rightarrow ML_2$) изучена роль кинетического фактора при формировании *транс*- или *цис*-изомеров комплексов PdL_2 и PtL_2 . Показано, что конкуренция *транс*- и *цис*-изомеров бисхелатных азометиновых комплексов PdL_2 и PtL_2 с координационными узлами MN_2O_2 , MN_2S_2 , MN_2Se_2 определяется не только энергетической предпочтительностью одной из возможных конфигураций, но и активационными барьерами реакций изомеризации продуктов, образующихся на первой стадии взаимодействия исходных реагентов.

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, *бис*-хелатные комплексы палладия и платины, стереоизомеризация, салицилаль-, тиосалицилаль- и селеносалицилальдиимины

DOI: 10.31857/S0132344X24110059, EDN: LMQIXM

Молекулярное строение, спектральные и другие физико-химические свойства (магнитные, фотофизические, каталитические) тетракоординированных *бис*-хелатных комплексов переходных d^8 (Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+})-металлов с (N, O)-, (N, S)- и (N, Se)-бидентатными азометиновыми лигандами определяются электронной конфигурацией центрального атома металла, природой донорных атомов (составом координационного узла MN_2X_2 ($X = O, S, Se$)) и структурными особенностями лигандов [1–3]. Ранее [1] для *бис*-хелатных комплексов Ni(II) с (N, O)-, (N, S)- и (N, Se)-бидентатными азометиновыми лигандами экспериментально зафиксирована закономерность в формировании их структуры: *транс*-строение комплексов NiL_2 с координационным узлом NiN_2O_2 и *цис*-строение комплексов с координационным узлом NiN_2S_2 и NiN_2Se_2 . Эта закономерность была теоретически интерпретирована на основе учета термодинамического [4, 5] в сочетании с кинетическим [6] фактором формирования *бис*-хелатных комплексов этого

типа. Аналогичная схема построена в настоящей работе для процессов конкуренции формирования *транс*- и *цис*-изомеров тетракоординированных *бис*-хелатных комплексов PdL_2 и PtL_2 на основе салицилаль-, тиосалицилаль- и селеносалицилальдииминов **Ia** ($X = O$), **Ib** ($X = S$) и **Ic** ($X = Se$) соответственно (схема 1).

Экспериментально установлено, что для комплексов PdL_2 и PtL_2 с координационными узлами PdN_2O_2 [7–10] и PtN_2O_2 [11–14] характерно *транс*-строение, в то время как для аналогичных комплексов Pd(II) и Pt(II) с (N, S)- и (N, Se)-бидентатными азометиновыми лигандами реализуются *цис*-структуры координационных узлов PdN_2S_2 [15–18], PdN_2Se_2 [19], PtN_2S_2 [15, 20] и PtN_2Se_2 [19]). Роль термодинамического фактора в реализации данного стереоэффекта определена в настоящей работе с помощью квантово-химических расчетов относительной устойчивости конкурирующих *транс*- и *цис*-изомеров *бис*-хелатных комплексов Pd(II) и Pt(II) с салицилаль-,

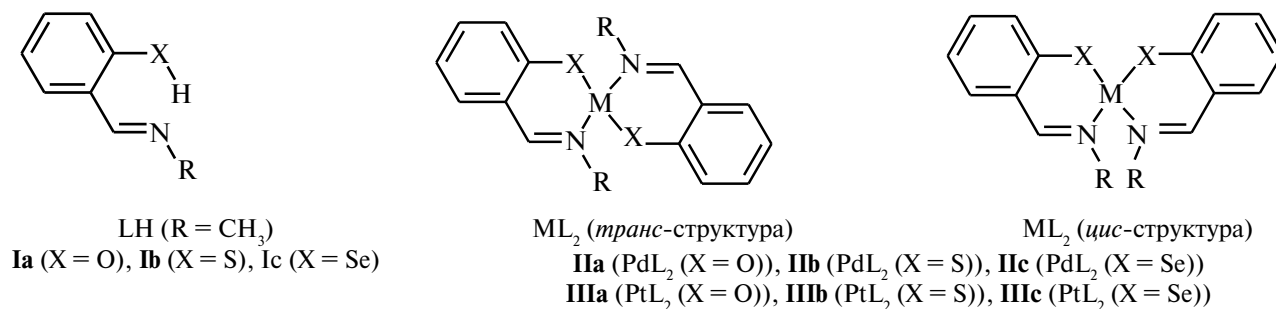
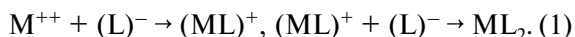


Схема 1.

