

ISSN 0132-344X

Том 51, Номер 1

Январь 2025



КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ

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



НАУКА
— 1727 —



СОДЕРЖАНИЕ

Том 51, Номер 1, 2025

Синтез, структура и свойства комплекса никеля(II) с бисфенолятным пинцерным N-гетероциклическим карбеновым лигандом

*З. Н. Гафуров, И. К. Михайлов, А. А. Кагилев, И. Ф. Сахапов, А. О. Кантюков, Е. М. Зуева,
А. Б. Добрынин, А. А. Трифонов, Д. Г. Яхваров*

3

1D-полимерные иodoантимонаты(III) с катионами 1-метилпиридиния и 3-бром-1-метилпиридиния: строение и свойства

И. А. Шенцева, А. Н. Усольцев, Н. А. Коробейников, С. А. Адонин

12

Стабилизация водного раствора жидкого микроудобрения, содержащего трилон-Б в качестве хелатирующего агента. Структура молекулярного кристалла гидрата этилендиаминтетра-ацетата натрия карбамида $\text{NaH}_3\text{L}^1 \cdot (\text{H}_2\text{N})_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$

В. В. Семенов, Н. В. Золотарева, Б. И. Петров, Н. М. Лазарев, Е. В. Барапов

20

Влияние нековалентных взаимодействий $\text{SE}\cdots\text{SE}$, $\text{N}\cdots\text{P}$, $\text{SE}\cdots\text{H}$ на структуру 1,4-бис(фенилселениил)-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена в кристалле и растворе

В. В. Сущев, Н. В. Золотарева, М. Д. Гришин, Р. В. Румянцев, Г. К. Фукин, А. Н. Корнев

32

Фторсодержащие полидентатные бис-гетероциклы на основе ди- и трикетоподобных строительных блоков в получении комплексов цинка(II)

*Ю. О. Эдилова, Ю. С. Кудякова, М. С. Валова, Н. В. Лосева, П. А. Слепухин, В. И. Салоутин,
Д. Н. Бажин*

41

Координационные полимеры $\text{Ca(II)}-\text{Cr(III)}$ и $\text{Ba(II)}-\text{Cr(III)}$ с анионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты

Е. С. Бажина, М. А. Шмелев, М. А. Кискин, И. Л. Еременко

51

Синтез нового комплекса кобальта с дианионом пирокатехина и исследование кинетики его редокс-активируемой диссоциации

Е. А. Хакина, И. А. Никовский, А. А. Даньшина, Е. П. Антошкина, А. Н. Родионов, Ю. В. Нелюбина

60

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ(II) С БИСФЕНОЛЯТНЫМ ПИНЦЕРНЫМ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМ КАРБЕНОВЫМ ЛИГАНДОМ

© 2025 г. З. Н. Гафуров^{1,*}, И. К. Михайлов¹, А. А. Кагилев^{1, 2}, И. Ф. Сахапов¹, А. О. Кантюков^{1, 2},
Е. М. Зуева³, А. Б. Добрынин¹, А. А. Трифонов⁴, Д. Г. Яхваров^{2, **}

¹Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН,
Казань, Россия

²Химический институт им. А. М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Казань, Россия

³Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

⁴Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмиянова РАН, Москва, Россия

* e-mail: gafurov.zufar@iopc.ru

** e-mail: yakhvar@iopc.ru

Поступила в редакцию 13.08.2024 г.

После доработки 28.08.2024 г.

Принята к публикации 28.08.2024 г.

Синтезирован комплекс никеля(II) Ni(L)Py (I) ($L = 1,3\text{-бис}(3,5\text{-ди-}t\text{-прет-бутил-2-фенолято})\text{-}5,5\text{-диметил-}(4,6\text{-дигидропиrimидин-2-илиден})$), содержащий дианионный связанный N-гетероциклический карбеновый (NHC) бисфенолятный лигандр. В присутствии более сильного основания 4-диметиламинопиридина (DMAP) происходит обменная реакция с заменой пиридина в комплексе I на молекулу DMAP с образованием комплекса Ni(L)(DMAP) (II), кристаллическая структура которого определена методом рентгеновской дифракции. Полученные соединения охарактеризованы при помощи элементного анализа, масс-спектрометрии, ЯМР спектроскопии, а также изучены их спектральные характеристики

Ключевые слова: комплексы никеля (II), N-гетероциклические карбеновые лиганды, пинцерные лиганды.

