

Том 50, Номер 12

ISSN 0132-344X

Декабрь 2024



КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ

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



НАУКА
— 1727 —



Российская академия наук

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Том 50 № 12 2024 Декабрь

Основан в январе 1975 г.

Выходит 12 раз в год

ISSN: 0132-344X

*Журнал издается под руководством
Отделения химии и наук о материалах РАН*

Главный редактор

И.Л. ЕРЕМЕНКО

Редакционная коллегия

Ю.Г. Горбунова, Ю.А. Золотов, В.К. Иванов,
Н.Т. Кузнецов, В.Ю. Кукушкин,
Б. Левер (Канада), В. Линерт (Австрия), К.А. Лысенко,
В.И. Минкин, С.А. Николаевский (*ответственный секретарь*),
Н.Э. Нифантьев, Я. Ридайк (Нидерланды), А.А. Сидоров (*заместитель главного редактора*),
О.Г. Синяшин, А.Ю. Цивадзе, В.Ф. Шульгин,
О. Эйзенштейн (Франция)

Заведующая редакцией Т.М. Михайлова

Адрес редакции: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31,
ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН,
E-mail: coord@igic.ras.ru

Москва

ФГБУ «Издательство «Наука»

СОДЕРЖАНИЕ

Том 50, номер 12, 2024

Оптимизация синтеза солей $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ для получения $[VO_2(DMSO)_4](CF_3SO_3)$ и нанесение его на ПЭТ для каталитических приложений <i>П. А. Абрамов, Н. Б. Компаньков, В. С. Суляева, М. Н. Соколов</i>	809
Синтез, строение, свойства и биологическая активность комплексов меди(II)бензоилгидразона 2-(N-тозиламино)бензальдегида <i>Б. В. Чальцев, А. С. Бурлов, В. Г. Власенко, Ю. В. Кощненко, А. А. Зубенко, А. И. Клименко, В. А. Лазаренко, С. А. Машенко, Е. В. Коршунова, Т. В. Лифинцева</i>	818
Смешаннокарбоксилатные кадмий-европиевые соединения с анионами монокарбоновых кислот <i>М. А. Шмелев, Т. Д. Шатров, О. В. Зверева, А. А. Левина, Ю. К. Воронина, А. А. Сидоров, И. Л. Еременко</i>	833
Синтез и строение соединений золота(III) с <i>i</i> -Pr, <i>t</i> -Bu замещенными тетраарилпорфиринами <i>Е. Э. Бардина, Е. В. Макотченко, К. П. Бирин, Е. С. Шремзер, П. А. Абрамов, Ю. Г. Горбунова, А. Л. Гущин</i>	844
Синтез и строение смешаннолигандных комплексных соединений свинца(II) с декагидро-κ-озо-декаборатным анионом и азагетероциклическими лигандами <i>В. В. Авдеева, А. С. Кубасов, И. В. Козерожец, С. Е. Никифорова, Е. А. Малинина, Н.Т. Кузнецов</i>	853
Структурные модификации изоцианидных комплексов платины(II), приводящие к изменению их твердофазной люминесценции <i>Э. В. Антонова, М. А. Санджиева, М. А. Кинжалов</i>	860
Гетеролептические ионные комплексы меди(I) на основе пиразоло[1,5- <i>a</i>][1,10]фенантролинов: синтез, строение и фотолюминесцентные свойства <i>К. А. Виноградова, М. И. Рахманова, М. Д. Тайгина, Н. В. Первухина, Д. Ю. Наумов, В. А. Санникова, И. Р. Филиппов, Д. С. Колыбалов, А. Ю. Воробьев</i>	869

УДК 546.772; 543.429.23; 535.372

ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА СОЛЕЙ $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ $[VO_2(DMSO)_4](CF_3SO_3)$ И НАНЕСЕНИЕ ЕГО НА ПЭТ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

© 2024 г. П. А. Абрамов¹, *, Н. Б. Компаньков¹, В. С. Суляева¹, М. Н. Соколов¹

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

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

Поступила в редакцию 10.04.2024 г.

После доработки 07.05.2024 г.

Принята к публикации 07.05.2024 г.

Рассмотрены аспекты получения $(Bu_4N)_3[H_3V_{10}O_{28}]$ (I) и $Na_6[V_{10}O_{28}] \cdot 18H_2O$ (II) из одной реакционной смеси. Оптимизирована методика синтеза I. В результате взаимодействия I и HSO_3CF_3 в диметилсульфоксиде получен комплекс $[VO_2(DMSO)_4](CF_3SO_3)$ (III). Показана возможность использования III для получения каталитически активных материалов на основе полиэтилентерефталата (ПЭТ).

Ключевые слова: декаванадат, кристаллическая структура, спектры ЯМР ^{51}V .

DOI: 10.31857/S0132344X24120017, **EDN:** LMIEVQ

Полиоксометаллаты (ПОМ) представляют собой полиядерные комплексы переходных металлов (Mo, W, V, Nb, Ta), как правило, в высшей степени окисления, в которых в координационной сфере металла находятся оксидные или гидроксидные лиганды [1]. Первоначально эта область неорганической химии вызвала интерес благодаря способности таких соединений катализировать целый ряд кислотно-основных и окислительно-восстановительных превращений [2, 3]. Полиоксометаллаты используются в аналитической химии (для обнаружения некоторых металлов, таких как Ti, Zr, Ce, Nb, Hf [1, 4], неметаллов — P, As, Si, Ge [5], а также протеинов, алкалоидов и пуринов [6–8]). Кроме того, для некоторых гетерополивольфрамов были обнаружены противоопухолевые и противовирусные свойства [9, 10]. Некоторые ПОМ можно использовать как антипирены для древесины и пластмасс [11, 12]. С фундаментальной точки зрения изучение процессов формирования ПОМ может пролить свет на такие сложные процессы как “самосборка” полиядерных соединений, в том числе наноразмерных [13–15]. Полиоксометаллаты способны выступать в качестве полидентатных лигандов по отношению к различным ионам металлов, включая актиноиды [16–20]. Координация ПОМ к различным атомам может привести к образованию новых, иерархически организованных полиядерных соединений,

с широким набором потенциально важных для практики свойств. Существуют примеры успешного сочетания полиоксометаллатов с некоторыми известными каталитическими системами, в результате чего обеспечивается синергетический эффект [21–23].

Химия полиоксованадатов активно развивается в последнее время [24–31]. При этом очень важно контролировать процесс получения целевых соединений, особенно с использованием методов самосборки из индивидуальных компонентов в растворе. Для этого нами был предложен гибридный метод на основе комбинации высокоэффективная жидкостная хроматография и атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, который апробирован на примере смесей $[PVMo_{11}O_{40}]^{4-}$, $[PV_2Mo_{10}O_{40}]^{5-}$ и $[PV_3Mo_9O_{40}]^{6-}$ [32]. С помощью этого метода удалось изучить реакции, индуцируемые переносом протона, например с $[H_3V_{10}O_{28}]^{6-}$ на $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ [33]. Данная работа посвящена некоторым аспектам синтеза и реакционной способности солей декаванадата $[V_{10}O_{28}]^{6-}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения синтезов использовали следующие реактивы $NaVO_3 \cdot 2H_2O$ (ч.д.а., ООО “Химкрафт”), Bu_4NBr (ч.д.а., ООО “Chemical line”), HSO_3CF_3 (99.9%, ООО “ДАЛХИМ”).

Синтез $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (I) и $\text{Na}_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (II). В стакан объемом 500 мл помещали 100 мл воды и 10 г $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученную смесь довели до кипения при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки. После полного растворения метаванадата натрия раствор охлаждали до комнатной температуры и его pH понижали до 4 с помощью 1 М раствора HCl ; при этом кислоту следует добавлять медленно, чтобы исключить выпадение осадка оксида ванадия. Раствор постепенно изменил цвет с бесцветного на оранжево-красный. На этой стадии при перемешивании добавляли 7 г бромистого тетрабутиламмония, что привело к образованию осадка I светло-оранжевого цвета. Полученный осадок отфильтровывали под вакуумом, быстро промывали ледяной водой (чтобы избежать его растворения) и высушивали в вакууме. Выход I 3.0 г (25% в расчете на Bu_4NBr).

Фильтрат после отделения I выдерживали при 5°C в течение 24 ч. При этом закристаллизовался продукт II в виде крупных оранжевых кристаллов, которые отфильтровывали и высушивали на воздухе. При стоянии на воздухе кристаллы постепенно теряют прозрачность и рассыпаются. Выход “свежих” кристаллов 4.2 г (46% в расчете на исходный метаванадат натрия). За 12 ч на воздухе образец теряет 14% по массе, что

соответствует образованию $\text{Na}_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в качестве конечного продукта.

ИК-спектр I (KBr; ν , см^{-1}): 3299 ср, 3002 сл, 2959 с, 2934 с, 2875 с, 1640 с, 1485 с, 1467с, 1378 ср, 1153 сл, 1108 сл, 1063 сл, 988 о.с, 972(о.с, 883 ср, 844 с, 809 с, 770 с, 719 ср, 603 с, 548 ср, 510 ср, 486 ср, 459 ср, 442 ср.

Найдено, %: C 34.2; H 6.6; N 2.5.

Для $\text{C}_{48}\text{H}_{111}\text{N}_3\text{O}_{28}\text{V}_{10}$ (I)

вычислено, %: C 34.2; H 6.6; N 2.5.

Фазовая чистота I определена с помощью рентгенофазового анализа (РФА) (рис. 1).

ИК-спектр II (KBr; ν , см^{-1}): 3562 о.с, 3513 о.с, 3469 о.с, 3415 о.с, 1675 ср, 1639 с, 1623 с, 1600 ср, 997 с, 980 с, 954 о.с, 841 с., 819 с, 745 с, 624 с, 585 с, 454 с, 408 с. Найдено, %: H 1.2. Для $\text{H}_{14}\text{Na}_6\text{O}_{35}\text{V}_{10}$ (II) вычислено, %: H 1.2.

Синтез $[\text{VO}_2(\text{DMSO})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (III). Навеску 05 г $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ растворяли в 20 мл диметилсульфоксида при перемешивании на магнитной мешалке. К полученному раствору добавляли 50 мкл безводной HSO_3CF_3 . Наблюдали постепенное обесцвечивание раствора и образование желто-зеленых кристаллов. Спустя 24 ч кристаллы отфильтровывали, быстро промывали эфиром и сушили на воздухе. Выход 98%.

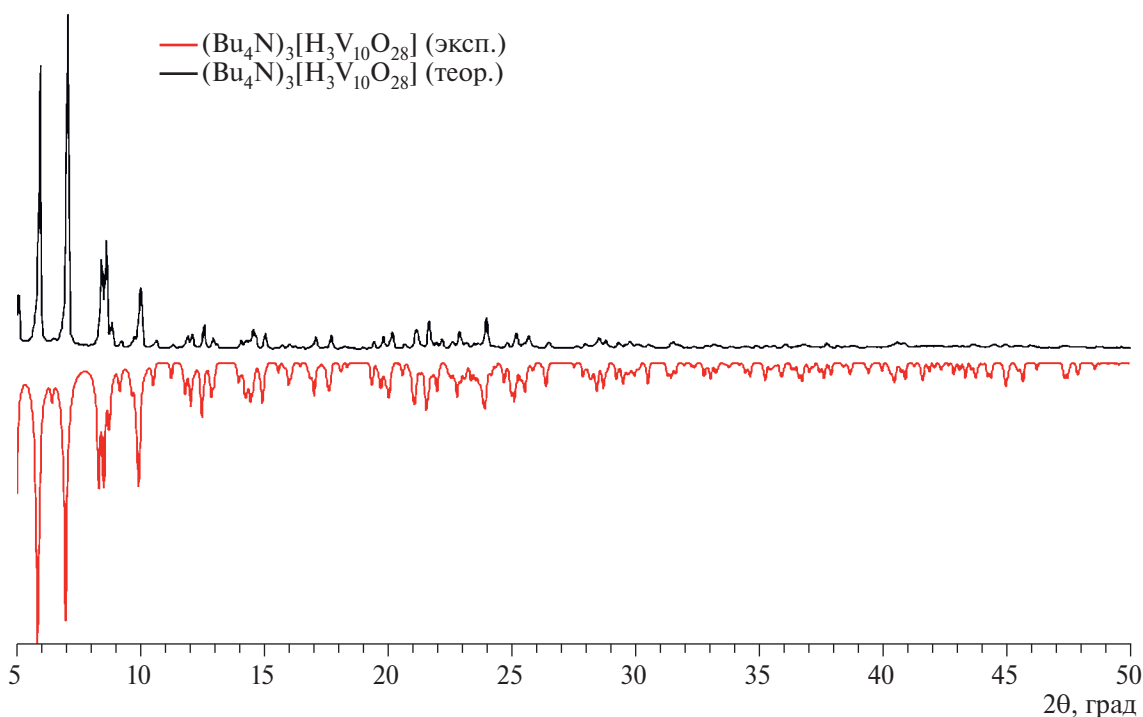


Рис. 1. Сравнение экспериментальных данных РФА (298 К) и расчетных, полученных из данных РСА (150 К) для комплекса I.

Фазовая чистота продукта подтверждена методом РФА (рис. 2). При стоянии на воздухе кристаллы комплекса III постепенно покрываются слоем пентоксида ванадия.

ИК-спектр (KBr; ν , см^{-1}): 3013 с, 2987 ср, 2924 с, 2908 ср, 1437 с, 1412 с, 1323 с, 1305 с, 1279 о.с, 1263 о.с, 1223 о.с, 1156 о.с, 1029 о.с, 999 о.с, 960 о.с, 938 о.с, 906 о.с, 884 о.с, 756 ср, 728 ср, 718 ср, 683 сл, 629 о.с, 570 с, 558 сл, 519 с, 509 о.с, 486 о.с, 435 с, 425 ср.

Функционализация ПЭТ-носителя (полиэтилентерефталат). В качестве источника ПЭТ-носителя была использована бутылка из-под негазированной воды DIO (ООО “Диоген”). Корпус бутылки был измельчен на пластинки около 5×5 мм, которые дальше помещали в колбу на 250 мл с концентрированной азотной кислотой. Эту смесь перемешивали при 100°C в течении 3 ч. Полученный материал отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали 2×500 мл воды и высушивали в вакууме.

Навеску 50 мг $[\text{VO}_2(\text{DMSO})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ растворяли при перемешивании в 50 мл сухого ацетона, затем в полученный раствор добавляли 1 г гидролизованного ПЭТ. Полученную смесь перемешивали в течение 2 ч, после чего композит (V@PET) отфильтровывали на стеклянном

пористом фильтре, промывали 50 мл сухого ацетона и высушивали на воздухе.

Каталитические испытания. Жидкофазные реакции каталитического окисления проводили в стеклянных термостатированных реакторах при постоянном перемешивании (500 об/мин). Типичные условия окисления алкенов или циклогексанола следующие: катализатор 33 мг, субстрат 0.1 ммоль, окислитель 0.1 ммоль H_2O_2 или 1 атм O_2 , растворитель — ацетонитрил 1 мл, 70°C (циклогексанол) или 50°C (алкены). Окисление циклогексанола (0.5 мл) в условиях без органического растворителя проводили при 70°C в присутствии 200 мг катализатора. Реакции с H_2O_2 начинались с добавления окислителя к раствору, содержащему растворитель, субстрат, катализатор и внутренний стандарт. При окислении молекулярным кислородом субстрат добавляли к предварительно продутый кислородом смеси, содержащей катализатор, внутренний стандарт и растворитель. Пробы объемом 0.5 мкл отбирали из реактора через тefлоновую прокладку шприцем через определенные промежутки времени и анализировали методом ГЖХ с применением внутреннего стандарта (Agilent 7820A, оснащенный пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой DB-5MS $30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм}$). Каждый эксперимент

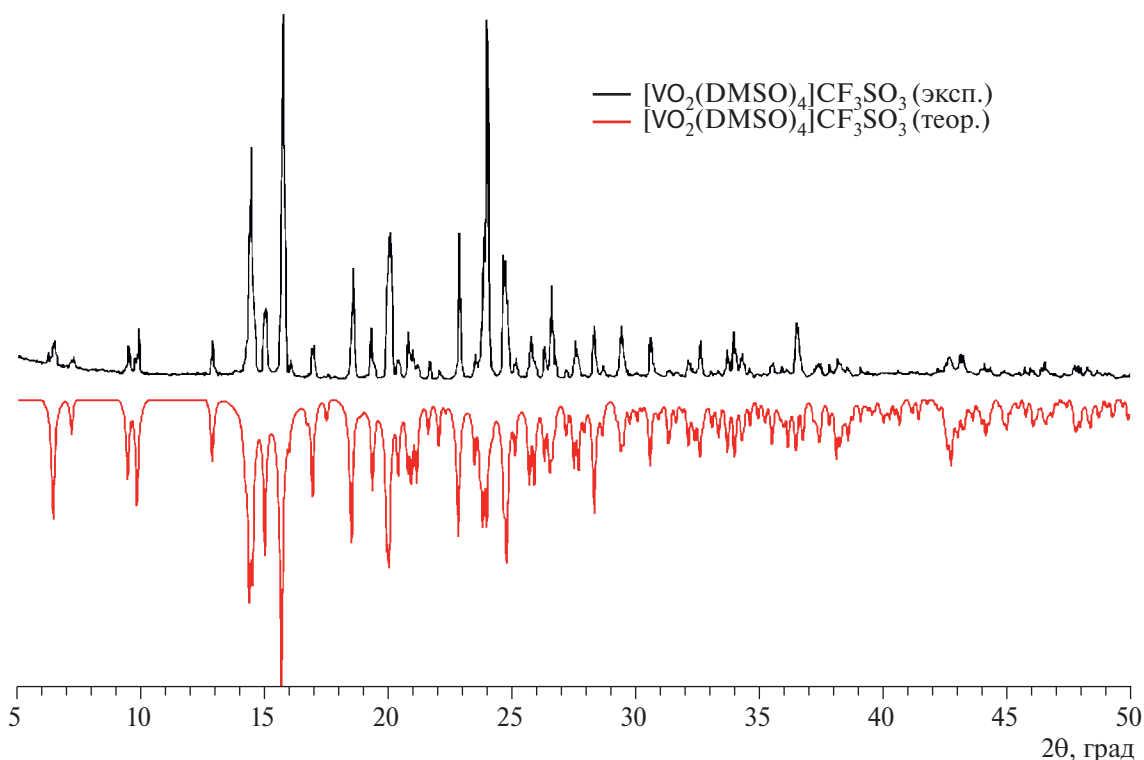


Рис. 2. Сравнение экспериментальных данных РФА (298 K) и расчетных, полученных из данных РСА (150 K) для комплекса III.

воспроизводили по 2–3 раза. Идентификацию продуктов реакции проводили методом хромато-масс-спектрометрии (хроматограф Agilent 7000B, оснащенный квадрупольным масс-селективным детектором Agilent 7000 и кварцевой капиллярной колонкой HP-5ms 30 м × 0.25 мм).

РСА монокристаллов соединений I–III проведен в ЦКП ИНХ СО РАН на дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором CMOS PHOTON III и микрофокусным источником $\text{I}\mu\text{S3.0}$ (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, фокусирующие зеркала Монтея). Кристаллическая структура решена с помощью SHELXT [34] и уточнена с использованием алгоритмов SHELXL [35] с графическим интерфейсом ShelXle [36]. Параметры атомного смещения для неводородных атомов уточнены анизотропно. Атомы водорода расположены геометрически и уточнены в модели “наездника”.

^{51}V ЯМР-спектры регистрировали при 298 К на спектрометре Bruker Avance 500 с использованием раствора NaVO_3 в D_2O в качестве внутреннего стандарта.

Полученный композит V@PET был исследован методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Морфологию поверхности образца исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM 6700F при ускоряющем напряжении 15 кВ. Элементный состав и картирование элементов по площади сканирования $44.8 \times 59.6 \text{ м}^2$ проводили методом энергодисперсионной спектроскопии с использованием Bruker Quantax 200 с детектором X-Flash 6–60 (энергетическое разрешение <129 эВ) при увеличении 2000.

Энергодисперсионные спектры анализировали с помощью программы Esprit 2.1 с коррекцией P/B-ZAF с учетом фона, атомного номера, поглощения и вторичной флуоресценции. Перед измерениями на поверхность образца наносился проводящий слой золота (~5 нм) для уменьшения эффекта его зарядки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Декаванадат-анион $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ (рис. 3) является популярным строительным блоком для получения комплексов с различными физико-химическими свойствами. Основным методом генерации этого аниона в водном растворе является подкисление раствора ортованадата натрия с последующим выделением различных солей, например $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (по Клемпереру) с помощью добавления бромид тетрабутиламмония [37]. Кроме того, в работе [38] использовался метаванадат натрия, однако вывод об образовании декаванадата был сделан лишь на основе ЯМР на ядрах ^{51}V . В методике Клемперера обращают на себя внимание следующие моменты: 1) на 15 г исходного ортованадата используется 60 г Bu_4NBr , 2) ничего не сообщается об образовании оксида ванадия (который уже не растворяется) при быстром подкислении раствора, 3) $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ растворим в воде, поэтому промывание его водой при выделении существенно влияет на выход.

В данной работе в качестве исходного комплекса ванадия был использован дигидрат метаванадата натрия $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Его растворение в воде происходит заметно труднее по сравнению

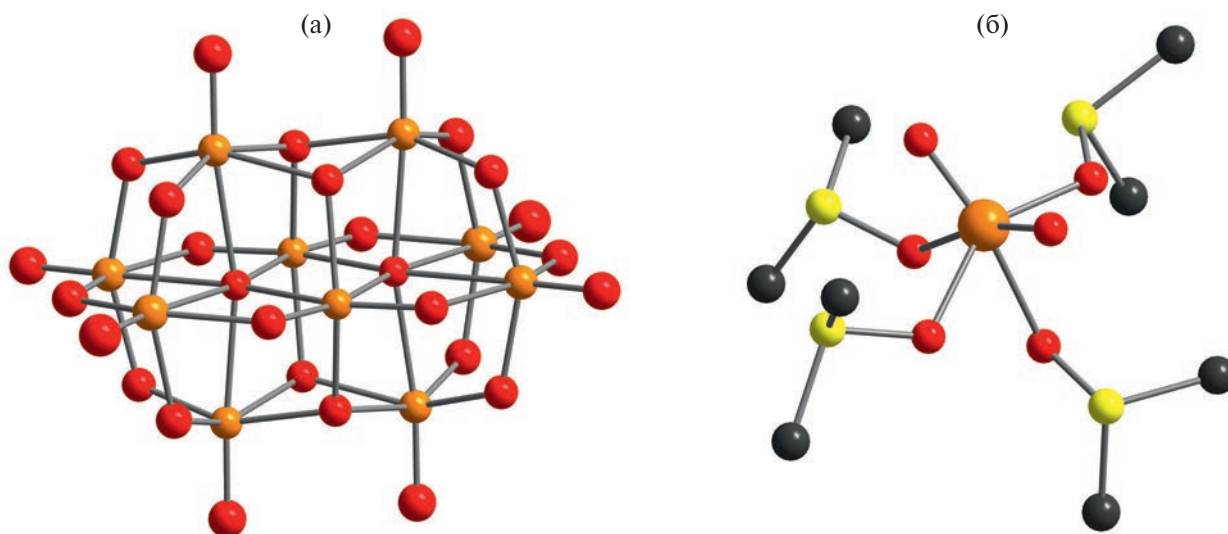


Рис. 3. Строение аниона $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ (а) и катиона $[\text{VO}_2(\text{DMSO})_4]^+$ (б). Шаростержневые модели, атомы водорода метильных групп не показаны для ясности.

с ортованадатом и требует существенного нагревания. Подкислять полученный раствор необходимо после его охлаждения до комнатной температуры и с использованием очень разбавленной кислоты. В нашей методике используется 1 М HCl, которую добавляли по каплям до pH 4, чтобы избежать выпадения красного осадка оксида ванадия. Эти процедуры позволяют количественно перевести весь имеющийся в растворе ванадат в декаванадат $[V_{10}O_{28}]^{6-}$. Осаждение декаванадата с помощью тетрабутиламмония проводили путем добавления твердого Bu_4NBr в полученный раствор декаванадата при перемешивании. В отличие от гетерополианионов металлов 6-й группы [1], тетрабутиламмонийная соль декаванадата растворяется в воде, поэтому промывать выделенный на фильтре осадок водой по возможности не рекомендуется.

Из оставшегося после отделения $(Bu_4N)_3[H_3V_{10}O_{28}]$ (I) фильтрата выделена натриевая соль $Na_6[V_{10}O_{28}] \cdot 18H_2O$ (II). С помощью РСА были определены параметры элементарной ячейки для монокристалла II. Комплекс кристаллизуется в триклинной сингонии (пространственная группа $P\bar{1}$) с параметрами: $a = 8.5373(3)$, $b = 10.8283(3)$, $c = 11.6288(3)$ Å, $\alpha = 105.494(2)^\circ$, $\beta = 99.423(2)^\circ$, $\gamma = 101.250(2)^\circ$. Это согласуется с литературными данными [39]. После выделения кристаллического продукта маточный раствор еще окрашен, что говорит о возможности выделения новых порций декаванадата. Кристаллы II очень быстро теряют часть кристаллизационной воды и превращаются в мелкокристаллический оранжевый порошок, который, скорее всего, является $Na_6[V_{10}O_{28}] \cdot 7H_2O$ с неизвестной структурой [40].

Соединение I можно использовать для синтеза комплекса III. В литературе описано получение III при нагревании V_2O_5 с HSO_3CF_3 в DMSO [41]. В данной работе к раствору комплекса I в диметилсульфоксиде добавляли HSO_3CF_3 с последующей кристаллизацией. С помощью РСА были определены параметры элементарной ячейки для монокристалла III. Комплекс кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/c$) с параметрами: $a = 13.6675(3)$, $b = 6.3905(1)$, $c = 24.5122(4)$ Å, $\beta = 92.136(1)^\circ$. Это согласуется с литературными данными [41]. Строение $[VO_2(DMSO)_4]^+$ показано на рис. 3. Скорость реакции между I и HSO_3CF_3 в DMSO зависит от количества добавленной кислоты. Вполне возможно, что в реакционной смеси могут присутствовать продукты неполного разрушения декаванадата при использовании недостатка кислоты, кроме того,

может происходить образование $[VO(DMSO)_5](CF_3SO_3)_2$ за счет восстановления ванадия. Кристаллы III неустойчивы на воздухе при наличии следов влаги. Перссон и соавторы [41] изучали поведение $[VO_2(DMSO)_4](CF_3SO_3)$ в растворе DMSO с помощью EXAFS и широкоугольного рассеяния рентгеновского излучения (LAXS). Было показано, что он неустойчив и разрушается в растворе. В данной работе были записаны ^{51}V ЯМР-спектры комплекса III в CD_3CN , $(CD_3)_2CO$, $(CD_3)_2SO$ и D_2O (рис. 4). В органических растворителях наблюдается единичный сигнал при -486 м.д. на фоне медленного образования оксида ванадия. Постепенно появляются дополнительные сигналы при -499 и -528 м.д. В D_2O комплекс III демонстрирует основной сигнал при -539.6 м.д. и дополнительные сигналы при -421.6 , -509 и -529 м.д., что связано с процессами акватации и образования поливанадатов. Для сравнения в ^{51}V ЯМР-спектре комплекса — в CD_3CN наблюдаются сигналы при -420 , -497 и -512 м.д. Схожесть этих спектров указывает на вероятное образование $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ в водном растворе комплекса III.

В настоящее время большое внимание уделяется процессу нанесения каталитически активных добавок на ПЭТ и изучению каталитической активности таких материалов. Использование ПЭТ в качестве компонента новых типов композитных материалов является одним из вариантов переработки пластиковых бутылок. В России такие исследования активно ведутся в Томском политехническом университете в группе проф. П.С. Постникова [42–48]. В данной работе авторы использовали ПЭТ бутылку из-под питьевой воды производства ООО “Диоген” для создания носителя для сорбции комплекса III из раствора. Поскольку наибольшую устойчивость относительно образования оксида ванадия показали растворы III в ацетоне, именно система III–ацетон–гидролизированный ПЭТ была выбрана для получения композита V@PET.

Морфология поверхности образца такого композита представлена достаточно плоской поверхностью с равномерно распределенными на ней частицами (рис. 5а). Для выявления распределения элементов по площади было проведено ЭДС-сканирование по элементному составу образца. Изображения ЭДС-картирования образца (рис. 5б) показывают островковое распределение оксида ванадия на поверхности гидролизованного ПЭТ. На рис. 5в представлен энергодисперсионный спектр образца, который демонстрирует содержание в образце V, O и C, а также Au — проводящего слоя, нанесенного перед съемкой.

6

6

2

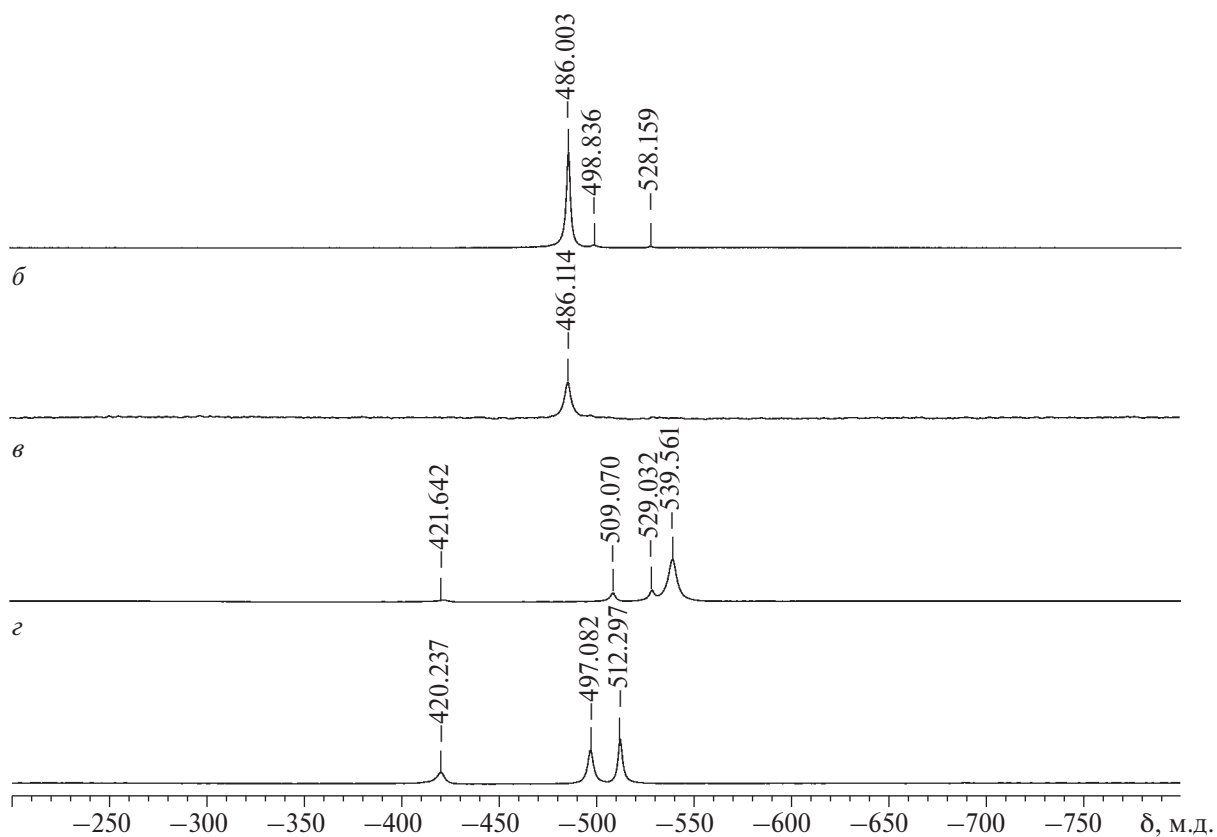


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{51}V растворов III (298 К) в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ (а), $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (б), D_2O (в). Спектр комплекса I в CD_3CN (г).

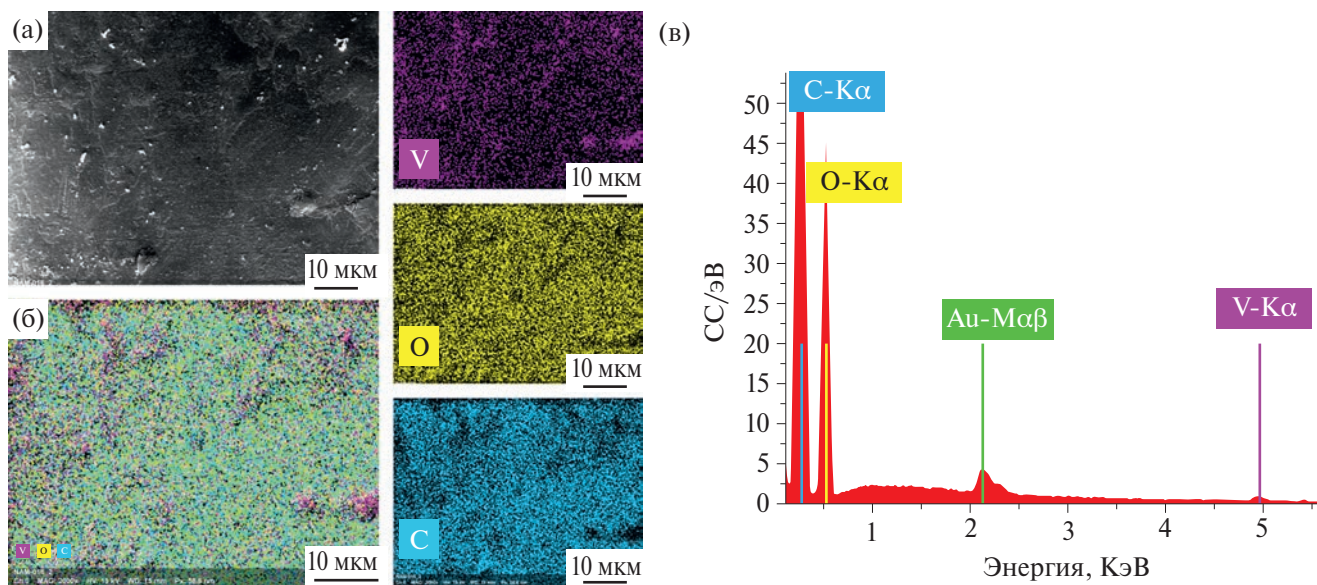
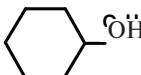
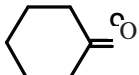
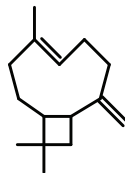
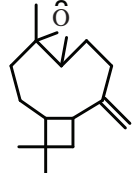
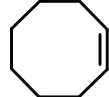
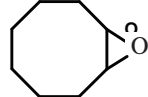


Рис. 5. СЭМ-изображение образца (а), EDX-картирование ванадия, кислорода и углерода и их совместное изображение (б) и энергодисперсионный спектр (в).

Таблица 1. Окисление циклогексанола, кариофиллена и циклооктена в присутствии V@PET*

Тип эксперимента	Окислитель	Растворитель	Время, ч	Конверсия субстрата, %		Выход продукта, %	
1	H ₂ O ₂	CH ₃ CN	1		16		14.5
2	O ₂	CH ₃ CN	3		6.5		6
3	O ₂	Без растворителя	6		15		13
4	O ₂	CH ₃ CN	1,5		12,5		12
5	O ₂	CH ₃ CN	2		7		Следы

* Условия реакции: 33 мг V@PET, 0.1 М субстрат, 0.1 М H₂O₂ (35% аq.) или 1 атм O₂, 1 мл CH₃CN, 70°C; для эксперимента 3: 200 мг V@PET, 0.5 мл циклогексанол, 1 атм O₂, 70°C; для 4 и 5: 50°C.

Ванадий-содержащие катализаторы известны своей активностью в реакциях селективного окисления [49–57]. Каталитические свойства V@PET были протестированы в реакциях жидкофазного окисления спиртов (циклогексанол) и алкенов (кариофиллен, циклооктен) водным пероксидом водорода или молекулярным кислородом, результаты представлены в табл. 1.

Оказалось, что V@PET наиболее активен при использовании водного пероксида водорода в качестве окислителя (табл. 1, строка 1), зато при окислении молекулярным O₂ при более высокой концентрации субстрата (в условиях без растворителя) достигается большая конверсия (табл. 1, строки 2 и 3). Однако в таких условиях (водный H₂O₂ как окислитель или полярный циклогексанол в качестве реакционной среды) происходит вымывание активного ванадия из твердой матрицы в раствор. Это подтверждено методом ⁵¹V ЯМР-спектроскопии. Относительно алкенов материал V@PET проявил несколько большую активность в окислении природного терпена кариофиллена в соответствующий эпоксид с высокой селективностью (табл. 1, строка 4), в то время как циклооктен в таких же условиях превращался в продукты аллильного окисления, а не в эпоксид (табл. 1, строка 5). по данным ⁵¹V ЯМР-спектроскопии вымывания ванадия в раствор не наблюдается.

Таким образом, в данной работе оптимизирована методика получения декаванадата (Bu₄N)₃[H₃V₁₀O₂₈]. Показано, что дополнительные количества декаванадата можно выделить

в виде Na₆[V₁₀O₂₈] · 18H₂O. Впервые осуществлено превращение (Bu₄N)₃[H₃V₁₀O₂₈] в [VO₂(DMSO)₄](CF₃SO₃) при обработке HSO₃CF₃ в растворе диметилсульфоксида. Получены композиты V@PET при сорбции [VO₂(DMSO)₄](CF₃SO₃) поверхностью гидролизованного ПЭТ. Каталитические тесты этого композита показали низкую активность, вероятно, из-за агрегации ванадиевых центров на поверхности носителя и их частичной блокировки.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают огромную благодарность Н.В. Максимчук (ИК СО РАН) за проведение каталитических исследований и М.А. Нартовой — за помощь в экспериментальной работе. Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации и ЦКП ИНХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pope M.T. Heteropoly and Isopoly Oxometalates. Berlin: Springer-Verlag, 1983.
<https://www.springer.com/gp/book/9783662120064> (accessed September 21, 2017)
2. Kozhevnikov I.V. // Polyoxometal. Mol. Sci. 2003. V. 98. P. 351.
3. Kozhevnikov I., Kloetstra K., Sinnema A. et al. // J. Mol. Catal. A. 1996. V. 114. № 1–3. P. 287.
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(96\)00328-7](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(96)00328-7)

4. Johnson H.N., Kirkbright G.F., Whitehouse R.J. // *Anal. Chem.* 1973. V. 45. № 9. P. 1603.
<https://doi.org/10.1021/ac60331a032>
5. Dubovik D.B., Tikhomirova T.I., Ivanov A.V. et al. // *J. Anal. Chem.* 2003. V. 58. P. 802.
<https://doi.org/10.1023/A:1025672831189>
6. Negrin A. // *Clin. Chem.* 1969. V. 15. № 9. P. 829.
<https://doi.org/10.1093/clinchem/15.9.829>
7. Scott J.E. // *J. Histochem. Cytochem.* 1971. V. 19. № 11. P. 689.
<https://doi.org/10.1177/19.11.689>
8. Sternberg M.Z. // *Biotechnol. Bioeng.* 1970. V. 12. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/bit.260120102>
9. Yamase T. // *Mol. Eng.* 1993. V. 3. № 1–3. P. 241.
<https://doi.org/10.1007/BF00999636>
10. Raza R., Matin A., Sarwar S. et al. // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. № 47. P. 14329.
<https://doi.org/10.1039/c2dt31784b>
11. Moore F.W., Tsigdinos G.A. // *J. Less Common Met.* 1977. V. 54. № 1. P. 297.
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(77\)90151-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(77)90151-5)
12. Tsigdinos G.A. // *Top. Curr. Chem.* 1978. p. 14.
<https://doi.org/10.1007/BFb0047026>
13. Miras H.N., Cooper G.J.T., Long D.-L. et al. // *Science.* 2010. V. 327. № 5961. P. 72.
<https://doi.org/10.1126/science.1181735>
14. Christie L.G., Surman A.J., Scullion R.A. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. № 41. P. 12741.
<https://doi.org/10.1002/anie.201606005>
15. Müller A., Kögerler P., Dress A.W.M.W.M. // *Coord. Chem. Rev.* 2001. V. 222. № 1. P. 193.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00391-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00391-5)
16. Lian X.-K., Chen H.-B., Lin Y.-D. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2023. V. 497. P. 215440.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215440>
17. Lv W., Han S.-D., Li X.-Y. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2023. V. 495. P. 215376.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215376>
18. Granadeiro C.M., Julião D., Ribeiro S.O. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2023. V. 476. P. 214914.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214914>
19. Zhang H., Li A., Li K. et al. // *Nature.* 2023. V. 616. № 7957. P. 482.
<https://doi.org/10.1038/s41586-023-05840-z>
20. Nyman M., Deblonde G. // *Nature.* 2023. V. 616. № 7957. P. 438.
<https://doi.org/10.1038/d415860023001019-8>
21. Liu C., Zhang Z., Liu W. et al. // *Green Energy Environ.* 2017. V. 2. № 4. P. 436.
<https://doi.org/10.1016/j.gee.2016.12.003>
22. Cai X., Xu Q., Tu G. et al. // *Front. Chem.* 2019. V. 7:42.? <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00042>
23. Song J., Luo Z., Britt D.K. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. № 42. P. 16839.
<https://doi.org/10.1021/ja203695h>
24. Monakhov K.Y., Bensch W., Kögerler P. // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. № 23.
<https://doi.org/10.1039/C5CS00531K>
25. Wendt M., Warzok U., Näther C. et al. // *Chem. Sci.* 2016. V. 7. № 4. P. 2684.
<https://doi.org/10.1039/C5SC04571A>
26. Ma P., Hu F., Wang J. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2018. V. 378. P. 281.
<https://doi.org/10.1016/J.CCR.2018.02.010>
27. Aureliano M., Gumerova N.I., Sciortino G. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 447. P. 214143.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214143>
28. Wang J., Liu X., Du Z. et al. // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. № 23. P. 7871.
<https://doi.org/10.1039/D1DT00494H>
29. Li J., Zhang D., Chi Y. et al. // *Polyoxometalates.* 2022. V. 1. № 2. P. 9140012.
<https://doi.org/10.26599/POM.2022.9140012>
30. Anjass M., Lowe G.A., Streb C. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. V. 60. № 14. P. 7522.
<https://doi.org/10.1002/anie.202010577>
31. Fraqueza G., Aureliano M. // *BiTaP MDPI.* 2022, p. 8
<https://doi.org/10.3390/BiTaP-12844>
32. Shuvaeva O. V., Zhdanov A.A., Romanova T.E. et al. // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. № 11. P. 3541.
<https://doi.org/10.1039/C6DT04843A>
33. Volchek V. V., Kompankov N.B., Sokolov M.N. et al. // *Molecules.* 2022. V. 27. № 23. P. 8368.
<https://doi.org/10.3390/molecules27238368>
34. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
35. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
36. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // *J. Appl. Crystallogr.* 2011. V. 44. № 6. P. 1281.
<https://doi.org/10.1107/S0021889811043202>
37. Klemperer W.G. // *Inorg. Synth.* 1990. p. 74.
<https://doi.org/10.1002/9780470132586.ch15>
38. Domaille P.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1984. V. 106. № 25. P. 7677.
<https://doi.org/10.1021/ja00337a004>
39. Durif A., Averbuch-Pouchot M.T., Guitel J.C. // *Acta Crystallogr. B.* 1980. V. 36. № 3. P. 680.
<https://doi.org/10.1107/S0567740880004116>
40. Bošnjaković-Pavlović N., Prévost J., Spasojević-de Biré A. // *Cryst. Growth Des.* 2011. V. 11. № 9. P. 3778.
<https://doi.org/10.1021/cg200236d>
41. Krakowiak J., Lundberg D., Persson I. // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. № 18. P. 9598.
<https://doi.org/10.1021/ic300202f>

42. Guselnikova O., Svanda J., Postnikov P. et al. // Adv. Mater. Interfaces. 2017. V. 4. № 5. <https://doi.org/10.1002/admi.201600886>
43. Guselnikova O., Elashnikov R., Postnikov P. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 43. P. 37461. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b06840>
44. Guselnikova O., Barras A., Addad A. et al. // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 240. P. 116627. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116627>
45. Guselnikova O., Semyonov O., Kirgina M. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2022. V. 10. № 2. P. 107105. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107105>
46. Semyonov O., Chaemchuen S., Ivanov A. et al. // Appl. Mater. Today. 2021. V. 22. P. 100910. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100910>
47. Kogolev D., Semyonov O., Metalnikova N. et al. // J. Mater. Chem. A. 2023. V. 11. № 3. P. 1108. <https://doi.org/10.1039/D2TA08127J>
48. Guselnikova O., Semyonov O., Sviridova E. et al. // Chem. Soc. Rev. 2023. V. 52. № 14. P. 4755. <https://doi.org/10.1039/D2CS00689H>
49. Licini G., Conte V., Coletti A. et al. // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255. № 19–20. P. 2345. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.05.004>
50. Langeslay R.R., Kaphan D.M., Marshall C.L. et al. // Chem. Rev. 2019. V. 119. № 4. P. 2128. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00245>
51. Maksimchuk N. V., Kholdeeva O.A., Kovalenko K.A. et al. // Isr. J. Chem. 2011. V. 51. № 2. P. 281. <https://doi.org/10.1002/ijch.201000082>
52. Evtushok V.Y., Suboch A.N., Podyacheva O.Y. et al. // ACS Catal. 2018. V. 8. № 2. P. 1297. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03933>
53. Rodikova Y.A., Zhizhina E.G., Pai Z.P. // Appl. Catal. A. 2018. V. 549. P. 216. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.09.022>
54. Palion-Gazda J., Luz A., Raposo L.R. et al. // Molecules. 2021. V. 26. № 21. P. 6364. <https://doi.org/10.3390/molecules26216364>
55. Zhao L., Yang P., Shi S. et al. // ACS Catal. 2022. V. 12. № 24. P. 15249. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c04601>
56. Kikukawa Y., Sakamoto Y., Hirasawa H. et al. // Catal. Sci. Technol. 2022. V. 12. № 8. P. 2438. <https://doi.org/10.1039/D1CY02103F>
57. Fomenko I.S., Gushchin A.L., Abramov P.A. et al. // Catalysts. 2019. V. 9. № 3. <https://doi.org/10.3390/catal9030217>

Optimization of the Synthesis of Salts $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ for the Preparation of $[\text{VO}_2(\text{DMSO})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ and Its Immobilization on Polyethylene Terephthalate for Catalytic Applications

P. A. Abramov^{a,*}, N. B. Kompan'kov^a, V. S. Sulyaeva^a, and M. N. Sokolov^a

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

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

Aspects of the synthesis and isolation of $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (I) and $\text{Na}_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (II) from one reaction mixture are considered. The procedure for the synthesis of compound I is optimized. The reaction of compound I and HSO_3CF_3 in dimethyl sulfoxide (DMSO) affords complex $[\text{VO}_2(\text{DMSO})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (III). A possibility of using complex III for the preparation of catalytically active materials based on polyethylene terephthalate (PET) is shown.