тиосалицилаль- и селеносалицилаль-диминовыми лигандами L (Ia, Ib и Ic соответственно), а поиск кинетически наиболее доступного (возможно, промежуточного) в ходе реакции комплексообразования стереоизомера осуществлен с помощью предложенной ранее [21–23] постадийной модели механизма реакции образования бисхелатных металлокомплексов ML_2 (1):



Основной в определении наиболее вероятно в процессе комплексообразования изомера является вторая стадия этой реакции, т.е. стадия связывания катионом $(\text{ML})^+$ аниона второго лиганда $(\text{L})^-$. Как было отмечено [6], кинетически наиболее доступный изомер комплекса ML_2 может быть принят в качестве предпочтительного изомера, если он представляет также энергетически наиболее выгодную конфигурацию. В противном случае, этот изомер рассматривается только как исходный для возможных последующих реакций изомеризации, направленных в сторону более устойчивых изомерных структур.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Квантово-химические расчеты проведены методом теории функционала плотности (DFT) [24] по программе Gaussian09 [25]. Учитывая известную зависимость результатов DFT-расчетов от типа использованного функционала [26–28], вычисления проведены с использованием трех вариантов гибридных функционалов: B3LYP [29, 30], PBE0 [31] и TPSSH [32] в сочетании с базисом SDD. В расчетах планарных *транс*- и *цис*-изомеров комплексов Pd(II) и Pt(II) учтено их низкоспиновое (синглетное) состояние. Локализация и анализ стационарных точек на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) проведены путем полной оптимизации геометрии молекул *транс*- и *цис*-изомеров комплексов Pd(II) и Pt(II) в сопровождении с расчетом колебательных спектров для основных

и переходных (в реакции *цис-транс*-изомеризации) состояний комплексов. Графические изображения молекулярных структур построены по программе ChemCraft [33].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам DFT-расчетов (табл. 1, 2) молекулярные структуры *транс*-изомеров O-содержащих комплексов PdL_2 и PtL_2 (X = O) на основе салицилальдиминов Ia имеют планарное строение, а *цис*-изомеры конформацию “ступенька”. В случае S, Se-содержащих комплексов PdL_2 и PtL_2 (X = S, Se) на основе тиосалицилаль- и селеносалицилальдиминов Ib и Ic, соответственно, *транс*-изомеры имеют конформацию “зонтик”, а *цис*-изомеры — конформацию “ступенька”.

В табл. 1 приведены рассчитанные методом DFT/B3LYP/SDD геометрические параметры (длины координационных связей и углы между ними) координационных узлов PdN_2X_2 и PtN_2X_2 в *транс*- и *цис*-изомерах комплексов PdL_2 и PtL_2 (X = O, S, Se).

На основе DFT-расчетов (с использованием функционалов B3LYP, PBE0 и TPSSH) относительной энергии конкурирующих *транс*- и *цис*-изомеров бис-хелатных комплексов Pd(II) и Pt(II) с салицилаль-, тиосалицилаль- и селеносалицилальдиминовыми лигандами Ia, Ib и Ic, соответственно, установлено, что энергетически более выгодными являются *транс*-изомеры (табл. 2), что отражает действие термодинамического фактора при их формировании. Причем только для O-содержащих комплексов PdL_2 и PtL_2 (X = O) наблюдается существенное (в пользу *транс*-изомеров) различие между величинами полной энергии конкурирующих *транс*- и *цис*-изомеров (табл. 2).

Поиск кинетически наиболее доступного в ходе реакции образования *транс*- или *цис*-изомеров комплексов PdL_2 и PtL_2 (X = O, S, Se) осуществлен с помощью квантовохимического

моделирования второй стадии реакции (1), а именно стадии $(ML)^+ + (L)^- \rightarrow ML_2$. В использованной модели стартовое расстояние между атомом палладия (платины) катиона $(ML)^+$ и донорными атомами N и X (O, S, Se) аниона второго лиганда $(L)^-$ принято по 4 Å соответственно. В качестве стартового, выбрано взаимно-ортогональное расположение плоскостей катиона $(ML)^+$ и “клешни” аниона второго лиганда $(L)^-$.

DFT-Моделирование реакции $(ML)^+ + (L)^- \rightarrow ML_2$ позволило установить, что в случае O-содержащих комплексов Pd(II) и Pt(II) с салицилальдииминными лигандами (Ia, X = O) кинетически наиболее доступным является *транс*-изомер (схема 2).

На схеме 2 представлены рассчитанные методом DFT/B3LYP/SDD молекулярные структуры катиона $(PdL(X = O))^+$, аниона второго лиганда $(L(X = O))^-$ и продукта реакции

комплексобразования — *транс*-изомера комплекса PdL_2 (X = O). Изображение кинетической модели второй стадии реакции (1) для комплекса PtL_2 (X = O) визуально, практически, совпадает с ее изображением для комплекса PdL_2 (X = O), приведенном на схеме 2.