DOI: 10.31857/S0132344X25010011, **EDN:** MHPVFM

Растущий интерес к химии комплексов переходных металлов с N-гетероциклическими карбеновыми лиганндами (NHC), в первую очередь, обусловлен их уникальными электронными свойствами, способствующими образованию прочной связи $M-C_{NHC}$, и их химическим поведением [1–8]. Эти комплексы находят все большее применение в различных областях науки, включая органический синтез, материаловедение и медицину [9–15]. При этом N-гетероциклические карбеновые комплексы металлов подгруппы никеля хорошо зарекомендовали себя в качестве катализаторов различных превращений, включая реакции кросс-сочетания, циклоизомеризации, полимеризации и гидросилирования [16–25].

Для дополнительной настройки стерических и электронных свойств комплексов на основе N-гетероциклических карбенов ранее было предложено использовать тридентатные бисфенолятные-NHC лиганды пинцерного типа [2]. Согласно теории ЖМКО [26, 27], соче-

тание мягких NHC-лигандов с двумя жесткими O-донорными анионными группами должно существенно сказаться на электронной структуре и функциональных свойствах металлокомплексов. Действительно, высокая стабильность, вариабельность и активность комплексов переходных металлов на основе лигандов пинцерного типа сделали их незаменимыми в современной металлоорганической химии и гомогенном катализе [28–30]. Так, бензимидазолилиденовый, имидазолилиденовый бисфенолятные карбеновые лиганды были использованы для конструирования комплексов никеля (комплексы A и B, схема 1) [2, 31].

Влияние σ-донорной способности NHC-лигандов на каталитическую активность и селективность реакций, катализируемых комплексами переходных металлов, было отмечено в ряде работ [32–34]. Расширение кольца NHC, как было показано, обеспечивает увеличение σ-донорных свойств [35, 36].

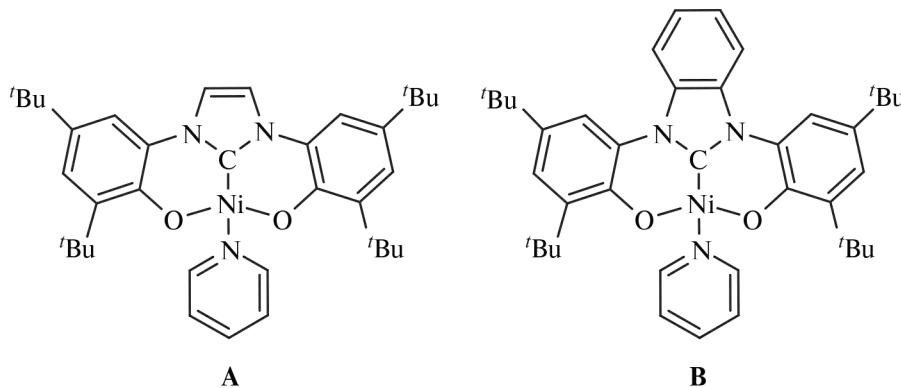


Схема 1

Интерес нашей научной группы направлен на синтез и катализитическое применение пинцерных комплексов металлов подгруппы никеля [37–43]. В настоящей работе описаны синтез, структура и спектральные характеристики N-гетероциклического карбенового бисфенолятного комплекса никеля на основе тетрагидропиридин-2-илидена. Используемый N-гетероциклический карбен является более сильным σ-донором, чем лиганды комплексов А и В [44].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты, связанные с подготовкой исходных реагентов и проведением электрохимических исследований, выполняли в инертной атмосфере (азот 6.0) с использованием стандартной аппаратуры Шленка. Органические растворители (пентан, дихлорметан, пиридин) очищали и дегазировали, применяя стандартные методики [45]. Исходный пролиганд — 1,3-бис(3,5-ди-терт-бутил-2-гидроксифенил)-5,5-диметил-3,4,5,6-тетрагидропиридин-1-ил хлорид (**LH₃Cl**) — получали по ранее опубликованной методике [46]. Все остальные реагенты (карбонат калия (Вектон), безводный NiCl₂ (Acros), 4-диметиламинопиридин (DMAP, Acros), и CDCl₃ (Сольвекс)) использовали без дополнительной очистки.