Keywords: decavanadate, crystal structure, 51V NMR spectra

УДК 541.49+544.126.5+544.165+544.22+546.55/.59

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) БЕНЗОИЛГИДРАЗОНА 2-(N-ТОЗИЛАМИНО)БЕНЗАЛЬДЕГИДА

© 2024 г. Б. В. Чальцев¹, А. С. Бурлов¹, *, В. Г. Власенко², Ю. В. Кошкинко¹,
А. А. Зубенко³, А. И. Клименко³, В. А. Лазаренко⁴,
С. А. Машенко¹, Е. В. Коршунова¹, Т. В. Лифинцева⁵

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

²НИИ физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

³Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский ветеринарный институт, Новочеркасск, Россия

⁴Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

⁵Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

*e-mail: anatoly.burlov@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.03.2024 г.

После доработки 24.04.2024 г.

Принята к публикации 03.05.2024 г.

Осуществлен синтез ряда новых комплексов меди(II) бензоилгидразона 2-(N-тозиламино)бензальдегида (H_2L) $CuLL^n$ ($n = 1-6$) с гетероциклическими донорными лигандами ($L^1 = 1$ -пропил-2-аминобензимидазол, $L^2 = 1$ -гексил-2-аминобензимидазол, $L^3 = 1$ -октил-2-аминобензимидазол, $L^4 = 2,2'$ -бипиридин, $L^5 = 1,10$ -фенантролин, $L^6 = 2$ -аминопиридин). Строение и состав полученных соединений установлены методом элементного анализа, 1H ЯМР, ИК-спектроскопии и магнетохимии. Молекулярное строение комплексов $CuLL^{1,2,4-6}$ определено с помощью PCA (CCDC № 2341480 ($CuLL^1$), 2341468 ($CuLL^2$), 2341478 ($CuLL^4$), 2341477 ($CuLL^5$), 2341479 ($CuLL^6$)). Исследована биологическая активность комплексов. Обнаружено, что аддукты с L^1 , L^2 и L^6 проявляют значительно более высокую протистотоксичную активность, чем препарат сравнения хлорохин.

Ключевые слова: бензоилгидразон, 2-(N-тозиламино)бензальдегид, комплексы меди(II), ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, биологическая активность

DOI: 10.31857/S0132344X24120026, **EDN:** LMGNPS

Гидразоны ароматических альдегидов — широкий класс лигандов, который представляет научный интерес в силу их вариативности строения и свойств. Такие органические лиганды, в зависимости от конкурентного связывания их донорных центров с атомом металла, позволяют получать комплексы с самым разнообразным строением и составом координационного полиэдра (низкосимметричные моноядерные, полиядерные и полимерные структуры), что обуславливает многообразие физико-химических свойств полученных соединений [1, 2].

Комплексы металлов на основе гидразонов обладают широким спектром биологической активности, что делает их перспективными для практического использования как лекарственных средств и зондов при диагностике различных заболеваний. В частности, комплексы гидразонов железа(II), железа(III) и меди(II)

демонстрируют высокую противоопухолевую активность [3, 4]. Как показано в работах [5, 6], подобные комплексы проявляют цитотоксические свойства в отношении аденокарциномы, что делает класс этих соединений перспективным для поиска противораковых препаратов. В работах [7, 8] продемонстрирована значительная антимикробная активность комплексов 3d-металлов на основе гидразонов. Например, комплексы 3d-металлов бензоилгидразона 5-бромсалицилового альдегида проявляют антибактериальную активность и демонстрируют способность неселективного связывания с ДНК с последующим ее разрушением [9].

Кроме биологической активности, данный класс соединений обладает широким спектром практически значимых химико-физических свойств. Комплексы $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Dy(III)$ проявляют интересные магнитно-активные

свойства, что делает класс этих соединений перспективным для поиска молекулярных магнетиков [10–13]. Ряд биядерных аддуктов Cu(II) с имидазолом демонстрируют величину константы обменного взаимодействия J от -17.2 до -19.7 см $^{-1}$ [14]. Комплексы гидразонов редкоземельных элементов обладают фотолюминесцентными свойствами и использовались в качестве эмиссионного слоя в OLED [15–17]. OLED-устройства на основе гидразонов Yb(III) излучали в инфракрасной области спектра и имели квантовый выход до 1.4%. Помимо этого, получены катализаторы окисления спиртов на основе ароилгидразонатов оксованадия(IV) [18]. Ароилгидразонаты ароматических альдегидов меди(II) могут использоваться как присадки для повышения износостойкости в узлах трения [19].

Несмотря на значительные успехи, которые достигнуты в химии комплексов полидентатных лигандов, имеется ограниченное количество систематических исследований, занимающихся изучением влияния природы донорных атомов, заместителей лигандной системы и условий реакции на формирование, строение и физико-химические свойства металлохелатов. Особо недостаточно освещен вопрос аддуктообразования с такими комплексами. В качестве редкого примера можно привести работы, где на основе замещенных гидразонов салицилового альдегида получен ряд аддуктов различных металлов [20, 21], структуры которых определены методом РСА и установлены их спектральные, магнитные и вольтамперометрические характеристики. Отмечается, что эти аддукты также имеют тенденцию к неизбирательному встраиванию к ДНК. Среди синтезированных и структурно охарактеризованных аддуктов гетероциклических оснований (2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин, бензимидазол, трифенилфосфин и т.д.) на основе металлохелатов тозиламинфункционализированных тридентатных оснований Шиффа [22–25] с различным сочетанием N, O и S донорных центров в координационном узле комплексы металлов с аминокетероциклами представляют наибольший интерес. Производные аминокетолов и аминокетозин входят в состав большинства жизненно важных биологических молекул: пуриновых оснований, ферментов, протеинов, нуклеиновых кислот и некоторых витаминов [26]. Поэтому аминокетероциклические лиганды являются легкодоступными соединениями для моделирования связывания металлов в природных объектах при изучении их роли в биохимических процессах [27–29]. Определение центров локализации координационной связи в таких системах представляется крайне важным для направленного синтеза фармацевтических препаратов для

диагностики, терапии и разработки методов иммобилизации биологических молекул на металлических поверхностях [30]. Аминогетероциклы, содержащие несколько потенциальных донорных центров — эндоциклических атомов азота, кислорода и экзоциклических атомов азота аминогруппы, являются удобными и простыми моделями для изучения проблемы конкурентной координации амбидентатных лигандных систем [31–38].

Цель настоящей работы — синтез бензоилгидразона 2-(N-тозиламино)бензальдегида и аддуктов комплексов Cu(II) на его основе с дополнительными гетероциклическими лигандами: 1-пропил-2-аминобензимидазолом, 1-гексил-2-аминобензимидазолом, 1-октил-2-аминобензимидазолом, 2,2'-бипиридином, 1,10-фенантролином, 2-аминопиридином, установление молекулярных структур полученных комплексов и исследование биологической активности полученных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерчески доступные бензоилгидразид (CAS No.: 613-94-5) (>98%), моногидрат ацетата меди(II) (CAS No.: 6046-93-1) (>99%), 2,2'-бипиридин (CAS No.: 366-18-7) (>99%), 1,10-фенантролин (CAS No.: 66-71-7) (>99%), 2-аминопиридин (CAS No.: 504-29-0) (>99%), все Alfa Aesar. 2-(N-тозиламино)бензальдегид получали по методике [39]. 1-Алкил-2-аминобензимидазолы синтезировали по методике [40].

N-[[2-[(4-метилфенил)сульфониламино]фенил] метилиденамино]бензамид (H_2L) получали конденсацией 2.75 г (0.01 моль) 2-N-тозиламинобензальдегида и 1.36 г (0.01 моль) бензгидразида в 50 мл этанола. Смесь кипятили в течение часа. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали 10 мл этанола и перекристаллизовывали из этанола.

Белые кристаллы. Выход 3.35 г (85%). $T_{\text{пл}} = 194\text{--}195^\circ\text{C}$.

Найдено, %: C 63.85; H 4.90; N 10.73.

Для $C_{21}H_{19}N_3O_3S$

вычислено, %: C 64.11; H 4.87; N 10.68.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3193 сл (NH), 1667 с (C=O), 1655 с, 1634 с (CH=N), 1607 с, 1579 с, 1565 сл, 1494 с, 1463 с, 1377 с, 1336 с (asSO_2), 1290 с, 1207 сл, 1180 сл, 1155 ос (sSO_2), 1089 ср, 1048 ср, 1028 осл, 960 сл, 935 сл, 909 ср, 851 сл, 812 ср, 766 ср, 706 сл, 689 сл, 663 ср, 615 сл, 568 сл. Спектр ЯМР¹H (DMCO-d₆; δ , м.д.):

2.30 (3H, с, CH₃); 7.16–7.19 (1H, м, C_{ар}–H); 7.30–7.32 (4H, м, C_{Ар}–H); 7.55–7.63 (4H, м, C_{Ар}–H); 7.68 (2H, д, ³J = 7.4 Гц, C_{Ар}–H); 7.98 (2H, д, ³J = 7.4 Гц, C_{Ар}–H); 8.56 (1H, с, CH=N), 11.10 (1H, с, NH–Ts); 12.09 (1H, с, NH–CO).

Комплексы CuLLⁿ. К горячему раствору 0.39 г (0.001 моль) H₂L в 20 мл метилового спирта добавляли 0.2 г (0.001 моль) моногидрата ацетата меди(II) и 0.001 моль гетероциклического основания (Lⁿ, n = 1–6) (0.18 г 1-пропил-2-аминобензимидазола (L¹), или 0.22 г 1-гексил-2-аминобензимидазола (L²), или 0.25 г 1-октил-2-аминобензимидазола (L³), или 0.16 г 2,2'-бипиридина (L⁴), или 0.2 г 1,10-фенантролина (L⁵), или 0.1 г 2-аминопиридина (L⁶)) в 10 мл этанола. Смесь кипятили в течение 2 ч. Выпавшие после охлаждения осадки отфильтровывали, промывали 2 раза по 5 мл этанолом, перекристаллизовывали из смеси CH₂Cl₂–CH₃OH (1 : 2) и высушивали в сушильном шкафу при 100°C. Кристаллы для PCA выращивали из смеси хлористый метилен–метанол (1 : 2).

Аддукт CuLL¹ получали из 0.39 г (0.001 моль) бензоилгиразона 2-(N-тозиламино)бензальдегида, 0.18 г (0.001 моль) 1-пропил-2-аминобензимидазола и 0.2 г (0.001 моль) моногидрата ацетата меди(II). Зеленые кристаллы. Выход 0.53 г (80%). T_{пл} > 250°C.

Найдено, %: C 58.00; H 5.22; N 12.71; Cu 9.70.
Для C₃₂H₃₄N₆O₄SCu
вычислено, %: C 58.04; H 5.18; N 12.69; Cu 9.60.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3382 сл (NH₂), 3305 сл, 3216 о.сл, 1633 ср, 1614 ср (CH=N), 1556 сл, 1545 ср, 1504 с, 1492 с, 1467 о.с, 1441 с, 1398 сл, 1380 с, 1352 с, 1294 сл, 1279 ср (asSO₂), 1261 ср, 1243 ср, 1211 сл, 1133 о.с (sSO₂), 1086 о.с, 1036 сл, 959 ср, 928 сл, 911 о.сл, 876 сл, 859 сл, 836 о.сл, 813 сл, 789 о.сл, 749 ср, 710 ср, 666 ср, 594 о.сл.

μ_{эфф} = 1.80 М.Б. (295 К).

Аддукт CuLL² получали из 0.39 г (0.001 моль) H₂L, 0.22 г (0.001 моль) 1-гексил-2-аминобензимидазола, 0.2 г (0.001 моль) моногидрата ацетата меди(II). Коричневые кристаллы. Выход 0.46 г (69%). T_{пл} = 210–211°C.

Найдено, %: C 60.85; H 5.50; N 12.47; Cu 9.61.
Для C₃₄H₃₆N₆O₃SCu
вычислено, %: C 60.74; H 5.40; N 12.50; Cu 9.45.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3426 ср (NH₂), 3328 ср, 3247 осл, 3223 осл, 3180 осл, 3059 осл, 3022 осл, 1634 ос (CH=N), 1615 с, 1556 с 1502 ос, 1468 ос,

1441 ср, 1380 ос, 1351 ос, 1295 сл (asSO₂), 1262 ср, 1245 ср, 1210 сл, 1174 осл, 1133 ос (sSO₂), 1105 осл, 1083 ос, 1038 сл, 1019 сл, 958 ср, 948 ср, 872 сл, 858 ср, 835 осл, 810 сл, 788 сл, 762 сл, 751 ср, 707 с, 661 ср, 594 сл, 567 с.

μ_{эфф} = 1.82 М.Б. (295 К).

Аддукт CuLL³ получали из 0.39 г (0.001 моль) H₂L, 0.25 г (0.001 моль) 1-октил-2-аминобензимидазола, 0.2 г (0.001 моль) моногидрата ацетата меди(II). Коричневые кристаллы. Выход 0.49 г (70%). T_{пл} = 205–206°C.

Найдено, %: C 61.86; H 5.84; N 12.09; Cu 9.14.
Для C₃₆H₄₀N₆O₃SCu
вычислено, %: C 61.74; H 5.76; N 12.00; Cu 9.07.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3418 с (NH₂), 3302 сл, 3248 осл, 3174 ср, 1654 с (CH=N), 1613 с, 1597 ср, 1557 с, 1504 ос, 1492 с, 1463 о.с, 1440 ср, 1378 с, 1348 с, 1296 ср (asSO₂), 1264 ср, 1248 сл, 1211 сл, 1131 о.с (sSO₂), 1083 о.с, 1032 сл, 955 с, 862 с, 744 с, 708 с, 665 с, 596 сл, 567 с, 555 сл, 544 ср.

μ_{эфф} = 1.79 М.Б. (295 К).

Аддукт CuLL⁴ получали из 0.39 г (0.001 моль) H₂L, 0.16 г (0.001 моль) 2,2'-бипиридина, 0.2 г (0.001 моль) моногидрата ацетата меди(II). Темно-зеленые кристаллы. Выход 0.32 г (52%). T_{пл} > 250°C.

Найдено, %: C 61.65; H 4.24; N 11.53; Cu 10.46.
Для C₃₁H₂₅N₅O₃SCu
вычислено, %: C 60.92; H 4.12; N 11.46; Cu 10.40.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1616 ср (CH=N), 1605 сл, 1593 ср, 1556 сл, 1499 ос, 1490 с, 1475 ср, 1440 о.с, 1378 о.с, 1353 ср, 1294 ср (asSO₂), 1279 ср, 1247 сл, 1233 о.сл, 1210 о.сл, 1178 о.сл, 1157 о.сл, 1137 о.с (sSO₂), 1084 с, 1042 ср, 1026 сл, 1004 о.сл, 965 ср, 953 ср, 859 с, 827 сл, 765 с, 735 сл, 723 с, 696 сл, 665 с.

μ_{эфф} = 1.87 М.Б. (295 К).

Аддукт CuLL⁵ получали из 0.39 г (0.001 моль) H₂L, 0.2 г (0.001 моль) 1,10-фенантролина, 0.2 г (0.001 моль) моногидрата ацетата меди(II). Темно-зеленые кристаллы. Выход 0.32 г (50%). T_{пл} = 215–216°C.

Найдено, %: C 61.82; H 4.50; N 10.85; Cu 9.78.
Для C_{33.5}H₂₇N₅O_{3.5}SCu
вычислено, %: C 61.79; H 4.18; N 10.75; Cu 9.76.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1612 ср ($\text{CH}=\text{N}$), 1593 ср , 1556 сл , 1518 ср , 1488 о.сл , 1468 с , 1428 с , 1377 о.с , 1346 ср , 1274 с ($_{\text{ас}}\text{SO}_2$), 1226 сл , 1209 сл , 1173 сл , 1139 о.с ($_{\text{с}}\text{SO}_2$), 1086 с , 1035 ср , 960 ср , 948 ср , 858 с , 844 ср , 826 сл , 814 сл , 768 сл , 717 с , 697 о.сл , 667 с , 643 о.сл .

$\mu_{\text{эфф}} = 1.84$ М.Б. (295 К).

Аддукт CuLL⁶ получали из 0.39 г (0.001 моль) H_2L , 0.1 г (0.001 моль) 2-аминопиридина, 0.2 г (0.001 моль) моногидрата ацетата меди(II). Кристаллы зеленого цвета. Выход 0.41 г (75%). $T_{\text{пл}} > 250^\circ\text{C}$.

Найдено, %: С 56.82; Н 4.49; N 12.65; Cu 11.67.

Для $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_3\text{SCu}$

вычислено, %: С 56.87; Н 4.22; N 12.75; Cu 11.57.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3489 ср (NH_2), 3395 с (NH), 1635 с ($\text{CH}=\text{N}$), 1612 ср , 1597 сл , 1561 сл , 1503 о.с , 1479 ср , 1454 ср , 1441 ср , 1380 ср , 1357 ср , 1279 с ($_{\text{с}}\text{SO}_2$), 1264 ср , 1244 ср , 1212 сл , 1184 о.сл , 1162 сл , 1132 с ($_{\text{ас}}\text{SO}_2$), 1089 с , 1054 о.сл , 1037 о.сл , 953 с , 930 о.сл , 866 с , 816 сл , 768 сл , 747 сл , 736 сл , 710 с , 667 с , 642 осл , 605 о.сл , 564 ср , 540 ср , 523 ср , 511 с .

$\mu_{\text{эфф}} = 1.76$ М.Б. (295 К)

Элементный анализ на С, Н, N выполняли на приборе Carlo Erba Instruments TCM 480. Анализ на металл проведен весовым методом. Температуру плавления измеряли на столике Кофлера. Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе Varian Unity-300 (300 МГц) в $\text{DMSO}-d_6$. Химические сдвиги ядер ^1H приведены относительно остаточных сигналов дейтерорастворителя. ИК-спектры образцов регистрировали на приборе Varian 3100-FTIR Excalibur в области 4000–400 см^{-1} методом нарушенного полного внутреннего отражения. Удельную магнитную восприимчивость определяли относительным методом Фарадея. В качестве эталона для калибровки использовали $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CNS})_4]$.

РСА монокристаллов $\text{CuLL}^{1,2,4-6}$ проведен на синхротронной станции “Белок/РСА” НИЦ “Курчатовский институт” [41, 42]. Дифракционные данные получены в прямой геометрии ($\theta = 0^\circ$) и в комбинации прямой и повернутой геометрии ($\theta = 0^\circ$ для первого набора данных и $\theta = 15^\circ$ для второго набора данных) с использованием 2D позиционно-чувствительного детектора Rayonix SX165 CCD ($\lambda = 0.80246 \text{ \AA}$, $T = 100 \text{ K}$, ф-сканирование с шагом 1.0°). Данные были проиндексированы и интегрированы с помощью программных пакетов XDS и XSCALE [43]. Кристаллографические

структуры решены прямыми методами (внутренняя фазировка) с помощью SHELXT [44]. Анализ и построение конечной модели проведены с помощью программы Olex2 [45] и SHELXL [46] с использованием полноматричного метода наименьших квадратов F^2 с анизотропными смещениями для всех неводородных атомов. Атомы водорода при атомах углерода и кислорода заданы геометрически и уточнены в модели “наездника”. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур для $\text{CuLL}^{1,2,4-6}$ приведены в табл. 1.

Кристаллографические параметры для $\text{CuLL}^{1,2,4-6}$ депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC № 2341480 (CuLL^1), 2341468 (CuLL^2), 2341478 (CuLL^4), 2341477 (CuLL^5), 2341479 (CuLL^6) и их можно получить по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Фунгистатическую активность соединений определяли методом диффузии в агар на культуре грибов рода *Penicillium*, вида *Penicillium italicum* Wehmer (1894) (полевой изолят), коллекция микромицетов лаборатории микотоксикологии ФГБНУ Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский ветеринарный институт. Препарат сравнения — фундазол. На диски из фильтр-картона (НД-ПМП-1) производства ФБУН НИИ эпидемиологии и микробиологии им. Пастера наносили водные растворы исследуемых соединений и препарат сравнения фундазол из расчета 15 мкг вещества на 1 диск диаметром 6 мм.

Протистоцидную активность изучали по методике [47–49] на простейших вида *Colpoda steinii* (полевой изолят, коллекция лаборатории паразитологии ФГБНУ СКЗНИВИ). Серийные разбавления растворов H_2L и комплексов CuLL^{1-6} , а также учет результатов проводился как описано в работах [47–49]. Препарат сравнения — хлорохин.

Антибактериальную активность изучали по отношению к штаммам *Staphylococcus aureus* P-209 и *Escherichia coli* 078 методом диффузии в агар по стандартным методикам [50–52]. Отрицательным контролем служила питательная среда без бактерий. В качестве препаратов сравнения использован фуразолидон, степень антибактериального действия определяли по зонам задержки. Учет результатов по антибактериальной активности производили через 18–20 ч, однако следует отметить, что соединения CuLL^1 и CuLL^6 в отношении *Staphylococcus aureus* P-209

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур аддуктов CuLL^{1,2,4–6}

Соединение	CuLL ¹	CuLL ²	CuLL ⁴	CuLL ⁵	CuLL ⁶
Брутто-формула	C ₃₁ H ₃₀ N ₆ O ₃ SCu · CH ₄ O	C ₃₄ H ₃₆ N ₆ O ₃ SCu	C ₃₁ H ₂₅ N ₅ O ₃ SCu	C ₃₃ H ₂₆ N ₅ O ₃ SCu · 0.5(CH ₄ O)	C ₂₆ H ₂₃ N ₅ O ₃ SCu
fw	662.25	672.29	611.16	652.21	550.10
T, К	100	100	100	100	100
Размер кристалла, мм	0.2 × 0.2 × 0.2	0.15 × 0.08 × 0.08	0.15 × 0.1 × 0.1	0.2 × 0.1 × 0.03	0.15 × 0.1 × 0.05
Сингония	Триклинная	Триклинная	Моноклиная	Моноклиная	Триклинная
Пр. группа	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	8.7300(18)	8.2683(16)	8.9179(18)	15.882(3)	8.0116(16)
<i>b</i> , Å	12.280(3)	14.118(3)	24.463(5)	22.744(5)	11.553(2)
<i>c</i> , Å	14.720(3)	14.260(3)	12.581(3)	16.366(3)	13.423(3)
α , град	79.07(3)	85.46(3)	90	90	105.18(3)
β , град	81.02(3)	81.70(3)	96.66(3)	95.41(3)	91.96(3)
γ , град	79.36(3)	76.18(3)	90	90	101.71(3)
<i>V</i> , Å ³	1510.8(6)	1597.7(6)	2726.2(10)	5885(2)	1169.1(5)
<i>Z</i>	2	2	4	8	2
ρ (выч.), г см ^{–3}	1.456	1.397	1.489	1.472	1.563
<i>F</i> (000)	690	702	1260	2696	568
μ , мм ^{–1}	1.17	1.10	1.28	1.19	1.48
θ диапазон, град	2.3–31.0	3.4–31.4	3.2–30.9	1.5–31.0	2.1–30.9
Диапазон индексов <i>hkl</i>	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 –15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 –18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	–1 ≤ <i>h</i> ≤ 10 –17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 –18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 –31 ≤ <i>k</i> ≤ 31 –1 ≤ <i>l</i> ≤ 16	–20 ≤ <i>h</i> ≤ 19 –29 ≤ <i>k</i> ≤ 29 –20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 –14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 –17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Количество измеренных отражений	23940	16655	51585	75792	26471
Количество независимых отражений	6407	6628	5966	12969	5091
Количество отражений с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	6264	3777	5546	11590	4974
Число параметров	402	409	372	798	327
<i>R</i> ₁	0.0326	0.146	0.0364	0.0379	0.0383
<i>wR</i> ₁ (<i>F</i> ²)	0.0912	0.3290	0.1018	0.1035	0.1055
GOOF	1.085	1.054	1.104	1.05	1.086
<i>Dr</i> _{max} / <i>Dr</i> _{min} , е Å ^{–3}	0.29/–0.48	1.95/–2.08	0.45/–0.60	0.85/–0.67	0.50/–0.65

сохраняли как размер, так и прозрачность зоны задержки в течение 48 ч (срок наблюдения).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ароилгидразоны 2-(N-тозиламино)бензальдегида — потенциальные тридентатные лиганды. Наличие в их молекулах нескольких “кислых” атомов водорода и существование нескольких таутомерных форм предполагает возможность получения различных типов комплексов металлов в зависимости от степени депротонирования гидразонов, природы металла и условий синтеза. Бензоилгидразон 2-(N-тозиламино)бензальдегида имеет широкое применение как хелатирующий и комплексообразующий агент вследствие его строения. Из-за склонности к образованию

таутомерных форм он может выступать как би- или тридентатный лиганд при образовании молекулярных комплексов. Таутомерия H₂L может реализовываться вследствие перехода протона в двух ключевых центрах лиганда — переход от гидразонного атома азота к тозильному атому азота и наоборот, а также переход кетонной формы в енольную и наоборот, по аналогии с салицилгидразоном 2-(N-тозиламино)бензальдегида, являющимся для него родственной структурой. В [2] описаны в основном ароилгидразоны 2-гидроксибензальдегидов, 2-гидрокси-1-нафталальдегидов, 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она, в которых реализуются координационные узлы MN₂O₂. В настоящей работе получены разнолигандные комплексы меди(II) на основе H₂L и гетероциклических оснований, в которых

реализуются структуры с координационными узлами MN_3O или MN_4O .

Бензоилгидразон 2-(N-тозиламино)бензальдегида получали конденсацией спиртовых растворов 2-(N-тозиламино)бензальдегида и бензоилгидразида. В спектре ЯМР 1H 2-(N-тозиламино)бензальдегида проявляются сигналы протонов CH_3 групп при 2.33 м.д., ароматических протонов при 7.19–7.80 м.д., протонов альдегидной группы при 9.99 м.д. и NH-протонов при 10.54 м.д.

В ИК-спектре альдегида наблюдаются полосы поглощения (ν , cm^{-1}): 3286, 3210 (NH), 1666 ($C=O$), 1340 ($asSO_2$), 1160 (sSO_2).

В спектре ЯМР 1H H_2L по сравнению с исходным альдегидом наблюдаются сигналы (δ , м.д.): 2.37 (3H, с, CH_3), 7.16–7.98 ($C_{ar}-H$), появляется новый сигнал 8.56 (1H, с, $CH=N$) азометинового протона, 11.10 (1H, с, $NH-Ts$) и 12.09 (1H, с, $NH-CO$) амидного протона. Такой спектр характерен для гидразонной таутомерной формы H_2L , подтверждением этому является его ИК-спектр, в котором наблюдаются полосы поглощения (ν , cm^{-1}): 1667 с ($C=O$), 1655 с, 1634 с ($CH=N$), 1607 с, 1336 с ($asSO_2$), 1155 о.с (sSO_2). Структура калиевой соли H_2L установлена методом РСА [15]. Бензоилгидразон 2-(N-тозиламино)бензальдегида, содержащий хелатофорные группировки ($NH-Ts$, $NH-CO$) может проявлять тридентатный характер.

Комплексы $CuLL^{1-6}$ получены взаимодействием эквимольных количеств метанольных растворов H_2L , гетероциклических оснований L^{1-6} ($L^1 = 1$ -пропил-2-аминобензимидазола, $L^2 = 1$ -гексил-2-аминобензимидазола, $L^3 = 1$ -октил-2-аминобензимидазола,

$L^4 = 2,2'$ -бипиридина, $L^5 = 1,10$ -фенантролина, $L^6 = 2$ -аминопиридина) и моногидрата ацетата меди(II). В зависимости от условий синтеза образуются аддукты, в которых к иону меди(II) может координировать H_2L либо в кето-, либо в енольной форме, как показано на схеме 1. Согласно данным элементного анализа, все комплексы меди имеют состав $CuLL^{1-6}$.

В ИК-спектрах полученных комплексов меди(II) $CuLL^{1-6}$ по сравнению с H_2L наблюдаются изменения, характерные при образовании аддуктов: исчезает полоса поглощения 1667 см^{-1} $\nu(C=O)$, проявляются полосы поглощения при 1633 см^{-1} $\nu(CH=N)$ и 1614 см^{-1} ($CuLL^1$), 1634 и 1615 см^{-1} ($CuLL^2$), 1654 и 1613 см^{-1} ($CuLL^3$), 1616 и 1605 см^{-1} ($CuLL^4$), 1612 и 1593 см^{-1} ($CuLL^5$), 1635 и 1612 см^{-1} ($CuLL^6$). Также понижаются значения максимумов полос поглощения, отвечающих колебаниям $\nu(asSO_2)$ и $\nu(sSO_2)$, до 1279 и 1133 см^{-1} ($CuLL^1$), 1295 и 1133 см^{-1} ($CuLL^2$), 1296 и 1131 см^{-1} ($CuLL^3$), 1294 и 1137 см^{-1} ($CuLL^4$), 1274 и 1139 см^{-1} ($CuLL^5$), 1279 и 1132 см^{-1} ($CuLL^6$) относительно их значений 1336 см^{-1} ($asSO_2$) и 1155 см^{-1} (sSO_2) для H_2L . В ИК-спектрах поглощения комплексов $CuLL^{1-3,6}$ наблюдаются интенсивные полосы поглощения $\nu(NH_2)$ в области $3489\text{--}3328\text{ см}^{-1}$.

Комплексы $CuLL^{1-6}$ парамагнитны. Измеренная магнитная восприимчивость комплексов $CuLL^{1-6}$ при комнатной температуре составила (М.Б.) 1.80 ($CuLL^1$), 1.82 ($CuLL^2$), 1.79 ($CuLL^3$), 1.87 ($CuLL^4$), 1.84 ($CuLL^5$), 1.76 ($CuLL^6$) и не менялась при понижении температуры до 77 К , что указывает на их мономерное строение.

Кристаллическое и молекулярное строение комплексов меди(II) $CuLL^{1,2,4-6}$ установлено методом монокристаллической рентгеновской

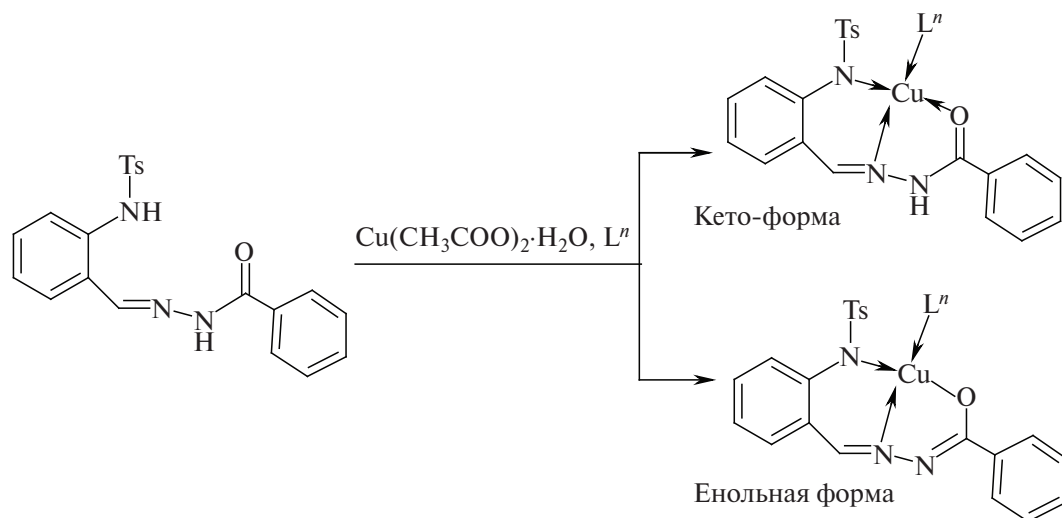


Схема 1. Синтез комплексов $CuLL^{1-6}$.

дифракции. Кристаллическое строение CuLL^3 установить не удалось, так как не были получены монокристаллы необходимого качества для рентгеноструктурного эксперимента. Строение аддуктов $\text{CuLL}^{1,2,4-6}$ вместе со схемой нумерации атомов показано на рис. 1–5, избранные расстояния связей и углов между ними приведены в табл. 2.

Аддукты $\text{CuLL}^{1,2,6}$ с монодентатными дополнительными лигандами кристаллизуются в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$, тогда как аддукты $\text{CuLL}^{4,5}$ с бидентатными дополнительными лигандами кристаллизуются в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$. В элементарной ячейке аддуктов CuLL^1 (рис. 1) и CuLL^5 (рис. 4) присутствуют также молекулы метанола. Кроме того, следует отметить, что в элементарной ячейке аддукта CuLL^5 присутствуют две независимые молекулы с близкими геометрическими параметрами.

Для всех аддуктов один тридентатный бензоилгидразон 2-(N-тозиламино)бензальдегида координирован к иону Cu(II) через депротонированный азот N(3) тозиламинового фрагмента, атомы азота N(2) и кислорода O(1) гидразонового фрагмента, формируя соответственно пяти- и шестичленные хелатные кольца. В аддуктах $\text{CuLL}^{1,2,6}$ (рис. 1, 2, 5) четвертая координационная связь образуется с атомом азота N(4) 1-пропил-2-аминобензимидазола, 1-гексил-2-аминобензимидазола и 2-аминопиридина соответственно. Ион меди(II) находится в этих аддуктах в искаженном плоско-квадратном окружении. Параметры плоско-квадратного искажения для тетракоординированных комплексов τ_4 [53] равны 0.27, 0.31 и 0.31 соответственно, что может указывать на реализацию внутримолекулярной водородной связи. Ионы Cu(II) выходят из плоскости, проходящей через три донорных атома лиганда L, примерно на одинаковое расстояние 0.35 Å (CuLL^1), 0.34 Å (CuLL^2) и 0.33 Å (CuLL^6).

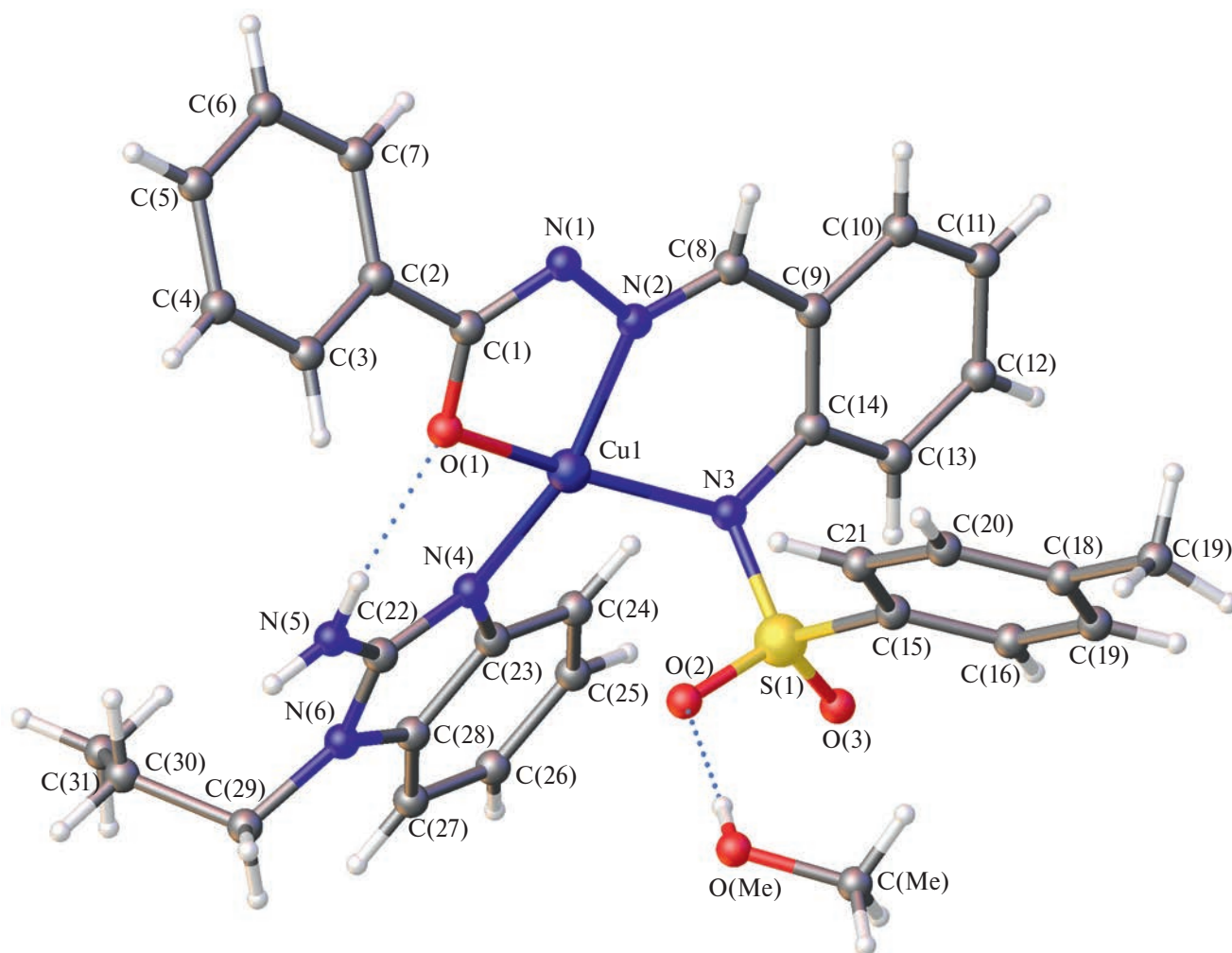


Рис. 1. Молекулярная структура CuLL^1 . Пунктиром показаны внутри- и межмолекулярные водородные связи.

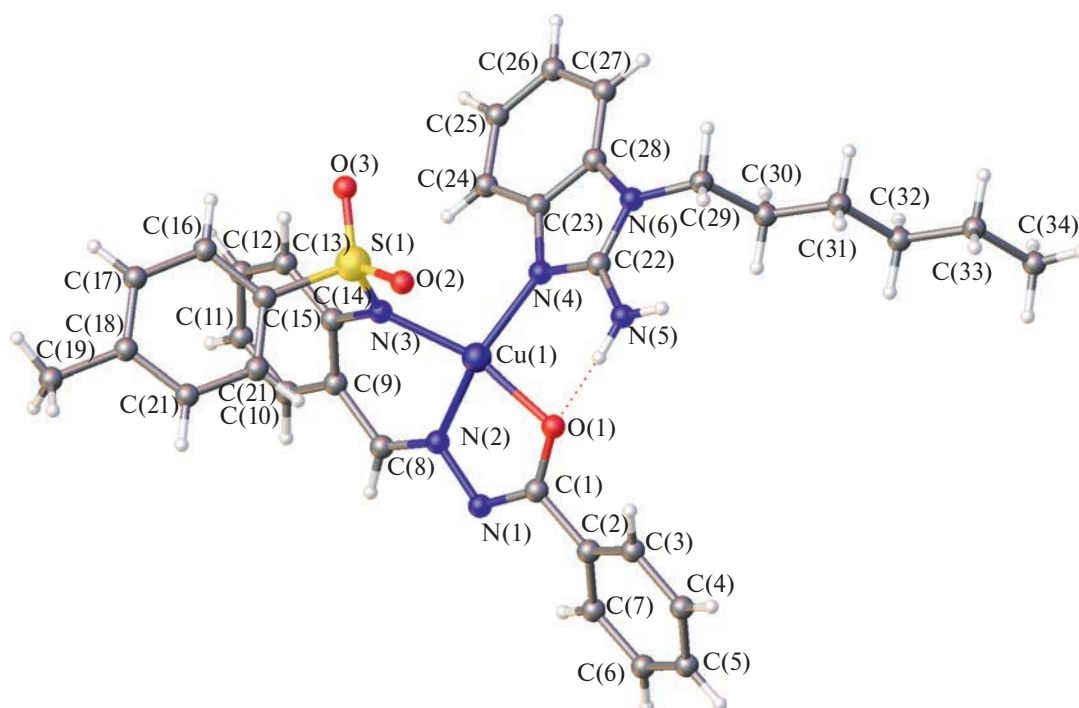


Рис. 2. Молекулярная структура CuLL^2 .