С учетом того, что кинетически наиболее доступный при образовании комплексов PdL_2 и PtL_2 (X = O) *транс*-изомер (схема 2), как продукт модельной реакции (1), является также энергетически существенно более выгодным по отношению к конкурирующему *цис*-изомеру (табл. 2), он может быть принят в качестве предпочтительного изомера. Важно отметить, что теоретически обоснованная закономерность формирования *транс*-структуры координационного узла PdN_2O_2 или PtN_2O в комплексах PdL_2 и PtL_2 на основе (N, O)-бидентатных азометинов хелатного типа подтверждается результатами

Таблица 1. Геометрические параметры координационных узлов PdN_2X_2 и PtN_2X_2 в рассчитанных методом DFT/B3LYP/SDD молекулярных структурах *транс*- и *цис*-изомеров комплексов PdL_2 и PtL_2 (X = O, S, Se)

Сtereoизомеры комплексов PdL_2 и PtL_2 (X = O, S, Se)	$r(M-X)$, Å	$r(M-N)$, Å	$\angle NMX$, град	$\angle XMX$, град	$\angle NMN$, град
PdL_2 (X = O), <i>транс</i> -плоскость	2.013	2.044	91.8	180.0	180.0
PdL_2 (X = O), <i>цис</i> -ступенька	2.019	2.042	89.4	86.0	96.3
PdL_2 (X = S), <i>транс</i> -зонтик	2.409	2.060	88.7	173.9	177.3
PdL_2 (X = S), <i>цис</i> -ступенька	2.363	2.087	89.4	87.4	94.6
PdL_2 (X = Se), <i>транс</i> -зонтик	2.512	2.059	88.1	171.2	177.0
PdL_2 (X = Se), <i>цис</i> -ступенька	2.450	2.105	89.3	87.7	94.4
PtL_2 (X = O), <i>транс</i> -плоскость	2.030	2.042	92.2	180.0	180.0
PtL_2 (X = O), <i>цис</i> -ступенька	2.034	2.038	89.7	84.8	96.6
PtL_2 (X = S), <i>транс</i> -зонтик	2.427	2.057	89.0	175.3	177.9
PtL_2 (X = S), <i>цис</i> -ступенька	2.383	2.077	89.5	87.6	94.0
PtL_2 (X = Se), <i>транс</i> -зонтик	2.528	2.056	88.2	172.5	177.7
PtL_2 (X = Se), <i>цис</i> -ступенька	2.470	2.093	89.5	88.1	93.5

Таблица 2. Рассчитанные методом DFT/B3LYP, PBE0, TPSSh/SDD относительные энергии без учета (ΔE , ккал/моль) и с учетом нулевых колебаний (ΔE_{ZPE} , ккал/моль) *транс*- и *цис*-изомеров комплексов PdL_2 и PtL_2 (X = O, S, Se).

Изомеры комплексов PdL_2 и PtL_2 (X = O, S, Se)	DFT/B3LYP		DFT/PBE0		DFT/TPSSh	
	ΔE	ΔE_{ZPE}	ΔE	ΔE_{ZPE}	ΔE	ΔE_{ZPE}
PdL_2 (X = O), <i>транс</i> -плоскость	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
PdL_2 (X = O), <i>цис</i> -ступенька	16.8	16.2	16.9	16.3	16.1	15.4
PdL_2 (X = S), <i>транс</i> -зонтик	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
PdL_2 (X = S), <i>цис</i> -ступенька	3.9	3.5	3.9	3.6	3.8	3.4
PdL_2 (X = Se), <i>транс</i> -зонтик	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
PdL_2 (X = Se), <i>цис</i> -ступенька	0.5	0.2	0.3	0.0	0.1	0.0
PtL_2 (X = O), <i>транс</i> -плоскость	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
PtL_2 (X = O), <i>цис</i> -ступенька	16.9	16.3	17.0	16.3	16.2	15.5
PtL_2 (X = S), <i>транс</i> -зонтик	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
PtL_2 (X = S), <i>цис</i> -ступенька	5.0	4.6	4.9	4.6	4.7	4.3
PtL_2 (X = Se), <i>транс</i> -зонтик	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
PtL_2 (X = Se), <i>цис</i> -ступенька	2.2	1.8	1.9	1.6	1.6	1.3