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C{¹H} записывали на спектрометре BRUKER AVANCE-400 (Германия—Швейцария) на частотах 400.17 МГц (¹H) и 100.62 МГц (¹³C). Химические сдвиги ¹H и ¹³CН приведены относительно тетраметилсилана в м.д. и откалиброваны по резонансу остаточных протонов используемого дейтерированного растворителя. Масс-спектры ИЭР снимали на масс-спектрометре BRUKER AmazonX (Германия). Детектирование положительных ионов выполнено в интервале *m/z* от 100 до 2800. Напряжение на капилляре 4500 В. В качестве газа-осушителя использовался азот с температурой 250°C и расходом 8 л/мин. Ввод образца осуществлялся со скоростью 4 мкл/мин при помощи шприцевого насоса. Элементный анализ выполнен на CHNS

высокотемпературном анализаторе Elementar vario MACRO cube (Германия). Спектры поглощения исследуемых комплексов регистрировали на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 35 (США) при скорости сканирования образца 480 нм/мин с щелью 1 нм. Регистрация спектров растворов образцов в дихлорметане с концентрацией 0.1 мМ проводилась в кварцевых кюветах толщиной 10 мм при температуре 298 К.

Синтез [1,3-бис(3,5-ди-терт-бутил-2-фенолят)-5,5-диметил-(4,6-дигидропиридин-2-илиден] пиридин никеля (I). Смесь LH₃Cl (100 мг, 0.179 ммоль), безводного NiCl₂ (23.2 мг, 0.179 ммоль) и карбоната калия (744 мг, 5.4 ммоль, 30 экв.) суспендировали с помощью ультразвуковой бани в пиридине (10 мл) в колбе Шленка. Затем смесь перемешивали в течение 12 ч при 100°C в атмосфере азота. После этого летучие компоненты полученной суспензии удаляли в вакууме. Остаток растворяли в дихлорметане, полученный раствор фильтровали через колонку силикагеля, затем растворитель удаляли в вакууме. Выход комплекса I (85 мг, 68%, твердое вещество коричневого цвета).

Спектр ПМР (400.17 МГц; 300 K; CDCl₃; δ, м.д.): 0.90 (с, 18H, C(CH₃)₃), 1.21 (с, 6H, C(CH₃)₂), 1.33 (с, 18H, C(CH₃)₃), 3.54 (с, 4H, CH₂), 6.90 (д, ⁴J_{HH} = 2.4 Гц, 2H, CH_{phenoxy}), 6.99 (д, ⁴J_{HH} = 2.3 Гц, 2H, CH_{phenoxy}), 7.28 (т, ³J_{HH} = 6.3, 2H, CH_{Py}), 7.67 (т, ³J_{HH} = 7.7, 1H, CH_{Py}), 8.86 (д, ³J_{HH} = 5.4, 2H, NCH_{Py}). Спектр ¹³C{¹H} ЯМР (100.62 МГц; 300 K; CDCl₃; δ, м.д.): 24.6 (C(CH₃)₂), 28.4 (C(CH₃)₃), 29.3 (C(CH₃)₃), 31.8 (C(CH₃)₃), 34.9 (C(CH₃)₃), 57.3 (NCH₂), 113.3 (CH_{Ar}), 118.9 (CH_{Ar}), 123.5 (CH_{Py}), 134.5 (C—O), 137.2 (CH_{Py}), 137.3 (C_{Ar}), 138.6 (C_{Ar}), 150.5 (CH_{Py}), 154.3 (C_{Ar}), 173.3 (C_{carbene}).

Масс-спектр ИЭР (в CH₃CN), *m/z*: 576.41 [I-Py]⁺, 519.51 [L+H]⁺; 655.36 [I]⁻.

Найдено, %: C 70.73; H 8.38; N 6.33.

Для C₃₉H₅₅N₃O₂Ni

вычислено, %: C 71.34; H 8.44; N 6.40.

Синтез [1,3-бис(3,5-ди-терт-бутил-2-фенолят)-5,5-диметил-(4,6-дигидропиридин-2-илиден] (4-диметиламинопиридин) никеля (2). К раствору комплекса I (15 мг, 0.023 ммоль) в дихлорметане

(2 мл) добавляли раствор 4-диметиламинопиридина (**DMAP**) (3.4 мг, 0.028, ммоль, 1.2 экв.) в дихлорметане (2 мл). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч, после чего все летучие компоненты смеси удаляли в вакууме, продукт экстрагировали пентаном (3 мл) и фильтровали через фильтр Шотта. Фильтрат выдерживали в течение 3 сут при -10°C , что приводило к образованию красных кристаллов. Маточный раствор декантывали, кристаллы промыли холодным пентаном и сушили в вакууме. Выход комплекса II 56% (9 мг, твердое вещество красного цвета). Пригодные для проведения рентгеноструктурного исследования кристаллы комплекса II получали из раствора в пентане медленным испарением растворителя.