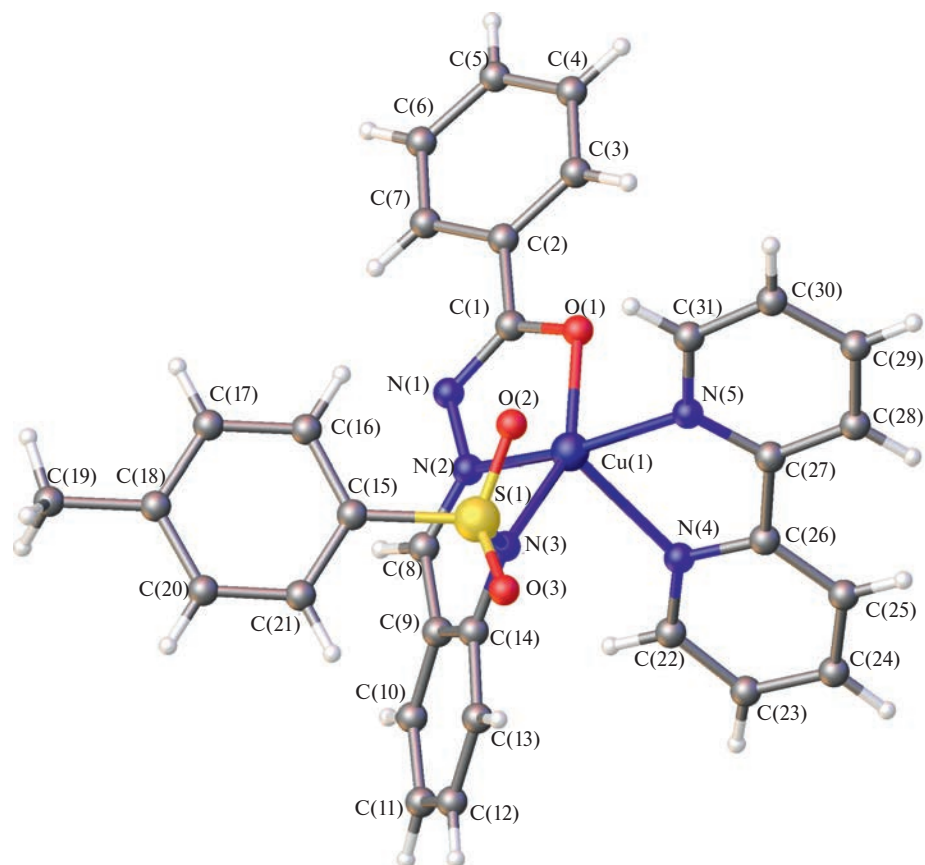


Рис. 3. Молекулярная структура CuLL^4 .

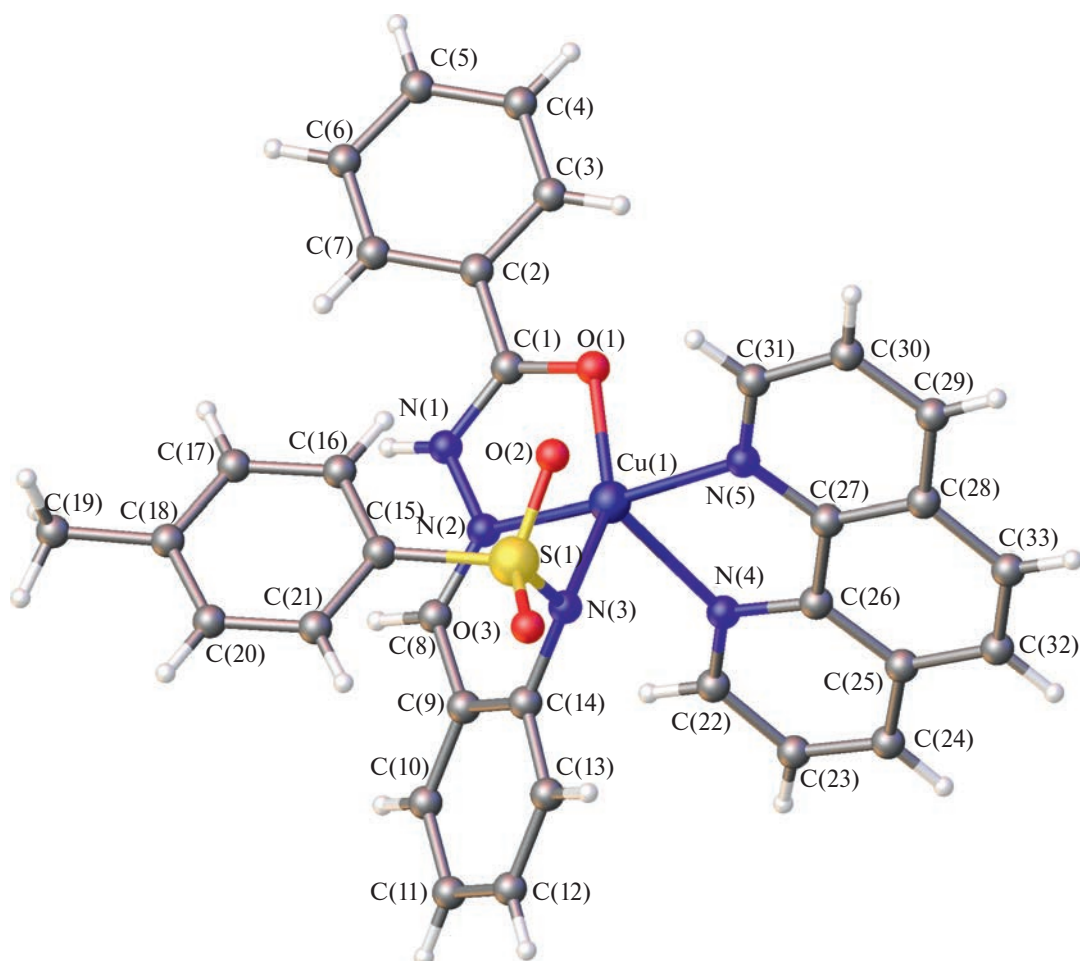
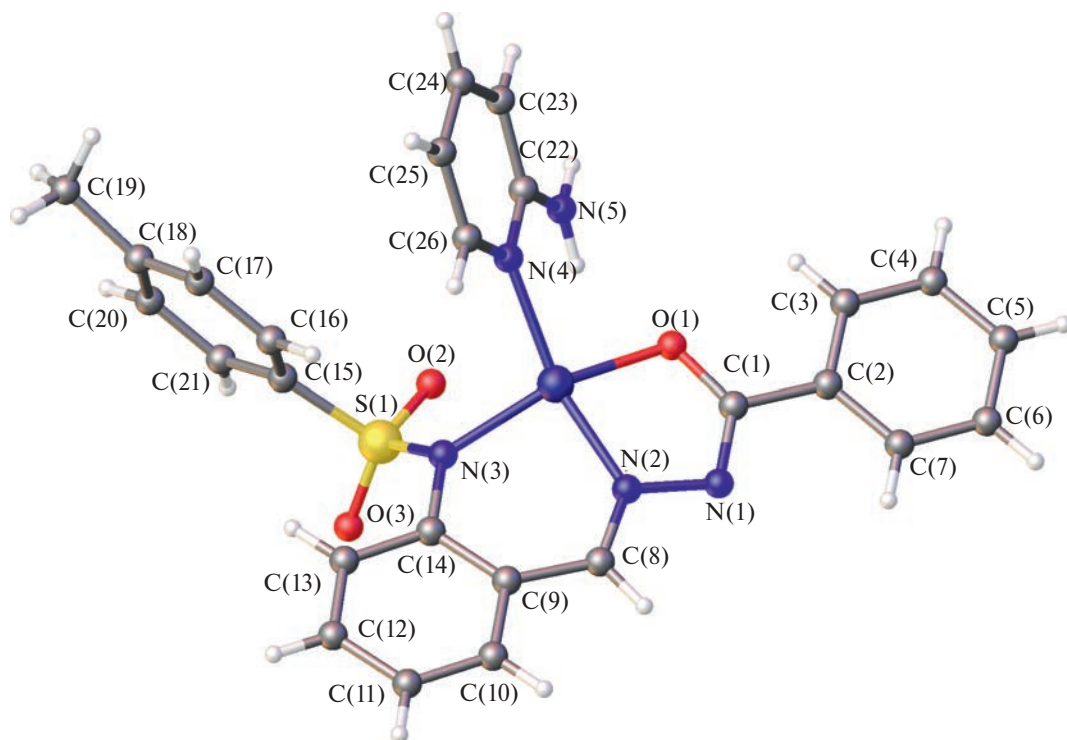
Рис. 4. Молекулярная структура CuLL⁵.Рис. 5. Молекулярная структура CuLL⁶.

Таблица 2. Избранные длины связей и углы в аддуктах CuLL^{1,2,4–6}

Связь	CuLL ¹	CuLL ²	CuLL ⁴	CuLL ⁵	CuLL ⁶
	<i>d</i> , Å				
Cu(1)–O(1)	1.951	1.953(7)	1.980	1.951, 1.974	1.928
Cu(1)–N(3)	1.970	1.962(10)	2.012	1.980, 1.999	1.973
Cu(1)–N(2)	1.959	1.904(12)	1.948	1.958, 1.951,	1.942
Cu(1)–N(4)	1.983	1.967(11)	2.013	2.027, 2.014	1.995
Cu(1)–N(5)			2.286	2.251, 2.256	
Cu(1)–O(2)	2.917	2.974	3.043	2.957	2.727
Cu(1)–O(3)	4.205	4.050	4.254	4.274	4.071
S(1)–O(2)	1.453	1.451	1.438	1.457	1.449
S(1)–O(3)	1.440	1.436	1.448	1.440	1.447
Угол	ω , град				
N(2) Cu(1) N(3)	89.3	89.6 (4)	87.7	88.7	90.7
O(1) Cu(1) N(4)	95.0	93.2 (3)	111.7	115.9	93.6
O(1) CuN(5)			88.0	93.7	
N(3) Cu(1) N(4)	100.1	101.5 (4)	93.7	92.4	101.1
N(3) Cu(1) N(5)			105.5	97.5	
N(2) Cu(1) O(1)	80.0	82.0 (3)	80.15	80.5	81.0
N(2) Cu(1) N(4)	163.7	156.71	101.7	102.3	156.3
N(2) Cu(1) N(5)			166.7	173.8	
O(1) Cu(1) N(3)	158.3	159.53	153.6	151.2	159.8

В аддуктах CuLL^{4,5}, помимо координации лиганда L, оба атома азота N(4) и N(5) дополнительные лиганды 2,2'-бипиридина (L⁴) и 1,10-фенантролина (L⁵) образуют связи с ионами меди, в результате чего координационный центр имеет пирамидальное окружение. Координационную геометрию ионов Cu(II) в этих аддуктах лучше всего определить через геометрический параметр Аддисона τ_5 [54]. Параметр τ_5 для CuLL⁴ (рис. 3) составил 0.22, а для CuLL⁵ равнялся 0.19 и 0.38 (для двух независимых молекул), указывая на искаженную квадратно-пирамидальную геометрию в обоих аддуктах.

Длины связей между атомами азота N(2), кислорода O(1) гидразонного фрагмента, атомом азота N(3) тозиламинового фрагмента и атомом меди(II) близки для всех аддуктов CuLL^{1,2,4–6} (табл. 2) и сопоставимы с другими тетра- и пентакоординированными аддуктами меди(II) с аналогичными гидразонными лигандами [9, 14, 21]. Длины связей между атомами азота N(4) и атомом меди(II) для тетракоординированных аддуктов CuLL^{1,2,6} изменяются от 1.967 Å (1-гексил-2-аминобензимидазол) до 1.995 Å (2-аминопиридин). В пентакоординированных аддуктах эти расстояния Cu(1)...N(4) несколько длиннее от 2.013 до 2.027 Å, однако пятая координационная связь Cu(1)...N(5) значительно длиннее всех остальных от 2.251 Å (CuLL⁵) до 2.286 Å (CuLL⁴).

Тозиламиновый фрагмент в каждом аддукте развернут таким образом, что один из атомов кислорода O(2) находится на более коротких расстояниях до координационного центра Cu(1) около 2.727–3.043 Å, тогда как другой атом кислорода имеет более длинные расстояния Cu(1)...O(3) около 4.050–4.274 Å. При этом двойные связи S(1)=O(2) и S(1)=O(3) имеют практически одинаковые расстояния (табл. 2).

Во всех аддуктах координированные дополнительные молекулы Lⁿ развернуты относительно плоскости лиганда L на углы, которые сильно зависят от их вида. Наименьшие углы разворота наблюдаются в CuLL¹ и CuLL² между плоскостями бензимидазола и лиганда L, 23.85° и 36.31° соответственно. В CuLL⁶ угол между 2-аминопиридином и L составляет около 53.79°, тогда как в CuLL⁴ и CuLL⁵ углы между плоскостью 2,2'-бипиридина или 1,10-фенантролина с плоскостью лиганда L максимальны в этом ряду аддуктов и равны 66.75° и 70.78° соответственно. Пространственная структура гидразонного лиганда L при его координации в аддуктах меняется мало. Угол между плоскостью толуольного кольца C(15)–C(21) тозиламинового фрагмента и плоскостью фенильного кольца C(9)–C(14) во всех аддуктах близок к значению около 71° в исходном гидразоне H₂L. Наибольшая вариация от 1.5° до 35.3° наблюдается для углов между

плоскостью фенильного кольца C(2)–C(7) и основной плоскостью O(1) C(1) N(1) N(2) гидразонного фрагмента.

Пространственная структура молекул и их упаковка в кристаллической решетке стабилизируются за счет внутри- и межмолекулярных связей, параметры которых приведены в табл. 3. Пример внутри- и межмолекулярных водородных связей в CuLL¹ показан на рис. 1. Также свой вклад в формирование супрамолекулярной архитектуры аддуктов вносят π–π-взаимодействия между бипиридиновыми, фенатролиновыми (рис. 6) кольцами в CuLL⁴, CuLL⁵ и фенильными кольцами гидразонного фрагмента в CuLL⁶. Более детальные параметры межмолекулярных π–π-взаимодействий и нумерация атомов сопряженных центроидов C_g(1) и C_g(2) приведены в табл. 4.

Полученный H₂L и аддукты CuLL^{1–6} были исследованы на антибактериальную, протистогридную и фунгистатическую активности. Результаты испытаний H₂L и комплексов представлены в табл. 5, из которой видно, что H₂L и все CuLL^{1–6} не обладают фунгистатической активностью. Аддукты меди(II) с 1,10-фенантролином CuLL⁵, 2-аминопиридином CuLL⁶ и 1-пропил-2-аминобензимидазолом CuLL¹ обладают бактериостатической активностью в отношении *Staphylococcus aureus*, однако она почти в 3 раза меньше по сравнению с применяющимся в медицинской практике фуразолидоном. Из всех соединений только аддукт CuLL⁶ активен в отношении *Escherichia coli*, но его бактериостатическая активность в 2 раза меньше в сравнении с референтным препаратом фуразолидоном. Наиболее значимый результат был получен при изучении протистогридных свойств изученных

Таблица 3. Геометрические параметры водородной связи в аддуктах CuLL^{1,2,4–6}

Соединение	D–H...A	A...H, Å	D–A, Å	D–H...A, град	Код симметрии
CuLL ¹	N(5)–H(5)...O(1)	1.955	2.713	143.51	x, y, z
	N(5)–H(5)...O(1)'	2.001	2.830	156.46	1 – x, 1 – y, z
CuLL ²	N(5)–H(5)...O(1)	2.099	2.763	131.62	x, y, z
	N(5)'–H(5)'\...O(3)	2.555	3.160	126.60	1 – x, 1 – y, 1 – z
CuLL ⁴	C(4)–H(4)...N(1)'	2.455	3.383	169.12	x, 1/2 – y, –1/2 + z
	C(17)–H(17)...O(1)'	2.569	3.513	133.07	1 – x, –y, 1 – z
CuLL ⁵	O(Me)–H(Me)...O(2)	2.030	2.835	160.25	x, y, z
CuLL ⁶	N(5)–H(5)...O(3)'	2.455	3.123	133.07	1 – x, –y, 1 – z

Таблица 4. Параметры π–π-взаимодействий*

Соединение	C _g (1)–C _g (2), Å	Сдвиг, Å	Угол α, град
CuLL ⁴	3.721	1.527	5.317
CuLL ⁵	3.748	0.984	11.086
CuLL ⁶	3.590		

* CuLL⁴ C_g(1) = C(22)–C(26), N(4), C_g(2) = C(27)'–C(31)', N(5)', CuLL⁵ C_g(1) = C(27)–C(31), N(5), C_g(2) = C(25)'–C(28)', C(32)', C(33)', CuLL⁶ C_g(1) = C(2)–C(7), C_g(2) = C(9)'–C(14)'.

Таблица 5. Протистогридная, фунгистатическая, бактериостатическая активность H₂L и аддуктов меди(II) CuLLⁿ

Соединение	<i>Colpoda steinii</i> , мкг/мл	<i>Penicillium italicum</i> , d зоны задержки, мм	<i>Escherichia coli</i> , 078, d зоны задержки, мм	<i>Staphylococcus aureus</i> , P-209, d зоны задержки, мм
H ₂ L	>500	0	0	0
CuLL ¹	0.97	0	0	8
CuLL ²	0.24	0	0	0
CuLL ⁴	125	0	0	0
CuLL ⁵	15.6	0	0	8
CuLL ⁶	0.48	0	9	9
Фуразолидон			20	25
Хлорохин	7.8			
Фундазол		35		

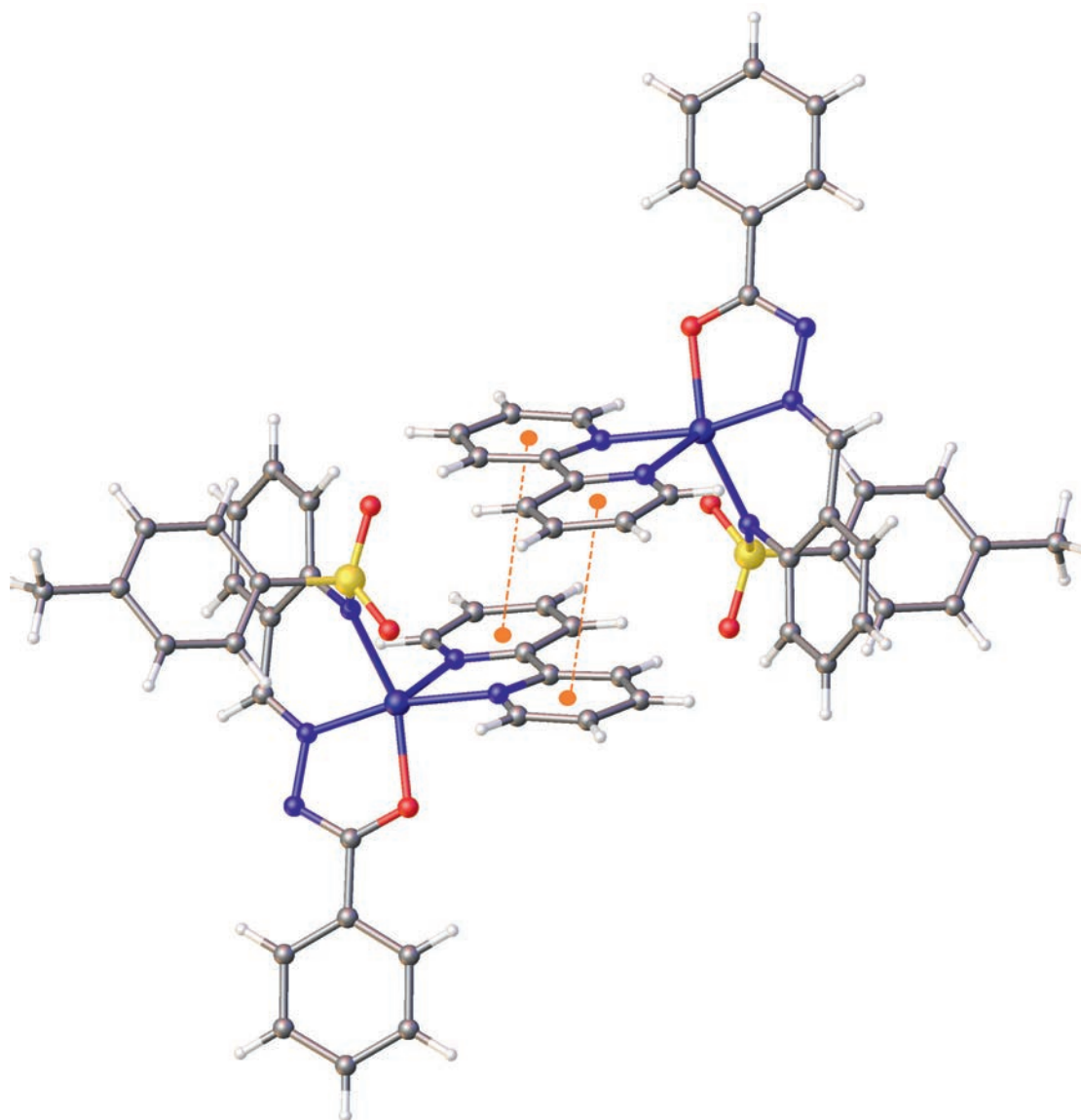


Рис. 6. π – π -взаимодействия в CuLL^4 .

соединений. Аддукт меди(II) с 1-гексил-2-аминобензимидазолом CuLL^2 проявил очень высокую протистоцидную активность в отношении *Colpoda steinii*, превышающую в 30 раз активность препарата сравнения хлорохина, доступного и широко применяющегося в медицинской практике в качестве антипротозойного лечебного средства. Протистоцидная активность аддуктов с 2-аминопиридином CuLL^6 и с 1-пропил-2-аминобензимидазолом CuLL^1 превышает активность хлорохина в 8 и 16 раз соответственно. Гидразон H_2L не обладает протистоцидной активностью в отношении *Colpoda steinii*. Поэтому можно сделать заключение о перспективности поиска антипротозойных препаратов в ряду комплексов металлов ароилгидразонов 2-(N-тозиламино)бензальдегида.

Таким образом, в данной работе был осуществлен синтез бензоилгидразона 2-(N-тозиламино)бензальдегида, строение которого охарактеризовано с помощью ИК- и спектроскопии ЯМР ^1H . Показано, что в молекуле H_2L реализуется таутомерная кето-форма. На основе H_2L и ряда гетероциклических оснований были синтезированы новые аддукты CuLL^{1-6} . По данным ИК-спектроскопии, было обнаружено, что во всех полученных комплексах, кроме CuLL^5 , лиганд H_2L координирует в енольной форме. В CuLL^5 лиганд координирует в кето-форме. Была измерена магнитная восприимчивость CuLL^{1-6} , которая подтверждает мооядерный характер молекулярного строения аддуктов. Методом РСА установлено молекулярное строение аддуктов. Исследована биологическая активность H_2L

и $\text{CuLL}^{1,2,4-6}$. Как H_2L , так и аддукты CuLL^{1-6} , имели слабые показатели бактериостатической активности в отношении грамотрицательных бактерий *Escherichia coli* и грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus* и полное отсутствие фунгистатической активности в отношении *Penicillium italicum*. Установлено, что аддукт меди(II) с 1-гексил-2-аминобензимидазолом CuLL^2 проявил наиболее высокую протистоцидную активность в отношении *Colpoda steinii*, превышающую почти в 30 раз препарат сравнения хлорохин. Аддукты с 2-аминопиридином CuLL^6 и с 1-пропил-2-аминобензимидазолом CuLL^1 превышают активность хлорохина в 8 и 16 раз соответственно, что говорит о перспективности поиска антипротозойных препаратов в ряду аддуктов ароилгидразонов 2-(N-тозиламино) бензальдегида.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание в сфере научной деятельности 2023 г. № FENW-2023-0011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стариков А.Г., Коган В.А., Луков В.В. и др. // Коорд. химия. 2009. Т. 35. № 8. С. 625 (Starikov A.G., Minkin V.I., Kogan V.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2009. V. 35. № 8. P. 616. <https://doi.org/10.1134/S1070328409080090>).
2. Бурлов А.С., Власенко В.Г., Чальцев Б.В. и др. // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 7. С. 391. <https://doi.org/10.31857/S0132344X2107001X> (Burlov A.S., Vlasenko V.G., Chal'tsev B.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 7. С. 439. <https://doi.org/10.1134/S1070328421070010>).
3. Mohan M., Gupta N.S., Gupta M.P. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1988. V. 152. № 1. P. 25. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)90726-6](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)90726-6)
4. Mohan M., Gupta N.S., Gupta M.P. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1987. V. 135. № 3. P. 167. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)81295-5](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)81295-5)
5. Ainscough E.W., Brodie A.M., Denny W.A. et al. // J. Inorg. Biochem. 1999. V. 77. № 3–4. P. 125. [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(99\)00131-2](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(99)00131-2)
6. Shiow Jin Tan, Mahasin Alam Sk, Peter Peng Foo Lee, et al. // Can. J. Chem. 2012. V. 90. № 9. P. 762. <https://doi.org/10.1139/v2012-053>
7. Singh V.P., Singh S., Katiyar A. // J. Enz. Inhib. Med. Chem. 2009. V. 24. № 2. P. 577. <https://doi.org/10.1080/14756360802318662>
8. Nejad F.K., Khosravan M., Ebrahimipour S.Y. et al. // Appl. Organometall. Chem. 2018. V. 32. Art e3907. <https://doi.org/10.1002/aoc.3907>
9. Patel R.N., Rawat S.P., Choudhary M., et al. // Inorg. Chim. Acta. 2012. V. 392. P. 283. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2012.03.040>
10. Tupolova Yu.P., Popov L.D., Lukov V.V. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2009. № 635. P. 530. <https://doi.org/10.1002/zaac.200801299>
11. Попов Л.Д., Туполова Ю.П., Левченко С.И. и др. // Коорд. химия. 2007. Т. 33. № 3. С. 216 (Popov L.D., Tupolova Y.P., Levchenkov S.I. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2007. V. 33. P. 208. <https://doi.org/10.1134/S1070328407030098>).
12. Schleife F., Rodenstein A., Kirmse R. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2011. V. 374. № 1. P. 521. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.02.064>
13. Kun Zhanga, Fu- Sheng Guoa, Yao-Yu Wanga et al. // Inorg. Chem. Commun. 2017. V. 76. P. 95. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.01.005>
14. Iskander M.F., Khalil T.E., Werner R. et al. // Polyhedron. 2000. V. 19. P. 1181. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)00366-1](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)00366-1)
15. Utochnikova V.V., Kovalenko A.D., Burlov A.S. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 12660. <https://doi.org/10.1039/C5DT01161B>
16. Kovalenko A.D., Bushmarinov I.S., Burlov A.S. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 4524. <https://doi.org/10.1039/C7DT04387B>
17. Kovalenko A., Rublev P.O., Tcelykh L.O. et al. // Chem. Mater. 2019. V. 31. P. 759. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03675>
18. Sutradhara M., Martins L., Guedes da Silva F. et al. // Appl. Catalysis. A. 2015. V. 493. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.01.005>
19. Jaiswal V., Gupta S.R., Rastogi R.B. et al. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 9. P. 5092. <https://doi.org/10.1039/c4ta05663a>
20. Liu Huiyan Wang Haiying, Gao Feng et al. // J. Coord. Chem. 2007. V. 60. № 24. P. 2671. <https://doi.org/10.1080/00958970701302404>
21. Xian-Fa Zhang, Shan Gao, Li-Hua Huo et al. // Acta Crystallogr. E. 2004. V. 60. Art m1675. <https://doi.org/10.1107/S1600536804026169>
22. Cassoux P., Valade L., Fabre P.L. // Comprehensive Coordination Chemistry II / Ed. Lever A.B.P. 2003. V. 1. P. 761.
23. Rodriguez A., Garcfa-Vazquez J.A. // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 303. P. 42. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.05.006>
24. Bernal M., Garcfa-Vazquez J.A., Romero J. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1999. V. 295. № 1. P. 39. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(99\)00304-7](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(99)00304-7)

25. *Garnovskii A.D., Burlov A.S., Garnovskii D.A. et al.* // Polyhedron. 1999. V. 18. № 6. P. 863.
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(98\)00372-6](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(98)00372-6)
26. *De Luca L.* // Current Med. Chem. 2006. V. 13. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.2174/0929867310607010001>
27. *Buncel E., Onyido I., Label J.* // Compd. Radiopharm. 2002. V. 45. P. 91.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.528>
28. *Lippard S.J., Berg J.M.* Principles of Bioinorganic Chemistry. Mill Valley (California): University Science Books, 1994. 411 p.
29. Concepts and Models in Bioinorganic Chemistry / Eds. Kraatz H.-B., Metzler-Nolte N. Wiley. VCH, 2006. 443 p.
30. *Matthews J.M., Loughlin F.E., Mackay J.P.* // Current Opin. Struct. Bio. 2008. V. 18. № 4. P. 484.
<https://doi.org/10.1016/j.sbi.2008.04.00>
31. *Гарновский Д.А., Гарновский А.Д., Садименко А.П. и др.* // Коорд. химия. 1994. Т. 20. № 1. С. 17 (*Garnovskii D.A., Garnovskii A.D., Sadimenko A.P. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 1994. V. 20. P. 83).
32. *Leigh-Anne De J., Strasser C.E., Raubenheimer H.G. et al.* // Polyhedron. 2009. V. 28. № 16. P. 3635.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.07.063>
33. *Kitamura H., Ozawa T., Jitsukawa K. et al.* // Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 15. P. 3294.
<https://doi.org/10.1021/ic991200i>
34. *Bashirov D.A., Sukhikh T.S., Kuratieva N.V. et al.* // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 28309.
<https://doi.org/10.1039/C4RA03342F>
35. *Pakhmutova E.V., Malkov A.E., Mikhailova T.B. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2003. V. 52. № 1. P. 139.
<https://doi.org/10.1023/A:1022404617009>
36. *Stringfield T.W., Sheperd R.E.* // Inorg. Chem. Commun. 2001. V. 4. № 12. P. 760.
[https://doi.org/10.1016/S1387-7003\(01\)00318-5](https://doi.org/10.1016/S1387-7003(01)00318-5)
37. *Morkan I.A., Kutalmi G., Ozkar S.* // J. Organomet. Chem. 2004. V. 689. № 14. P. 2319.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2004.04.020>
38. *Stanfest-Hayser C.M., Mereiter K., Schmid R. et al.* // Dalton Trans. 2003. P. 2329.
<https://doi.org/10.1039/B302416D>
39. *Чернова Н.Н., Рябокобылко Ю.С., Брудзь В.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. 1971. Т. 7. № 8. С. 1680 (*Chernova N.I., Ryabokobylko Y.S., Brudz V.G. et al.* // Zh. Neorg. Khim. 1971. P. 1680).
40. Очерки по химии азолов / Под ред. Назарова З.Н. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1965.
41. *Lazarenko V.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V.* // Crystals. 2017. V. 7. P. 325.
<https://doi.org/10.3390/cryst7110325>
42. *Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A.* // Crystal. Res. Technol. 2020. V. 55. P. 1900184.
<https://doi.org/10.1002/crat.201900184>
43. *Kabsch W.* // Acta Crystallogr. D. 2010. V. 66. P. 125.
<https://doi.org/10.1107/S0907444909047337>
44. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
45. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
46. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
47. *Khabriev, R.U.* Manual on Experimental (Preclinical) Study of New Pharmaceuticals, Moscow: Medicine, 2005.
48. *Fetisov L.N., Zubenko A.A., Bodryakov A.N. et al.* Proc. Int. Parasitol. Symp. "Modern Problems of General and Partial Parasitology". 2012. P. 70.
49. *Burlov A.S., Vlasenko V.G., Koshchienko Yu.V. et al.* // Polyhedron. 2018. V. 144. P. 249.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.01.020>
50. *Burlov A.S., Vlasenko V.G., Koshchienko Y.V. et al.* // Polyhedron. 2018. V. 154. P. 65.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.07.034>
51. A Guide to Preclinical Drug Research. Pt. 1 / Ed. Mironov A.N. Moscow: Grif i Ko., 2012.
52. Determination of the Sensitivity of Microorganisms to Antibacterial Drugs: Guidelines. MUK 4.2.1890–04. Moscow: Medicine, 2004.
53. *Yang L., Powell D.R., Houser R.P.* // Dalton Trans. 2007. P. 955.
<https://doi.org/10.1039/b617136b>
54. *Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J. et al.* // Dalton Trans. 1984. № 7. P. 1349.
<https://doi.org/10.1039/DT9840001349>

Copper(II) 2-(N-Tosylamino)benzaldehyde Benzoylhydrazone Complexes: Synthesis, Structures, Properties, and Biological Activity

B. V. Chal'tsev^a, A. S. Burlov^a, *, V. G. Vlasenko^b, Yu. V. Koshchienko^a, A. A. Zubenko^c, A. I. Klimenko^c, V. A. Lazarenko^d, S. A. Mashchenko^a, E. V. Korshunova^a, and T. V. Lifintseva^e

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

^bResearch Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

^cNorth-Caucasian Zonal Scientific Research Veterinary Institute — Branch of the Federal State Budget Scientific Institution "Federal Rostov Agricultural Research Centre", Novocherkassk, Russia

^dNational Research Center Kurchatov Institute, Moscow, Russia

^eSouthern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

*e-mail: anatoly.burlov@yandex.ru

A number of new copper(II) complexes of 2-(N-tosylamino)benzaldehyde benzoylhydrazone (H_2L) $CuLL^n$ ($n = 1-6$) with heterocyclic donor ligands ($L^1 = 1$ -propyl-2-aminobenzimidazole, $L^2 = 1$ -hexyl-2-aminobenzimidazole, $L^3 = 1$ -octyl-2-aminobenzimidazole, $L^4 = 2,2'$ -bipyridine, $L^5 = 1,10$ -phenanthroline, and $L^6 = 2$ -aminopyridine) is synthesized. The structures and compositions of the synthesized compounds are determined by elemental analysis, 1H NMR spectroscopy, IR spectroscopy, and magnetochemistry. The molecular structures of complexes $CuLL^{1,2,4-6}$ are determined by XRD (CIF files CCDC nos. 2341480 ($CuLL^1$), 2341468 ($CuLL^2$), 2341478 ($CuLL^4$), 2341477 ($CuLL^5$), and 2341479 ($CuLL^6$)). The biological activity of the complexes is studied. The adducts with L^1 , L^2 , and L^6 exhibit a significantly higher anti-protist activity than chloroquine used as the reference compound.

Keywords: benzoylhydrazone, 2-(N-tosylamino)benzaldehyde, copper(II) complexes, IR spectroscopy, XRD, biological activity

УДК 661.848; 541.49

СМЕШАННОКАРБОКСИЛАТНЫЕ КАДМИЙ-ЕВРОПИЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С АНИОНАМИ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

© 2024 г. М. А. Шмелев^{1, *}, Т. Д. Шатров^{1, 2}, О. В. Зверева^{1, 3}, А. А. Левина⁴,
Ю. К. Воронина¹, А. А. Сидоров¹, И. Л. Еременко¹

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

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

³Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

⁴Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

*e-mail: shmelevma@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.03.2024 г.

После доработки 03.04.2024 г.

Принята к публикации 04.04.2024 г.

Получена серия смешаннокарбоксилатных EuCd соединений с 1,10-фенантролином (Phen) и анионами бензойной H(Bz), пентафторбензойной H(Pfb), 3,5-динитробензойной H(3,5-Nbz) и 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной H(Dtbbz) кислот $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(\text{Pfb})_{5,4}(\text{Bz})_{4,6}] \cdot 2\text{MeCN}$ (I), $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(3,5\text{-Nbz})_{4,1}(\text{Bz})_{5,9}]$ (II) и $[\text{EuCd}_2(\text{EtOH})_4(\text{Dtbbz})_6(\text{Pfb})]$ (III). Варьирование сочетаний ароматических анионов позволило выявить влияние различных факторов на состав и строение новых соединений. Показано, что в случае бензоатно-пентафторбензоатного соединения I и 3,5-динитробензоатно-бензоатного соединения II ароматические заместители анионов имеют нецелочисленные заселенности и занимают близкие позиции в структуре комплекса. Совмещение в составе соединения III более объемных 3,5-ди-*трет*-бутилбензоатных и пентафторбензоатных анионов привело к формированию соединения с целочисленными заселенностями позиций анионов. Синтезированные соединения охарактеризованы методами РСА, ИК-спектроскопии и CHN-анализа.

Ключевые слова: смешаннокарбоксилатные комплексы, кадмий, европий, рентгеноструктурный анализ, нековалентные взаимодействия

DOI: 10.31857/S0132344X24120032, EDN: LMEQGM

Актуальным направлением исследований в области химии и материаловедения является направленное получение соединений с заданным сочетанием свойств. Известно, что соединения лантанидов обладают уникальными физико-химическими свойствами и могут использоваться в качестве функциональных материалов в различных областях: лазеры, системы освещения, электролюминесцентные приборы и диоды, сенсоры, катализ, биомедицинская визуализация, магнитные холодильники и многое другое [1–7].

Одновременное совмещение в составе соединения лантанида нескольких ионных солигандов может приводить к структурной модификации и улучшению их люминесцентных свойств за счет варьирования геометрии координационных полиэдров ионов металла и минимизации межйонных взаимодействий [8–11]. На примере соединений европия показано, что одновременное совмещение четырех ионных лигандов в составе комплекса

может приводить к пятикратному увеличению значений эффективности люминесценции [12]. Использование четырех ионных лигандов при синтезе комплекса самария привело к получению соединения с рекордным значением квантового выхода люминесценции для данного иона металла [13]. Введение *d*-блока, состоящего из иона *d*10 металла с органическими молекулами-антеннами, в координационное окружение иона лантанида также может оказывать влияние на эффективность люминесценции соединений за счет изменения энергии триплетного уровня [14–16].

Цель нашей работы — исследование смешаннокарбоксилатных {EuCd} соединений с анионами бензойной H(Bz), пентафторбензойной H(Pfb), 2,4-динитробензойной H(2,4-Nbz), 3,5-динитробензойной H(3,5-Nbz) и 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной H(Dtbbz) кислот. Сочетание перфторированных и нефторированных ароматических анионов в структуре коор-

динационного соединения может приводить к формированию множественных нековалентных взаимодействий [17–19]. Для таких систем характерно формирование плотной стопочной упаковки ароматических циклов и их сближение на расстояния до 3.4–3.6 Å за счет взаимодействий типа “арен-перфторарен” с вкладом различных нековалентных взаимодействий (π...π, C–F...π, C–H...F, F...F и др.), которые также могут существенно влиять на молекулярную и кристаллическую структуру [20–23]. Такое сочетание анионов может быть целенаправленно использовано для получения заданного структурного типа, например при создании благоприятных условий для протекания топохимических реакций [24–26]. Также была исследована возможность формирования смешаннокарбоксилатных комплексов с анионами 2,4-динитробензойной H(2,4-Nbz) и 3,5-динитробензойной кислот H(3,5-Nbz) с анионами бензойной кислоты. Хотя динитробензоатные комплексы относительно бесперспективны для получения фотолюминесцентных материалов [27–29], данные лиганды интересны с позиции стабилизации структур, которые могут быть аналогами пентафторбензоатных, поскольку NO₂-группы являются одними из самых сильных электроноакцепторных заместителей и могут обеспечивать реализацию столь же значимых нековалентных взаимодействий, что и фторзамещенные ароматические фрагменты [30]. Данные взаимодействия характеризуются высокой степенью направленности, а их энергия сопоставима с энергией водородной связи. Также в рамках данной работы получен смешаннокарбоксилатный пентафторбензоатно-3,5-ди-*трет*-бутилбензоатный комплекс. 3,5-ди-*трет*-бутилбензоатный анион включает два сильных электронодонорных заместителя, что может усиливать стекнинг-взаимодействия с пентафторбензоатным анионом, однако при этом могут возникать стерические затруднения, вызванные двумя объемными заместителями [31].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом комплексов, выполняли на воздухе с использованием этанола (96%) и ацетонитрила (99%). Для получения новых соединений использовали следующие реагенты: Eu(NO₃)₃ · 6H₂O (99.9%, “Ланхит”), KOH (ч.д.а.), бензойную кислоту (H(Bz), 99%), Phen · H₂O (99%, Alfa Aesar). Соединения [Cd₃(H₂O)(EtOH)₃(Dtbbz)₆] [32], [Eu₂(H₂O)₈(Pfb)₆] [33], [Cd(H₂O)₂(3,5-Nbz)₂]_n [34], [Cd(H₂O)₃(Bz)₂] [35] синтезировали по ранее описанным методикам.

ИК-спектры соединений регистрировали на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Spectrum 65 (PerkinElmer) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 4000–400 см^{–1}. Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе EuroEA 3000 (EuroVector).

Синтез [Eu₂Cd₂(Phen)₂(Pfb)_{5,4}(Bz)_{4,6}] · 2MeCN (I). К раствору 0.065 г соединения [Cd(H₂O)₃(Bz)₂] (0.166 ммоль) в 10 мл MeCN и 10 мл EtOH добавляли 0.143 г [Eu₂(H₂O)₈(Pfb)₆] (0.083 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 20 мин при 70°C и к горячему раствору добавляли навеску 0.033 г 1,10-фенантролина (0.166 ммоль) и перемешивали до растворения осадка. Полученный бесцветный раствор выдерживали при 70°C в закрытой вials. Образовавшиеся через 3 сут бесцветные кристаллы, пригодные для PCA, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN (T = ~5°C). Выход I · 0.092 г (41.5% в расчете на соединение [Cd(Bz)₂(H₂O)₃]).

Найдено, %:	C 44.2;	H 1.5;	N 3.1.
Для C ₉₈ H ₄₅ N ₆ O ₂₀ F ₂₇ Cd ₂ Eu ₂			
вычислено, %:	C 44.1;	H 1.7;	N 3.2.

ИК-спектр (НПВО; ν, см^{–1}): 3633 сл, 3359 сл, 3225 сл, 2630 сл, 1920 сл, 1695 ср, 1624 ср, 1594 ср, 1577 ср ν(C–F), 1492 с ν_{as}(COO[–]), 1412 с ν(C–F), 1376 с ν_{sy}(COO[–]), 1322 ср, 1245 ср, 1175 ср δ(C–H), 1108 с ν(C–F), 989 с, 940 ср, 826 ср (C–C)_{ar}, 748 с (C–C)_{ar}, 712 с (C(C–C)_{ar}C)oop_{ar}, 648 ср, 611 с, 581 с, 551 с, 507 с, 465 с, 433 с (C–C)_{ar}.

Синтез [Eu₂(H₂O)₂Cd₂(Phen)₂(3,5-Nbz)_{4,1}(Bz)_{5,9}] (II). К навеске 0.049 г Eu(NO₃)₃ · 6H₂O (0.108 ммоль) в 10 мл EtOH добавляли раствор 0.057 г K(Bz) (0.324 ммоль), полученный при взаимодействии 0.018 г KOH (0.324 ммоль) и 0.039 г H(Bz) (0.324 ммоль) в 15 мл EtOH. Реакционную смесь перемешивали 15 мин при 70°C и отфильтровывали образовавшийся белый осадок KNO₃. В полученный маточный раствор добавляли 0.042 г [Cd(H₂O)₂(3,5-Nbz)₂]_n (0.108 ммоль) и 0.019 г 1,10-фенантролина (0.108 ммоль) и перемешивали 30 мин при 70°C до растворения реагентов. Бесцветный раствор выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении. Образовавшиеся через 5 сут бесцветные кристаллы, пригодные для PCA, отделяли декантацией, промывали холодным EtOH (T ≈ 5°C) и сушили на воздухе. Выход II 0.039 г (27.1%) в расчете на [Cd(H₂O)₂(3,5-Nbz)₂]_n.

Найдено, %: C 42.1; H 2.4; N 8.4.
 для $C_{42.045}H_{57.8}N_{16.2}O_{46.4}Cd_2Eu_2$
 вычислено, %: C 42.0; H 2.2; N 8.5.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 3093 сл.ш $\nu(C-H)$, 1983 сл, 1709 сл, 1610 ср, 1536 с $\nu_{as}(COO^-)$, 1395 с $\nu_s(COO^-)$, 1343 с $\nu(NO_2)$, 1224 сл, 1177 сл, 1144 сл, 1074 ср, 1024 сл, 924 сл, 847 ср $\nu(C-C)_{ar}$, 792 сл, 716 с $\nu(C-C)_{oopar}$, 680 ср $\nu(C-C)_{ar}$, 642 сл, 532 сл, 420 ср $\nu(C-C)_{ar}$.