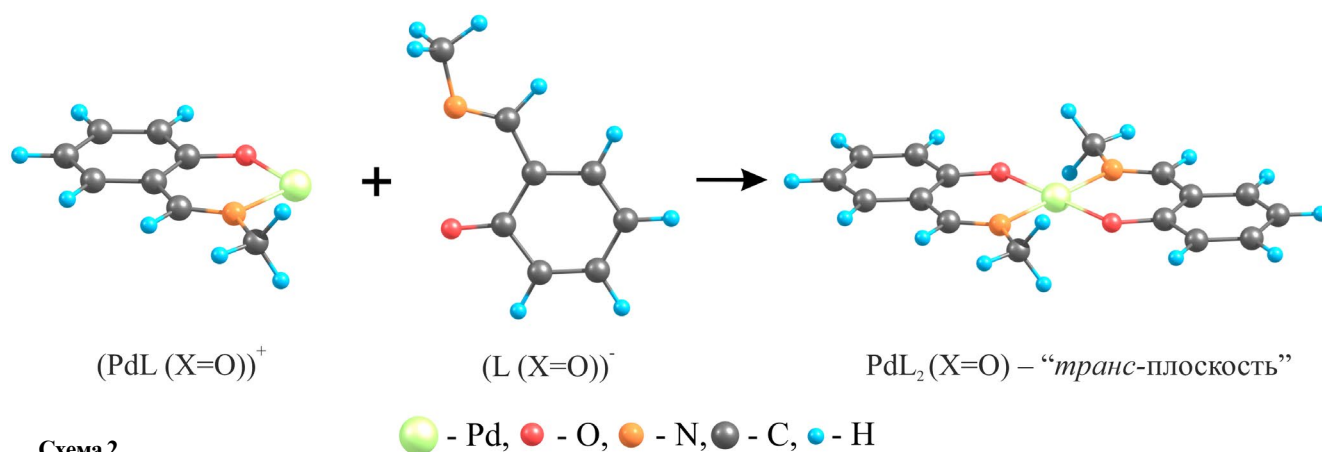


Схема 2.

экспериментальных (РСА) исследований [7–14] реальных структур, близких к обсуждаемым в настоящей работе модельным соединениям.

Аналогичное квантовохимическое DFT-моделирование реакции $(\text{ML})^+ + (\text{L})^- \rightarrow \text{ML}_2$ в случае S- и Se-содержащих комплексов PdL_2 и PtL_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) на основе тиосалицилаль- и селеносалицилальдииминов позволило установить, что кинетически наиболее доступным в этом случае является *цис*-изомер в конформации “ступенька” (схема 3).

На схеме 3 представлены рассчитанные методом DFT/B3LYP/SDD молекулярные структуры катиона $(\text{PdL}(\text{X}=\text{S}))^+$, аниона второго лиганда $(\text{L}(\text{X}=\text{S}))^-$ и продукта реакции комплексообразования — *цис*-изомера комплекса $\text{PdL}_2(\text{X}=\text{S})$. Для комплексов $\text{PdL}_2(\text{X}=\text{Se})$ и $\text{PtL}_2(\text{X}=\text{S}, \text{Se})$ изображение кинетической модели второй стадии реакции (1) визуальное практически совпадает с изображением, приведенным на схеме 3.

Природа реализации *цис*-структуры координационного узла MN_2X_2 ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}$), в отличие от *транс*-структуры координационного узла MN_2X_2 ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}; \text{X} = \text{O}$) в процессе формирования *бис*-хелатных комплексов PdL_2

и PtL_2 , аналогична подробно рассмотренной ранее [6] на примере *бис*-хелатных азометиновых комплексов NiL_2 , т.е. комплексов с тем же составом ближайшего окружения центрального атома металла (MN_2O_2 , MN_2S_2 , MN_2Se_2) и с той же его электронной конфигурацией $d^8(\text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+})$. Важно отметить, что в случае комплексов PdL_2 и $\text{PtL}_2(\text{X}=\text{O})$ с квазипланарным строением металлоциклов реализация *цис*-структуры стерически затруднена из-за межлигандных взаимодействий заместителей R при атомах азота (схема 2). В случае же комплексов PdL_2 и $\text{PtL}_2(\text{X}=\text{S}, \text{Se})$ *цис*-структура стерически доступна, благодаря значительным (около 40°) перегибам металлоциклов по линии атомов S–N или Se–N, разводящим в пространстве заместители R при атомах азота двух лигандов (схема 3). Как было отмечено ранее [34], эти перегибы металлоциклов обусловлены малыми валентными (внутрициклическими) углами, характерными для атомов серы и селена (104° и 99° соответственно, в рассчитанных комплексах) в отличие от аналогичных углов для атомов кислорода (125°).

Согласно DFT-расчетам, *цис*-изомер S- и Se-содержащих комплексов PdL_2 и $\text{PtL}_2(\text{X}=\text{S},$

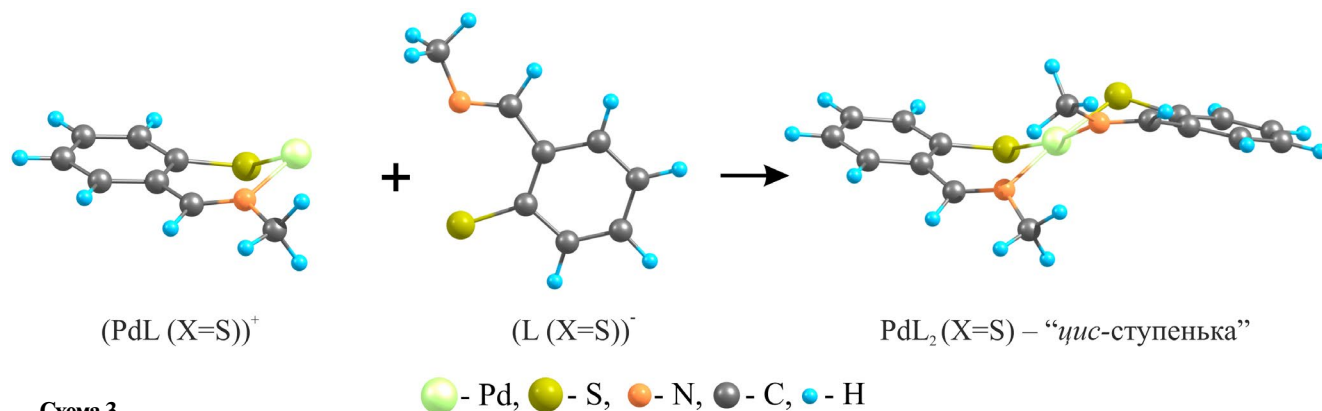


Схема 3.

Se) на основе тиосалицилаль- и селеносалицилальдииминов, установленный как кинетически наиболее доступный при их образовании (схема 3), не является энергетически более выгодным по отношению к конкурирующему *транс*-изомеру (табл. 2). С учетом того, что устойчивость кинетически наиболее доступного *цис*-изомера зависит от величины барьера возможной последующей реакции *цис-транс*-изомеризации в сторону энергетически более выгодного *транс*-изомера, проведено моделирование этой реакции и оценена величина ее барьера. При построении квантовохимической модели механизма реакции *цис-транс*-изомеризации (от кинетически наиболее доступного *цис*-изомера в сторону энергетически более выгодного

транс-изомера) использована в качестве координаты реакции величина θ диэдрального угла между плоскостями треугольных фрагментов NMX ($M = \text{Pd}, \text{Pt}$; $X = \text{S}, \text{Se}$) двух металлоциклов в комплексах PdL_2 и PtL_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$).

DFT-моделирование реакции *цис-транс*-изомеризации в комплексах PdL_2 и PtL_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$) показало, что структура переходных состояний (ПС) является псевдотетраэдрической (схема 4, табл. 3) со взаимноортогональным расположением плоскостей металлоциклов ($\theta = 83^\circ - 89^\circ$ в исследованных комплексах), а величина барьера δ в этой реакции (табл. 4) превышает 35 ккал/моль в комплексах PdL_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$) и 40 ккал/моль в комплексах PtL_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$).

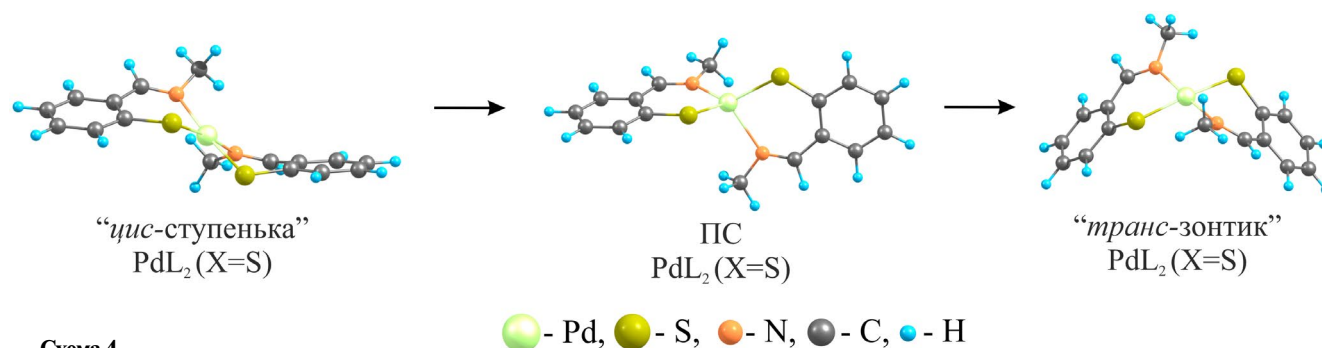


Схема 4.