Синтез $[EuCd_2(EtOH)_4(Dtbbz)_6(Pfb)]$ (III). К раствору 0.357 г соединения $[Cd_3(H_2O)(EtOH)_3(Dtbbz)_6]$ (0.188 ммоль) в 20 мл EtOH добавляли навеску 0.214 г $[Eu_2(H_2O)_8(Pfb)_6]$ (0.125 ммоль) и перемешивали при 60°C до полного растворения реагентов. Полученный бесцветный раствор выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении. Образовавшиеся через 10 сут бесцветные кристаллы, пригодные для PCA, отделяли декантацией, промывали холодным EtOH ($T \approx 5^\circ C$) и сушили на воздухе. Выход III 0.081 г (29.8%) в расчете на $[Cd_3(H_2O)(EtOH)_3(Dtbbz)_6]$.

Найдено, %: C 58.3; H 6.8.
 для $C_{105}H_{150}O_{18}F_5Cd_5Eu$
 вычислено, %: C 58.1; H 7.0.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 2962 ср $\nu(C-H)$, 2908 сл $\nu(C-H)$, 2873 сл $\nu(C-H)$, 2623 сл, 1742 сл, 1648 с $\nu(C-C)$, 1624 ср, 1591 с $\nu(C-F)$, 1497 с $\nu_{as}(COO^-)$, 1393 с $\nu_s(COO^-)$, 1325 ср, 1251 с, 1155 сл, 1110 ср $\nu(C-F)$, 1044 сл, 997 с, 930 ср, 895 ср, 827 ср, 773 ср, 744 ср, 698 ср, 587 сл, 479 ср.

PCA монокристаллов соединений I–III выполнен на дифрактометре Bruker Apex II, оборудованном CCD-детектором (MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) [36]. Для всех соединений введена полуэмпирическая поправка на поглощение по программе SADABS. Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода при атомах углерода органических лигандов генерированы геометрически и уточнены в модели “наездника”, атомы водорода OH-групп локализованы из разностных Фурье-синтезов. В структурах I и II разупорядоченные кольца C(6) уточнены с фиксированной геометрией в приближении жесткого тела. Расчеты проведены по комплексу программ SHELX [37] с использованием OLEX2 [38]. Заселенности разупорядоченных анионов Pfb/Bz и 3,5-Nbz/Bz определяли через

свободные переменные и затем фиксировали с точностью 0,05 от целого. Четыре сольватные молекулы ацетонитрила в структуре II не удалось смоделировать надлежащим образом, и они были удалены с помощью инструмента BYPASS, встроенного в пакет программ OLEX 2. Геометрию полиэдров определяли по значению коэффициента CShM с использованием программы SHAPE2.1 [39]. Коэффициент CShM показывает отклонение координат атомов в координационном окружении иона металла от вершин идеальных многогранников. Полное соответствие геометрии полиэдра с идеальными многогранниками достигается при значении CShM, равном 0. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур I–III приведены в табл. 1, их основные расстояния и углы — в табл. 2, основные расстояния и углы внутри- и межмолекулярных взаимодействий — в табл. 3–5.

Координаты атомов и другие параметры соединений I–III депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2335533, 2335534, 2335535 соответственно; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии бензоата кадмия и пентафторбензоата европия с 1,10-фенатролином формируются кристаллы смешаннокарбоксилатного соединения $[Eu_2Cd_2(Phen)_2(Pfb)_{5.4}(Bz)_{4.6}] \cdot 2MeCN$ (I, схема 1). По данным PCA, в структуре I, содержащей 10 карбоксилатных лигандов, ароматические заместители двух из них уточняются как смесь Pfb/Bz-анионов, занимающих близкие позиции и имеющих нецелочисленные заселенности в соотношении 0.7/0.3. Эти данные можно объяснить только одновременным присутствием в кристалле двух смешаннокарбоксилатных молекул состава $[Eu_2Cd_2(Phen)_2(Pfb)_4(Bz)_6]$ и $[Eu_2Cd_2(Phen)_2(Pfb)_6(Bz)_4]$. Соотношение Pfb/Bz-анионов в составе соединения I составляет 5.4/4.6 что отличается от исходного соотношения анионов в реакционной смеси, где оно составляло 6/4, однако данное отличие, возможно, обусловлено погрешностью эксперимента.

Взаимодействие 3,5-динитробензоата кадмия с бензоатом Eu и 1,10-фенатролином привело к получению кристаллов соединения $[Eu_2(H_2O)_2Cd_2(Phen)_2(3,5-Nbz)_{4.1}(Bz)_{5.9}]$ (II, схема 1). В молекулярном соединении II ароматические заместители четырех из десяти анионов не упорядочены и в соседних позициях находятся одновременно фенильный и 3,5-динитрофенильные

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры расчетов структуры кристаллов I–III

Параметр	Значение		
	I	II	III
<i>M</i> , г/моль	2668.12	2687.28	2172.00
<i>T</i> , К	100	150	100
Сингония	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Пр. группа	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> ₂ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	11.9507(8)	13.5311(9)	17.7881(12)
<i>b</i> , Å	14.7199(10)	14.9123(10)	28.333(2)
<i>c</i> , Å	15.3550(11)	15.5011(10)	21.7090(14)
α , град	61.616(2)	92.656(2)	90
β , град	87.815(2)	93.378(2)	94.537(2)
γ , град	76.169(2)	96.985(2)	90
<i>V</i> , Å ³	2298.5(3)	3094.7(4)	10907.0(14)
<i>Z</i>	1	1	4
ρ (выч.), г см ^{−3}	1.928	1.442	1.323
μ , мм ^{−3}	1.935	1.425	1.023
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$, град	1.762–26.000	1.920–6.000	2.244–25.999
<i>F</i> (000)	1300	1329	4512
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.601/0.746	0.5515/0.7461	0.862/0.932
Измерено отражений	18262	20229	40688
Независимых отражений	8928	11961	10332
<i>R</i> _{int}	0.0387	0.0311	0.0668
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	6955	8975	8664
GOOF	1.020	1.039	1.044
<i>R</i> ₁ [*]	0.0393	0.0505	0.0650
<i>wR</i> ₂ ^{**}	0.0967	0.1410	0.1518
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, е/Å ³	−0.915/ 0.976	−1.216/ 1.568	−1.999/1.790

^{*} *R*₁ = $\Sigma||F_o| - |F_c|| / \Sigma|F_o|$.
^{**} *wR*₂ = $[\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$.

заместители в соотношении 0.65/0.35 и 0.3/0.7 соответственно. Тогда как четыре позиции 3,5-Nbz и две — Vz-аниона имеют целочисленные заселенности. Полученное в составе соединения II соотношение 3,5-Nbz/Vz-нионов составляет 4.1/5.9 и практически соответствует соотношению 4/6, которое использовалось в реакции получения соединения.

При использовании 2,4-динитробензоата кадмия вместо 3,5-динитробензоата в реакции с бензоатом Eu и Phen удалось выделить только кристаллы ранее описанного 2,4-динитробензоатного полимера [Eu₂Cd₂(Phen)₂(2,4-Nbz)₁₀]_n [40], что, по-видимому, связано с устойчивостью и низкой растворимостью образующегося координационного полимера (схема 1).

Совмещение в структуре комплекса более объемных 3,5-ди-*трет*-бутилбензоатных анионов с пентафторбензоатными анионами привело к формированию соединения с целочисленными заселенностями анионов

[EuCd₂(EtOH)₄(Dtbbz)₆(Pfb)] (III, схема 1). При этом на шесть анионов Dtbbz приходится только один анион Pfb. Полученный состав комплекса сильно отклоняется от используемых в реакции соотношений исходных реагентов, что свидетельствует об устойчивости соединения такого состава и строения.

Возможность успешного синтеза смешаннокарбоксилатных комплексов практически не вызвала сомнений, поскольку аналогичные соединения нами уже были получены [41]. Неожиданным было то, что в составе соединений I и II анионы будут иметь нецелочисленные заселенности. Так, для сокристаллов органических молекул формирование твердых растворов с нецелочисленной заселенностью лигандов характерно, как правило, в случае молекул с близкой геометрией. Например, в случае органических сокристаллов, одним из компонентов которых была бензойная кислота, а вторым — какое-либо ее фторпроизводное, формирование

Таблица 2. Основные геометрические характеристики комплексов I–III

Связь	I	II	III
	d, Å		
Cd–N (Phen)	2.292(5), 2.345(3)	2.301(5), 2.329(5)	
M–O (Solv)		2.407(4) (Eu–O)	2.254(5), 2.401(4) (Cd–O)
Cd–O (RCOO)	2.431(4), 2.495(4) (Pfb) 2.228(3), 2.278(5) (Bz)	2.255(5) (Bz) 2.283(4) (3,5-Nbz) 2.274(5) (3,5-Nbz/Bz)	2.210(4)–2.401(5) (Dtbbz)
Eu–O (RCOO)	2.404(3)–2.588(3) (Pfb) 2.310(3), 2.316(3) (Bz) 2.346(3), 2.363(3) (Pfb/Bz)	2.408(4) (Bz) 2.407(4)–2.415(4) (3,5-Nbz) 2.327(4)–2.540(4) (3,5-Nbz/Bz)	2.306(5)–2.361(4) (Dtbbz) 2.574(4) (Pfb)
Cd...Eu	3.836(1)	3.831(1)	3.707(1)
Угол	ω, град		
CdEuEu	165.20(1)	171.95(1)	
CdEuCd			172.10(3)

Таблица 3. π...π-Взаимодействия в кристаллических упаковках комплексов I, II*

Взаимодействие	Cg...Cg, Å	Cg...Perp, Å	Код симметрии	α, угол
Комплекс I				
Bz...Pfb	3.728(3)	3.315(2)		14.0(3)
Pfb...Pfb	3.539(3)	3.208(2)	2-x, 1-y, 2-z	0.0(2)
Комплекс II				
3,5-Nbz...phen	3.661(4)	3.564(3)	1-x, 1-y, 2-z	7.5(3)
phen...phen	3.651(4)	3.455(3)	2-x, 1-y, 2-z	0.0(3)

* Cg — центроид ароматического кольца, Perp — перпендикуляр к плоскости кольца, α — двугранный угол между плоскостями I и J (град).

Таблица 4. O–H...O, C–H...F и C–H...O взаимодействия в кристаллических упаковках комплексов I–III

Взаимодействие	Расстояние, Å				Код симметрии
	X–H*	C — H···A, град	H···A	C···A	
Комплекс I					
C(11)—H(11)···F(33B)	0.95	138	2.32	3.091(11)	–x, 2–y, 1–z
C(20)—H(20)···F(4)	0.95	158	2.46	3.361(8)	1–x, 1–y, 2–z
C(43)—H(43)···F(27)	0.95	151	2.46	3.316(6)	2–x, 1–y, 1–z
C(44)—H(44)···O(8)	0.95	126	2.59	3.247(7)	x, y, –1+z
Комплекс II					
C(6)—H(6)···O(18)	0.95	128	2.41	3.082(15)	1–x, 1–y, 1–z
C(12)—H(12)···O(16)	0.95	169	2.43	3.369(11)	–1+x, y, z
C(21B)—H(21B)···O(11)	0.95	140	2.57	3.355(8)	
C(24)—H(24)···O(9)	0.95	162	2.36	3.272(7)	
C(31A)—H(31A)···O(24)	0.95	124	2.47	3.102(8)	1–x, 2–y, 1–z
C(35A)—H(35A)···O(21)	0.95	133	2.30	3.034(10)	2–x, 1–y, 1–z
Комплекс III					
O(7)—H(7)···O(9)	0.97	156	1.89	2.804(7)	1–x, 1–y, 1–z
O(9)—H(9)···O(8)	1.03	159	1.78	2.764(6)	1–x, y, 1/2–z

* X — атом О или С; А — атом О или F.

твердых растворов наблюдалось только для моно- и нескольких изомеров ди- и трифторбензойных кислот [42]. Для сокристаллов бензойной кислоты с 3,4,5-трифторбензойной, тетра- и пентафторбензойной кислот наблюдалось

формирование только органических сокристаллов постоянного состава [42, 43]. Также формирование нецелочисленных заселенностей не наблюдалось в случае полученных нами ранее бензоатно-пентафторбензоатных комплексов

Таблица 5. C—F...π и N—O...π взаимодействия в кристаллических упаковках комплексов I, II

Взаимодействие	X...Cg, Å	X—A...Cg, град	X...Perp, Å	Код симметрии
Комплекс I				
C(4)—F(4) ... Cg	3.457(6)	110.0(4)	4.125(7)	—x, —y, 2—z
C(27)—F(27) ... Cg	3.413(4)	70.1(3)	3.316(6)	2—x, 1—y, 2—z
C(35B)—F(35B) ... Cg	3.254(8)	84.7(6)	3.448(13)	1—x, 1—y, 2—z
Комплекс II				
N(3)—O(12) ... Cg	3.236(8)	93.5(6)	3.181	—x, 1—y, 2—z
N(7)—O(23) ... Cg	3.297(6)	90.1(4)	3.268	2—x, 1—y, 1—z

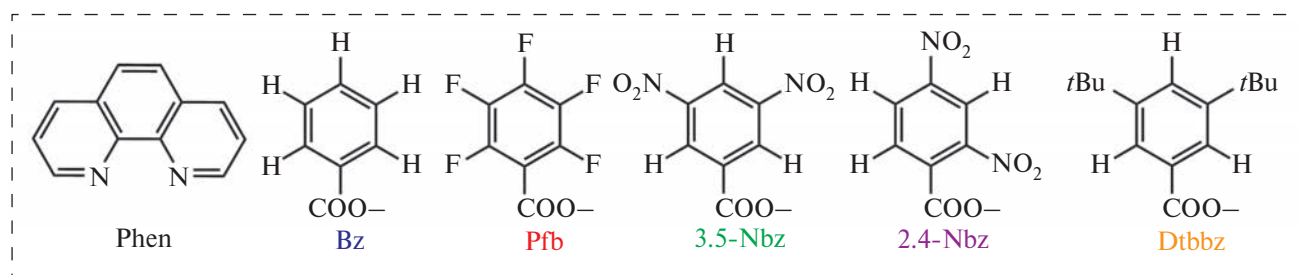
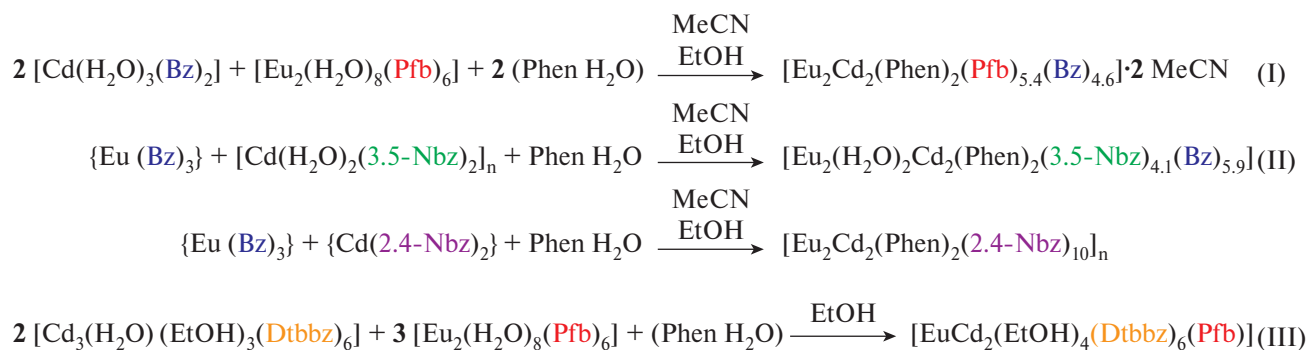


Схема 1. Синтез соединений I–III.

кадия и тербия $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Pfb})]_n \cdot n(\text{Pfb})$ и $[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})_2(\text{Bz})_2(\text{Pfb})_4] \cdot 2\text{HBz}$ [41]. В случае системы 3,5-динитробензоат–бензоат образование твердых растворов с нецелочисленными заселенностями также представлялось маловероятным. И, хотя строение продукта взаимодействия динитробензойных кислот с бензойной кислотой исследовано не было, известно, что различные производные динитробензола, сокристаллы динитробензойной кислоты с различными производными бензойной кислоты, а также тринитробензол при кристаллизации из бензола формируют исключительно сокристаллы [44–49].

Значения заселенностей неупорядоченных анионов соединений I, II получены из данных РСА и хорошо согласуются с результатами СНН-анализа. Также наличие двух анионов в составе соединений было подтверждено методом ИК-спектроскопии. Наиболее сильными

характеристическими полосами в спектрах являются пики колебаний карбоксилатных групп монокарбоновых кислот — 1492 и 1536 см^{-1} для ассиметричных и 1376 и 1395 см^{-1} валентных колебаний в комплексах I и II соответственно. Для соединения II наблюдается появление интенсивной полосы колебания нитратных заместителей в динитробензоатном анионе при 1343 см^{-1} . Для комплекса I присутствует ряд полос C—F колебаний средне-сильных интенсивностей: 1577, 1412, 1108 см^{-1} . Пики колебаний сопряженной ароматической системы 1,10-фенантролина наблюдаются в диапазонах 847–826, 716–712 и 433–420 см^{-1} . Для комплекса III также наблюдаются спектры колебаний карбоксильных групп при 1497–1393 см^{-1} . О наличии в составе 3,5-ди-*трет*-бутилбензоата можно судить по пикам колебаний *трет*-бутильных заместителей, которые проявляются в виде полос средне-слабой интенсивности при 2962–2873 см^{-1} ,

в то время как наличие пентафторбензойных анионов проявляется в виде полос сильно-средней интенсивности при 1591 и 1110 см^{-1} .

В молекулярном комплексе I центральные ионы европия связаны между собой двумя мостиковыми анионами Pfb и двумя мостиковыми анионами Pfb/Bz с нецелочисленными заселенностями, а с терминальными ионами кадмия двумя мостиковыми Bz и хелатно-мостиковыми анионами Pfb с формированием линейного тетраядерного Cd–Eu–Eu–Cd металлоостова (рис. 1). Координационный полиэдр кадмия лучше всего описывается как искаженный октаэдр, образованный четырьмя атомами кислорода мостиковых и хелатно-мостиковых анионов Pfb и Bz и достроенный за счет двух атомов азота молекулы Phen (CdO_4N_2 , $\text{CShM}(\text{Cd}) = 4.405$). Координационное окружение европия представляет собой дважды наращенную треугольную призму (EuO_8 , $\text{CShM}(\text{Eu}) = 1.614$), которая состоит из трех атомов кислорода пентафторбензоатных анионов, двух атомов кислорода бензоатных анионов и двух атомов кислорода анионов Pfb/Bz. Основные длины связей и расстояния представлены в табл. 2.

Как нами было показано ранее, для LnCd пентафторбензоатных комплексов с молекулами 1,10-фенантролина характерно формирование полимерных структур, стабилизированных

нековалентными взаимодействиями [50]. В случае смешаннокарбоксилатного EuCd соединения I частичная замена анионов пентафторбензойной кислоты бензоатными приводит к формированию только молекулярных комплексов. Это, вероятно, связано с тем, что пентафторбензоатные анионы оказываются изолированными в центральной части четырехядерного комплекса, и формирование связующего фрагмента с участием координированных молекул Phen и пентафторфенильных заместителей оказывается невозможным.

В стабилизации кристаллических упаковок комплексов задействованы межмолекулярные стекинг-взаимодействия между анионами Bz и Pfb и между парами анионов Pfb (табл. 3), а также множественные межмолекулярные C–F... π -взаимодействия с участием π -системы молекулы Phen и нековалентные взаимодействия C–H...F между атомами F анионов Pfb и атомами H молекул Phen, которые приводят к формированию супрамолекулярной каркасной структуры (табл. 4, 5).

Центральные ионы европия в структуре II связаны друг с другом двумя хелатно-мостиковыми 3,5-Nbz анионами, а с концевыми ионами кадмия хелатно-мостиковыми 3,5-Nbz, Bz-анионами и одним мостиковым анионом Bz/3,5-Nbz с нецелочисленной заселенностью заместителей

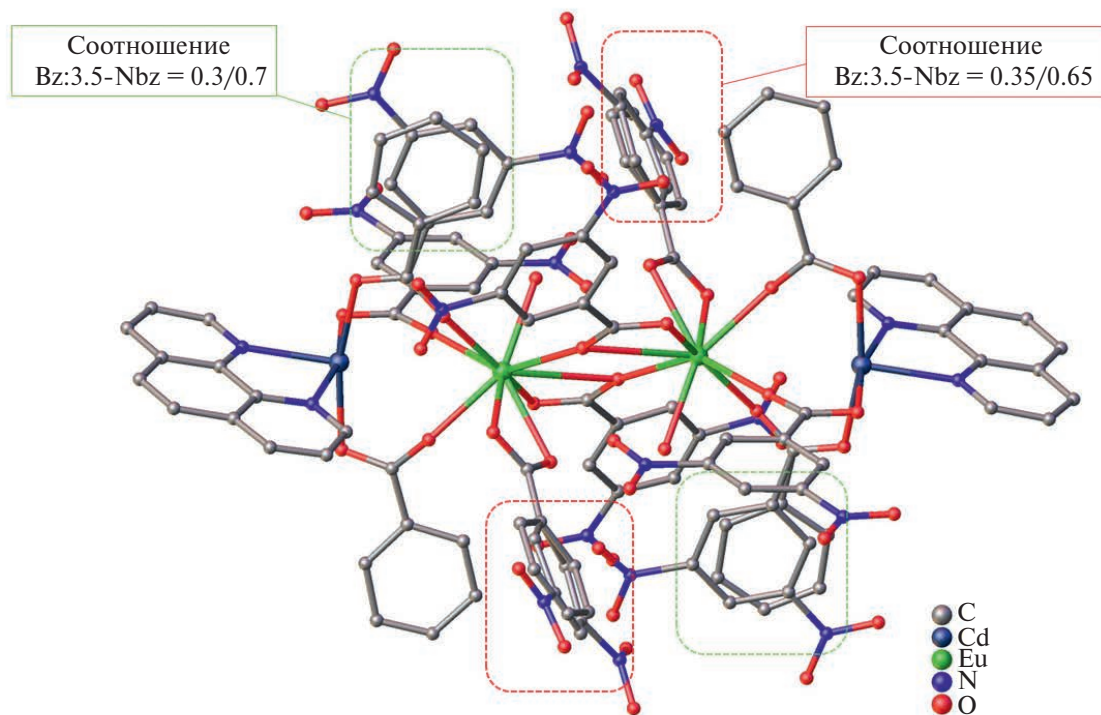


Рис. 1. Строение комплекса I. Атомы водорода и сольватные молекулы не показаны.

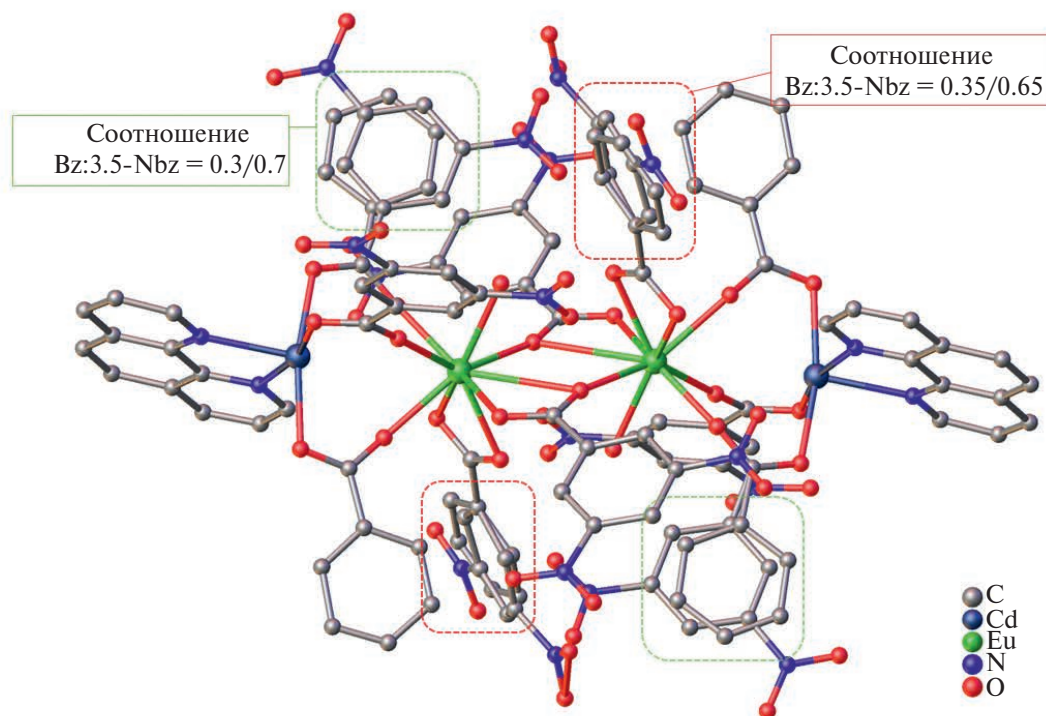


Рис. 2. Строение комплекса II. Атомы водорода не показаны.

с образованием четырехъядерного линейного металлоостова Cd–Eu–Eu–Cd (рис. 2). Каждый ион европия достраивает свое окружение до дважды наращенной треугольной призмы (EuO_8 , $\text{CShM}(\text{Eu}) = 1.285$) за счет координации молекулы воды и хелатно-связанного аниона Bz/3,5-Nbz. Ионы кадмия координируют хелатно-связанную молекулу Phen, достраивая координационное окружение до одношапочной тригональной призмы (CdO_5N_2 ; $\text{CShM}(\text{Cd}) = 4.482$).

Хотя нитрогруппы анионов 3,5-Nbz не участвуют в координации к ионам металла, они способствуют стабилизации молекулярной структуры и кристаллической упаковки комплекса II за счет ряда нековалентных взаимодействий. Молекула II дополнительно стабилизирована множественными N–O... π -взаимодействиями с π -системой молекул Phen, NO_2 ... NO_2 и C–H...O-нековалентными взаимодействиями с участием групп NO_2 , а также водородными связями с участием координированных молекул воды (табл. 4, 5). В стабилизации кристаллической упаковки дополнительно задействованы межмолекулярные стекинг-взаимодействия между молекулами Phen и анионами 3,5-Nbz и между парами молекул Phen (табл. 3).

По сравнению с ранее синтезированным комплексом $[\text{Eu}_2(\text{MeCN})_2\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(3,5\text{-Nbz})_{10}]$ [40] частичная замена анионов 3,5-Nbz на Bz

в случае соединения II приводит к значительному изменению геометрии комплекса. Так, наблюдается переход двух хелатно-мостиковых карбоксилатных анионов, связывающих ионы Cd и Eu к мостиковому типу координации в случае соединения II, а четыре мостиковых аниона, связывающие центральные ионы европия в случае соединения $[\text{Eu}_2(\text{MeCN})_2\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(3,5\text{-Nbz})_{10}]$, проявляют хелатный и хелатно-мостиковый тип координации в случае соединения II. Также наблюдается сокращение расстояния Cd...Eu на 0.13 Å и удлинение расстояния Eu...Eu на 0.11 Å в структуре соединения II.

Трехъядерная молекула комплекса III состоит из центрального иона Eu и двух периферийных ионов кадмия (рис. 3). Ион Eu попарно связан с ионами Cd двумя мостиковыми и одним хелатно-мостиковым анионами Dtbbs и достраивает свое окружение до додекаэдра с треугольными гранями хелатно связанного аниона Pfb (EuO_8 , $\text{CShM}(\text{Eu}) = 1.640$). Ионы Cd достраивают свое окружение до искаженного октаэдра координацией двух атомов O двух молекул этанола (CdO_6 , $\text{CShM}(\text{Cd}) = 9.961$). Атомы водорода координированных молекул EtOH участвуют в образовании внутримолекулярных водородных связей с атомами O хелатно связанного аниона Pfb (табл. 4). При анализе нековалентных взаимодействий было выявлено, что координированный

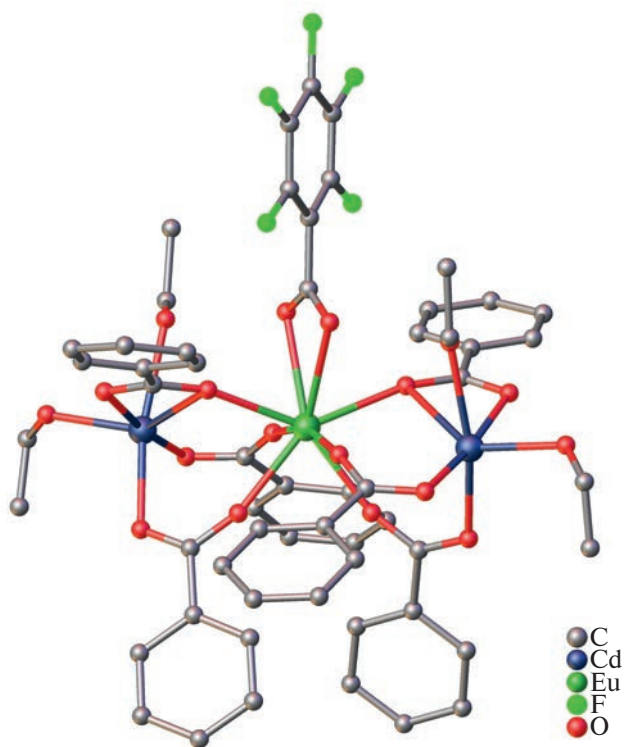


Рис. 3. Строение комплекса III. *Трет*-бутильные заместители и атомы водорода не показаны.

анион Pfb не задействован в формировании C–H...F-, C–F...π- и стекинг-взаимодействий. Данный пример показывает, что получение гетероанионных комплексов возможно и в случае использования анионов с объемными заместителями, которые препятствуют формированию стекинг- и C–F...π-взаимодействий.

По сравнению с ранее синтезированным комплексом $\{EuCd_2(EtOH)_4(Dtbbz)_7\}$ [32] замена одного Dtbbz-аниона на Pfb в случае соединения III приводит к увеличению длин связей Cd–O(RCOO) на 0.1–0.2 Å, тогда как расстояния Cd...Eu, полиэдры ионов металлов и угол CdEuCd практически не отличаются. Ранее нам удалось получить многочисленные гетерометаллические 3,5-ди-*трет*-бутилбензоатные комплексы с металлоостовом $\{LnCd_2(Dtbbz)_6(NO_3)\}$ и $\{LnCd_2(Dtbbz)_7\}$ с молекулами монодентатных, мостиковых и хелатирующих лигандов [51–53]. Металлоостовы данных комплексов практически не изменяют свою геометрию при варьировании N-донорных лигандов. В случае комплекса III замещение координированных молекул этанола на различные N-донорные гетероциклические лиганды открывает большие возможности для получения данных о влиянии стекинг-взаимодействий N-донорных лигандов с единственным

в этом комплексе пентафторфенильным заместителем на геометрию комплекса.

Таким образом, на примере комплексов $\{Ln_2Cd_2\}$ было показано, что, в отличие от органических сокристаллов, в случае смешаннокарбоксилатных бензоатно-пентафторбензотных и 3,5-динитробензоатных-бензоатных соединений наблюдается формирование соединений с нецелочисленными заселенностями позиций анионов. На примере анионов динитробензойной кислоты показано влияние положения заместителя в ароматическом цикле на строение образующихся комплексов. Совмещение в составе соединения более объемного 3,5-ди-*трет*-бутилбензоатного с пентафторбензоатными анионами привело к формированию координационного соединения с целочисленными заселенностями анионов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА, РФА, ИК-спектроскопия и элементный анализ комплексов выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (№ 22-73-10192).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Han L.-J., Kong Y.-J., Sheng N., Jiang X.-L. // J. Fluor. Chem. 2014. V. 166. P. 122.
2. Bünzli J.-C.G. // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 5. P. 2729.
3. Kotova O., Comby S., Lincheneau C., Gunnlaugsson T. // Chem. Sci. 2017. V. 8. P. 3419.
4. Maouche R., Belaid S., Benmerad B. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 501. P. 119309.
5. Belousov Y., Drozdov A.A., Taydakov I.V. et al. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 445. P. 214084.
6. Bovkunova A.A., Bazhina E.S., Evstifeev I.S. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 12275.
7. Bernot K., Daiguebonne C., Calvez G. et al. // Acc. Chem. Res. 2021. V. 54. № 2. P. 427.
8. Costa I.F., Blois L., Paolini T.B. et al. // Coord. Chem. Rev. 2024. V. 502. P. 215590.
9. Wang H., Li H., Yang L. et al. // Mol. Cryst. Liq. 2022. V. 736. P. 113.

10. Silva A. I. S., Lima N.B.D., Simas A.M., Gonçalves S.M. C. // ACS Omega. 2017. V. 2(10). P. 6786.
11. Brito-Santos G., Hernández-Rodríguez C., Gil-Hernández B. et al. // Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 3146.
12. Silva A.I.S., Santos V.F.C., Lima N.B.D. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 90934.
13. Melo L.L.L.S., Castro Jr. G.P., Gonçalves S.M. C. // Inorg. Chem. 2019. V. 58(5). P. 3265.
14. Shmelev M.A., Polunin R.A., Gogoleva N.V. et al. // Molecules. 2021. V. 26. № 14. P. 4296.
15. Шмелев М.А., Воронина Ю.К., Гоголева Н.В. и др. // Коорд. химия. 2022. Т. 48 № 4. С. 229 (Shmelev M.A., Voronina Yu. K., Gogoleva N.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 4. P. 224). <https://doi.org/10.1134/S1070328422040042>.
16. Melnikov S.N., Evstifeev I.S., Nikolavskii S.A. et al. // New J. Chem. 2021. V. 45. P. 13349.
17. Shmelev M.A., Voronina J.K., Evtukhin M.A. et al. // Inorganics. 2022. V. 10. № 11. P. 194.
18. Voronina J.K., Yambulatov D.S., Chistyakov A.S. et al. // Crystals. 2023. V. 13. № 4. P. 678.
19. Шмелев М.А., Чистяков А.С., Разгоняева Г.А. и др. // Журн. структур. химии. 2024. Т. 65. № 2. С. 122814 (Shmelev M.A., Chistyakov A.S., Razgonyayeva G.A. et al. // J. Struct. Chem. 2024. V. 65. P. 362).
20. Kashyap C., Ullah S.S., Mazumder L.J., Kanti Guha A. // Comput. Theor. Chem. 2018. V. 1130. P. 134.
21. Belousov Y., Kiskin M.A., Sidoruk A.V. et al. // Aust. J. Chem. 2022. V. 75. № 9. P. 572.
22. Schwabedissen J., Trapp P.C., Stammner H.-G. et al. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. № 30. P. 7339.
23. Varadwaj P.R., Varadwaj A., Marques H.M., Yamashita K. // Computation 2018. V. 6(4). P. 51.
24. Coates G.W., Dunn A.R., Henling L. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 15. P. 3641.
25. Brend'amour S., Gilmer J., Bolte M. et al. // Chem.—Eur. J. 2018. V. 24. № 63. P. 16910.
26. Biradha K., Santra R. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 950.
27. Jassal A.K., Sran B.S., Suffren Y. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 4722.
28. De Bettencourt-Dias A., Viswanathan S. // Dalton Trans. 2006. P. 4093.
29. Tsaryuka V., Kudryashova V., Gawryszewska P. et al. // Photochem. Photobiol. 2012. V. 239. P. 37.
30. Roy S., Bauza A., Frontera A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2016. V. 440. P. 38.
31. Шмелев М.А., Гоголева Н.В., Иванов В.К. и др. // Коорд. химия. 2022. Т. 48(9). С. 515 (Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Ivanov V.K. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 9. P. 539).
32. Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al. // ChemistrySelect. 2020. V. 5. № 28. P. 8475.
33. Ларионов С.В., Кириченко В.Н., Рассторгуев А.А. и др. // Коорд. химия. 1997. Т. 23. № 6. С. 432 (Larionov S.V., Kirichenko V.N., Rastorguev A.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 1997. V. 23(6). P. 465).
34. Jassal A.K., Sharma S., Hundal G., Hundal M.S. // Cryst. Growth Des. 2015. V. 15. № 1, P. 79.
35. Moreno-Gómez L., Sánchez-Férez F., Calvet T. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 506. P. 119561.
36. SMART (control) and SAINT (integration). Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
37. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
38. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
39. Casanova D., Llunell M., Alemany P., Alvarez S. et al. // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. P. 1479.
40. Shmelev M.A., Chistyakov A.S., Razgonyayeva G.A. et al. // Crystals. 2022. V. 12. № 4. P. 508.
41. Shmelev M.A., Kuznetsova G.N., Gogoleva N.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. P. 830 (Шмелев М.А., Кузнецова Г.Н., Гоголева Н.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2021. Т. 70. С. 830). <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3156-9>
42. Seera R., Cherukuvada S., Guru Row T.N. // Cryst. Growth Des. 2021. V. 21. № 8. P. 4607.
43. Reddy L.S., Bhatt P.M., Banerjee R. et al. // Chem. Asian J. 2007. V. 2. P. 505.
44. Jetti R.K.—R., Boese R., Thallapally P.K., Desiraju G.R. // Cryst. Growth Des. 2003. V. 3. P. 1033.
45. Sharada D., Saha A., Saha B.K. // New J. Chem. 2019. V. 43. P. 7562.
46. Lynch D.E., Smith G., Byriel K.A., Kennard C.H.L. // Aust. J. Chem. 1994. V. 47. P. 1789.
47. Jin S., Wang D. // J. Mol. Struct. 2013. V. 1037. P. 242.
48. Jones C.L., Skelton J.M., Parker S.C. et al. // CrystEngComm. 2019. V. 21. P. 1626.
49. Arora K.K., Pedireddi V.R. // Tetrahedron. 2004. V. 60. P. 919.
50. Shmelev M.A., Kiskin M.A., Voronina J.K. et al. // Materials. 2020. V. 13. № 24, № 5689.
51. Shmelev M. A., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 515. P. 120050.
52. Sidorov A.A., Gogoleva N.V., Bazhina E.S. et al. // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. № 7. P. 1093.
53. Shmelev M.A., Voronina Yu.K., Gogoleva N.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. P. 1544 (Шмелев М.А., Воронина Ю.К., Гоголева Н.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. Т. 69, С. 1544).

Mixed-Carboxylate Cadmium–Europium Compounds with Monocarboxylic Acid Anions

M. A. Shmelev^{a, *}, T. D. Shatrov^{a, b}, O. V. Zvereva^{a, c}, A. A. Levina^d,
J. K. Voronina^a, A. A. Sidorov^a, and I. L. Eremenko^a

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

^bMoscow State University, Moscow, Russia

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

^dZelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*e-mail: shmelevma@yandex.ru

A series of mixed-carboxylate EuCd compounds with 1,10-phenanthroline (phen) and anions of benzoic H(Bz), pentabenzoic H(Pfb), 3,5-dinitrobenzoic H(3,5-Nbz), and 3,5-di-*tert*-butylbenzoic H(Dtbbz) acids is synthesized: [Eu₂Cd₂(Phen)₂(Pfb)_{5,4}(Bz)_{4,6}].2MeCN (I), [Eu₂(H₂O)₂Cd₂(Phen)₂(3,5-Nbz)_{4,1}(Bz)_{5,9}] (II) and [EuCd₂(EtOH)₄(Dtbbz)₆(Pfb)] (III). The variation of combinations of aromatic anions makes it possible to reveal the influence of diverse factors on the compositions and structures of new compounds. In the case of benzoate–pentafluorobenzoate compound I and 3,5-dinitrobenzoate–benzoate compound II, the aromatic substituents of the anions have nonintegral populations and occupy close positions in the structure of the complex. The combination of the more bulky 3,5-di-*tert*-butylbenzoate and pentafluorobenzoate anions in compound III results in the formation of a compound with integral populations of the positions of the anions. The synthesized compounds are characterized by XRD, IR spectroscopy, and C, H, N elemental analysis.

Keywords: mixed-carboxylate complexes, cadmium, europium, XRD, noncovalent interactions

УДК 546.593+541.49+548

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЗОЛОТА(III) С *i*-Pr, *t*-Bu ЗАМЕЩЕННЫМИ ТЕТРААРИЛПОРФИРИНАМИ

© 2024 г. Е. Э. Бардина¹, Е. В. Макотченко¹, К. П. Бирин², Е. С. Шремзер²,
П. А. Абрамов¹, Ю. Г. Горбунова^{2, 3}, А. Л. Гущин^{1, *}

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

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

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

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

Поступила в редакцию 08.04.2024 г.

После доработки 04.05.2024 г.

Принята к публикации 04.05.2024 г.

Впервые синтезированы соединения золота(III) с *тетраakis*-(4-*трет*-бутилфенил)порфирином состава [Au(TTBPP)][AuCl₄] (I) и *тетраakis*-(4-изопропилфенил)порфирином состава [Au(TIPPP)][AuCl₄] (II). Полученные соединения охарактеризованы с помощью элементного анализа, спектроскопии ¹H ЯМР, циклической вольтамперометрии, рентгеноструктурного анализ комплексов-сольватов (CCDC № 2333206 (Ia) и 2333207 (IIa)). При изучении структур полученных соединений подтверждена особенность комплексных соединений золота(III), состоящая в склонности к реализации дополнительных контактов Au...Au и Au...Cl соседних комплексов с образованием слабых межмолекулярных связей.

Ключевые слова: золото, тетраарилпорфирины, комплексы, синтез, рентгеноструктурный анализ, циклическая вольтамперометрия, нековалентные взаимодействия

DOI: 10.31857/S0132344X24120043, EDN: LMDYUN

В последние годы интенсивно изучаются комплексы различных металлов с порфиринами [1–7]. В частности, повышенный интерес к комплексам золота с порфиринами обусловлен их возможным применением в диагностике и лечении злокачественных образований, антибактериальной терапии [8–11], каталитической способности [12], а также способности выступать в качестве акцепторов в фотоиндуцированных реакциях переноса электрона [13].

Несмотря на многообразие исследованных порфиринов золота(III), число работ по установлению структур таких соединений ограничено [1, 8, 14–16]. Исследование структур комплексов золота(III) с порфиринами может быть интересно благодаря наличию нековалентных взаимодействий [16].

В настоящее время растет число работ, посвященных вопросам нековалентных взаимодействий. Нековалентные взаимодействия между структурными единицами, характеризующиеся межатомными расстояниями, большими суммами ковалентных радиусов, но меньшими суммами

ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих пар атомов, названы вторичными связями [17]. Нековалентные взаимодействия подразделяются на водородные, галогенные, халькогенные, пниктогенные, металлофильные, π-стекинг и ряд других. Хотя их относят к слабым взаимодействиям, но считается, что они играют важную роль в построении общего мотива кристаллических структур, и как следствие зачастую определяют свойства соответствующих материалов. Например, нековалентные взаимодействия могут изменить резкий запах вещества на его полное отсутствие [18]. Отметим, что наличие нековалентных взаимодействий выявлено в ряде работ при изучении строения различных комплексных соединений золота(III) и золота(I) [19–21].

В работе [16] описано получение комплексов золота(III) с *тетраakis*-(4-бутоксифенил)порфирином, а также проанализированы межмолекулярные взаимодействия в их кристаллических структурах. В настоящей работе в продолжение наших исследований по получению комплексов золота с порфиринами мы сообщаем о синтезе и строении новых комплексов Au(III) с *тетра-*

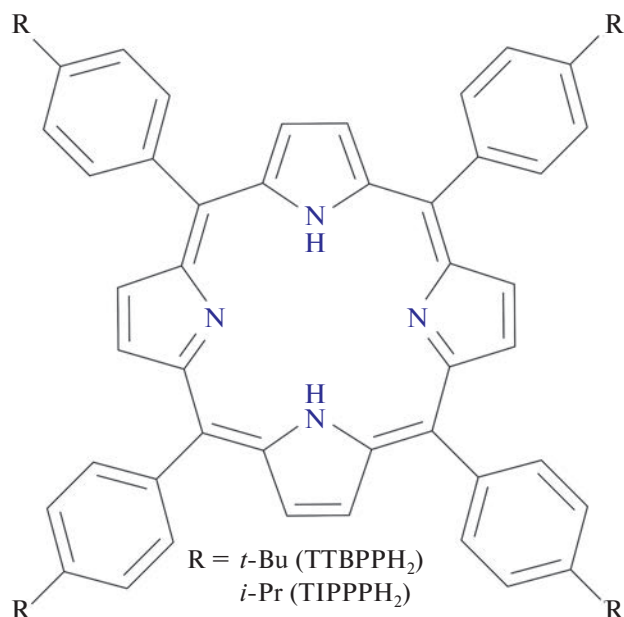


Схема 1. Структура порфиринов и их аббревиатура.