Таблица 3. Рассчитанные методом DFT/B3LYP/SDD геометрические параметры координационных узлов PdN_2X_2 и PtN_2X_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$) в переходных состояниях (ПС) реакции *цис-транс*-изомеризации в комплексах PdL_2 и PtL_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$)*

ПС в комплексах PdL_2 и PtL_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$)	$r(\text{M}-\text{X})$, Å	$r(\text{M}-\text{N})$, Å	$\angle \text{NMX}$, град	$\angle \text{XMX}$, град	$\angle \text{NMN}$, (град)
ПС (PdL_2 ($X = \text{S}$))	2.342 2.449	2.010 2.403	93.1 84.5	112.2	130.5
ПС (PdL_2 ($X = \text{Se}$))	2.427 2.522	2.017 2.394	93.9 86.5	112.4	131.8
ПС (PtL_2 ($X = \text{S}$))	2.353 2.384	2.017 2.798	94.4 75.4	103.5	133.1
ПС (PtL_2 ($X = \text{Se}$))	2.431 2.464	2.029 2.782	93.6 77.0	104.3	133.5

*Двойные значения геометрических параметров металлоциклов ($r(\text{M}-\text{X})$, $r(\text{M}-\text{N})$, $\angle \text{NMX}$) отражают неэквивалентность их строения в ПС реакции *цис-транс*-изомеризации.

Таблица 4. Рассчитанные методом DFT/B3LYP, PBE0, TPSSh/SDD величины барьера δ (ккал/моль) реакции *цис-транс*-изомеризации в комплексах PdL_2 и PtL_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$)

Комплексы PdL_2 и PtL_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$)	Величина барьера δ (ккал/моль)		
	DFT/B3LYP	DFT/PBE0	DFT/TPSSh
PdL_2 ($X = \text{S}$)	37.8	41.6	39.2
PdL_2 ($X = \text{Se}$)	36.7	39.8	37.3
PtL_2 ($X = \text{S}$)	46.0	50.7	49.2
PtL_2 ($X = \text{Se}$)	42.6	47.0	44.5

На схеме 4 представлена рассчитанная методом DFT/B3LYP/SDD структура ПС реакции изомеризации “*цис*-ступенька → *транс*-зонтик” в комплексе PdL_2 ($X = \text{S}$).

Полученные результаты DFT-моделирования реакции *цис-транс*-изомеризации в комплексах PdL_2 и PtL_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$) показали их высокобарьерность (табл. 4), что позволяет заключить о предпочтительности именно исходного в этих реакциях (кинетически наиболее доступного в процессе комплексообразования) *цис*-изомера, как продукта модельной реакции $(\text{ML})^+ + (\text{L})^- \rightarrow \text{ML}_2$. Важно заметить, что теоретически обоснованная закономерность формирования *цис*-структуры координационного узла PdN_2S_2 или PtN_2Se_2 в комплексах PdL_2 и PtL_2 с (N, S)- и (N, Se)-бидентатными азометиновыми лигандами хелатного типа подтверждается результатами экспериментальных (РСА) исследований [15–20] реальных структур комплексов $\text{Pd}(\text{II})$ и $\text{Pt}(\text{II})$, близких к обсуждаемым в настоящей работе модельным соединениям.

Таким образом, квантовохимическое исследование закономерности *транс*- или *цис*-строения изомеров комплексов PdL_2 и PtL_2 ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) на основе салицилаль-, тиосалицилаль- и селеносалицилальдииминов показало, что наиболее предпочтительный стереоизомер соответствует продукту модельной реакции постадийного образования бислигандных металлокомплексов ML_2 ($\text{M}^{++} + (\text{L})^- \rightarrow (\text{ML})^+$, $(\text{ML})^+ + (\text{L})^- \rightarrow \text{ML}_2$). Моделирование этой реакции позволило воспроизвести и теоретически интерпретировать экспериментально наблюдаемые закономерности реализации *цис*-структуры координационных узлов PdN_2S_2 , PdN_2Se_2 и PtN_2S_2 , PtN_2Se_2 , в отличие от *транс*-структуры координационных узлов PdN_2O_2 и PtN_2O_2 в соответствующих *бис*-хелатных азометиновых комплексах PdL_2 и PtL_2 ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$).