арилпорфиринами, содержащими арильные мезо-заместители (*i*-Pr, *t*-Bu) (схема 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения K[AuCl₄], *тетракис*-(4-изопропилфенил)порфирин (H₂TIPPP) и *тетракис*-(4-*трет*-бутилфенил)порфирин (H₂TTVPP) были синтезированы по соответствующим методикам [22, 23]. Растворители очищали по стандартным методикам [24].

Элементный анализ на С, Н, N проводили на приборе Euro EA 3000 по обычной методике. Электронные спектры поглощения (ЭСП) в УФ-видимой области снимали при комнатной температуре на спектрофотометре Agilent Technologies Cary 60 в растворе CH₂Cl₂ в диапазоне 300–700 нм. Спектры ЯМР ¹H регистрировали при комнатной температуре (298 К) на спектрометре Bruker Avance 500 с использованием в качестве внутреннего стандарта CDCl₃.

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) записывали на электрохимическом анализаторе 797 VA Computrace компании Metrohm (Швейцария). Все измерения выполняли с использованием трехэлектродной ячейки, состоящей из стеклоуглеродного рабочего электрода, платинового вспомогательного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения в растворе KCl (3 М). В качестве фонового электролита использовался раствор Bu₄NPF₆ (0.1 М) в дихлорметане. Перед каждой съемкой исследуемый раствор

насыщался аргоном в течение 2–3 мин. Концентрация комплексов была около 1 × 10^{−3} М. Потенциал полуволны (*E*_{1/2}) рассчитывали как полусумму потенциалов анодного и катодного пиков. Скорость сканирования — 100 мВ/с. В качестве внутреннего стандарта использовался ферроцен с потенциалом *E*_{1/2} = 0.49 В (отн. Ag/AgCl).

Синтез [Au(TTVPP)][AuCl₄] (I). Навески 0.072 г (0.19 ммоль) K[AuCl₄] и 0.040 г (0.0477 ммоль) TTVPPH₂ добавляли к раствору 0.180 г (2.2 ммоль) безводного NaOAc в 20 мл ледяной уксусной кислоты. Смесь перемешивали при кипячении в течение 20 ч. Образовавшийся красный осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали. Выход 0.064 г (98%).

Найдено, %: С 51.9; Н 4.9; N 3.9.

Для C₆₀H₆₀N₄Cl₄Au₂

вычислено, %: С 52.5; Н 4.4; N 4.1.

ЯМР ¹H (500 МГц; 298 К; CDCl₃; δ, м.д.): 9.30 (с, 8H, H_β); 8.25 (д, 8H, ³*J* = 7.81, H_α); 7.87 (д, 8H, ³*J* = 8.29, H_м); 2.12 (с, 36H, CH₃). ЭСП (CH₂Cl₂; λ_{max}, нм (log ε)): 414 (5.4), 524 (4.1), 555 пл (3.5).

Синтез [Au(TIPPP)][AuCl₄] (II). Навески 0.077 г (0.204 ммоль) K[AuCl₄] и 0.040 г (0.0511 ммоль) TIPPPH₂ добавляли к раствору 0.193 г (2.35 ммоль) безводного NaOAc в 20 мл ледяной уксусной кислоты. Смесь перемешивали при кипячении в течение 20 ч. Образовавшийся красный осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали. Выход 0.064 г (95%).

Найдено, %: С 50.8; Н 3.9; N 4.8.

для C₅₆H₅₂N₄Cl₄Au₂

вычислено, %: С 51.1; Н 4.0; N 4.3.

ЯМР ¹H (500 МГц; 298 К; CDCl₃; δ, м.д.): 9.29 (с, 8H, H_β); 8.24 (д, 8H, ³*J* = 7.86, H_α); 7.71 (д, 8H, ³*J* = 7.86, H_м); 3.31 (квint., *J* = 7.15, 4H, CH); 1.58 (д, *J* = 6.74, 24H, CH₃). ЭСП (CH₂Cl₂; λ_{max}, нм (log ε)): 413 (5.4), 524 (4.1), 559 пл (3.5).

Монокристаллы комплексов **Ia** и **IIa**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получали путем медленного упаривания растворов комплексов **I** и **II** в смеси CH₂Cl₂–CH₃CN (1 : 2) при охлаждении.

РСА комплексов **Ia** и **IIa** проведен по стандартной методике на дифрактометре Bruker D8 Venture при 150 К (MoK_α-излучение, λ = 0.71073 Å). Интенсивности отражений

измерены методом ω - и ϕ -сканирования узких (0.5°) фреймов. Поглощение учтено эмпирически с использованием SADABS [25] расшифрованы с помощью программы SHELXT [26] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по алгоритму SHELXL 2019\3 [26] в программе ShelXle [27]. Атомы сольватных молекул CH_2Cl_2 и CH_3CN с неполной занятостью уточнены в изотропном приближении. Параметр Флэка определен по 5156 отношениям $[(I^+)-(I^-)]/[(I^+)+(I^-)]$ [28].

В кристаллической структуре комплекса Ia имеются артефакты остаточной электронной плотности вокруг аниона $[\text{AuCl}_4]^-$. Это можно объяснить с помощью несоразмерной модуляции (англ. *incommensurate modulated structure*) между $[\text{Au}(\text{TTBPP})]^+$ и $[\text{AuCl}_4]^-$ за счет существенной разницы в размерах этих структурных единиц. Этот эффект проявляется в ориентационном разупорядочении $[\text{AuCl}_4]^-$ по нескольким позициям, крайние из которых были уточнены в данной модели структуры с кратностями 0.5/0.5. Катион $[\text{Au}(\text{TTBPP})]^+$ в структуре Ia является существенно более искаженным по сравнению с $[\text{Au}(\text{TIRPP})]^+$ в структуре IIa. Такое искажение, вероятно, связано со специфическими невалентными взаимодействиями между

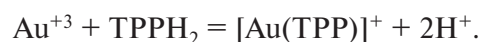
$[\text{Au}(\text{TTBPP})]^+$ и $[\text{AuCl}_4]^-$ и вызывает “неоднозначность” положения $[\text{AuCl}_4]^-$ и появление модуляции. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1. Характеристичные длины связей в комплексных ионах Au приведены в табл. 2.

Полный набор рентгеноструктурных параметров для Ia и IIa депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2333206 и 2333207 соответственно) и доступен по запросу <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура использованных в работе порфиринов приведена на рис. 1. Для их получения были использованы типичные методы порфириновой химии [23, 29].

Реакция золота(III) с порфирином (TPPH_2) в общем виде может быть записана как



Порфирины хорошо растворяются в уксусной кислоте. Добавление безводного ацетата натрия в реакционный раствор способствует связыванию выделяющихся протонов. В качестве

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур Ia и IIa

Параметр	Значение	
	Ia	IIa
Брутто-формула	$\text{C}_{63.35}\text{H}_{65.60}\text{N}_{5.1060}\text{Cl}_{6.30}\text{Au}_2$	$\text{C}_{58}\text{H}_{55}\text{N}_5\text{Cl}_4\text{Au}_2$
<i>M</i>	1515.67	1357.80
Сингония, пр. группа	Моноклиная, $P2_1/n$	Моноклиная, <i>Cc</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	15.8528(5), 21.5253(6), 19.9383(6)	23.3005(5), 17.0938(4), 17.5421(6)
β , град	112.570(1)	131.358(1)
<i>V</i> , Å ³	6282.6(3)	5244.3(3)
ρ , мм ⁻¹	4.97	5.84
Размеры кристалла, мм	$0.65 \times 0.10 \times 0.10$	$0.20 \times 0.03 \times 0.02$
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.602, 0.746	0.551, 0.746
Количество измеренных, независимых и наблюдаемых ($I > 2\sigma(I)$) отражений	160315, 19114, 14480	50383, 13920, 12335
<i>R</i> _{int}	0.069	0.047
Область сканирования θ , град	$\theta_{\text{max}} = 30.6$, $\theta_{\text{min}} = 1.4$	$\theta_{\text{max}} = 29.1$, $\theta_{\text{min}} = 1.7$
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$, Å ⁻¹	0.715	0.685
Диапазон индексов <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-22 \leq h \leq 22$, $-30 \leq k \leq 30$, $-28 \leq l \leq 28$	$-31 \leq h \leq 31$, $-23 \leq k \leq 23$, $-24 \leq l \leq 22$
$R(F^2 > 2\sigma(F^2))$, $wR(F^2)$, <i>S</i>	0.112, 0.387, 1.60	0.032, 0.058, 0.97
Количество параметров, ограничений	726, 60	610, 2
Весовая схема	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.2P)^2]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2)]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, e Å ⁻³	9.74/−11.60	1.00/−1.02
Параметр Флэка		0.006(4)

Таблица 2. Избранные длины связей (Å) в комплексах Ia и IIa

Ia			
Au(2)–N(1)	2.073 (7)	Au(1B)–Cl(2B)	2.251 (11)
Au(2)–N(2)	2.056 (7)	Au(1B)–Cl(3B)	2.254 (12)
Au(2)–N(3)	2.068 (7)	Au(1B)–Cl(4B)	2.303 (13)
Au(2)–N(4)	2.044 (7)	Au(1A)–Cl(2A)	2.292 (13)
Cl(1)–Au(1B)	2.332 (4)	Au(1A)–Cl(3A)	2.275 (6)
Cl(1)–Au(1A)	2.228 (3)	Au(1A)–Cl(4A)	2.243 (10)
IIa			
Au(1)–N(1)	2.015 (5)	Au(2)–Cl(1)	2.273 (2)
Au(1)–N(2)	2.024 (5)	Au(2)–Cl(2)	2.279 (2)
Au(1)–N(3)	2.018 (5)	Au(2)–Cl(3)	2.284 (2)
Au(1)–N(5)	2.026 (5)	Au(2)–Cl(4)	2.285 (2)

исходного комплекса золота(III) обычно используют комплекс $K[AuCl_4]$, причем в ранних работах использовали большой его избыток [30, 31]. Позднее были опубликованы дальнейшие модификации данного метода, где используют 2-, 4-, 10-кратный избыток калиевой соли [10, 32–34].

Синтез соединений I и II был осуществлен в соответствии с методикой, описанной для других аналогичных соединений [10] (схема 2). В этой методике использовался 4-кратный

избыток $K[AuCl_4]$ и уменьшенный до 20 мл объем ледяной уксусной кислоты. Ранее для синтеза $[Au(TVBPP)][AuCl_4]$ [16] мы использовали 40-кратный избыток соли золота и 250 мл уксусной кислоты на то же количество исходного порфирина. Значительное уменьшение объема кислоты приводит к тому, что целевой продукт образуется в виде осадка, который легко отделяется от маточного раствора фильтрованием. Полученные комплексы золота были

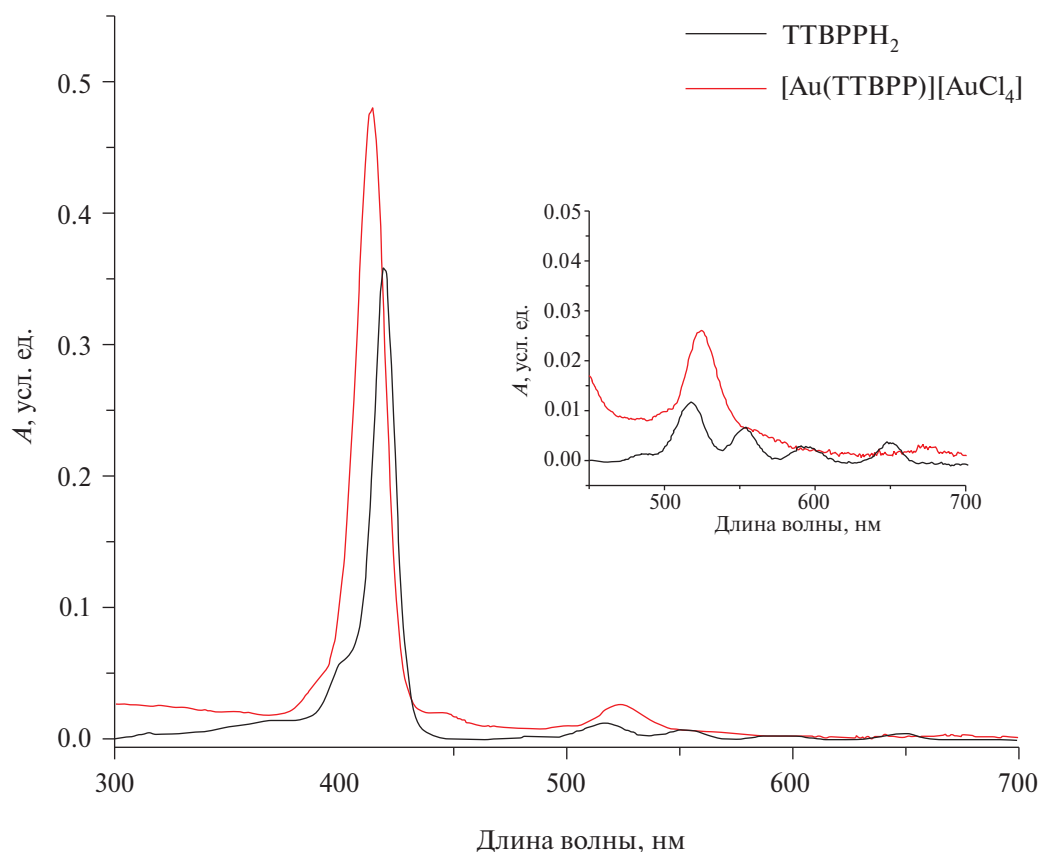


Рис. 1. ЭСП ТТВРРН₂ и $[Au(TVBPP)][AuCl_4]$ (I) в CH_2Cl_2 .

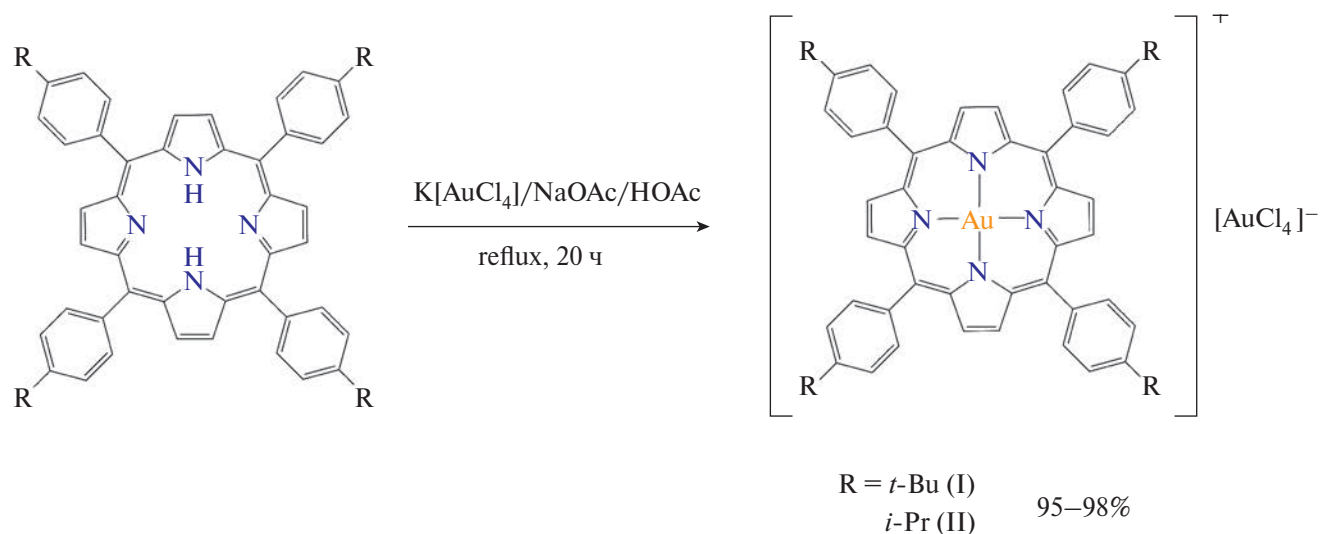
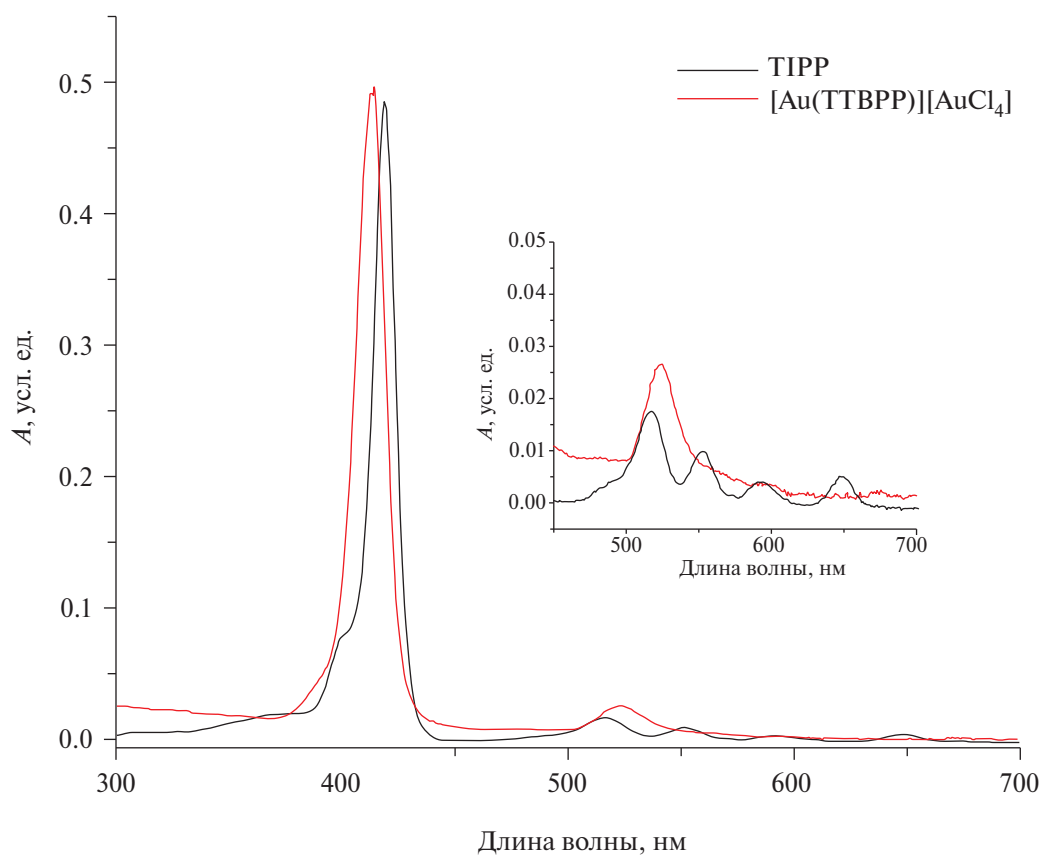


Схема 2. Синтез соединений I и II.

Рис. 2. ЭСП TIRPPH₂ и [Au(TIRPP)][AuCl₄] (II) в CH₂Cl₂.

охарактеризованы с помощью элементного СНН-анализа, ЯМР-спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения и рентгено-структурного анализа.

Данные элементного анализа удовлетворительно согласуются с приписанными полученным соединениям составами. В спектрах

ЯМР ¹H комплексов отсутствуют сигналы около –3 м.д., соответствующие внутрициклическим протонам макроцикла, что подтверждает координацию тетраарилпорфиринов к катиону золота(III). В ЭСП исходных порфиринов и полученных соединений (рис. 1, 2) присутствуют полосы поглощения в двух основных областях

Таблица 3. Значения редокс-потенциалов^a для I, II и [Au(ТТВРР)][AuCl₄] в CH₂Cl₂, полученные методом ЦВА в сравнении с данными для [Au(ТРР)](PF₆)

Соединение	Окисление, $E_{1/2}^{\circ}$ (ΔE^b , мВ)	Восстановление, $E_{1/2}^{\circ}$ (ΔE^b , мВ)	Литература
[Au(ТТВРР)][AuCl ₄] (I)	1.67 (70)	$E_k = -0.00244$ (необратимое) -0.648 (66) -1.17 (60) -1.85 (60)	Настоящая работа
[Au(ТИРРР)][AuCl ₄] (II)	1.69 (60)	$E_k = -0.0143$ (необратимое) -0.628 (71) -1.17 (60) -1.84 (80)	Настоящая работа
[Au(ТВРР)][AuCl ₄]	1.63 (160)	$E_k = -0.0263$ (необратимое) -0.657 (96) -1.20 (100) -1.88 (100)	[16]
[Au(ТРР)](PF ₆)	Нет данных	-0.97 ^г -1.65 ^г -2.34 ^г	[35]

^a E_k в относительно Ag/AgCl; потенциалы измерены при скорости развертки 100 мВс⁻¹.

^b $(E_a + E_k) / 2$.

^c $\Delta E = |E_a - E_k|$.

^г Потенциалы приведены относительно Fc⁺/Fc. Потенциалы для остальных комплексов могут быть пересчитаны относительно Fc⁺/Fc вычитанием величины 0.49 В.

спектра — полоса Соре в диапазоне 400–500 нм и значительно менее интенсивные Q-полосы в диапазоне 550–650 нм. Комплексообразование приводит к уменьшению числа Q-полос с четырех до двух, что вызвано изменением симметрии макроцикла, а также к небольшому гипсохромному сдвигу полосы Соре.

Для полученных соединений были исследованы электрохимические свойства методом ЦВА. Основные электрохимические характеристики суммированы в табл. 3. Вольтамперные кривые для I и II имеют схожий вид и характеризуются четырьмя обратимыми редокс переходами. Наблюдаемая разница между катодными и анодными пиками (ΔE) находится в интервале от 60 до 80 мВ, что близко к теоретическому значению (57 мВ), характерному для электрохимически обратимых одноэлектронных процессов. Анодный процесс при 1.69 В (для II) и 1.67 В (для I) отвечает за окисление порфиринатного остова. Соответствующие потенциалы заметно смещены в более анодную область относительно свободного порфирина [16]. На основании литературных данных [35] первое обратимое восстановление при -0.63/-0.65 В центрировано на золоте(III) в макроцикле и соответствует редокс-паре Au(III)/Au(II). Последующие два восстановления при -1.17 и -1.84/1.85 В являются лиганд-центрированными. Найденные значения потенциалов для комплексов I, II и [Au(ТВРР)][AuCl₄] [16] с *мезо*-фенильными заместителями, содержащими *i*-Pr, *t*-Bu, *n*-BuO

соответственно, мало отличаются от таковых для комплекса [Au(ТРР)](PF₆) с незамещенным порфирином [35], т.е. наличие электронодонорных заместителей в *мезо*-фенильных заместителях не оказывает существенного влияния на редокс свойства золотопорфиринатного макроцикла. В вольтамперограммах I, II и [Au(ТВРР)][AuCl₄] также обнаружен катодный пик около 0 В, соответствующий необратимому восстановлению аниона [AuCl₄]⁻ с отщеплением хлоридных лигандов.

Данные РСА указывают на образование соединений [Au(ТТВРР)][AuCl₄] · 1.15CH₂Cl₂ · 1.1CH₃CN (Ia) и [Au(ТИРРР)][AuCl₄] · 1.1CH₃CN (IIa). Строение комплексных катионов в Ia и IIa представлено на рис. 3 и 4 соответственно. Исследованные кристаллы принадлежат к моноклинной сингонии; пространственная группа *P*2₁/*n*. Структуры Ia и IIa относятся к молекулярному типу. Основными структурными единицами всех соединений являются объемные комплексные катионы золота(III) с порфирином — [Au(ТРР)]⁺ и хлоридные анионы трехвалентного золота — [AuCl₄]⁻. В структуры также входят молекулы растворителей.

Для полученных структур расстояния Au—N в комплексных катионах лежат в пределах 2.04–2.07 Å, среднее значение длин связей Au—Cl в анионе [AuCl₄]⁻ составляет 2.272 Å. Геометрические характеристики катионов согласуются с литературными данными [8, 14, 15].

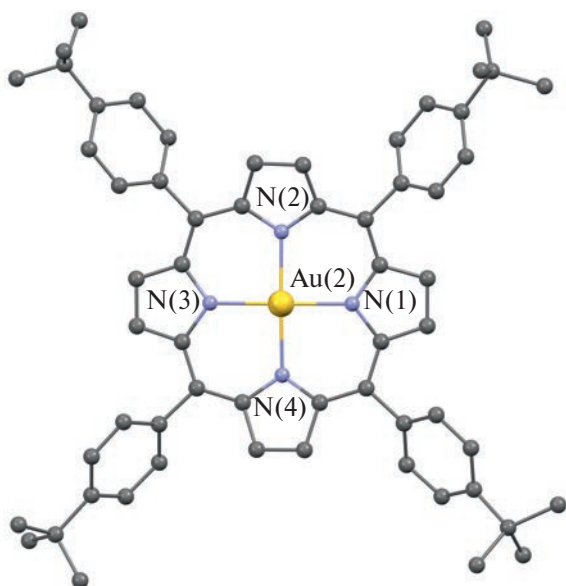


Рис. 3. Молекулярное строение комплексного катиона в структуре Ia по данным PCA.

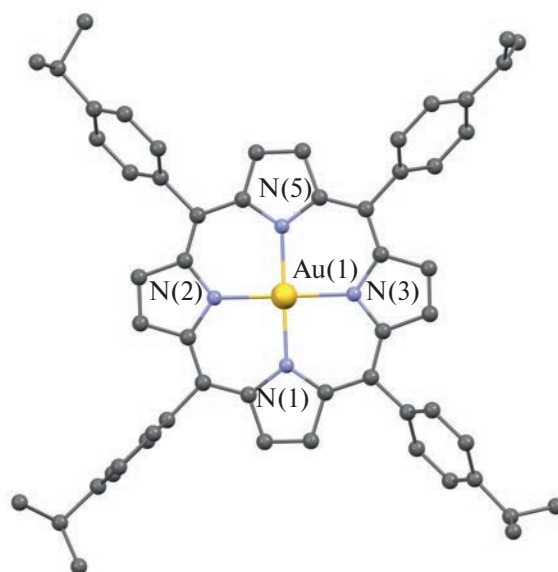


Рис. 4. Молекулярное строение комплексного катиона в структуре IIa по данным PCA.

В обеих структурах центральные ионы золота комплексных катионов вовлечены в дополнительные межмолекулярные контакты. В обоих случаях можно выделить димеры между параллельно расположенными порфириновым катионом и $[\text{AuCl}_4]^-$ (рис. 5, 6). Они образуются за счет коротких контактов $\text{Au}\cdots\text{Au}$ и $\text{Au}\cdots\text{Cl}$ на расстояниях, меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов [36]: $\text{Au}(2)\cdots\text{Au}(1\text{B})$ (3.690 Å), $\text{Au}(2)\cdots\text{Cl}$ (3.368 Å) для Ia и $\text{Au}(1)\cdots\text{Au}(2)$ (4.071 Å), $\text{Au}(2)\cdots\text{Cl}$ (3.294 Å) для IIa. Подобные димеры наблюдаются

в структуре $[\text{Au}(\text{TBPP})]_2[\text{AuCl}_4][\text{AuCl}_2] \cdot 2\text{HOAc}$: $\text{Au}\cdots\text{Au}$ (3.718 Å) и $\text{Au}\cdots\text{Cl}$ (3.669 Å) [16]. В структуре Ia эти димеры упаковываются в стопки, внутри которых можно выделить дополнительные более длинные контакты $\text{Au}(1)\cdots\text{Au}(2)$ (4.727 Å) между катионами $[\text{Au}(\text{TTBPP})]^+$ (рис. 5), при этом расстояние $\text{Au}\cdots\text{Au}$ несколько превышает двойной ван-дер-ваальсов радиус атома золота (4.64 Å, [36]). В структуре IIa такие катион-катионные аурофильные взаимодействия не выявлены.

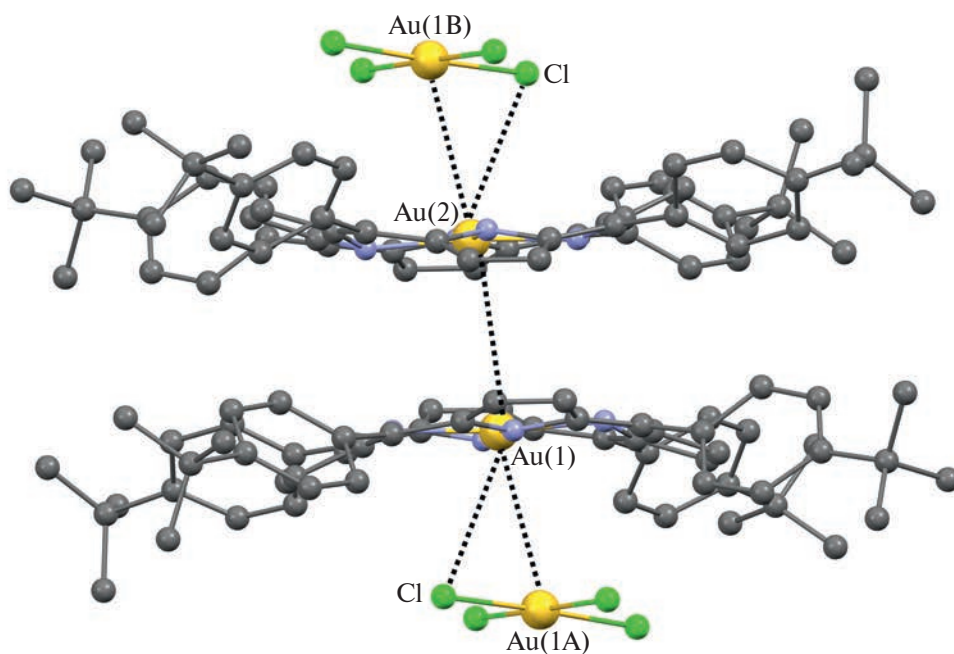


Рис. 5. Фрагмент кристаллической структуры Ia. Контакты $\text{Au}\cdots\text{Au}$ и $\text{Au}\cdots\text{Cl}$ показаны пунктирными линиями.

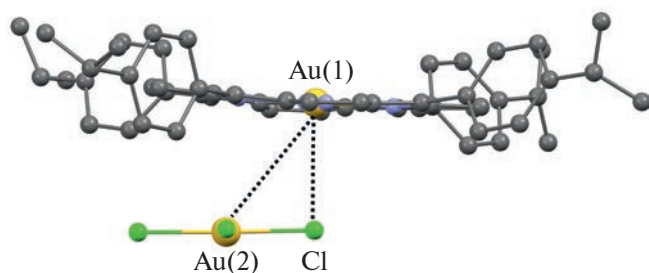


Рис. 6. Фрагмент кристаллической структуры Па. Контакты Au...Au и Au...Cl показаны пунктирными линиями.

Таким образом, в данной работе синтезированы новые комплексы Au(III) с *тетраakis*-(4-*трет*-бутилфенил)порфирином состава $[\text{Au}(\text{TTBPP})][\text{AuCl}_4]$ и *тетраakis*-(4-изопропилфенил)порфирином состава $[\text{Au}(\text{TIPPP})][\text{AuCl}_4]$ с высоким выходом по реакции $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ с TTBPPH_2 или TIPPPH_2 . Полученные соединения охарактеризованы с помощью элементного анализа, спектроскопии ЯМР ^1H , циклической вольтамперометрии, рентгеноструктурного анализа. При анализе кристаллических структур полученных соединений выявлена склонность к образованию катион-анионных пар (димеров), построенных за счет коротких контактов Au...Au и Au...Cl между параллельно ориентированными ионами $[\text{Au}(\text{TTBPP})]^+$ (или $[\text{Au}(\text{TIPPP})]^+$) и $[\text{AuCl}_4]^-$. Этот результат подтверждает особенность иона золота(III) быть вовлеченным в образование слабых межмолекулярных взаимодействий.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 23-23-00441).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lemon C.M., Brothers P.J., Boitrel B. // Dalton Trans. 2011. V. 40. № 25. P. 6591.
2. Shi Y., Zhang F., Linhardt R.J. // Dye. Pigment. 2021. V. 188. P. 109136.
3. Abdulaeva I.A., Birin K.P., Chassagnon R. et al. // Catalysts. 2023. V. 13. № 2.

4. Shepeleva I.I., Birin K.P., Polivanovskaia D.A. et al. // Chemosensors. 2023. V. 11. № 1.
5. Shremzer E.S., Polivanovskaia D.A., Birin K.P. et al. // Dye. Pigment. 2023. V. 210. Art. 110935.
6. Gorbunova Y.G., Enakieva Y.Y., Volostnykh M.V. et al. // Russ. Chem. Rev. 2022. V. 91. № 4. P. RCR5038.
7. Polivanovskaia D.A., Abdulaeva I.A., Birin K.P. et al. // J. Catal. 2022. V. 413. P. 342.
8. Sun R.W.Y., Che C.M. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 11–12. P. 1682.
9. Sun R.W.Y., Li C.K.L., Ma D.L. et al. // Chem. Eur. J. 2010. V. 16. № 10. P. 3097.
10. Preiß S., Melomedov J., von Leupoldt A.W. et al. // Chem. Sci. 2016. V. 7. № 1. P. 596.
11. Bertrand B., Williams M.R.M., Bochmann M. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. № 46. P. 11840.
12. Zhou C.Y., Chan P.W.H., Che C.M. // Org. Lett. 2006. V. 8. № 2. P. 325.
13. Fortage J., Boixel J., Blart E. et al. // Chem. Eur. J. 2008. V. 14. № 11. P. 3467.
14. Timkovich R., Tulinsky A. // Inorg. Chem. 1977. V. 16. № 4. P. 962.
15. Shachter A.M., Fleischer E.B., Haltiwanger R.C. // Acta Crystallogr. C. 1987. V. 43. № 10. P. 1876.
16. Bardina E.E., Makotchenko E.V., Birin K.P. et al. // CrystEngComm. 2023. V. 25. № 33. P. 4755.
17. Alcock N.W. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1972. V. 15. № C. P. 1.
18. Mikherdov A.S., Novikov A.S., Boyarskiy V.P. et al. // Nat. Commun. 2020. VI. 11. № 1. P. 2921.
19. Laguna A. // Mod. Supramol. Gold Chem. Gold-Metal Interact. Appl. 2009. P. 1–505.
20. Korneeva E.V., Smolentsev A.I., Antzutkin O.N. et al. // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. № 1. P. 40.
21. Makotchenko E.V., Kharlamova V.Y., Baidina I.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2023. V. 552. P. 121496.
22. Correns C. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1955. V. 8. № 4. P. 222.
23. Adler A.D., Longo F.R., Finarelli J.D. et al. // J. Org. Chem. 1967. V. 32. № 2. P. 476.
24. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. // Purif. Lab. Chem. 2009. P. 1.
25. Sheldrick G.M. SADABS. Programs for Scaling and Absorption Correction of Area Detector Data. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
26. Sheldrick G.M. // Acta Crystfkkogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
27. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. № 6. P. 1281.
28. Parsons S., Flack H.D., Wagner T. // Acta Crystallogr. B. 2013. V. 69. № 3. P. 249.
29. Masteri-Farahani M., Rahimi M., Hosseini M.S. // Colloids Surfaces. A. 2020. V. 603. P. 125229.

30. *Fleischer E.B., Laszlo A.* // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1969. V. 5. № 5. P. 373.
31. *Jamin M.E., Iwamoto R.T.* // Inorg. Chim. Acta. 1978. V. 27. № C. P. 135.
32. *Tong K.C., Lok C.N., Wan P.K. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. 2020. V. 117. № 3. P. 1321.
33. *Sun L., Chen H., Zhang Z. et al.* // J. Inorg. Biochem. 2012. V. 108. P. 47.
34. *Dandash F., Léger D.Y., Fidanzzi-Dugas C. et al.* // J. Inorg. Biochem. 2017. V. 177. P. 27.
35. *Preiß S., Förster C., Otto S. et al.* // Nat. Chem. 2017. V. 9. № 12. P. 1249.
36. *Alvarez S.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 24. P. 8617.

Synthesis and Structure of Gold(III) Compounds with *i*-Pr- and *t*-Bu-Substituted Tetraarylporphyrins

**E. E. Bardina^a, E. V. Makotchenko^a, K. P. Birin^b, E. S. Shremzer^b, P. A. Abramov^a,
Yu. G. Gorbunova^{b, c}, and A. L. Gushchin^{a, *}**

^a*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia*

^b*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

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

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

Gold(III) compounds with *tetrakis*-(4-*tert*-butylphenyl)porphyrin, [Au(TTBPP)][AuCl₄] (I), and with *tetrakis*-(4-isopropylphenyl)porphyrin, [Au(TIPPP)][AuCl₄] (II), were synthesized for the first time. The obtained compounds were characterized by elemental analysis, ¹H NMR spectroscopy, cyclic voltammetry, and X-ray diffraction analysis of solvated complexes (CCDC no. 2333206 (Ia) and 2333207 (IIa)). Study of the structures of the obtained gold(III) complexes confirmed their specific character consisting in the formation of additional Au...Au and Au...Cl contacts between neighboring complexes giving weak intermolecular bonds.

Keywords: gold, tetraarylporphyrins, complexes, synthesis, X-ray diffraction analysis, cyclic voltammetry, non-covalent interactions

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СВИНЦА(II) С ДЕКАГИДРО-*клозо*-ДЕКАБОРАТНЫМ АНИОНОМ И АЗАГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

© 2024 г. В. В. Авдеева¹ *, А. С. Кубасов¹, И. В. Козерожец¹, С. Е. Никифорова¹,
Е. А. Малинина¹, Н. Т. Кузнецов¹

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

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

Поступила в редакцию 03.04.2024 г.

После доработки 26.04.2024 г.

Принята к публикации 07.05.2024 г.

Изучены реакции комплексообразования свинца(II) в присутствии солей *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и азаетероциклических лигандов 2,2'-бипиридила (Bipy) и 1,10-фенантролина (Phen) в воде и органических растворителях (ацетонитрил, ДМФА). Выделен биядерный комплекс $[Pb(Bipy)_2[B_{10}H_{10}]]$ и полимерный комплекс $[Pb(Phen)[B_{10}H_{10}]]$. Изучено влияние растворителей и соотношения реагентов на состав и строение конечных комплексных соединений. Идентификация комплексных соединений проведена по данным элементного анализа, ИК-спектроскопии и РФА. Методом РСА установлено строение комплекса $[Pb(Bipy)_2[B_{10}H_{10}]]_2 \cdot 2CH_3CN$ (CCDC № 2325841).

Ключевые слова: кластерные анионы бора, мягкие кислоты, комплексообразование, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X24120052, EDN: LMDMIW

Кластерные анионы бора [1–3] в силу особенностей своего строения и свойств являются уникальными объектами в координационной химии. Возможность варьирования размера борного кластера, его заряда, электронного строения и, соответственно, свойств [4–11] позволяет использовать данный класс соединений в реакциях комплексообразования широкого ряда металлов (жестких, мягких кислот по Пирсону и металлов промежуточной группы). Наиболее интенсивно изучена координационная химия меди(I) [12–15], серебра(I) [16–22] и свинца(II) [23, 24], представителей мягких кислот по Пирсону, которые образуют множество комплексных соединений различного состава и строения с кластерными анионами бора и их замещенными производными, в том числе моноядерные, биядерные, полимерные комплексы.

Свинец в степени окисления +2 относится к мягким кислотам по Пирсону ввиду относительно большого размера его катиона и относительно небольшого заряда. С кластерными анионами бора $[B_6H_6]^{2-}$, $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ атом Pb(II) образует смешаннолигандные комплексные соединения с координированными

кластерными анионами бора и молекулами органического лиганда (Bipy). Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) охарактеризованы комплексы $[Pb(Bipy)[B_6H_6]]$ [25], $[Pb(Bipy)[B_{10}H_{10}]]$ [26], $[Pb(Bipy)_2[B_{12}H_{12}]]_2$ [27], $[Pb(Bipy)(DMF)[B_{12}H_{12}]]$ [28]. Для *клозо*-додекаборатного аниона методом РСА установлено строение аквакомплекса $\{[Pb(H_2O)_3][B_{12}H_{12}]\}_n \cdot 3H_2O$ [29]. Для димерного кластера $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ получены комплексы свинца(II) $\{[Pb(bipy)_2(NO_3)]_2[trans-B_{20}H_{18}]\}$ и $[Pb(bipy)_4][trans-B_{20}H_{18}]$ и установлена возможность их фотохимической изомеризации под действием УФ-облучения, которая приводит к образованию комплексов $\{[Pb(Bipy)_2(NO_3)]_2[iso-B_{20}H_{18}]\}$ (обратимая изомеризация) и $[Pb(Bipy)_4][iso-B_{20}H_{18}]$ (необратимая изомеризация) соответственно [30].

Изученные к настоящему моменту реакции комплексообразования свинца(II) с кластерными анионами бора и их замещенными производными показывают, что атом металла может координировать кластерный анион бора и по ВН-группам борного кластера, и по функциональной группе заместителя [24, 31]. Сведения о синтезе и особенностях строения комплексов

свинца(II) с анионами $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$) обобщены в обзоре [32].

Недавно описан синтез и строение комплексных соединений свинца(II) с пendantsми OH- [33] и N_3 -группами [34], отделенными от борного кластера алкоксильным спейсером; соединения образуются при раскрытии циклического заместителя в *клозо*-декаборатном анионе. Установлена возможность получения мооядерных, биядерных и полимерных комплексов, в которых кластерный анион бора координирован атомом свинца по ВН-группам и атомам кислорода функциональных групп заместителя [33, 34].

Во всех перечисленных комплексных соединениях кластерные анионы бора координированы атомами металла(II) с образованием трехцентровых двухэлектронных (3с2е)-связей PbHV и/или через функциональные группы заместителя. Единственным комплексом свинца(II) с неkoordinированным кластерным анионом бора является соединение $[Pb(Viру)_4][B_{20}H_{18}]$ с димерным кластерным анионом бора $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ [30], что указывает на его более низкую координационную способность по сравнению с другими борводородными кластерами.

В настоящей работе описан синтез и строение комплексов свинца(II) с *клозо*-декаборатным анионом и азагетероциклическими лигандами Viру и Phen.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реакции проводили на воздухе. Ацетонитрил (чистый для ВЭЖХ), диметилформамид (ДМФА, чистый для ВЭЖХ), безводные Viру (99%) и Phen (99%), гидрат $Pb(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (98%) (Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ синтезировали из декаборана-14 по известной методике [35].

Синтез $[Pb(Viру)_2[B_{10}H_{10}]]$ (I). Методика 1. Соль $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ (1.2 ммоль, 0.39 г) растворяли в ацетонитриле (10 мл). Добавляли твердый нитрат свинца(II) (1.2 ммоль, 0.40 г); реакционный раствор интенсивно перемешивали в течение 2 ч. Наблюдала образование бледно-желтой окраски реакционного раствора. Нерастворившийся нитрат свинца отфильтровывали, а к реакционному раствору добавляли раствор органического лиганда Viру (2.4 ммоль, 0.37 г) в том же растворителе (10 мл), что приводило к появлению более яркой окраски. Полученный реакционный раствор желтого цвета герметично закрывали и оставляли под тягой. Через 24 ч наблюдали образование кристаллов желтого цвета,

которые отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход 63%. Кристаллы $I \cdot CH_3CN$, пригодные для PCA, отбирали непосредственно из реакционного раствора. Выход по бору 83%.

Методика 2. Соль $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ (1.2 ммоль, 0.39 г) растворяли в воде (10 мл). Добавляли раствор нитрата свинца(II) (1.2 ммоль, 0.40 г) в воде (5 мл). Твердый органический лиганд Viру (2.4 ммоль, 0.37 г) добавляли к реакционному раствору и интенсивно перемешивали до полного растворения лиганда. Полученный реакционный раствор желтого цвета оставляли под тягой. Через 3 сут наблюдали образование кристаллов желтого цвета, которые отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход по бору 62%.

Методика 3. Соль $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ (1.2 ммоль, 0.39 г) растворяли в ДМФА (5 мл). Добавляли раствор нитрата свинца(II) (1.2 ммоль, 0.40 г) в том же растворителе (5 мл), а затем раствор лиганда Viру (2.4 ммоль, 0.37 г) в том же растворителе (5 мл). Полученный реакционный раствор желтого цвета оставляли под тягой. Через 3–4 сут наблюдали образование кристаллов желтого цвета, которые отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход по бору 74%.

Найдено, %: Н, 4.09; С, 37.59; N, 56.02; В, 16.9; Pb, 32.32.

Для $C_{20}H_{26}B_{10}N_4Pb$ (I)

вычислено, %: Н, 4.11; С, 37.67; N, 56.03; В, 16.95; Pb, 32.49.

ИК (ν , cm^{-1}): $\nu(BH)$ 2479, $\nu(BH)_{MHB}$ 2354; $\nu(Viру)$ 1614, 1576, 1437, 1387, 1315, 1247, 1157, 1005, 898, 642; $\pi(CH)$ 765.

Синтез $[Pb(Phen)[B_{10}H_{10}]]$ (II). Выполнение аналогичной реакции с Phen (2.4 ммоль, 0.43 г) по методикам 1–3 во всех трех растворителях (вода, ацетонитрил, ДМФА) приводит к мгновенному выпадению белого осадка. Осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход ~90% (в расчете на Phen).

Найдено, %: С, 28.59; Н, 3.55; N, 5.42; В, 21.29; Pb, 40.89.

Для $C_{12}H_{18}B_{10}N_2Pb$ (II)

вычислено, %: С, 28.51; Н, 3.59; N, 5.54; В, 21.38; Pb, 40.98.

ИК (ν , cm^{-1}): $\nu(BH)$ 2524, 2492; $\nu(Phen)$ 1615, 1583, 1448, 1389, 1347, 1330, 1242, 1157, 1005, 871, 725, 690; $\pi(CH)$ 845, 733.

Элементный анализ проводили на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba). Анализ на бор и металл выполняли методом ICP MS на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo. Для проведения анализа образец $I \cdot CH_3CN$ высушивали до постоянной массы.

ИК-спектры образцов записывали на ИК Фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-02 (НПФ АП “Люмекс” Россия); суспензия в вазелиновом масле (Aldrich), пластинки NaCl, область 4000–400 cm^{-1} , разрешение 1 cm^{-1} .

РСА. Набор дифракционных отражений для $I \cdot CH_3CN$ получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы катионов и атомы бора уточнены в анизотропном приближении. Неводородные атомы растворителя и экзополлиэдрического заместителя аниона уточнены в изотропном приближении. Все атомы водорода уточнены по модели наездника с тепловыми

параметрами $U_{изо} = 1.2U_{экв}(U_{изо})$ соответствующего неводородного атома. При сборе и обработке массива отражений использовались программы APEX2, SAINT [36] и SADABS [37]. Все расчеты проводились с использованием программы SHELXTL [38]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программного комплекса OLEX2 [39]. Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структуры приведены в табл. 1.

Кристаллографические параметры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2325841; deposit@ccdc.cam.ac.uk; www: http://www.ccdc.cam.ac.uk).

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

Анализ поверхности Хиршфельда выполняли с использованием программного обеспечения Crystal Explorer 17.5 [40]. Донорно-акцепторные пары визуализировали с использованием стандартного (высокого) разрешения поверхности

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения для $I \cdot CH_3CN$

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{22}H_{29}B_{10}N_5Pb$
<i>M</i>	678.79
<i>T</i> , К	100.00
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/n$
<i>a</i> , Å	8.917(7)
<i>b</i> , Å	16.284(12)
<i>c</i> , Å	19.14(2)
α , град	90
β , град	100.19(5)
γ , град	90
<i>V</i> , Å ³	2735(4)
<i>Z</i>	4
ρ (выч.), г/см ³	1.649
μ , мм ^{−1}	6.192
<i>F</i> (000)	1312.0
Область сбора данных по θ , град	4.326–55.988
Собрано отражений	14615
Число независимых отражений	6504 ($R_{int} = 0.0347$, $R_{sigma} = 0.0515$)
GOOF	1.016
R_1 , wR_2 по No	$R_1 = 0.0319$, $wR_2 = 0.0620$
R_1 , wR_2 по N	$R_1 = 0.0467$, $wR_2 = 0.0662$
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	2.67/−1.84

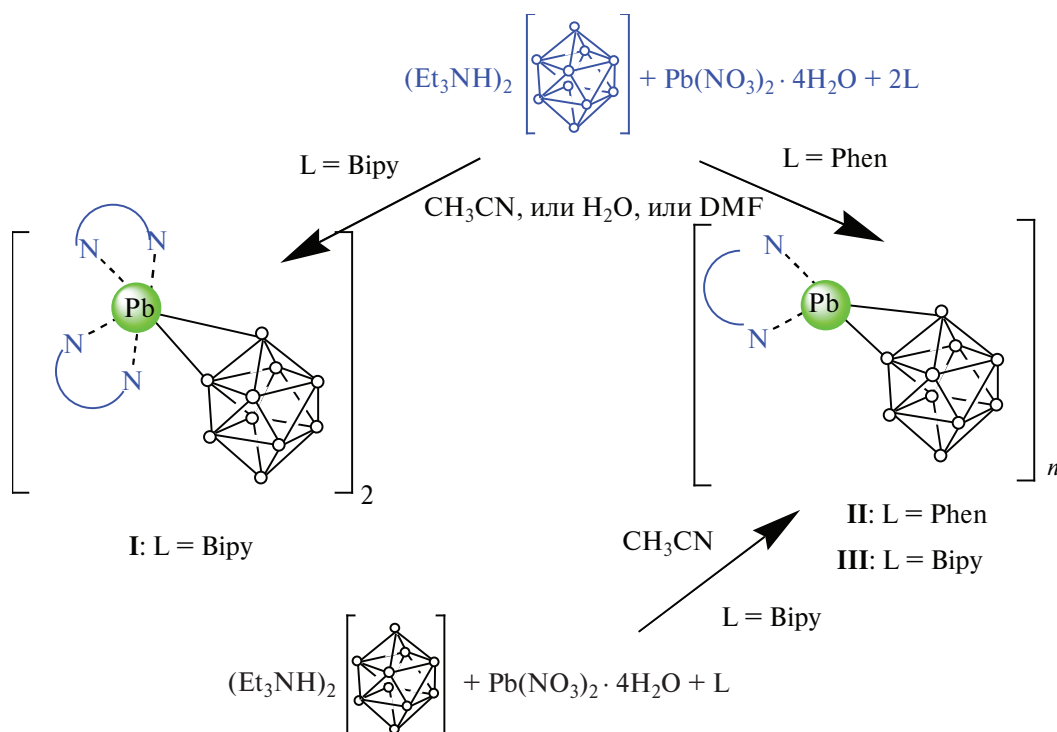


Схема 1. Синтез соединений, обсуждаемых в работе.

и $d_{\text{норм}}$: поверхности отображаются в фиксированной цветовой шкале от -0.640 (красный) до 0.986 (голубой) а.е.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез комплексных соединений свинца(II) проводили в воде, ацетонитриле, ДМФА с использованием солей $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, нитрата свинца(II) и лиганда Вйру в качестве исходных соединений. Реакции протекали согласно схеме 1 (верхняя часть).

В ходе исследования реакций комплексообразования свинца(II) установлено, что для Вйру соотношение реагентов влияет на ход процесса комплексообразования и состав и строение конечных соединений. При проведении реакции комплексообразования в ацетонитриле, воде и ДМФА при соотношении $\text{M} : \text{L} = 1 : 2$ или $1 : 3$ из реакционных растворов выделен комплекс $[\text{Pb}(\text{Вйру})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ (I). Проведение реакции в ацетонитриле приводит к образованию кристаллов сольвата $\text{I} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, тогда как из воды и ДМФА выделены кристаллы I, не содержащие растворитель.

Ранее обнаружено, что при эквимольном соотношении реагентов (при $\text{M} : \text{L} = 1 : 1$) из реакционного раствора образуется комплекс $[\text{Pb}(\text{Вйру})[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ (III), строение которого определено методом РСА [26] (схема 1, нижняя часть).

В ИК-спектре образца I наблюдается полоса валентных колебаний некоординированных ВН-связей в области 2479 см^{-1} , а также полоса валентных колебаний $\nu(\text{ВН})_{\text{МНВ}}$ ВН-групп в составе $(3\text{с}2\text{е})$ -связей МНВ с максимумом при 2354 см^{-1} . Кроме того, в спектре присутствует полный набор полос поглощения координированного органического лиганда Вйру.

Согласно данным РСА, комплекс $\text{I} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ представляет собой биядерный комплекс свинца(II), в котором два атома металла связаны двумя клозо-декаборатными анионами в качестве мостиковых лигандов и координируют по две молекулы Вйру в качестве терминальных лигандов, образуя димерный комплекс $[\text{Pb}_2(\text{Вйру})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]$ (рис. 1а). Каждый атом свинца координирует клозо-декаборатный анион по одному апикальному (В(1) В(3)) и одному экваториальному (В(2) В(3)) ребру борного полиэдра за счет образования четырех $(3\text{с}2\text{е})$ -связей PbВНВ ; расстояния $\text{Pb}-\text{В}$ лежат в диапазоне $3.131-3.447 \text{ \AA}$, а расстояния $\text{Pb}-\text{Н}$ — в диапазоне $2.580-3.074 \text{ \AA}$. Указанные расстояния $\text{Pb}-\text{В}$ и $\text{Pb}-\text{Н}$ соответствуют аналогичным дистанциям, обнаруженным в структурах комплексов свинца с кластерными анионами бора и их замещенными производными [25–34]. Длины связи $\text{Pb}-\text{N}$ лежат в диапазоне $2.492-2.591 \text{ \AA}$.

Комплексные единицы расположены в упаковке стопками друг над другом вдоль оси a (рис. 1б).

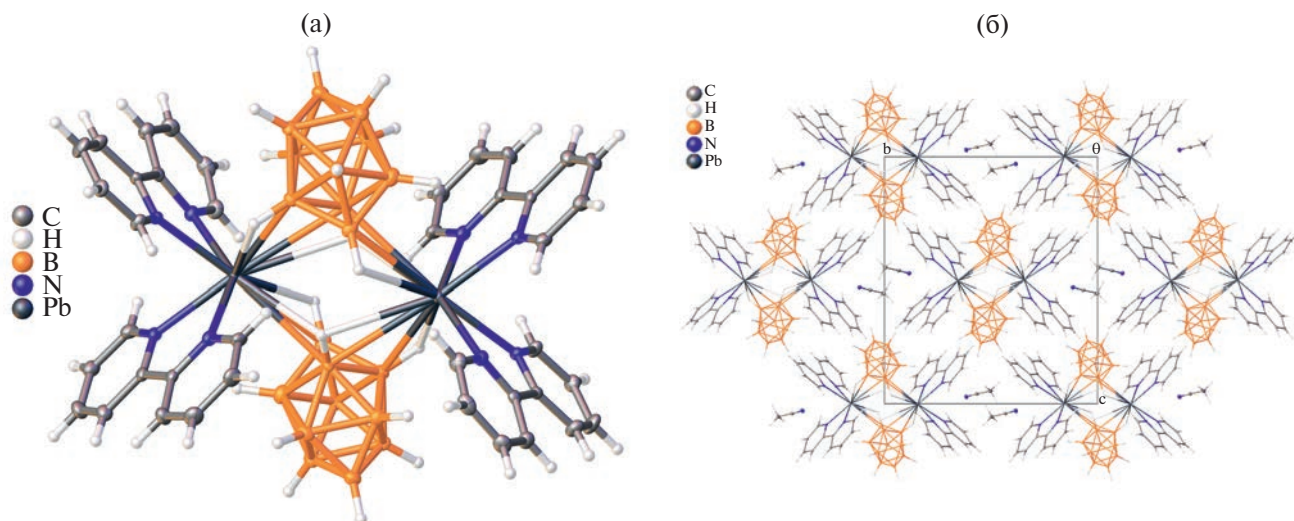


Рис. 1. Строение комплекса $I \cdot CH_3CN$: фрагмент структуры (а), фрагмент упаковки (б).

Молекулы растворителя располагаются в каналах, образованных бипиридиновыми “крыльями” соседних комплексов. Молекулы бипиридина в кристалле не образуют каких-либо π – π -стекинг-взаимодействий между соседними молекулами.

Комплексы связаны между собой в основном за счет контактов $CH \dots HB$, которые на поверхности Хиршфельда аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ показаны в виде красных пятен и дополнительно обозначены пунктирными красными ($H \dots H$ -контакты) и зелеными ($H \dots B$ -контакты) линиями (рис. 2). Красные пятна на поверхности Хиршфельда соответствуют контактам с расстоянием между атомами, меньшим суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов, белые пятна с расстояниями, лежащими на границе ван-дер-ваальсовых радиусов атомов. Анализ 2D-развертки поверхности Хиршфельда показывает, что на $H \dots H$ -контакты приходится 79.4% поверхности аниона, в то время как на контакты $H \dots Pb$ и $H \dots N$ по 6.7% поверхности, а на контакты $H \dots C$ — 6.1% поверхности аниона.

Проведение аналогичных реакций комплексообразования свинца(II) в присутствии Phen показало, что в любом из использованных растворителей (вода, ацетонитрил, ДМФА) при сливании–смешении реагентов при соотношении $M : L = 1 : 1, 1 : 2$ или $1 : 3$ мгновенно образуется осадок белого цвета, который представляет собой по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии комплекс $[Pb(Phen)[B_{10}H_{10}]]$ (II). Методом РФА установлена его однофазность (рис. 3).

Можно предположить, что строение комплекса II соответствует аналогичному комплексу $[Pb(Bipy)[B_{10}H_{10}]]$ (III) [26], который

представляет собой координационный полимер, построенный из чередующихся кластерных анионов бора и атомов металла, при этом атом металла координирует бороводородный кластер и молекулу органического лиганда.

Таким образом, для Phen обнаружено, что соотношение реагентов и растворитель не оказывают влияния на состав и строение конечного продукта: из всех реакционных растворов образуется комплекс $[Pb(Phen)[B_{10}H_{10}]]$, который выпадает в осадок непосредственно после сливания реагентов, что не позволяет в изученных условиях изменить состав конечного комплекса.

Полученные в ходе настоящего исследования данные указывают на большое сродство

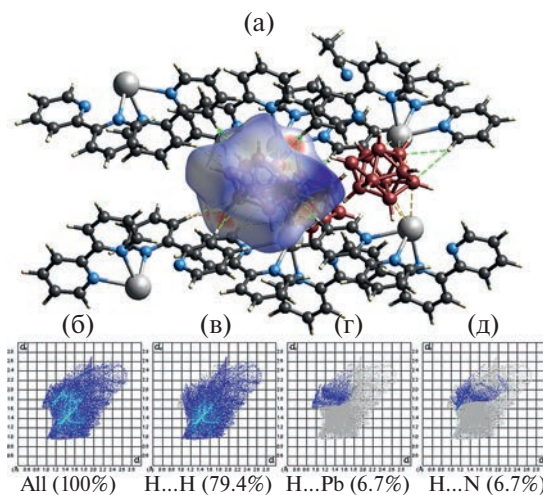


Рис. 2. $d_{\text{норм}}$ -Поверхность Хиршфельда аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ в структуре I (а); 2D-развертка поверхности Хиршфельда аниона (б) и границы контактов $H \dots H$ (в), $H \dots Pb$ (г) и $H \dots N$ (д).

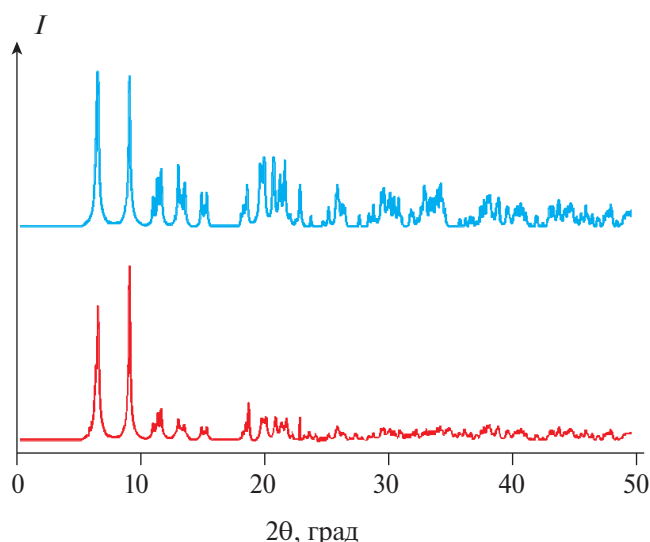


Рис. 3. Теоретическая рентгенограмма комплекса $[\text{Pb}(\text{Виру})[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ [26] (синий) и практическая рентгенограмма комплекса II (красный).

выбранных реагентов друг к другу. Наличие даже избытка органического лиганда L не приводит к выведению кластерного аниона бора из внутренней координационной сферы металла. Свинец(II) как металл—мягкая кислота по Пирсону имеет сродство к кластерным анионам бора $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) как мягким основаниям по Пирсону, что подтверждается получением большого числа смешаннолигандных комплексных соединений свинца(II) с кластерными анионами бора и Виру [25–34]. Полученные в настоящей работе соединения, их физико-химические и геометрические характеристики находятся в соответствии с данными, известными ранее для этой группы соединений.

Таким образом, в ходе настоящего исследования изучены реакции комплексообразования свинца(II) с декагидро-клозо-декаборатным анионом в присутствии 2,2'-бипиридила и 1,10-фенантролина. Установлено, что соотношение реагентов в случае Виру оказывает влияние на состав и строение полученных комплексных соединений: комплекс $[\text{Pb}(\text{Виру})[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ получен при соотношении $\text{M} : \text{L} = 1 : 1$ [26], комплекс $[\text{Pb}(\text{Виру})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ — при соотношении $\text{M} : \text{L} = 1 : 2$ и $1 : 3$. Для Phen независимо от соотношения реагентов ($\text{M} : \text{L} = 1 : 1, 1 : 2$ и $1 : 3$) и растворителей образуется комплекс $[\text{Pb}(\text{Phen})-[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$, который выводится из реакционных растворов непосредственно при смешении—сливании реагентов. Координация кластерного аниона бора атомом металла в выделенных комплексах реализуется за счет образования

(3с2е)-связей PbHB, наличие которых идентифицировано на основании данных ИК-спектроскопии и РСА.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. School of Chemistry, University of Leeds, U. K. Butterworth-Heinemann, 1997.
2. Boron Science: New Technologies and Applications / Ed. Hosmane N. S. CRC Press, 2012.
3. Boron-Based Compounds: Potential and Emerging Applications in Medicine / Eds. Hey-Hawkins E., Viñas Teixidor C. John Wiley & Sons Ltd., 2018. <https://doi.org/10.1002/9781119275602>
4. King R.B. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 1119. <https://doi.org/10.1021/cr000442t>
5. Chen Z., King R.B. // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 3613. <https://doi.org/10.1021/cr0300892>
6. Ren L., Han Y., Hou X., Wu J. // Chem. 2021. V. 7. P. 3442. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2021.11.003>
7. Klyukin I.N., Vlasova Yu.S., Novikov A.S. et al. // Symmetry. 2021. V. 13. P. 464. <https://doi.org/10.3390/sym13030464>
8. Kal'tenberg A.A., Bashilova A.D., Somov N.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. P. 1247. <https://doi.org/10.1134/S0036023623700286>
9. Stogniy M.Y., Bogdanova E.V., Anufriev S.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1537. <https://doi.org/10.1134/S0036023622600848>
10. Núñez R., Romero I., Teixidor F., Viñas C. // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. P. 5147. <https://doi.org/10.1039/C6CS00159A>
11. Las'kova Y.N., Serdyukov A.A., Sivaev I.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. P. 621. <https://doi.org/10.1134/S0036023623600612>
12. Malinina E.A., Kubasov A.S., Nikiforova S.E. et al. // Polyhedron. 2024. V. 247. P. 116710. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2023.116710>
13. Exner R.M., Jenne C., Wegener B. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2021. V. 647. P. 500. <https://doi.org/10.1002/zaac.202000479>
14. Avdeeva V.V., Buzanov G.A., Malinina E.A. et al. // Crystals. 2020. V. 10. P. 389. <https://doi.org/10.3390/cryst10050389>

15. Avdeeva V.V., Kubasov A.S., Golubev A.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2023. V. 556. P. 121675.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121675>
16. Zhdanov A.P., Voinova V.V., Klyukin I.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 563.
<https://doi.org/10.1134/S1070328419080098>
17. Malischewski M., Peryshkov D.V., Bukovsky E.V. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 12254.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01980>
18. Volkov O., Hu C., Paetzold P. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. V. 631. P. 1107.
<https://doi.org/10.1002/zaac.200400518>
19. Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Korolenko S.E. et al. // Polyhedron. 2022. V. 223. P. 115932.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115932>
20. Tiritiris I., Schleid T. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2004. V. 630. P. 1555.
<https://doi.org/10.1002/zaac.200400167>
21. Tiritiris I., Schleid, T. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2003. V. 629. P. 581.
<https://doi.org/10.1002/ZAAC.200390095>
22. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. P. 519.
<https://doi.org/10.1134/S1070328421080017>
23. Malinina E.A., Kubasov A.S., Matveev E.Y. et al. // Polyhedron. 2023. V. 242. P. 116516.
[doi 10.1016/j.poly.2023.116516](https://doi.org/10.1016/j.poly.2023.116516)
24. Matveev E.Y., Avdeeva V.V., Kubasov A.S. et al. // Inorganics. 2023. V. 11. P. 144.
<https://doi.org/10.3390/inorganics11040144>
25. Lagun V.L., Katser S.B., Orlova A.M. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 1992. V. 84. P. 365.
26. Malinina E.A., Solntsev K.A., Butman L.A., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Coord. Chim. 1989. V. 15. P. 1039.
27. Lagun V.L., Orlova A.M., Katser S.V., et al. // Russ. J. Coord. Chem. 1994. V. 20. P. 431.
28. Lagun V.L., Solntsev K.A., Katser S.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 1994. V. 20. P. 504.
29. Tiritiris I., Van N.-D., Schleid T. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2011. V. 637. P. 682.
<https://doi.org/10.1002/zaac.201000457>
30. Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Buzin M.I. et al. // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. P. 16819.
<https://doi.org/10.1002/chem.201703285>
31. Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Goeva L.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. P. 1247.
<https://doi.org/10.1134/S0036023614110047>
32. Malinina E.A., Goeva L.V., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. P. 417.
<https://doi.org/10.1134/S0036023609030152>
33. Matveev E.Y., Avdeeva V.V., Kubasov A.S. et al. // Inorganics. 2023. V. 11. P. 144.
<https://doi.org/10.3390/inorganics11040144>
34. Matveev E.Y., Dontsova O.S., Avdeeva V.V. et al. // Molecules. 2023. V. 28. P. 8073.
<https://doi.org/10.3390/molecules28248073>
35. Miller H.C., Miller N.E., Muettterties E.L. // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 3885.
<https://doi.org/10.1021/ja00906a033>
36. Bruker, SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2018.
37. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D., J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
38. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
39. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
40. Turner M.J., McKinnon J.J., Wolff S.K. et al. // CrystalExplorer17.5. Perth: University of Western Australia, 2017).

Synthesis and Structures of Mixed-Ligand Lead(II) Complexes with Decahydro-*closo*-decaborate Anion and Azheterocyclic Ligands

V. V. Avdeeva^{a, *}, A. S. Kubasov^a, I. V. Kozerozhets^a, S. E. Nikiforova^a,
E. A. Malinina^a, and N. T. Kuznetsov^a

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia
*e-mail: avdeeva.varvara@mail.ru

Lead(II) complexation reactions were studied in the presence of salts of the *closo*-decaborate anion [B₁₀H₁₀]²⁻ and azaheterocyclic ligands 2,2'-bipyridyl (bipy) or 1,10-phenanthroline (phen) in water and organic solvents (acetonitrile, DMF). Binuclear complex Pb(bipy)₂[B₁₀H₁₀] and polymer complex [Pb(phen)[B₁₀H₁₀]] were isolated. The effect of solvents and reagent ratios on the composition and structures of the final complexes was studied. The complex compounds were identified by elemental analysis, IR spectroscopy, and X-ray powder diffraction. The structure of complex [Pb(bipy)₂[B₁₀H₁₀]]₂ · 2CH₃CN (CCDC no. 2325841) was determined by single-crystal X-ray diffraction.

Keywords: boron cluster anions, soft acids, complexation, X-ray diffraction analysis

УДК 546.92

СТРУКТУРНЫЕ МОДИФИКАЦИИ ИЗОЦИАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II), ПРИВОДЯЩИЕ К ИЗМЕНЕНИЮ ИХ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

© 2024 г. Э. В. Антонова¹, М. А. Санджиева², М. А. Кинжалов^{1, *}

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

²Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: m.kinzhalov@spbu.ru

Поступила в редакцию 19.01.2024 г.

После доработки 09.03.2024 г.

Принята к публикации 28.03.2024 г.

Синтезированы циклометаллированные комплексы платины(II) с общей формулой $[Pt(Ppy)(CNR)_2]X$ (HPpy 2-фенилпиридин; R = ⁱPr, ^tBu, Cy, X = BF₄, OTf, PF₆), содержащие различные алкилизоцианидные лиганды и противоионы. Соединения исследованы методами элементного анализа, МСВР ЭРИ, ИК-спектроскопии и ЯМР ¹H, ¹³C{¹H}, ¹⁹⁵Pt{¹H}. Структура $[Pt(Ppy)(CN^tPr)_2]BF_4$ и $[Pt(Ppy)(CN^tBu)_2]BF_4$ установлена методом рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2325595 и 2325527 соответственно). Для полученных соединений также изучены фотофизические свойства в растворе и в твердой фазе.

Ключевые слова: комплексы платины, нековалентные взаимодействия, люминесценция, изоцианидные лиганды

DOI: 10.31857/S0132344X24120068, **EDN:** LMCLII

Люминесцирующие при комнатной температуре соединения переходных металлов активно используются в изготовлении органических светоизлучающих диодов [1–4], а также применяются в качестве оптических сенсоров в аналитической химии [5, 6] и фотокатализаторов в органическом синтезе [7]. Фотофизические свойства, такие как цвет излучения и его эффективность, в первую очередь определяется выбором металлоцентра и донорными свойствами органического лиганда [8–10]; в твердой фазе фотофизические свойства также связаны с конформацией молекул и кристаллической упаковкой, определяемой, в частности, межмолекулярными нековалентными взаимодействиями [11–13]. Нековалентные взаимодействия обладают значительно меньшей энергией по сравнению с ковалентными связями, однако, несмотря на невысокую энергию, во многих случаях нековалентные взаимодействия действуют коллективно, поэтому сумма их действий может играть значимую роль в формировании кристаллической упаковки. В большинстве случаев формирование тех или иных нековалентных взаимодействий (водородные, галогенные, халькогенные, пниктогенные

связи, (внешняя неподеленная электронная пара)–π-система и ряд других взаимодействий) не вызывает значительного переноса заряда и, следовательно, оказывает незначительное влияние на энергию излучения, однако может изменять скорость безызлучательного рассеивания энергии вследствие изменения структурной жесткости молекул. В случае люминесцирующих комплексов платины(II) плоско-квадратная геометрия этих соединений может обеспечить их супрамолекулярную самосборку за счет взаимодействий металл–металл, которые влияют на фотофизические свойства [14–16].

В случае комплексов платины(II) с органическими лигандами в отсутствие межмолекулярных взаимодействий обычно излучение происходит из возбужденных состояний, центрированных на лиганде, или из возбужденных состояний с переносом заряда с металла на лиганд (ПЗМЛ). Когда два плоско-квадратных комплекса платины(II) находятся в непосредственной близости, возможны межмолекулярные взаимодействия платина–платина и/или π–π-взаимодействия [14–17]. При нековалентном взаимодействии двух атомов платины в составе

комплексов происходит перекрывание аксиальных $5d_z^2$ -орбиталей металлоцентров с образованием соответствующей пары связывающей и разрыхляющей орбиталей. При фотовозбуждении супрамолекулярных агрегатов наиболее вероятным путем релаксации будет излучение из возбужденных состояний, образованных переносом заряда металл–металл–лиганд (ПЗММЛ) [14–17]. Величина энергетического зазора между ВЗМО и НСМО для супрамолекулярных агрегатов намного меньше по сравнению с мономерным соединением, что выражается в появлении сдвинутой в красную область люминесценции. Поскольку степень взаимодействия $Pt \cdots Pt$ может влиять на энергию ПЗММЛ, манипулирование взаимодействием $Pt \cdots Pt$ и управления сборкой супрамолекулярных агрегатов может являться эффективным способом настройки фотофизических свойств комплексов платины(II). Однако изменение самосборки не является тривиальной задачей, поскольку играют роль многие термодинамические и кинетические факторы вследствие неизбежного участия ансамбля различных нековалентных взаимодействий [13].

Хотя универсальный подход отсутствует, несколько стратегий направленного управления упаковкой и свойствами комплексов платины(II) оказались успешными для разных классов соединений. Например, самосборку супрамолекулярной архитектуры можно направленно переключать, изменяя условия кристаллизации. В нашей недавней работе описана система на основе изоцианидных комплексов платины(II), которая позволяет получать кристаллы с зеленым и оранжевым цветом люминесценции путем варьирования органического растворителя при кристаллизации [18]. Оба люминофора имеют одинаковый состав и молекулярную структуру, а различие в цвете излучения обусловлено взаимным расположением молекул в кристаллах и их взаимодействием между собой. Изучение серии комплексов платины(II) с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами, замещенными различными алкильными группами [19] показало, что стерические свойства лигандов оказывают влияние на кристаллическую упаковку и изменение цвета излучения от синего до красного. Кроме того, ионные соединения могут подвергаться влиянию противоионов, что в ряде случаев способствует формированию контактов металл–металл [20–24].

В данном исследовании мы изучили серию из восьми катионных моноядерных комплексов платины(II) $[Pt(ppy)(CNR)_2]X$ ($Hppy$ 2-фенилпиридин; $R = iPr$, $X = BF_4$ (I); $R = iPr$, $X = OTf$ (II);

$R = tBu$, $X = BF_4$ (III); $R = tBu$, $X = OTf$ (IV); $R = tBu$, $X = PF_6$ (V); $R = Cy$, $X = BF_4$ (VI); $R = Cy$, $X = OTf$ (VII); $R = Cy$, $X = PF_6$ (VIII)), где CNR представляют различные алкилизотиоцианидные лиганды, X – анионы кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Неорганические реагенты и органические растворители, кроме CH_2Cl_2 и Et_2O , получали из коммерческих источников и использовались без дополнительной очистки. CH_2Cl_2 предварительно перегоняли над P_2O_5 , Et_2O – над натрием в присутствии бензофенона. $[Pt(ppy)(\mu-Cl)]_2$ синтезировали из $K_2[PtCl_4]$ и 2-фенилпиридина по ранее опубликованной методике [25].

Масс-спектры регистрировали на спектрометре Bruker micrOTOF, оборудованном электрораспылительным ионизатором. В качестве образцов использовали растворы комплексов в MeOH. Прибор измерял отношение m/z в диапазоне 50–1500. Капиллярное напряжение источника ионизации –4500 В (ESI^+), капиллярный выход $\pm(70–150)$ В. Представлен наиболее интенсивный пик в изотопном распределении. ИК-спектры регистрировали в таблетках KBr на приборе Shimadzu FTIR8400S в диапазоне 4000–400 cm^{-1} . Спектры ЯМР 1H , $^{13}C\{^1H\}$ и $^{195}Pt\{^1H\}$ регистрировали при 25°C на приборе Bruker Avance 400. Представлены химические сдвиги (м.д.) относительно сигнала тетраметилсилана (1H , $^{13}C\{^1H\}$). Спектры поглощения в УФ и видимой области регистрировали на спектрофотометре СФ-2000. Растворы концентрации 1×10^{-4} М готовили последовательным их разбавлением в CH_2Cl_2 . Спектры люминесценции регистрировали на приборе Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon) при комнатной температуре. Квантовые выходы люминесценции определялись на том же приборе прямым измерением с помощью интегрирующей сферы. В качестве источника возбуждения для проведения измерений времени жизни люминесценции использовался NanoLED (длительность импульса 1.1 нс, частота следования 50 кГц). Длина волны возбуждения (400 и 420 нм) была выбрана исходя из спектров возбуждения исследуемых образцов в твердой фазе.

Синтез $[Pt(ppy)(CN^iPr)_2]BF_4$ (I). К суспензии $[Pt(ppy)(\mu-Cl)]_2$ (50 мг, 0.13 ммоль) и $NaBF_4$ (14 мг, 0.26 ммоль) в $C_2H_4Cl_2$ (2 мл) по каплям добавляли раствор CNR (0.52 ммоль) в $C_2H_4Cl_2$ (2 мл). Реакционную смесь кипятили при перемешивании в течение 48 ч. Образовавшуюся суспензию отфильтровывали, к фильтрату

добавляли Et₂O (2 мл) и *n*-гексан (6 мл) до выпадения осадка. Осадок отделяли центрифугированием, после чего промывали смесью Et₂O (2 мл) и *n*-гексана (8 мл) и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход 32 мг (63%). Монокристаллы I · ½CHCl₃, пригодные для РСА, получены медленным упариванием раствора комплекса I в 1,2-дихлорэтано.

Найдено, %:	C 38.16;	H 3.70;	N 6.91.
Для C ₁₉ H ₂₂ N ₃ BF ₄ Pt			
вычислено, %:	C 39.74;	H 3.86;	N 7.32.

Масс-спектр (ESI⁺). *m/z* рассчитано/найденно: [C₁₉H₂₂N₃Pt]⁺ 487.1462/487.1447. Масс-спектр (ESI⁻). *m/z* рассчитано/найденно: [BF₄]⁻ 87.0035/87.0030.

ИК-спектр (KBr, ν, см⁻¹): 3050, 2988, 2938, 2875 ν(C—H), 2236, 2210 ν(CN), 1610 ν(C=C) и ν(C=N). Спектр ЯМР ¹H (400.13 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 1.62 (д., *J* = 5.3 Гц, 6H, ^{*i*}Pr), 1.66 (д., *J* = 5.3 Гц, 6H, ^{*i*}Pr), 4.47 (с., 1H, CH из ^{*i*}Pr), 4.62 (с., 1H, CH из ^{*i*}Pr), 7.22–7.23 (м., 2H, H³, H⁴), 7.42–7.44 (м., 1H, H¹⁰), 7.55–7.57 (м., 2H, H², H⁵), 7.75 (д., ³J_{H,H} = 7.9 Гц, 1H, H⁸), 7.96–8.00 (м., 1H, H⁹), 8.88–8.89 (м., 1H, H¹¹). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (100.61 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 22.53 (Me, ^{*i*}Pr), 22.76 (Me, ^{*i*}Pr), 50.38 (C(Me), ^{*i*}Pr), 50.53 (C(Me), ^{*i*}Pr), 119.67 (C⁸), 124.44 (C¹⁰), 125.65 (C⁵), 126.61 (C⁴), 131.31 (C³), 136.81 (C²), 141.29 (C⁹), 146.79 (C¹), 149.82 (C⁶), 154.14 (C¹¹), 166.52 (C⁷); сигналы C^{CN} не были обнаружены. Спектр ¹⁹⁵Pt{¹H} ЯМР (86.015 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): –4204.

Синтез [Pt(Ppy)(CN^{*i*}Pr)₂]OTf (II). К суспензии [Pt(Ppy)(μ-Cl)₂] (50 мг, 0.13 ммоль) и AgOTf (34 мг, 0.26 ммоль) в CH₂Cl₂ (2 мл) по каплям добавили раствор CN^{*i*}Pr (0.52 ммоль) в CH₂Cl₂ (2 мл) при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 15 мин до образования желтого раствора и бесцветного осадка AgCl. Полученную суспензию отфильтровали, к полученному раствору добавляли Et₂O (2 мл) и *n*-гексан (6 мл), что привело к выпадению осадка. Осадок отделяли центрифугированием, после чего промывали смесью Et₂O (2 мл) и *n*-гексана (8 мл) и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход 27 мг (54%).

Найдено, %:	C 36.86;	H 4.03;	N 5.86.
Для C ₂₀ H ₂₂ N ₃ O ₃ SF ₃ Pt			
вычислено, %:	C 37.74;	H 3.48;	N 6.60.

Масс-спектр (ESI⁺). *m/z* рассчитано/найденно: [C₁₉H₂₂N₃Pt]⁺ 487.1462/487.1449. Масс-спектр (ESI⁻). *m/z* рассчитано/найденно: [CF₃O₃S]⁻ 148.9526/148.9518. ИК-спектр (KBr, избранные полосы, см⁻¹): 3053, 2990, 2943 ν(C—H), 2239, 2210 ν(CN), 1610 ν(C=C) и ν(C=N). Спектр ЯМР ¹H (400.13 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 1.61–1.68 (м., 12H, ^{*i*}Pr), 4.45–4.48 (м., 1H, CH из ^{*i*}Pr), 4.68–4.72 (м., 1H, CH из ^{*i*}Pr), 7.24–7.26 (м., 2H, H³, H⁴), 7.46–7.49 (м., 1H, H¹⁰), 7.58–7.62 (м., 2H, H², H⁵), 7.8 (д., ³J_{H,H} = 7.9 Гц, 1H, H⁸), 8.00–8.04 (м., 1H, H⁹), 8.97 (д. с сателлитами ¹⁹⁵Pt, ³J_{Pt,H} = 36.3 Гц, ³J_{H,H} = 5.5 Гц, 1H, H¹¹). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (100.61 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 22.53 (Me, ^{*i*}Pr), 22.76 (Me, ^{*i*}Pr), 50.41 (C(Me), ^{*i*}Pr), 50.54 (C(Me), ^{*i*}Pr), 119.62 (C⁸), 124.44 (C¹⁰), 125.66 (C⁵), 126.72 (C⁴), 131.38 (C³), 136.81 (C²), 141.36 (C⁹), 146.81 (C¹), 154.16 (C¹¹), 166.63 (C⁷); сигналы C⁶ и C^{CN} не были обнаружены. Спектр ¹⁹⁵Pt{¹H} ЯМР (86.015 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): –4210.

Синтез [Pt(Ppy)(CN^{*i*}Bu)₂]BF₄ (III) выполняли по методике, аналогичной для соединения I, но с использованием CH₂Cl₂ вместо C₂H₄Cl₂ и при комнатной температуре. Выход 27 мг (54%).

Найдено, %:	C 40.96;	H 5.02;	N 6.23.
Для C ₂₁ H ₂₆ N ₃ F ₄ Pt			
вычислено, %:	C 41.87;	H 4.35;	N 6.98.

Масс-спектр (ESI⁺). *m/z* рассчитано/найденно: [C₂₁H₂₇N₃Pt]⁺ 515.1774/515.1756. Масс-спектр (ESI⁻). *m/z* рассчитано/найденно: [BF₄]⁻ 87.0035/87.0028. ИК-спектр (KBr, ν, см⁻¹): 3048, 2976, 2934 ν(C—H), 2240, 2213 ν(CN), 1612, 1586 ν(C=C) и ν(C=N). Спектр ЯМР ¹H (400.13 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 1.75 (с., 18H, ^{*i*}Bu), 7.23–7.26 (м., 2H, H³, H⁴), 7.44–7.46 (м., 1H, H¹⁰), 7.61 (дд., ³J_{H,H} = 7.5, 1.7 Гц, 1H, H⁵), 7.68 (д., ³J_{H,H} = 1.4 Гц, 1H, H²), 7.79 (д., ³J_{H,H} = 7.9 Гц, 1H, H⁸), 8.02 (дд., ³J_{H,H} = 7.9, 1.3 Гц, 1H, H⁹), 8.88 (д. с сателлитами ¹⁹⁵Pt, ³J_{Pt,H} = 34.7 Гц, ³J_{H,H} = 5.8, 0.8 Гц, 1H, H¹¹). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (100.61 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 29.80, 30.09 (Me, ^{*i*}Bu), 60.29 (C(Me), ^{*i*}Bu), 119.66 (C⁸), 122.47 (C¹⁰), 126.14 (C⁵), 126.74 (C⁴), 131.26 (C³), 136.65 (C²), 141.58 (C⁹), 146.97 (C¹), 149.62 (C⁶), 154.19 (C¹¹), 166.29 (C⁷). Спектр ¹⁹⁵Pt{¹H} ЯМР (86.015 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): –4201.

Монокристаллы III, пригодные для РСА, получены медленным упариванием раствора комплекса III в 1,2-дихлорэтано.

Синтез [Pt(Ppy)(CN^{*i*}Bu)₂]PF₆ (V) выполняли по методике, аналогичной для соединения III, но с использованием KPF₆ вместо NaBF₄. Выход 28 мг (56%).

Найдено, %: C 38.00; H 4.12; N 5.91.
Для $C_{21}H_{26}F_6N_3Pt$
вычислено, %: C 38.19; H 3.97; N 6.36.

Найдено, %: C 40.34; H 4.68; N 5.84.
Для $C_{25}H_{30}N_3F_6Pt$
вычислено, %: C 41.14; H 4.24; N 5.90.

Масс-спектр (ESI^+). m/z рассчитано/най-
дено: $[C_{21}H_{27}N_3Pt]^+$ 515.1774/515.1758. Масс-
спектр (ESI^-). m/z рассчитано/най-
дено: $[PF_6]^-$ 144.9647/144.9643. ИК-спектр (KBr, избранные
полосы, cm^{-1}): 2984, 2941 $\nu(C-H)$, 2984, 2941
 $\nu(C-H)$, 2241, 2216 $\nu(CN)$, 1613 $\nu(C=C)$ и $\nu(C=N)$.
Спектр ЯМР 1H (400.13 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 1.72
(с., 18H, tBu), 7.23–7.27 (м., 2H, H^3 , H^4), 7.43–
7.51 (м., 1H, H^{10}), 7.60–7.63 (м., 2H, H^2 , H^5), 7.81
(д., $^3J_{H,H} = 7.9$ Гц, 1H, H^8), 8.01 (д., $^3J_{H,H} = 7$ Гц,
1H, H^9), 8.8 (д., $^3J_{H,H} = 4.9$ Гц, 1H, H^{11}). Спектр
 $^{195}Pt\{^1H\}$ ЯМР (86.015 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.):
–4201. Спектр $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР не зарегистрирован
вследствие низкой растворимости соединения
в $CDCl_3$.

Синтез $[Pt(ppy)(CNCy)_2]PF_6$ (VIII) выполняли
по методике, аналогичной для соединения I, но
с использованием KPF_6 вместо $NaBF_4$ и $CNCy$
вместо CN^tPr . Выход 35 мг (70%).

Масс-спектр (ESI^+). m/z рассчитано/най-
дено: $[C_{25}H_{30}N_3Pt]^+$ 567.2088/567.2065. Масс-
спектр (ESI^-). m/z рассчитано/най-
дено: $[PF_6]^-$ 144.9647/144.9639. ИК-спектр (KBr, избранные
полосы, cm^{-1}): 2933, 2859 $\nu(C-H)$, 2246, 2223
 $\nu(CN)$, 1610 $\nu(C=C)$ и $\nu(C=N)$. Спектр ЯМР 1H
(400.13 МГц, $DMSO-d_6$, δ , м.д.): 1.50 (м., 8H, CH_2
из Cy), 1.66 (с., 4H, CH_2 из Cy), 1.89 (с., 4H, CH_2
из Cy), 2.04 (с., 4H, CH_2 из Cy), 4.40 (с., 1H, CH
из Cy), 4.53 (с., 1H, CH из Cy), 7.25–7.34 (м.,
2H, H^3 , H^4), 7.50–7.69 (м, 2H, H^5 , H^{10}), 7.89–7.97
(м., 1H, H^2), 8.24–8.33 (д., 2H, H^8 , H^9), 8.90 (д.,
 $^3J_{H,H} = 5.7$ Гц, 1H, H^{11}). Спектр $^{195}Pt\{^1H\}$ ЯМР
(86.015 МГц, $DMSO-d_6$, δ , м.д.): –4203. Спектр
 $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР не зарегистрирован вследствие низ-
кой растворимости соединения в $DMSO-d_6$.