Следовательно, формирование *транс*- или *цис*-структуры координационных узлов PdN_2X_2 и PtN_2X_2 ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) в *бис*-хелатных азометиновых комплексах $\text{Pd}(\text{II})$ и $\text{Pt}(\text{II})$ определяется не только термодинамикой (энергетической предпочтительностью одной из возможных конфигураций), но также и кинетикой (величинами активационных барьеров реакции изомеризации образующихся на начальной стадии первичных продуктов взаимодействия исходных компонентов).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание в сфере научной деятельности, проект № FENW-2023-0017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Garnovskii A.D., Nivorozhkin A.L., Minkin V.I. // Coord. Chem. Rev. 1993. V. 126. № 1. P. 1.
2. Bourget-Merle L., Lappert M.F., Severn J.R. // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 6. P. 3031.
3. Garnovskii A.D., Vasilchenko I.S., Garnovskii D.A., Kharisov B.I. // J. Coord. Chem. 2009. V. 62. № 2. P. 151.
4. Kharabaev N.N., Starikov A.G., Minkin V.I. // Dokl. Chem. 2014. V. 458. P. 181.
5. Kharabayev N.N., Starikov A.G., Minkin V.I. // J. Struct. Chem. 2016. V. 57. № 3. P. 431.
6. Kharabayev N.N., Minkin V.I. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 12. P. 765.
<https://doi.org/10.1134/S1070328422700117>
7. Faghih Z., Neshat A., Wojtczak A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 471. P. 404.
8. Tshabalala T., Ojwach S. // J. Organomet. Chem. 2018. V. 873. P. 35.
9. Firinci R., Firinci E., Basbulbul G. et al. // Transition Met. Chem. 2019. V. 44. P. 391.
10. Sarto L.E., Badaro W.P.D., de Gois E.P. et al. // J. Mol. Struct. 2020. V. 1204. P. 127549.
11. Komiya N., Okada M., Fukumoto K. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 6493.
12. Patterson A.E., Miller J.J., Miles B.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2014. V. 415. P. 88.
13. Hashimoto T., Fukumoto K., Le N.H.-T. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 19257.
14. Iwata S., Takahashi H., Ihara A. et al. // Transition Met. Chem. 2018. V. 43. P. 115.
15. Martin E.M., Bereman R.D., Reibenspies J. // Inorg. Chim. Acta. 1992. V. 191. P. 171.
16. Antsyshkina A.S., Porai-Koshits M.A., Vasil'chenko I.S. et al. // Proc. Nat. Acad. Sci. USSR. 1993. V. 330. P. 54.
17. Orysyk S.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I. // Acta Crystallogr. E. 2009. V. 65. m 1059.
18. Orysyk S.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I., et al. // Polyhedron. 2012. V. 38. P. 15.
19. Al-Jibori S.A., Dayaaf N.A., Mohammed M.Y., et al. // J. Chem. Cryst. 2013. V. 43. P. 365.
20. Dutta P.K., Panda S., Zade S.S. // Inorg. Chim. Acta. 2014. V. 411. P. 83.
21. Харабаев Н.Н., Коган В.А., Осипов О.А. // Журн. структ. хим. 1979. Т. 20. № 1. С. 133.

22. Kharabayev N. N. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. Vol. 43. № 12. P. 807.
<https://doi.org/10.1134/S107032841712003X>
23. Kharabayev N.N. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 8. P. 573.
<https://doi.org/10.1134/S1070328419080050>
24. Parr R., Yang W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. New York: Oxford University Press, 1989. 333 p.
25. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09. Revision D.01. Wallingford CT, Gaussian, Inc., 2013.
26. Sousa S.F., Fernandes P.A., Ramos M.J. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. № 42. P. 10439.
27. Burke K., Wagner L.O. // Int. J. Quantum Chem. 2013. V. 113. № 2. P. 96.
28. Tsipis A.C. // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 272. P. 1.
29. Becke A.D. // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3098.
30. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
31. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
32. Tao J., Perdew J.P., Staroverov V.N., Scuseria G.E. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. P. 146401.
33. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Chemcraft. Version 1.6. <http://www.chemcraftprog.com>
34. Харабаев Н. Н. // Коорд. химия. 1991. Т. 17. № 5. С. 579.