Соединения $[Pt(Ppy)(CN^tBu)_2]OTf$ (IV)
[26], $[Pt(Ppy)(CNCy)_2]BF_4$ (VI) [27] и $[Pt(Ppy)$
 $(CNCy)_2]OTf$ (VII) [27] получены по описанным
методам, их строение установлено на основе

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур $I \cdot \frac{1}{2}CHCl_3$ и III

Параметр	Значение	
	$I \cdot \frac{1}{2}CHCl_3$	III
Брутто-формула	$C_{19.5}H_{22.5}BN_3F_4Cl_{1.5}Pt$	$C_{21}H_{26}BN_3F_4Pt$
M	633.98	602.35
Сингония	Триклинная	Моноклиная
Пр. группа	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
a , Å	7.2735(3)	6.87545(12)
b , Å	12.5651(5)	20.6864(4)
c , Å	13.9448(5)	15.8284(2)
α , град	64.762(4)	90
β , град	81.924(3)	91.6308(16)
γ , град	73.753(3)	90
V , Å ³	1106.43(8)	2250.35(7)
Z	2	4
ρ (выч.), г/см ³	1.903	1.778
μ , мм ^{–1}	13.933	12.062
$F(000)$	610.0	1168.0
Размеры кристалла, мм	$0.18 \times 0.14 \times 0.04$	$0.05 \times 0.04 \times 0.03$
Область 2θ , град	7.01–129.91	7.034–134.98
Число измеренных/независимых	10553, 3683	29570, 29570
R_{int}	0.0684	0.0407
Заполнение, %	1.041	1.039
R_1 , wR_2 ($I \geq \sigma(I)$)	0.0423, 0.1092	0.0407, 0.1032
R_1 , wR_2 (по всему массиву)	0.0440, 0.1119	0.0461, 0.1062
$\Delta\rho_{max}/\rho_{min}$, e Å ^{–3}	2.93/–2.33	1.77/–1.71
CCDC	2325595	2325527

сравнения ИК-спектров и спектров ЯМР¹H с ранее опубликованными.

РСА монокристаллов I · ½CHCl₃ и III проведен на дифрактометре Bruker КappaAPEXDUO (мономатическое CuK_α-излучение, λ = 1.54184 для I · ½CHCl₃ нм и MoK_α-излучение, λ = 0.71073 нм для III) при T = 100 К. Структура решена прямыми методами и уточнена с использованием программы SHELX [28] встроенной в комплекс OLEX2 [29]. Поправка на поглощение введена в программном комплексе CrysAlisPro эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме шкалирования SCALE3 ABSPACK [30–32]. Кристаллографические параметры комплексов I · 1/2CHCl₃ и III приведены в табл. 1.

Кристаллографические параметры депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC № 2325595 (I · ½CHCl₃) и 2325527 (III); deposit@ccdc.cam.ac.uk; www: http://www.ccdc.cam.ac.uk).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

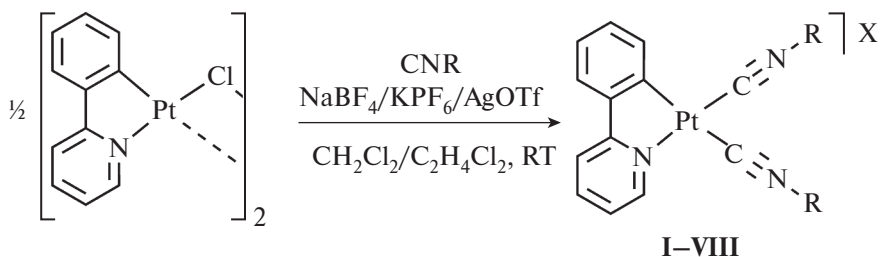
Синтез I–VIII проводили взаимодействием хлормостикового димера [Pt(Ppy)(μ-Cl)]₂ со стехиометрическим количеством соответствующего изоцианида CNR (R = ⁱPr, ^tBu, Cy) в присутствии соли – источника слабокоординирующего аниона (схема 1).

Соединения I–VIII выделены в виде стабильных на воздухе оранжевых (I–II) и желто-зеленых (III–VIII) порошков. Ранее не описанные соединения I–III, V и VIII охарактеризованы с помощью элементного анализа, масс-спектрометрии

высокого разрешения с электрораспылительной ионизацией, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C{¹H}, ¹⁹F{¹H} и ¹⁹⁵Pt{¹H}. Структура комплексов I и III в твердой фазе также дополнительно подтверждена методом монокристалльного РСА. Соединения IV [26], VI [27] и VII [27] описаны ранее, поэтому их строение установлено на основе сравнения ИК-спектров и спектров ЯМР ¹H с опубликованными.

В масс-спектрах растворов I–III, V и VIII пик максимальной интенсивности соответствует иону [M]⁺ и имеет изотопное распределение, соответствующее предполагаемой брутто-формуле. В ИК-спектрах I–VIII присутствуют две частично перекрывающиеся интенсивные полосы валентных колебаний тройной связи C≡N в области 2166–2226 см^{–1}, что свидетельствует о присутствии двух изоцианидных лигандов в структуре комплекса [27, 33, 34]. Расположение полос поглощения ν(C≡N) в ИК-спектрах I–VIII смещено к более высоким частотам по сравнению с пиками ν(C≡N) некоординированных изоцианидов, что свидетельствует о координации изоцианида и указывает на проявление изоцианидного лигандом сильных σ-донорных свойств [35].

В спектрах ЯМР ¹H комплексов I–VIII характеристичным сигналом является высокочастотный пик при 8.84–9.01 м.д., соответствующий орто-протону пиридинового фрагмента, мультиплетный характер этого сигнала обусловлен спин-спиновым взаимодействием с магнитно-активным ядром ¹⁹⁵Pt [36]. Сравнения данные для I–VIII с описанными ранее для моноизоцианидных комплексов [Pt(Ppy)Cl(CNR)], для



- R = ⁱPr, X = BF₄ (I), 72%;
 R = ⁱPr, X = OTf (II), 70%;
 R = ^tBu, X = BF₄ (III), 76%;
 R = ^tBu, X = OTf (IV), 72%;
 R = ^tBu, X = PF₆ (V), 71%;
 R = Cy, X = BF₄ (VI), 72%;
 R = Cy, X = OTf (VII), 74%;
 R = Cy, X = PF₆ (VIII), 73%.

Схема 1. Синтеза изоцианидных комплексов I–VIII.

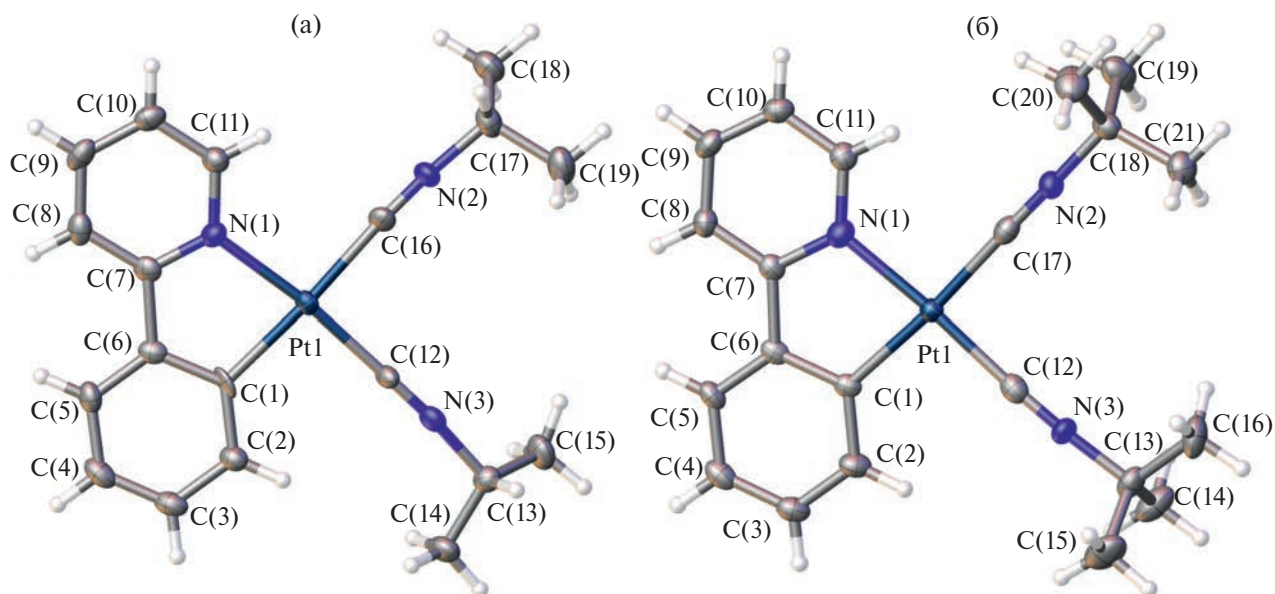


Рис. 1. Структуры металлорганического катиона комплексов I (а) и III (б) по данным PCA.

которых δ_{H} атома водорода в орто-положении пиридинового фрагмента около 9.5 м.д. [18, 37, 38], можно отметить, что введение в структуру второго изоцианидного лиганда приводит к низкочастотному смещению сигнала этого атома водорода в I–VIII.

По данным PCA, I $\cdot \frac{1}{2}\text{CHCl}_3$ и III имеют в твердой фазе ионный характер; во всех структурах кристаллографически независимая часть представлена одним металлорганическим катионом $[\text{Pt}(\text{Ppy})(\text{CNR})_2]^+$ и анионом BF_4^- . Координационная сфера металла имеет плоско-квадратную геометрию, сформированную одним циклометаллированным и двумя изоцианидными лигандами (рис. 1). Длины связей $\text{Pt}-\text{C}_{\text{Ppy}}$ и $\text{Pt}-\text{N}_{\text{Ppy}}$ и угол $\text{C}_{\text{Ppy}}-\text{Pt}-\text{N}_{\text{Ppy}}$ находятся в стандартном диапазоне для связей этого типа и согласуются со значениями в других соединениях типа $[\text{Pt}(\text{Ppy})\text{L}_2]$ [26, 27, 33, 34, 39]. Длины связей $\text{Pt}-\text{C}_{\text{CNR}}$ и $\text{C}\equiv\text{N}$ сопоставимы с таковыми в других изоцианидных комплексах платины(II) [39–41]. Все прочие длины связей хорошо согласуются со значениями межатомных расстояний в других циклометаллированных изоцианидных комплексах платины(II).

В структуре соединения II расстояния между атомами платины составляет 3.3354(4) Å, что немного меньше удвоенного значения ван-дер-ваальсового радиуса платины, предложенного Бонди ($2r_{\text{вдв}}(\text{Pt}) = 3.44$ Å [42], $r_{\text{Pt,Pt}} = d(\text{Pt}\cdots\text{Pt}) / 2r_{\text{вдв}}(\text{Pt}) = 0.97$). Таким образом в структуре I, скорее всего, присутствуют слабые металлофильные взаимодействия, однако сделать однозначное заключение можно только на основании

квантово-химических расчетов. В структуре соединения III расстояния между атомами платины существенно больше удвоенного значения ван-дер-ваальсового радиуса платины, что указывает на отсутствие металлофильных взаимодействий в этом кристалле (рис. 2).

Электронные спектры поглощения I–VIII в растворе CH_2Cl_2 (1×10^{-4} М) схожи со спектрами, полученным ранее для соединений VI [27] и VII [27]. Соединения I–VIII в растворе CH_2Cl_2 (1×10^{-4} М) люминесцируют в зеленом диапазоне видимого света, их спектры имеют одинаковые колебательно-структурированный профиль и максимумы излучения, что свидетельствует о схожей природе излучательных переходов (табл. 2, рис. 3). Большой стоковский сдвиг полос излучения и время жизни в микросекундах указывают на триплетное происхождение люминесценции, т.е. фосфоресценцию. Наблюдаемые спектральные свойства согласуются с литературными данными для циклометаллированных комплексов платины(II) с изоцианидными лигандами [4, 18, 39, 40, 43, 44] о том, что орбитали изоцианидных лигандов не вносят вклад в излучательное возбужденное состояние и излучение связано с центрированными на циклометаллирующем лиганде переходами (при участии влияния атома металла) с небольшим участием переходов $^3\text{PЗМЛ}$. Твердофазные спектры люминесценции порошков III–VIII схожи со спектрами излучения в растворе. Неструктурированный профиль спектра люминесценции и смещенное в красную область излучение порошков комплексов с изопропилизоцианидным лигандом I,

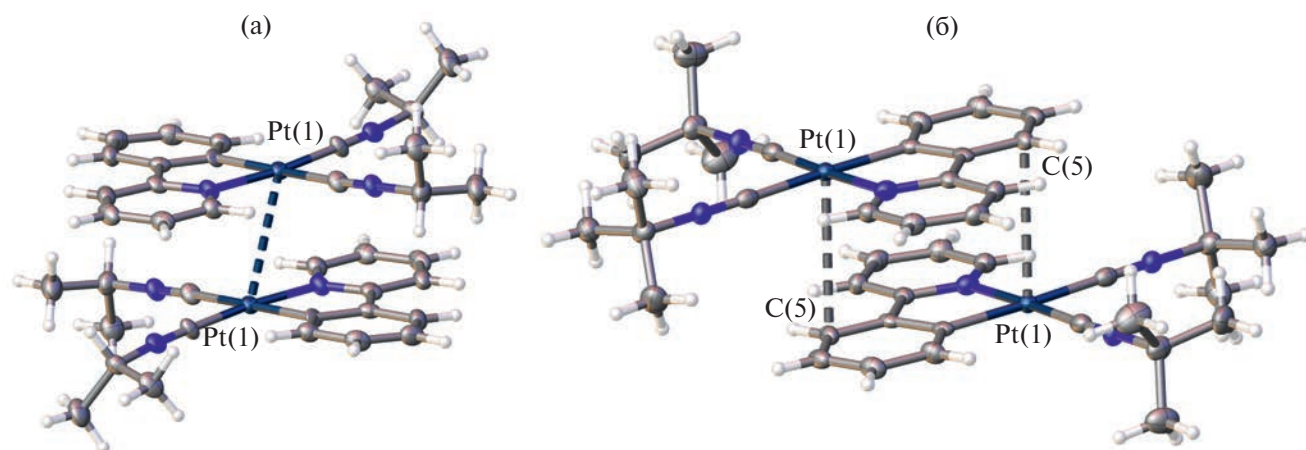


Рис. 2. Нековалентные взаимодействия между металлоорганическими катионами в комплексах I (а) и III (б).

Таблица 2. Данные эмиссии (твердая фаза) комплексов I–VIII

Комплекс	$\lambda_{\text{изл}}$, нм	τ , мкс	Φ
I	580	0.6	0.02
II	573	0.5	0.03
III	482, 514, 549 пл	1.2	0.05
IV	477, 491, 515, 557 пл	1.8	0.11
V	484, 514, 554 пл	1.6	0.08
VI	493, 515, 554 пл	2.5	0.12
VII	494, 521, 559 пл	2.0	0.15
VIII	491, 518, 555 пл	2.7	0.14

II предполагает, что в этом случае возбужденное состояние имеет большой вклад орбиталей металла, достигаемый за счет образования димеров/агрегатов в основном состоянии или эксимеров в возбужденном состоянии за счет межмолекулярных взаимодействий платина–платина

[15]. Для всех серий изоцианидных комплексов максимальный квантовый выход соответствует комплексу, в котором в качестве противоиона выступает OTf.

Таким образом, в работе описан синтез и фотофизические свойства циклометаллированных комплексов платины(II) состава $[\text{Pt}(\text{Ppy})(\text{CNR})_2]\text{X}$ (HPpy 2-фенилпиридин; $\text{R} = \text{R} = \text{tPr}, \text{tBu}, \text{Cy}$, $\text{X} = \text{BF}_4^-, \text{OTf}^-, \text{PF}_6^-$). Все полученные соединения фосфоресцируют в растворе и твердой фазе при комнатной температуре. Для соединений с *трет*-бутильным и циклогексильным заместителями профиль люминесценции в растворе и в твердой фазе совпадают, что указывает на то, что излучение связано с центрированными на циклометаллирующем лиганде переходами. Неструктурированный профиль спектра люминесценции и смещенное в красную область излучение порошков комплексов с изопропильным заместителем предполагают, что в этом случае возбужденное состояние имеет большой вклад орбиталей металла, достигаемый за счет образования димеров/агрегатов в основном состоянии или эксимеров в возбужденном состоянии за счет межмолекулярных взаимодействий платина–платина,

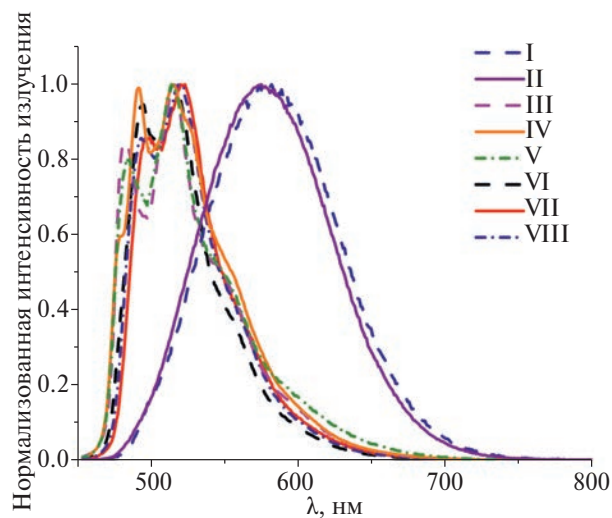


Рис. 3. Нормализованные спектры люминесценции порошков I–VIII при 298 К.

которые идентифицированы в кристалле. Для всех серий изоцианидных комплексов максимальный квантовый выход соответствует комплексам, у которых в качестве противоиона выступает трифлат-анион.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10083). В работе использовано оборудование ресурсных центров СПбГУ “Магнитно-резонансные методы исследований”, “Рентгенодифракционные методы исследования”, “Методы анализа состава вещества” и “Образовательный центр по направлению химия”, “Оптические и лазерные методы исследования вещества”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li X., Xie Y., Li Z. // Chem Asian J. 2021. V. 16. № 19. P. 2817.
<https://doi.org/10.1002/asia.202100784>
2. Lee S., Han W.-S. // Inorg. Chem. Front. 2020. V. 7. № 12. P. 2396.
<https://doi.org/10.1039/D0QI00001A>
3. Zhang Q.-C., Xiao H., Zhang X. et al. // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 378. № . P. 121.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.01.017>
4. Katkova S.A., Kozina D.O., Kisel K.S. et al. // Dalton Trans. 2023. V. 52. № 14. P. 4595.
<https://doi.org/10.1039/d3dt00080j>
5. Zhou X., Lee S., Xu Z. et al. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 15. P. 7944.
<https://doi.org/10.1021/cr500567r>
6. Eremina A.A., Kinzhalov M.A., Katlenok E.A. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 4. P. 2209.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02833>
7. Chan A.Y., Perry I.B., Bissonnette N.B. et al. // Chem. Rev. 2021. V. № . P.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00383>
8. Li K., Chen Y., Wang J. et al. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 433. № . P. 213755.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213755>
9. To W.P., Wan Q.Y., Tong G.S.M. et al. // Trends Chem. 2020. V. 2. № 9. P. 796.
<https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.06.004>
10. Kinzhalov M.A., Grachova E.V., Luzyanin K.V. // Inorg. Chem. Front. 2022. V. 9. № . P. 417.
<https://doi.org/10.1039/D1QI01288F>
11. Lu B., Liu S., Yan D. // Chin. Chem. Lett. 2019. V. 30. № 11. P. 1908.
<https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.09.012>
12. Wang W., Zhang Y., Jin W.J. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 404. № . P.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213107>
13. Koshevoy I.O., Krause M., Klein A. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 405. № . P.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213094>
14. Yoshida M., Kato M. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 355. № . P. 101.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.07.016>
15. Puttock E.V., Walden M.T., Williams J.A.G. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 367. № . P. 127.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.04.003>
16. Ravotto L., Ceroni P. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. № . P. 62.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.01.006>
17. Solomatina A.I., Galenko E.E., Kozina D.O. et al. // Chemistry. 2022. V. 28. № 64. P. e202202207.
<https://doi.org/10.1002/chem.202202207>
18. Sokolova E.V., Kinzhalov M.A., Smirnov A.S. et al. // ACS Omega. 2022. V. 7. № 38. P. 34454.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04110>
19. Saito D., Ogawa T., Yoshida M. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2020. V. 59. № 42. P. 18723.
<https://doi.org/10.1002/anie.202008383>
20. Yoshida M., Kato M. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 408. № . P.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213194>
21. Chaaban M., Lee S., Vellore Winfred J.S.R. et al. // Small Struct. 2022. V. 3. № 9. P. 2200043.
<https://doi.org/10.1002/sstr.202200043>
22. Ogawa T., Sameera W.M.C., Saito D. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 22. P. 14086.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01654>
23. Law A.S., Lee L.C., Lo K.K. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. № 14. P. 5396.
<https://doi.org/10.1021/jacs.0c13327>
24. Po C., Tam A.Y., Wong K.M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 31. P. 12136.
<https://doi.org/10.1021/ja203920w>
25. Cave G.W.V., Fanizzi F.P., Deeth R.J. et al. // Organometallics. 2000. V. 19. № 7. P. 1355.
<https://doi.org/10.1021/om9910423>
26. Liu J., Leung C.H., Chow A.L. et al. // Chem Commun. 2011. V. 47. № 2. P. 719.
<https://doi.org/10.1039/c0cc03641b>
27. Dobrynin M.V., Sokolova E.V., Kinzhalov M.A. et al. // ACS Appl. Polym. Mater. 2021. V. 3. № 2. P. 857.
<https://doi.org/10.1021/acsapm.0c01190>
28. Hubschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. № 6. P. 1281.
<https://doi.org/10.1107/S0021889811043202>
29. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339.

30. CrysAlisPro. Yarnton (Oxfordshire, England): Agilent Technologies Ltd., 2012.
31. CrysAlisPro. Yarnton (Oxfordshire, England): Agilent Technologies Ltd., 2014.
32. CrysAlisPro. Yarnton (Oxfordshire, England): Oxford Diffraction Ltd., 2009.
33. *Katkova S.A., Sokolova E.V., Kinzhalov M.A.* // Russ. J. Gen. Chem.. 2023. V. 93. № 1. P. 43.
<https://doi.org/10.1134/S1070363223010073>
34. *Forniés J., Fuertes S., Larraz C. et al.* // Organometallics. 2012. V. 31. № 7. P. 2729.
<https://doi.org/10.1021/om201036z>
35. *Kinzhalov M.A., Boyarskii V.P.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. № 10. P. 2313.
<https://doi.org/10.1134/s1070363215100175>
36. *Pawlak T., Niedzielska D., Vícha J. et al.* // J. Organometal. Chem. 2014. V. 759. № . P. 58.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2014.02.016>
37. *Katkova S.A., Mikherdov A.S., Sokolova E.V. et al.* // J. Mol. Struct. 2022. V. 1253. № . P. 132230.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.132230>
38. *Katkova S.A., Eliseev I.I., Mikherdov A.S. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. № 3. P. 393.
<https://doi.org/10.1134/S1070363221030099>
39. *Martínez-Junquera M., Lara R., Lalinde E. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. № 21. P. 7221.
<https://doi.org/10.1039/D0TC01163K>
40. *Martinez-Junquera M., Lalinde E., Moreno M.T.* // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 28. P. 10898.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01400>
41. *Shahsavari H.R., Babadi Aghakhanpour R., Hossein-Abadi M. et al.* // New J. Chem. 2017. V. 41. № 24. P. 15347.
<https://doi.org/10.1039/c7nj03110f>
42. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
<https://doi.org/10.1021/j100785a001>
43. *Katkova S.A., Luzyanin K.V., Novikov A.S. et al.* // New J. Chem. 2021. V. 45. № 6. P. 2948
<https://doi.org/10.1039/D0NJ05457G>
44. *Martinez-Junquera M., Lalinde E., Moreno M.T. et al.* // Dalton Trans. 2021. V. 50. № 13. P. 4539.
<https://doi.org/10.1039/d1dt00480h>

Structural Modifications of the Platinum(II) Isocyanide Complexes Changing Their Solid-State Luminescence

E. V. Antonova^a, M. A. Sandzhieva^b, and M. A. Kinzhalov^{a, *}

^a*St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia*

^b*St. Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics, and Optics, St. Petersburg, Russia*

^{*}*e-mail: m.kinzhalov@spbu.ru*

Cyclometallated platinum(II) complexes with the general formula [Pt(Ppy)(CNR)₂]X (HPpy = 2-phenylpyridine; R = ⁱPr, ^tBu, Cy; X = BF₄, OTf, PF₆) containing various alkylisocyanide ligands and counterions are synthesized. The compounds are studied by elemental analysis, ESI HRMS, IR spectroscopy, and ¹H, ¹³C{¹H}, and ¹⁹⁵Pt{¹H} NMR spectroscopy. The structures of [Pt(Ppy)(CNⁱPr)₂]BF₄ and [Pt(Ppy)(CN^tBu)₂]BF₄ are determined by XRD (CIF files CCDC nos. 2325595 and 2325527, respectively). The photophysical properties in the solution and in the solid state of the synthesized compounds are studied.

Keywords: platinum complexes, noncovalent interactions, luminescence, isocyanide ligands

УДК541.49 +535.37

ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИЕ ИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(I) НА ОСНОВЕ ПИРАЗОЛО[1,5-*a*][1,10]ФЕНАНТРОЛИНОВ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. К. А. Виноградова^{1,*}, М. И. Рахманова¹, М. Д. Тайгина^{1,2}, Н. В. Первухина¹,
Д. Ю. Наумов¹, В. А. Санникова³, И. Р. Филиппов^{2,3}, Д. С. Колыбалов^{2,4}, А. Ю. Воробьев^{2,3}

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

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

³Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова, Новосибирск, Россия

⁴Центр коллективного пользования “Сибирский кольцевой источник фотонов”, Кольцово, Россия

*e-mail: kiassarin@mail.ru

Поступила в редакцию 24.04.2024 г.

После правки 05.05.2024 г.

Принята к публикации 07.05.2024 г.

Синтезированы и структурно охарактеризованы гетеролептические комплексы тетрафторобората меди(I) с производными пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролина (L^n , $n = 1-3$) и с бис[(2-дифенилфосфино)фениловым]эфиром (POP). Комплексные соединения с общей формулой $[CuL^n(POP)]BF_4 \cdot Solv$ ($n = 1$, $Solv = 0.5MeCN$, комплекс I; $n = 2$, $Solv = 0.5CH_2Cl_2$, комплекс II; $n = 3$, $Solv = 1.25Et_2O$, комплекс III $\cdot Et_2O$) получены по реакции $CuBF_4$, L^n и POP в органических средах ($MeCN/CH_2Cl_2/Et_2O$) при мольном соотношении 1 : 1 : 1. Соединение III $\cdot Et_2O$ постепенно теряет сольватные молекулы и переходит в комплекс $[CuL^3(POP)]BF_4$ (III). По данным рентгеноструктурного анализа показано, что комплексы (I, II, III $\cdot Et_2O$) имеют ионное строение, в комплексном катионе $[CuL^n(POP)]^+$ атом меди находится в искаженно-тетраэдрическом окружении CuN_2P_2 . Для трех полученных комплексных соединений (I–III) исследованы фотолюминесцентные свойства в твердом состоянии и в растворе. В спектрах поглощения комплексов при 380–385 нм наблюдаются полоса переноса заряда, при возбуждении в этом диапазоне в растворе наблюдается две полосы эмиссии: при 480 и 650 нм. В твердом состоянии комплексы обладают фотолюминесценцией только в красном диапазоне ($\lambda_{max} = 600-610$ нм) с микросекундными временами жизни. Установлено, что комплексы I и III с более правильным тетраэдрическим окружением имеют квантовые выходы, которые на порядок больше квантового выхода комплекса II.

Ключевые слова: медь(I), гетеролептические координационные соединения, 1,10-фенантролин, кристаллическая структура, флуоресценция, фосфоресценция

DOI: 10.31857/S0132344X24120077, **EDN:** LMCBVXN

Органические светоизлучающие диоды (OLED) нашли широкое применение как в осветительных приборах, так и в конструировании различных дисплеев для отображения визуальной информации. Основой OLED-устройств являются эмиттеры (люминофоры) — вещества, которые преобразуют электрическую энергию в световую. По типу релаксации возбужденного состояния эмиссионные материалы разделяются на три поколения: первое — флуоресцентные эмиттеры, второе — фосфоресцентные эмиттеры и третье — TADF-эмиттеры (TADF — thermally activated delayed fluorescence, термически активированная замедленная флуоресценция) [1]. Последние два типа люминесцентных материалов особенно привлекают исследователей

тем, что теоретически они могут достигать 100% квантовой эффективности [2–5]. Фосфоресцентные эмиттеры, как правило, получают на основе комплексных и металлоорганических соединений таких тяжелых металлов, как иридий(III), платина(II) и палладий(II). В современных использующихся на практике OLED-устройствах применяются в основном комплексы иридия(III) [6–9], при этом на их основе делают люминофоры, которые излучают и в синей, и в красной, и в зеленой областях спектра [10]. Основным очевидным недостатком этих соединений является то, что иридий — дорогой и редкий элемент. Выглядит привлекательным третье поколение на основе TADF-эмиттеров, которые, с одной стороны, тоже могут

достигать 100% квантовой эффективности [4, 5], с другой стороны, для их синтеза не требуется дорогостоящих металлов. Вещества, которые люминесцируют за счет TADF, могут быть получены либо на основе органических молекул, в которых комбинируют донорные и акцепторные фрагменты [11–14], либо координационные соединения металлов 11-й группы (медь(I), серебро(I), золото(I)) [5]. В большом количестве работ показано, что часто люминесценция комплексных соединений одновалентной меди(I) происходит за счет термически активированной замедленной флуоресценции [3, 15, 16].

Координационные соединения меди(I), которые содержат азот-донорные хелатные лиганды (NN-лиганды), обычно не обладают эффективной люминесценцией [17]. Лучшие эмиссионные свойства достигаются при синтезе гетеролептических комплексов меди(I), которые содержат, помимо NN-лигандов, фосфор-донорные монодентатные и бидентатные лиганды. Например, хорошие эмиссионные свойства продемонстрировали ионные комплексы состава $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+\text{A}^-$ (A^- – типичный некоординирующий анион, например BF_4^- или PF_6^-) [16, 18, 19]. В большинстве работ в качестве NN-лигандов выбирают различные производные 1,10-фенантролина [17, 9–22], при этом показано, что наличие объемных заместителей в положениях 2 и 9 молекулы 1,10-фенантролина приводит к образованию более правильного тетраэдрического координационного узла (КУ) CuN_4 или CuN_2P_2 . Это препятствует его искажению при возбуждении, что обеспечивает меньшие безызлучательные потери при релаксации и росту квантового

выхода [17, 21]. По такой же причине для синтеза люминесцирующих комплексов меди(I) выбирают фосфор-донорные хелатные лиганды с объемными заместителями [23–27].

Относительно недавняя работа 2020 года предлагает новую модификацию 1,10-фенантролина в две стадии (схема 1) [28].

Такая модификация, с одной стороны, расширяет сопряженную π -систему, что будет способствовать сдвигу спектра эмиссии в красную область, с другой стороны, данная методика позволяет достаточно широко варьировать заместители в положениях 2 и 3 пиразольного цикла. Это делает получаемые производные пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролина привлекательными для синтеза люминесцирующих комплексов меди(I). В 2023 году мы опубликовали первую работу, в которой использовались пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролин-3-карбонитрил (L^1) и 1-(пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролин-3-ил)этан-1-он (L^2) для синтеза люминесцирующих комплексов меди(I) [29]. Было обнаружено, что двухъядерные комплексы $[\text{Cu}_2(\text{L}^n)_2\text{I}_2]$ не обладают фотолюминесценцией (ФЛ), а комплексы состава $[\text{CuL}^n(\text{PPh}_3)\text{I}]$ ($n = 1, 2$) обладают фосфоресценцией в твердом состоянии в красной области ($\lambda_{\text{макс}} = 640\text{--}740\text{ нм}$). В данной работе мы заменили монодентатный трифенилфосфин на объемный бидентатный *bis*[(2-дифенилфосфино)фениловый]эфир (POP), с целью синтезировать ионные комплексы меди(I) состава $[\text{CuL}^n(\text{POP})]\text{BF}_4$ и изучить, как эта модификация повлияет на их фотолюминесцентные свойства. Также в этой работе, помимо хелатных NN-лигандов L^1 и L^2 ,

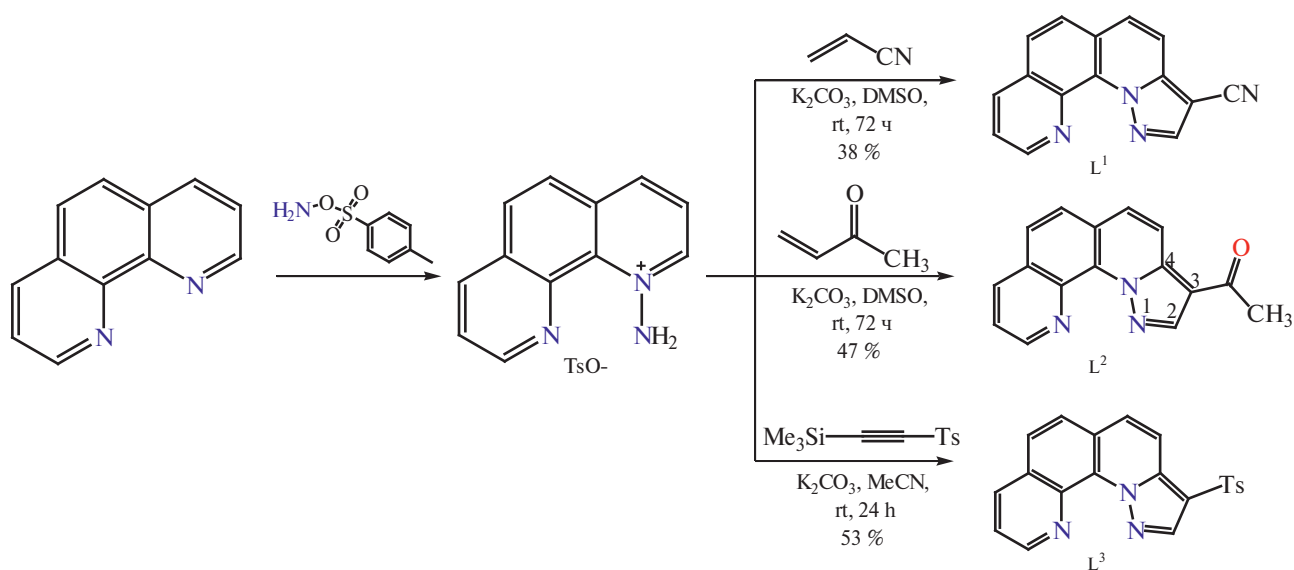


Схема 1. Схема синтеза производных пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролина [28].

был еще использован 3-тозилпиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролин (L^3), который обладает более объемным заместителем в пиразольном цикле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетраakis(ацетонитрил)медь(I) тетрафторборат (Sigma Aldrich), *бис*[(2-дифенилфосфино)фенил]эфир (POP, Sigma Aldrich), карбонат калия (х.ч.), хлористый метилен (х.ч.), ацетонитрил (х.ч.), диэтиловый эфир (ч.д.а.), этанол, хлороформ (х.ч.) являются коммерчески доступными и использовались в работе без дополнительной очистки. Соединения пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролин-3-карбонитрил (L^1), 1-(пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролин-3-ил)этан-1-он (L^2) и тозилат *N*-аминофенантролиния синтезировали по известной методике [28].

Синтез 3-тозилпиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролина (L^3). В круглодонную колбу помещали тозилат *N*-аминофенантролиния (740 мг, 2.00 ммоль) в 10 мл ацетонитрила и карбонат калия (1.4 г, 10 ммоль), далее перемешивали 20 минут до появления характерной желто-оранжевой окраски раствора (генерация *N*-илида). К раствору прибавляли триметилсилилтозилацетилен (252 мг, 1.00 ммоль) и перемешивали 24 ч, после этого реакционную смесь вылили в воду, выпавший осадок отфильтровали. Целевой продукт из осадка выделяли методом колоночной хроматографии на SiO_2 , элюент – хлороформ–этанол (200 : 1). Выход 198 мг (53%), $T_{пл} = 240^\circ C$.

ЯМР 1H (300 МГц; $DMCO-d_6$; δ , м.д.): 3.34 (3H, с, Ar- CH_3), 7.41 (2H, д, $J = 8.1$ Гц, Ts-H), 7.83 (1H, дд, $J = 8.2, 4.2$ Гц, H-5), 7.97 (2H, д, $J = 8.3$ Гц, Ts-H), 8.18 (2H, кв, $J = 8.6$ Гц, H-6, H-7), 8.25–8.36 (2H, м, H-8, H-9), 8.61 (1H, дд, $J = 8.2, 1.9$ Гц, H-4), 8.85 (1H, с, H-2), 9.26 (1H, дд, $J = 4.2, 1.8$ Гц, H-10). ЯМР ^{13}C (75 МГц; $DMCO-d_6$; δ , м.д.): 21.0, 112.9, 116.1, 123.0, 125.0, 126.3, 126.9, 126.9, 129.3, 129.9, 130.1, 130.1, 136.5, 139.0, 139.0, 140.2, 142.4, 143.9, 150.4. Масс-спектр высокого разрешения: расчетное значение $m/z = 373.0880$ ($C_{21}H_{15}O_2N_3S$)⁺, измеренное значение $m/z = 373.0878$.

Синтез $[CuL^1(POP)]BF_4 \cdot 0.5MeCN$ (I). К суспензии тетрафторбората меди(I) (29.6 мг, 0.0941 ммоль) в 2 мл хлористого метилена добавляли раствор, содержащий POP (50.7 мг, 0.0941 ммоль) и L^1 (23.0 мг, 0.0941 ммоль) в 3 мл хлористого метилена, при этом реакционная смесь стала ярко-желтой и прозрачной. При медленном упаривании этого раствора образуется аморфная желтая пленка, которую растворяли в 1 мл ацетонитрила. Из полученного раствора высаживали

комплекс I выдерживанием этого раствора в парах диэтилового эфира. Через 2 сут в растворе выросли крупные ромбические пластинчатые ярко-желтые кристаллы. Выход I 35.9 мг (39%).

Найдено, %: C 65.6; H 4.0; N 6.6.
Для $C_{52}H_{37.5}N_{4.5}OBF_4P_2Cu$
вычислено, %: C 65.5; H 4.0; N 6.6.

Синтез $[CuL^2(POP)]BF_4 \cdot 0.5CH_2Cl_2$ (II). К раствору тетрафторбората меди(I) (26.8 мг, 0.0852 ммоль) в 2 мл ацетонитрила добавляли раствор, содержащий POP (45.9 мг, 0.0852 ммоль) и L^2 (22.3 мг, 0.0941 ммоль) в 6 мл хлористого метилена, при этом реакционная смесь стала коричнево-оранжевой. К полученному прозрачному раствору добавляли 2 мл диэтилового эфира, и в растворе сразу образовывался осадок в виде хлопьев. Далее раствор с осадком перемешивали при комнатной температуре около 30 мин. Осадок отфильтровали на стеклянном пористом фильтре, промыли 2 мл диэтилового эфира, высушили на воздухе. Высушенный осадок цвета охры. Выход II 29.6 мг (34%).

Найдено, %: C 61.5; H 3.6; N 4.6.
Для $C_{53}H_{41}N_3O_2BF_4P_2Cl_2Cu$
вычислено, %: C 61.5; H 4.0; N 4.1.

Оставшийся после выделения порошка II маточный раствор ярко-желтого цвета. Через 2 мес. в растворе выросли призматические желтые кристаллы, пригодные для проведения рентгеноструктурного анализа (РСА).

Синтез $[CuL^3(POP)]BF_4$ (комплекс III). К раствору тетрафторбората меди(I) (21.2 мг, 0.0675 ммоль) в 2 мл ацетонитрила добавляли растворы POP (36.3 мг, 0.0675 ммоль) и L^3 (25.2 мг, 0.0675 ммоль) в 3 мл хлористого метилена, при этом реакционная смесь стала ярко-желтого цвета. Полученный раствор выдерживали в парах диэтилового эфира, и через 4 сут в растворе образовался ярко-желтый порошок, который отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали 1 мл диэтилового эфира и высушивали на воздухе. Высушенный осадок ярко-желтый. Выход III 39.5 мг (55%).

Найдено, %: C 63.8; H 4.2; N 3.7.
Для $C_{53}H_{41}N_3O_2BF_4P_2Cl_2Cu$
вычислено, %: C 64.4; H 4.4; N 4.0.

Синтез $[\text{CuL}^3(\text{POP})]\text{BF}_4 \cdot 1.25\text{Et}_2\text{O}$ (III $\cdot \text{Et}_2\text{O}$). Оставшийся маточный раствор (в синтезе III) концентрировали до минимального объема (~ 0.5 мл) и выдерживали его в парах диэтилового эфира. На следующий день в растворе вырастали крупные прозрачные, хорошо ограненные ярко-желтые кристаллы, пригодные для проведения РСА.

Элементный анализ (С, Н, N) фтор-содержащих комплексов меди(I) был проведен по методике, описанной в [30]. ИК спектры комплексов и соединения L^3 были получены на ИК Фурье-спектрометрах Scimitar FTS2000 Fourier-spectrometer DIGILAB в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (таблетки в KBr) и Vertex 80 Bruker в диапазоне $600\text{--}100\text{ см}^{-1}$ (таблетки в полиэтилене). Для съемки спектров диффузного отражения (СДО) образцы комплексов смешивались с сульфатом бария в массовом соотношении $\sim 1 : 100$. СДО образцов записывались на приборе UV-3101 PC Shimadzu. Спектры представлены как функция Кубелки–Мунка, $F(R) = (1 - R)^2 / 2^R$, где R коэффициент диффузного отражения образца по сравнению с BaSO_4 . Электронные спектры поглощения в растворах записывали на спектрофотометре СФ-2000. Для записи спектров поглощения и спектров ФЛ в растворе использовали хлористый метилен со степенью чистоты HPLC без дополнительной очистки.

Порошковые дифрактограммы соединений I, II, III и III $\cdot \text{Et}_2\text{O}$ записывали на порошковом рентгеновском дифрактометре STOE STADI MP (изогнутый германиевый (111) монохроматор и линейный детектор DECTRIS MYTHEN1K, в режиме пропускания (фокусировка на детекторе)) при следующих параметрах: угол 2θ изменялся от 3° до 50° с шагом 1° , время накопления 30.0 с на точку, общее время эксперимента 33 мин, излучение $\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 1.54060\text{ \AA}$, генератор 40 кВ/40 мА.

РСА монокристаллов соединений I, II, III $\cdot \text{Et}_2\text{O}$ выполнен на автоматическом дифрактометре Bruker Nonius X8Apex с 4K CCD детектором по стандартной методике ($\text{MoK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 150 K [31]. Поглощение учтено полуэмпирически, опираясь на интенсивности эквивалентных рефлексов (SADABS). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием комплекса программ SHELXTL [32]. Атомы водорода органических лигандов локализованы из карт разностной электронной плотности и уточнены

в приближении жесткого тела. В структурах II и III $\cdot \text{Et}_2\text{O}$ наблюдается разупорядочение анионов. В структуре I обнаружено ориентационное разупорядочение лиганда L^1 и разупорядочение атомов F в анионе BF_4^- . Кристаллографические данные и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1.

Структурные параметры депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (№ CCDC № 2349586 (I), 2349585 (II), 2349587 (III $\cdot \text{Et}_2\text{O}$), deposit@ccdc.cam.ac.uk; www: http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Спектры фотolumинесценции и возбуждения комплексов в твердом состоянии и в растворе регистрировали с помощью спектрофлуориметра Horiba Fluorolog 3, оснащенного непрерывными 450 Вт и импульсными ксеноновыми лампами в качестве источников света, охлаждаемым детектором и двойными решетчатыми монохроматорами возбуждения и излучения. Спектры фотolumинесценции и возбуждения корректировались с учетом интенсивности источника (лампа и решетка) и спектрального отклика излучения (детектор и решетка) с помощью стандартных кривых коррекции. Для измерения абсолютного квантового выхода использовался спектрофлуориметр Fluorolog 3, снабженный квантовой сферой (Quanta-ф). Для комплекса I абсолютный квантовый выход был получен при возбуждении 400 нм, для комплекса II – 420 нм, для комплекса III – 440 нм.

Кинетика затухания фотolumинесценции в наносекундном временном диапазоне для соединения L^3 в твердом состоянии и в растворе ($T = 300\text{ K}$) регистрировалась методом коррелированного по времени подсчета одиночных фотонов с использованием импульсного источника света NanoLED и контроллера NanoLED-C2. Для соединения L^3 в твердом состоянии и в растворе для возбуждения использовалась длина волны 350 нм, регистрация проводилась в максимумах излучения 470 нм (в растворе) и 480 нм (в твердом состоянии). Кинетика затухания люминесценции комплексов в микросекундном диапазоне времени записывалась с помощью импульсной ксеноновой лампы ($\lambda_{\text{возб}} = 350\text{ нм}$, $\lambda_{\text{рег}} = 605\text{ нм}$ для I, $\lambda_{\text{возб}} = 350\text{ нм}$, $\lambda_{\text{рег}} = 610\text{ нм}$ для II, $\lambda_{\text{возб}} = 350\text{ нм}$, $\lambda_{\text{рег}} = 610\text{ нм}$ для III, $T = 300\text{ K}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция раствора тетрафторобората меди(I) в MeCN или CH_2Cl_2 с раствором смеси соединений L^n ($n = 1, 2, 3$) и POP в CH_2Cl_2 приводит

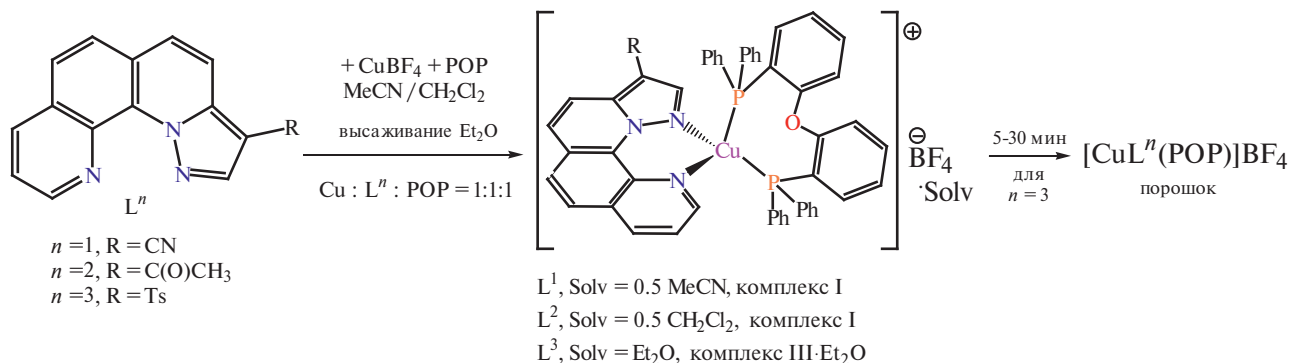
Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I, II и III · Et₂O

Параметр	Значение		
	I	II	III · Et ₂ O
Эмпирическая формула	C ₅₂ H _{36.50} BN _{4.50} OF ₄ P ₂ Cu	C _{52.50} H ₄₀ BN ₃ O ₂ F ₄ P ₂ ClCu	C ₆₂ H ₄₃ BN ₃ O _{4.25} F ₄ S P ₂ Cu
<i>M</i>	952.64	992.61	1142.34
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	12.1083(4)	11.3564(3)	12.4615(6)
<i>b</i> , Å	12.1219(4)	14.8035(4)	13.6240(6)
<i>c</i> , Å	18.2631(6)	28.9656(7)	20.1763(9)
α , град	72.227 (1)		92.536(2)
β , град	74.860 (1)	98.435(1)	104.420(2)
γ , град	65.060 (1)		116.169(2)
<i>V</i> , Å ³	2287.2(1)	4816.9(2)	2930.3(2)
<i>Z</i>	2	4	2
ρ (выч.), г/см ³	1.383	1.369	1.295
μ , мм ⁻¹	0.608	0.635	0.524
<i>F</i> (000)	976	2036	1172
Размеры кристалла, мм	0.35 × 0.20 × 0.08	0.42 × 0.32 × 0.20	0.31 × 0.15 × 0.10
Диапазон углов θ , град	2.369–26.022	2.276–26.021	2.38–26.022
Число измеренных рефлексов	35148	59177	31789
Число независимых рефлексов (<i>R</i> _{int})	8948 (0.0624)	9441 (0.0467)	11531 (0.0664)
Полнота сбора данных по $\theta = 25.00^\circ$, %	99.7	99.6	99.7
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> ²	1.113	1.070	0.950
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ ₁)	0.0685, 0.1669	0.0554, 0.1563	0.0568, 0.1405
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (все отражения)	0.0927, 0.1771	0.0684, 0.1642	0.1015, 0.1576
Остаточная электронная плотность <i>s</i> (min/max), е/Å ³	1.347/–0.479	1.578/–0.489	0.884/–0.399

к получению ярко-желтых прозрачных растворов (схема 2).

При упаривании полученных реакционных смесей не удается выделить кристаллические фазы, так как вещества очень хорошо растворимы в хлористом метиле и ацетонитриле. При этом удается выделить кристаллические фазы комплексов меди(I) высаживанием

слабополярным диэтиловым эфиром — либо напрямую добавляя в реакционную смесь диэтиловый эфир, либо выдерживая реакционную смесь в атмосфере эфира. Для получения хорошего качества монокристаллов для проведения РСА реакционную смесь следует концентрировать до минимального объема (~0.5 мл) и выдерживать в атмосфере диэтилового эфира. Похожая методика синтеза

**Схема 2.** Схема синтеза гетеролептических комплексов меди(I).

ионных комплексов меди(I) с общей формулой $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+\text{A}^-$ описана в [33]. Во всех трех системах $\text{Cu}^+ - \text{L}^n - \text{POP} - \text{BF}_4^-$ ($n = 1-3$) были получены монокристаллы, которые, по данным РСА, являются сольватами и имеют следующий состав $[\text{CuL}^1(\text{POP})]\text{BF}_4 \cdot 0.5\text{MeCN}$ (I), $[\text{CuL}^2(\text{POP})]\text{BF}_4 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (II), $[\text{CuL}^3(\text{POP})]\text{BF}_4 \cdot 1.25\text{Et}_2\text{O}$ (III $\cdot \text{Et}_2\text{O}$). Фазы комплексов I и II со временем не изменяются (рис. S1 и S2), и они сохраняют сольватные молекулы, что также подтверждается данными элементного анализа.

Комплекс III $\cdot \text{Et}_2\text{O}$ достаточно быстро теряет сольватные молекулы и в течение часа переходит в фазу III (рис. S3) с составом $[\text{CuL}^3(\text{POP})]\text{BF}_4$, что подтверждается элементарным анализом. Важно подчеркнуть, что соединение III $\cdot \text{Et}_2\text{O}$, теряющее сольватные молекулы за несколько минут, было охарактеризовано только данными РСА и РФА, при получении дифракционных картин

в обоих методах кристалл/кристаллы комплекса III $\cdot \text{Et}_2\text{O}$ помещали во фторированное масло для предотвращения изменения фазы.

Комплексы I, II, III $\cdot \text{Et}_2\text{O}$ имеют однотипное ионное строение и состоят из комплексного катиона $[\text{CuL}^n(\text{POP})]^+$, внешнесферного аниона BF_4^- и сольватных молекул. На рис. 1–3 показано строение комплексных катионов $[\text{CuL}^n(\text{POP})]^+$ соединений I, II и III $\cdot \text{Et}_2\text{O}$. Координационный полиэдр атома Cu – искаженный тетраэдр (CuN_2P_2), образованный двумя атомами азота фенантролинового фрагмента и пиразольного цикла молекулы L^n и двумя атомами фосфора молекулы POP. Бидентатно-циклическая координация молекул L^n приводит к замыканию практически плоских шестичленных гетероциклов CuN_3C_2 . Известно, что для комплексов меди(I) эмиссионные свойства существенно зависят от искажения координационного узла, так

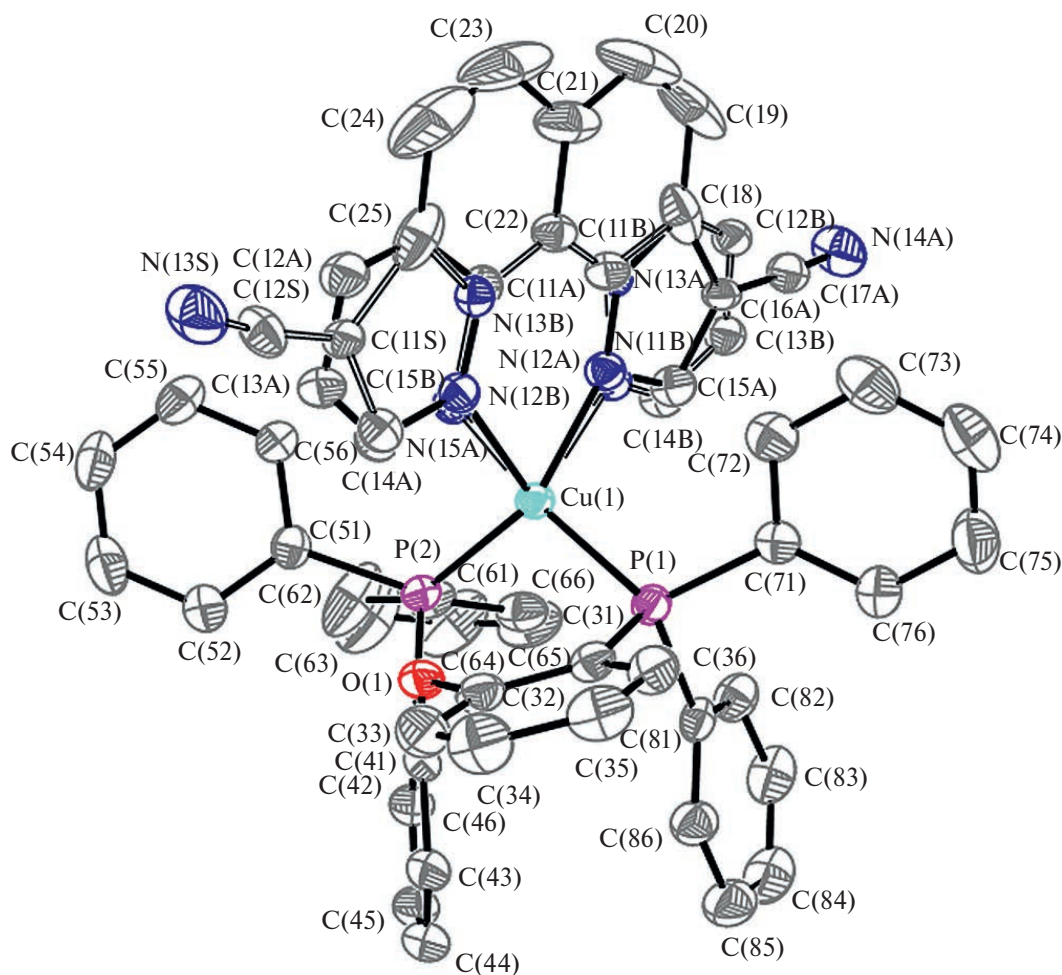


Рис. 1. Строение комплексного катиона $[\text{CuL}^1(\text{POP})]^+$ в I, изображенное в виде эллипсоидов (вероятность 50%), с нумерацией атомов. Атомы водорода опущены для ясности.

в [34] предлагается параметр τ_4 для этой оценки, при этом для идеального тетраэдра $\tau_4 = 1$, таким образом, чем ближе параметр τ_4 к 1, тем менее искажен тетраэдрический координационный узел. В табл. 2 приведены значения этого параметра в сравнении с параметрами τ_4 для ранее опубликованных комплексов иодида меди(I) с L^1 и L^2 .

Молекулы лигандов L^n в комплексах практически плоские, отклонения атомов от плоскостей колец не превышают 0.01 Å. Длины связей в анионах BF_4^- , молекулах CH_2Cl_2 , $MeCN$ и Et_2O хорошо согласуются с имеющимися литературными данными [35]. Проекция кристаллической структуры комплекса I на плоскость (010) показана на рис. S4. В структуре I найдены взаимодействия между атомами фтора аниона BF_4^- и атомами водорода лиганда L^1 соседних молекул, расстояния этих коротких контактов собраны

в табл. S1. Проекция кристаллической структуры комплекса II на плоскость (100) показана на рис. S5. В структуре II есть межмолекулярные взаимодействия между концевыми атомами кислорода пиразольного заместителя и атомами водорода координированной молекулы L^2 , принадлежащей соседней молекуле комплекса, атомами фтора аниона BF_4^- и атомами водорода молекул POP и L^2 . Проекция кристаллической структуры комплекса III $\cdot Et_2O$ на плоскость (010) показана на рис. S6. В структуре соединения III $\cdot Et_2O$ обнаружены межмолекулярные взаимодействия между атомом кислорода тозилного заместителя пиразольного цикла и атомом водорода молекулы POP соседних комплексных катионов, между атомами фтора аниона BF_4^- и атомами водорода молекулы POP , между атомами фтора аниона BF_4^- и атомами водорода фенильных колец молекулы L^3 соседних молекул (табл. S1).

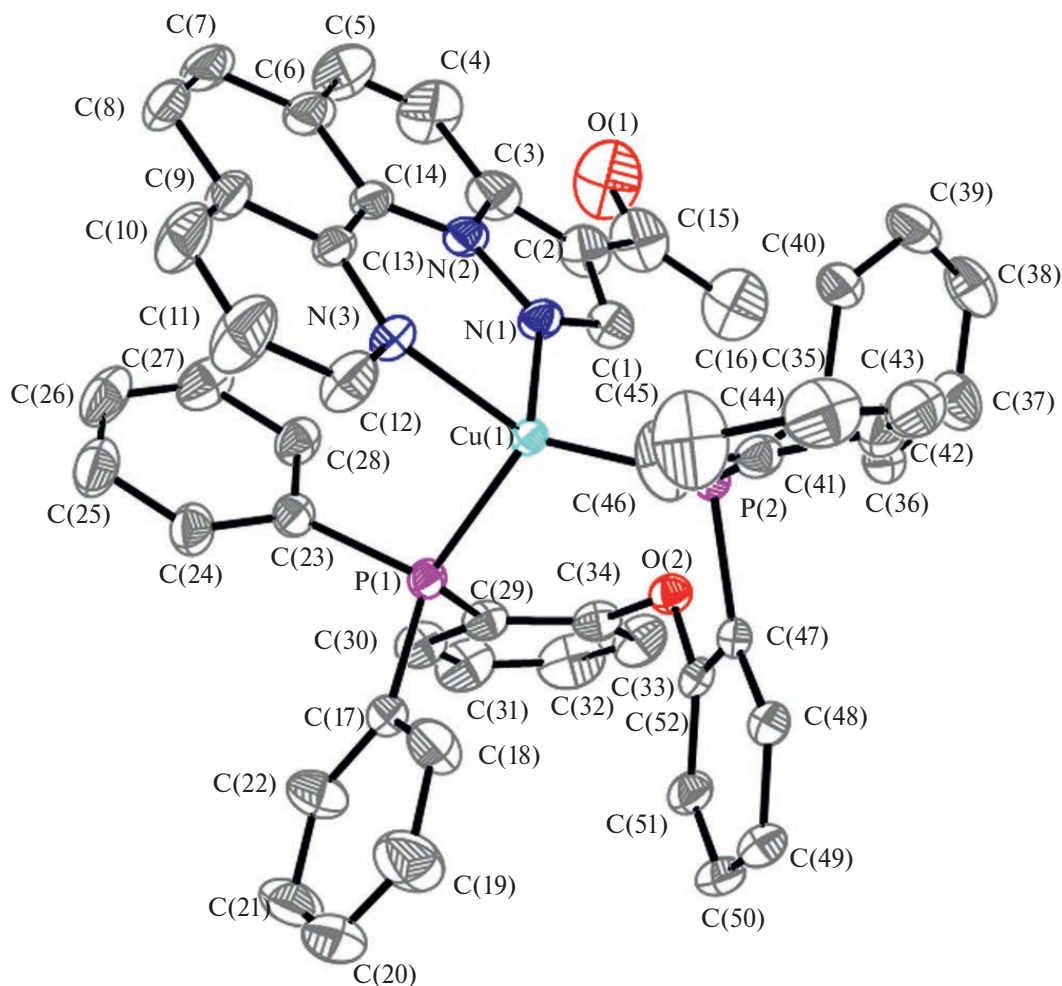


Рис. 2. Строение комплексного катиона $[CuL^2(POP)]^+$ в II, изображенное в виде эллипсоидов (вероятность 50%), с нумерацией атомов. Атомы водорода опущены для ясности.

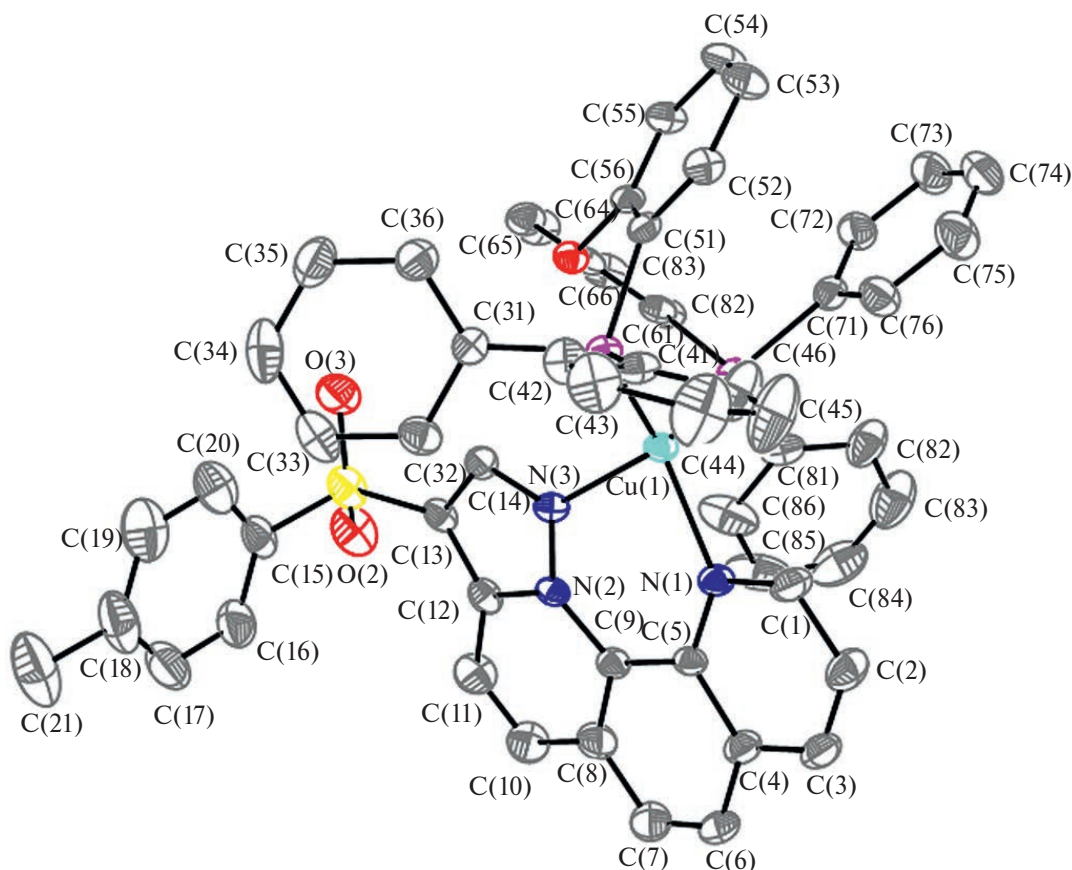


Рис. 3. Строение комплексного катиона $[\text{CuL}^3(\text{POP})]^+$ в $\text{III} \cdot \text{Et}_2\text{O}$, изображенное в виде эллипсоидов (вероятность 50%), с нумерацией атомов. Атомы водорода опущены для ясности.

Таблица 2. Параметр τ_4 для комплексов Cu(I) с пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролинами

Соединение	τ_4	Литература
I	0.88	Настоящая работа
II	0.79	Настоящая работа
III · Et ₂ O	0.86	Настоящая работа
$[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)_2]$ (полиморф а)	0.80	[29]
$[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)_2]$ (полиморф б)	0.81	[29]
$[\text{CuL}^2(\text{PPh}_3)_2]$	0.83	[29]

Комплексы I, II и III были охарактеризованы данными ИК-спектроскопии в диапазоне 4000–80 см^{-1} , в табл. 3 собраны основные колебательные частоты, ИК-спектры представлены на рис. S7. ИК-спектры комплексов схожи друг с другом, в этих спектрах можно выявить похожие практически симметричные полосы колебаний некоординированного аниона BF_4^- при ~1050–1060 см^{-1} , полосы колебаний молекулы POP, смещенные относительно спектра свободного POP, и колебания Cu–N при ~350 см^{-1} . Важно отметить, что полосы этих колебаний

в ИК-спектре соединения III похожи на два других комплекса с известными кристаллическими структурами из данных РСА, это говорит о том, что при потере сольватных молекул и изменении фазы ($\text{III} \cdot \text{Et}_2\text{O} \rightarrow \text{III}$) комплексный катион $[\text{CuL}^3(\text{POP})]^+$, по-видимому, мало изменяется.

Для лигандов L^1 и L^2 их фотофизические свойства в твердом состоянии и в растворе описаны нами в работе [29]. Для соединения L^3 на рис. 4а приведены спектры поглощения, возбуждения и фотолюминесценции в растворе, на рис. 4б – спектры в твердом состоянии. Интересно, что

Таблица 3. Основные колебательные частоты (см^{-1}) в ИК-спектрах соединения L^3 и комплексов I–III

Соединение	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	$(\nu+\delta)_{\text{колец}}$	Частоты характеристических колебаний POP	$\nu(\text{BF}_4)$	$\nu(\text{Cu-N})$
L^3	3104, 3059	2851, 2922			1632, 1594, 1557, 1533, 1493	-		
III	3071, 3049	2854, 2925			1639, 1596, 1589, 1573, 1565, 1541, 1495	1216, 749, 700	1056	353
II	3068, 3056	2852, 2922		1668	1635, 1608, 1598, 1587, 1560, 1545, 1505, 1498	1217, 749, 697	1056	354
I	3073, 3059		2235		1636, 1593, 1560, 1540, 1493	1211, 744, 697	1060	352
POP	3062, 3048				1582, 1563	1222, 748, 695		

у этого соединения спектр поглощения не совпадает со спектром возбуждения, так в спектре поглощения три интенсивные полосы при 225, 290, 330 нм и очень слабое плечо при 380–390 нм (табл. 4). При возбуждении 380 нм наблюдается полоса эмиссии при 480 нм, а при возбуждении 315 нм – две полосы эмиссии при 390 и 450 нм. По-видимому, при возбуждении 315 нм вещество люминесцирует, и часть этого излучения перепоглощается и приводит снова к возбуждению части молекул, что приводит к ФЛ с максимумом при 480 нм. В твердом состоянии вещество также демонстрирует двухполосную эмиссию с такими же максимумами $\lambda_{\text{макс}} = 400$ и 480 нм. Время жизни возбужденных состояний как в растворе, так и в твердом состоянии – наносекунды (табл. 4).

Для комплексов I, II и III записаны электронные спектры поглощения в растворе (рис. 5а–7а). Обнаружено, что основные полосы смещены относительно полос в электронных спектрах соответствующих соединений L^n , и появляется еще одна полоса при ~ 385 нм (табл. 4), которую можно отнести к переходам с переносом заряда

металл-лиганд, что характерно для комплексных соединений одновалентной меди(I). При возбуждении в области 370–380 нм в спектрах люминесценции комплексов в растворе наблюдается двухполосная эмиссия с максимумами при 470–490 нм и 650 нм. По-видимому, первая полоса обусловлена наличием свободных молекул лиганда в растворе хлористого метилена за счет частичной диссоциации комплексного катиона, вторая полоса обусловлена релаксацией состояний с переносом заряда комплексных частиц $[\text{CuL}^n(\text{POP})]^+$. Это согласуется с тем, что в твердом состоянии в спектрах ФЛ комплексов наблюдается только длинноволновая полоса при 600–610 нм, для которой времена жизни возбужденных состояний – микросекунды (табл. 4).

На рис. 5б–7б представлены спектры диффузного отражения, возбуждения и фотолюминесценции для поликристаллических образцов комплексов I–III, в табл. 4 собраны основные фотофизические характеристики комплексов меди(I). Обнаружено, что величины квантовых выходов комплексов коррелируют с искажениями

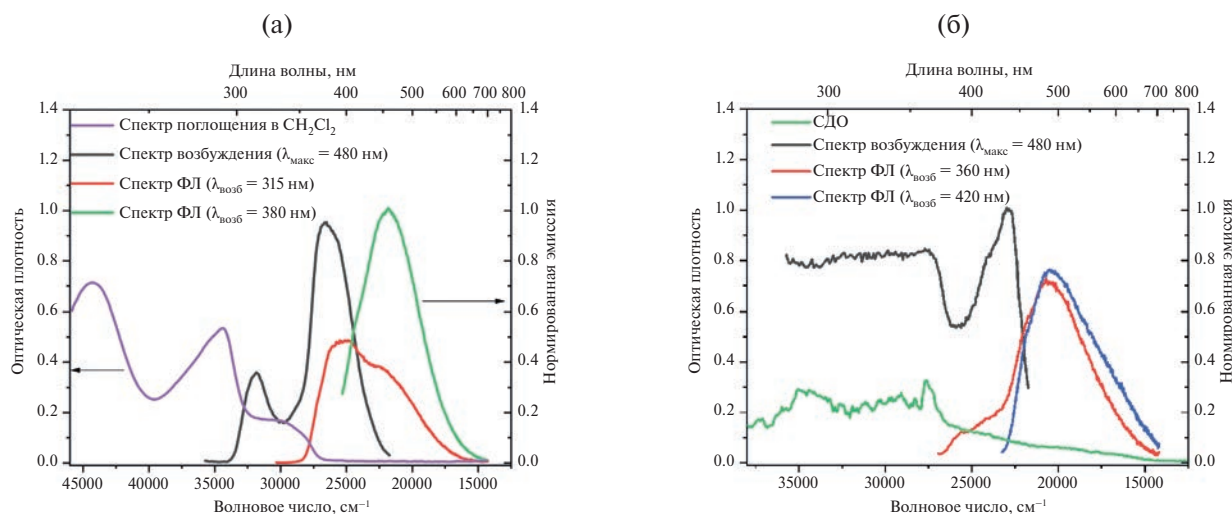
**Рис. 4.** Спектры ФЛ соединения L^3 в CH_2Cl_2 (а) и в твердом состоянии (б).

Таблица 4. Фотофизические данные для соединений L³ и I–III в растворе и в твердом состоянии: $\lambda_{\text{макс}}$ – максимум эмиссии (нм), τ – время жизни, ϕ – абсолютный квантовый выход (%)

Соединение	В растворе (CH ₂ Cl ₂)			τ	В твердом состоянии		
	поглощение	возбуждение	ФЛ		ФЛ λ _{макс} , нм	τ	φ, %
L ³	225, 290, 330	315, 380	390, 450, 460	1.7 нс (99%) 7.8 нс (1%)	410, 480	4.6 нс (99%) 19.3 нс (1%)	3
I	220, 270, 330, 380	315, 390	470, 650		605	8.7 мкс	3
II	225, 275, 330, 385	320, 390	490, 650		610	6.5 мкс	<0.1
III	225, 275, 330, 380	330, 380	480, 650		600	4.7 мкс	2

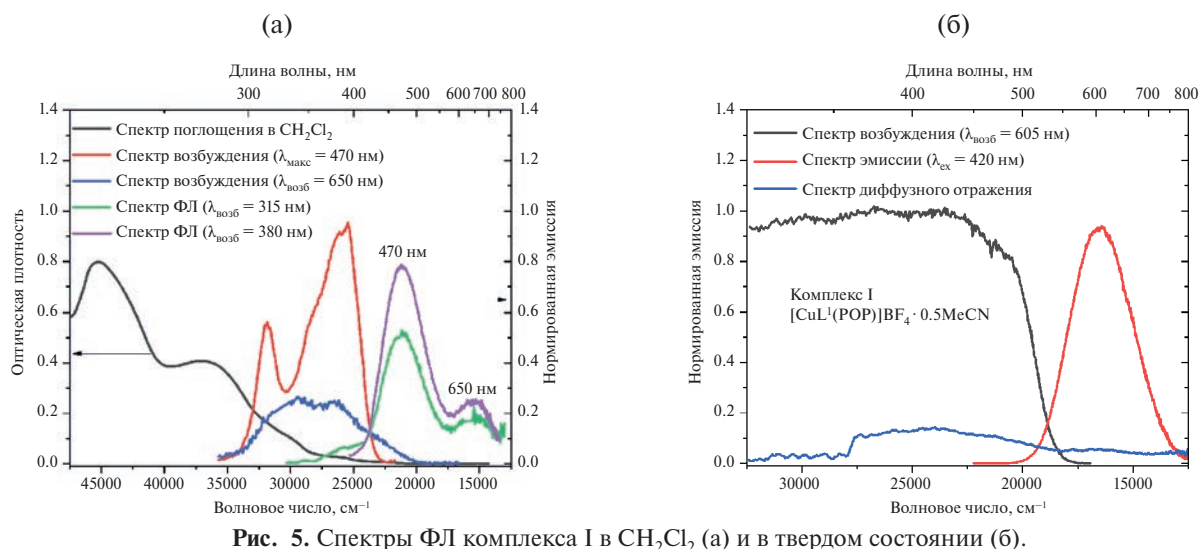


Рис. 5. Спектры ФЛ комплекса I в CH₂Cl₂ (а) и в твердом состоянии (б).

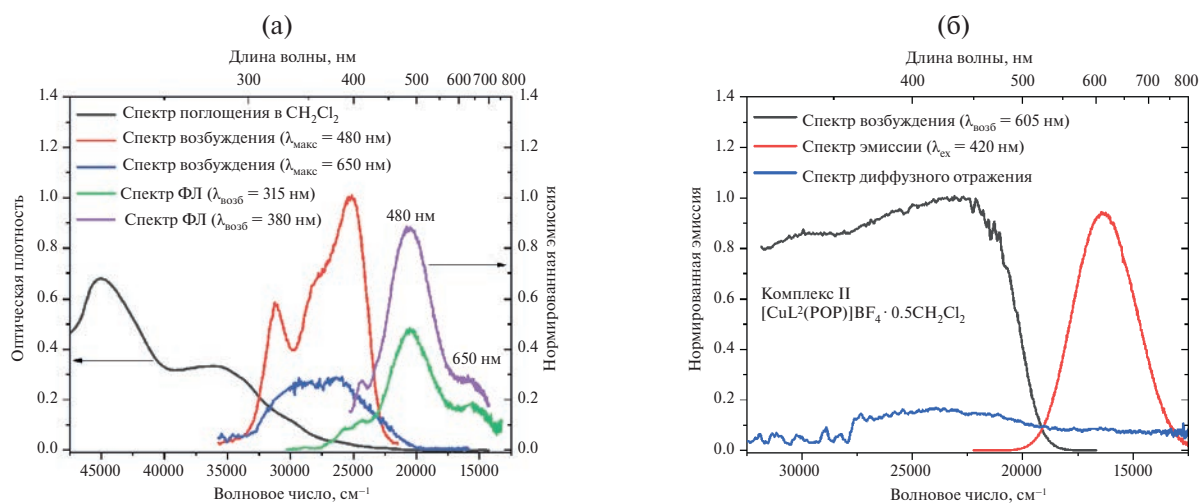


Рис. 6. Спектры ФЛ комплекса II в CH₂Cl₂ (а) и в твердом состоянии (б).

координационного узла атомов меди в комплексных катионах [CuLⁿ(POP)]⁺. Так, в комплексах I и III, в которых координационный узел больше приближен к правильному тетраэдру (табл. 2), были зафиксированы квантовые выходы 2–3%, в то время как в соединении II (наиболее искаженный координационный узел)

квантовый выход на порядки меньше. Для комплекса II квантовый выход настолько мал, что его не удастся измерить на квантовой сфере. Сравнивая параметры искажения (τ_4) и спектры ФЛ с аналогичными для ранее опубликованных комплексов меди(I) [CuLⁿ(PPH₃) I] ($n = 1, 2$), можно отметить, что введение бидентатного объемного

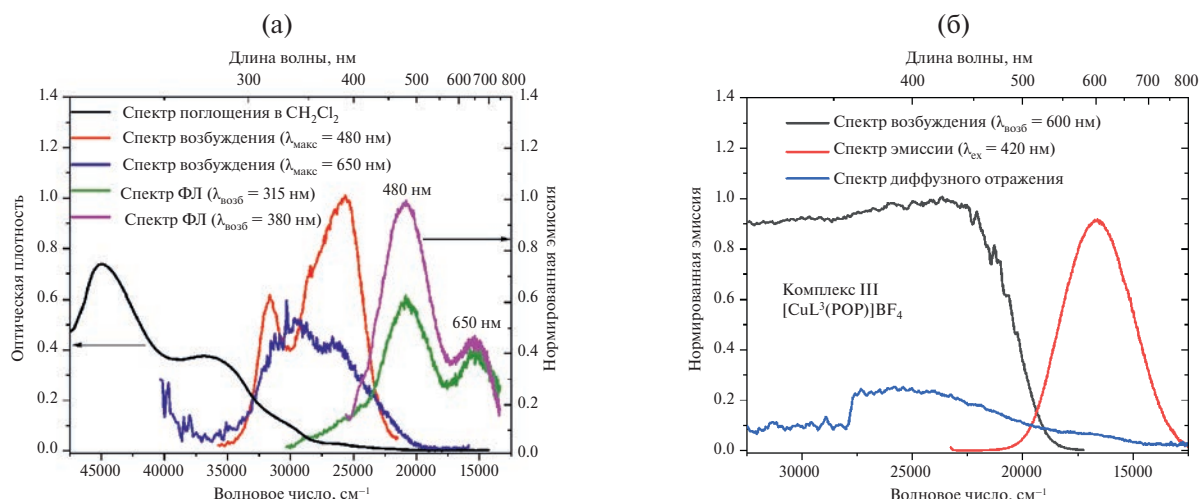


Рис. 7. Спектры ФЛ комплекса III в CH_2Cl_2 (а) и в твердом состоянии (б).

лиганда POP приводит к уменьшению искажения КУ и смещению максимумов эмиссии в более коротковолновую область на ~100 нм. Обычно при введении фосфорнодонорных лигандов и образовании фрагмента $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+$ комплексы меди(I) демонстрируют эмиссию в желтой или даже в желто-зеленой областях спектра [25, 36–40], в нашем же случае эмиссия гетеролептических комплексов наблюдается в более красной области 600–650 нм (раствор и твердое состояние), что, по-видимому, обусловлено более протяженной π -системой координированных производных пиразоло[1,5-*a*][1,10] фенантролина.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят И.В. Юшину за съемку спектров диффузного отражения, А.А. Шаповалову и А.И. Басова – за съемку ИК-спектров, Лабораторию микроанализа НИОХ СО РАН – за СНН-анализ. Также авторы выражают благодарность Ю.А. Малаховой за синтез монокристаллов комплекса II. Рентгенофазовый анализ выполнен на оборудовании Лаборатории молекулярного дизайна и экологически безопасных технологий Научно-образовательного центра Института химических технологий НГУ и кафедры Химии твердого тела НГУ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-00255).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li X., Xie Y., Li Z. // Chem. Asian J. 2021. V. 16. № 19. P. 2817.
2. Yersin H. // Top. Curr. Chem. 2004. V. 241. P. 1.
3. Czerwieniec R., Leitl M. J., Homeieret H. H. H. et al. // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 325. P. 2.
4. Yersin H., Rausch A. F., Czerwieniec R. et al. // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255. № 21–22. P. 2622.
5. Li T. Y., Zheng S. J., Djurovich P. I. et al. // Chem. Rev. 2024. V. 124. P. 4332.
6. Alsaedi M. S. Current Topics and Emerging Issues in Chemical Science. Morocco: Faculty of Sciences, Sidi Mohamed Ben Abdellah University. V. 1. 2023. P. 104.
7. Ma D. and Duan L. // Chem. Rec. 2019. V. 19. № 8. P. 1483.
8. Hu Y. X., Xia X., He W. Z. et al. // Org. Electron. 2019. V. 66. P. 126.
9. Li T. Y., Wu J., Wu Z. G. et al. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 374. P. 55.
10. Monkman A. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2022. V. 14. P. 20463.
11. Tanimoto S., Suzuki T., Nakanotani H. et al. // Chem Lett. 2016. V. 45. № 7. P. 770.
12. Bergmann L., Zink D. M., Bräse S. et al. // Top. Curr. Chem. 2016. V. 374. № 3. Art 22.
13. Patil V. V., Hong W. P., Lee J. Y. // Adv. Energy Mater. 2024. P. 2400258.
14. Yuan L., Zhang Y. P., Zheng Y. X. // Sci. China Chem. 2024. V. 67 № 4. P. 1097.
15. Dumur F. // Org. Electronics. 2015. V. 21. P. 27.
16. Sandoval-Pauker C., Santander-Nelli M., Dreyse P. // RSC Adv. 2022. V. 12. № 17. P. 10653.
17. Mcmillin D. R., Mcnett K. M. // Chem. Rev. 1998. V. 98. № 3. P. 1201.
18. Leoni E., Mohanraj J., Holler M. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 24. P. 15537.

19. Holler M., Delavaux-Nicot B., Nierengarten J.F. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. № 18. P. 4543.
20. Armaroli N. // Chem Soc. Rev. 2001. V. 30. № 2. P. 113.
21. Lavie-Cambot A., Cantuel M., Leydet Y. et al. // Coord. Chem. Rev. 2008. V. 252. № 23–24. P. 2572.
22. Accorsi G., Listorti A., Yoosaf K. et al. // Chem Soc Rev. 2009. Vol. 38, № 6. P. 1690.
23. Miao H., Wang P., Huang Z. et al. // Struct. Chem. 2023. V. 34. № 6. P. 2307.
24. Zhang X., Wu Z., Xu J. Y. et al. // Polyhedron. 2021. V. 202. P. 115197.
25. Toigo J., Farias G., Salla C.A.M. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. V. 2021. № 31. P. 3177.
26. Li C., MacKenzie C.F.R., Said S.A. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 14. P. 10323.
27. Jin X.X., Li T., Shi D. P. et al. // New J. Chem. 2020. V. 44. № 31. P. 13393.
28. Sannikova V.A., Filippov I. R., Karmatskikh O. Y. et al. // Chem. Heterocycl. Compd. 2020. V. 56. № 8. P. 1042.
29. Malakhova J.A., Berezin A. S., Glebov E. M. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2023. V. 555. P. 121604.
30. Fadeeva V.P., Tikhova V.D., Nikulicheva O.N. // J. Analyt. Chem. 2008. V. 63. № 11. P. 1094.
31. APEX2 (version 1.08), SAINT (version 7.03), and SADABS (version 2.11). Bruker AXS Inc., 2004.
32. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
33. Cuttell D.G., Kuang S.M., Fanwick P.E. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 1. P. 6.
34. Yang L., Powell D.R., Houser R.P. // Dalton Trans. 2007. № 9. P. 955.
35. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. // Perkin Trans. 1987. № 12. P. S1.
36. Zheng D., Tong Q. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2023. V. 97. № 13. P. 2942.
37. Kuang X.N., Lin S., Liu J.M. et al. // Polyhedron. 2019. V. 165. P. 51.
38. Wang Y.P., Hu X.H., Wang Y.F. et al. // Polyhedron. 2015. V. 102. P. 782.
39. Si Z., Li X., Li X. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2009. V. 12. № 10. P. 1016.
40. Smith C.S., Branham C.W., Marquardt B.J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 40. P. 14079.

Heteroleptic Ionic Copper(I) Complexes Based on Pyrazolo[1,5-*a*][1,10]phenanthrolines: Synthesis, Structure, and Photoluminescence

K. A. Vinogradova^{a,*}, M. I. Rakhmanova^a, M. D. Taigina^{a,b}, N. V. Pervukhina^a, D. Yu. Naumov^a, V. A. Sannikova^c, I. R. Filippov^{b,c}, D. S. Kolybalov^{b,d}, and A. Yu. Vorob'ev^{b,c}

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

^bNovosibirsk State University (National Research University), Novosibirsk, Russia

^cVorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

^dCenter for Collective Use, Siberian Ring Source of Photons (SKIF), Koltsovo, Russia

*e-mail: klossarin@mail.ru

Heteroleptic copper(I) tetrafluoroborate complexes with pyrazolo[1,5-*a*][1,10]phenanthrolines (L^n , $n = 1-3$) and *bis*[(2-diphenylphosphino)phenyl]ether (POP) were synthesized and structurally characterized. The coordination compounds with the general formula $[CuL^n(POP)]BF_4 \cdot Solv$ ($n = 1$, $Solv = 0.5MeCN$, complex I; $n = 2$, $Solv = 0.5CH_2Cl_2$, complex II; $n = 3$, $Solv = 1.25Et_2O$, complex III $\cdot Et_2O$) were prepared by the reaction of $CuBF_4$ with L^n and POP in organic solvents ($MeCN/CH_2Cl_2/Et_2O$) at 1 : 1 : 1 molar ratio. Compound III $\cdot Et_2O$ gradually loses solvate molecules to be converted to the complex $[CuL^3(POP)]BF_4$ (III). According to single-crystal X-ray diffraction data, the complexes (I, II, III $\cdot Et_2O$) are ionic; in complex cation $[CuL^n(POP)]^+$ the coordination environment of the copper atom is a distorted tetrahedron with CuN_2P_2 chromophore. The photoluminescence properties of the obtained complexes (I–III) were studied in the solid state and in solution. In the absorption spectra of the complexes, a charge transfer band is observed at 380–385 nm; excitation in this range gives rise to two emission bands at 480 and 650 nm in solution. In the solid state, the complexes show photoluminescence only in the red range ($\lambda_{max} = 600-610$ nm) with microsecond lifetimes. It was found that complexes I and III with a more perfect tetrahedral environment have quantum yields an order of magnitude higher than the quantum yield observed for complex II.

Keywords: copper(I), heteroleptic coordination compounds, 1,10-phenanthroline, crystal structure, fluorescence, phosphorescence

Свидетельство о регистрации средства массовой информации
№ 0110216 от 8 февраля 1993 г., выдано Министерством печати и информации Российской Федерации

Подписано к печати	Формат 60 × 80 ¹ / ₈	Усл. печ. л.	Уч.-изд. л.
Тираж	экз.	Зак.	Цена свободная

Учредители: Российская академия наук
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Издатель: Российская академия наук, 119991 Москва, Ленинский просп., 14
Исполнитель по контракту № 4У-ЕП-039-24 ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1
Отпечатано в ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1