Mechanism of the Formation of *trans*- and *cis*-Isomers of the *bis*(chelate) Pd(II) and Pt(II) Complexes Based on (N,O(S, Se))-Bidentate Azomethines. A Quantum-Chemical Study

N. N. Kharabayev^{a, *}, D. V. Steglenko^a, and V. I. Minkin^a

^aResearch Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

*e-mail: nkharabaev@mail.ru

The molecular structures and relative energies of *trans*- and *cis*-isomers of bis(chelate) complexes of Pd(II) and Pt(II) salicylal-, thiosalicylal-, and selenosalicylalaldimines are calculated using the density functional theory. The role of the kinetic factor in the formation of the *trans*- and *cis*-isomers of the PdL₂ and PtL₂ complexes is studied in the framework of the model of the step-by-step formation of the bis(ligand) metal complexes ML₂ (M⁺⁺ + (L)⁻ → (ML)⁺, (ML)⁺ + (L)⁻ → ML₂). The competition of the *trans*- and *cis*-isomers of the PdL₂ and PtL₂ bis(chelate) azomethine complexes with the coordination nodes MN₂O₂, MN₂S₂, and MN₂Se₂ is shown to be determined by both the energy preference of one of possible configurations and activation barriers of the isomerization of the products formed in the first step of the interaction of the initial reagents.

Keywords: quantum-chemical simulation, palladium and platinum bis(chelate) complexes, stereoisomerization, salicylalaldimine, thiosalicylalaldimine, selenosalicylalaldimine

REFERENCES

- Garnovskii A.D., Nivorozhkin A.L., Minkin V.I. // Coord. Chem. Rev. 1993. V. 126. № 1. P. 1.
- Bourget-Merle L., Lappert M.F., Severn J.R. // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 6. P. 3031.
- Garnovskii A.D., Vasilchenko I.S., Garnovskii D.A., Kharisov B.I. // J. Coord. Chem. 2009. V. 62. № 2. P. 151.
- Kharabaev N.N., Starikov A.G., Minkin V.I. // Dokl. Chem. 2014. V. 458. P. 181.
- Kharabayev N.N., Starikov A.G., Minkin V.I. // J. Struct. Chem. 2016. V. 57. № 3. P. 431.
- Kharabayev N.N., Minkin V.I. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 12. P. 765.
<https://doi.org/10.1134/S1070328422700117>
- Faghih Z., Neshat A., Wojtczak A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 471. P. 404.
- Tshabalala T., Ojwach S. // J. Organomet. Chem. 2018. V. 873. P. 35.
- Firinci R., Firinci E., Basbulbul G. et al. // Transition Met. Chem. 2019. V. 44. P. 391.
- Sarto L.E., Badaro W.P.D., de Gois E.P. et al. // J. Mol. Struct. 2020. V. 1204. P. 127549.
- Komiya N., Okada M., Fukumoto K. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 6493.
- Patterson A.E., Miller J.J., Miles B.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2014. V. 415. P. 88.
- Hashimoto T., Fukumoto K., Le N.H.-T. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 19257.
- Iwata S., Takahashi H., Ihara A. et al. // Transition Met. Chem. 2018. V. 43. P. 115.

15. *Martin E.M., Bereman R.D., Reibenspies J.* // Inorg. Chim. Acta. 1992. V.191. P. 171.
16. *Antsyshkina A.S., Porai-Koshits M.A., Vasil'chenko I.S. et al.* // Proc. Nat. Acad. Sci. USSR. 1993. V. 330. P. 54.
17. *Orysyk S.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I.* // Acta Crystallogr. E. 2009. V. 65. m 1059.
18. *Orysyk S.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I., et al.* // Polyhedron. 2012. V. 38. P. 15.
19. *Al-Jibori S.A., Dayaaf N.A., Mohammed M.Y., et al.* // J. Chem. Cryst. 2013. V.43. P. 365.
20. *Dutta P.K., Panda S., Zade S.S.* // Inorg. Chim. Acta. 2014. V. 411. P. 83.
21. *Kharabaev N.N., Kogan V.A., Osipov O.A.* // Zh. Strukt. Khim. 1979. V. 20. № 1. P. 133.
22. *Kharabayev N.N.* // Russ. J. Coord. Chem. 2017. Vol. 43. № 12. P. 807.
<https://doi.org/10.1134/S107032841712003X>
23. *Kharabayev N.N.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 8. P. 573.
<https://doi.org/10.1134/S1070328419080050>
24. *Parr R., Yang W.* Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. New York: Oxford University Press, 1989. 333 p.
25. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09. Revision D.01. Wallingford CT, Gaussian, Inc., 2013.
26. *Sousa S.F., Fernandes P.A., Ramos M.J.* // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. № 42. P. 10439.
27. *Burke K., Wagner L.O.* // Int. J. Quantum Chem. 2013. V. 113. № 2. P. 96.
28. *Tsipis A.C.* // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 272. P. 1.
29. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3098.
30. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
31. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
32. *Tao J., Perdew J.P., Staroverov V.N., Scuseria G.E.* // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. P. 146401.
33. *Zhurko G.A., Zhurko D.A.* Chemcraft. Version 1.6. <http://www.chemcraftprog.com>
34. *Kharabaev N.N.* // Koord. Khim. 1991. V. 17. № 5. P. 579.