Спектр ЯМР (400.17 МГц ; 300 К; CDCl_3 ; δ , м. д.): 0.96 (с, 18Н, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.18 (с, 6Н, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.32 (с, 18Н, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.99 (с, 6Н, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 3.51 (с, 4Н, CH_2), 6.40 (д, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.2\text{ Гц}$, 2Н, CH_{DMAP}), 6.89 (с, 2Н, $\text{CH}_{\text{phenoxy}}$), 6.97 (с, 2Н, $\text{CH}_{\text{phenoxy}}$), 8.29 (д, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.2\text{ Гц}$, 2Н, CH_{DMAP}). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ (100.62 МГц ; 300 К; CDCl_3 ; δ , м. д.): 24.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 29.2 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 29.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 61.7 (NCH_2), 119.9 (CH_{Ar}), 122.6 (CH_{Ar}), 132.2 (CH_{Py}), 139.5 ($\text{C}-\text{O}$), 143.0 (C_{Ar}), 148.1 (C_{Ar}), 154.7 (CH_{Py}), 165.4 ($\text{C}_{\text{carbene}}$).

Масс-спектр ИЭР (в CH_3CN), m/z : 659.37 [**II–DMAP+2CH₃CN**]⁺, 698.36 [**III**]⁻.

Найдено, %: C 70.52; H 8.73; N 7.93.

Для $\text{C}_{41}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ni}$

вычислено, %: C 70.39; H 8.64; N 8.01.

РСА монокристалла соединения II проведен на автоматическом дифрактометре Bruker D8 QUEST (Германия) с $\text{MoK}\alpha$ -излучением (0.71073 \AA) при температуре $120(2)$ К. Сбор и индексирование данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки, коррекция абсорбции, учет систематических ошибок и определение пространственной группы кристалла проведены с использованием пакета программ APEX4 (v2021.10-0, Bruker AXS). Структура расшифрована программой SHELXT-2018/2 [47] и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 программой SHELXL-2018/3 [48]. Финальное уточнение проведено программой Olex2 [49]. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели “наездника”. Кристаллографические данные и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1.

Кристаллографические параметры депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 2366418; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Квантовохимический расчет молекулярной структуры проводили методом функционала плотности B3LYP [50, 51] с использованием

полноэлектронного базисного набора cc-pVDZ [52, 53] с учетом влияния дисперсионных взаимодействий [54, 55] (вычислительная процедура B3LYP-D3(BJ)/cc-pVDZ). Вертикальные синглет-синглетные электронные переходы (абсорбционные спектры) рассчитывали методом TD-DFT в рамках приближения Тамма–Данкова [56–58] с использованием функционала плотности B3LYP и расширенного базисного набора def2-TZVP [59–61] (вычислительная процедура TD-B3LYP/def2-TZVP). Все квантовохимические расчеты проводили с помощью программного пакета ORCA 4.0 [62].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предшественник N-гетероциклического карбенового лиганда LH_3Cl был получен согласно описанной методике [46]. Синтез его никелевого комплекса был проведен с использованием модифицированной методики, предложенной ранее для родственных комплексов A и B [2]. Так, взаимодействие пролиганда LH_3Cl с безводным дихлоридом никеля и с избытком карбоната калия в пиридине при 100°C в течение 12 ч (схема 1) привело к образованию комплекса I с выходом 68%. Образование соответствующего бисфенолятного N-гетероциклического карбенового комплекса было подтверждено наличием сигнала карбенового атома углерода на спектре ЯМР $^{13}\text{C}^1\text{H}$ при 173.3 м. д. При этом NC(H)N и OH протонов тетрагидропирамидина и фенола исходного пролиганда не было обнаружено при анализе спектров ЯМР ^1H . Отметим, что описанные для комплексов A и B величины химических сдвигов δ_{carbene} значительно меньше (146.8 м. д. для A и 162.4 м. д. для B), что отражает σ-донорную способность лигандов NHC, увеличивающуюся в ряду комплексов A, B, I [36]. Полное отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}^1\text{H}$ для комплекса I представлено в Экспериментальной части. Предлагаемая формула комплекса также была подтверждена элементным анализом и масс-спектрометрией ИЭР.

Несмотря на многочисленные попытки, кристалл комплекса I, пригодный для проведения рентгеноструктурного исследования, получить не удалось. Однако было обнаружено, что в присутствии более сильного основания (DMAP) происходит обменная реакция с заменой пиридина в комплексе I на молекулу DMAP с образованием комплекса II (схема 2). В спектре ЯМР $^{13}\text{C}^1\text{H}$ комплекса II карбеновому атому углерода соответствует синглет с химическим сдвигом 165.4 м. д. (полное отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}^1\text{H}$ для комплекса II представлено в Экспериментальной части). Согласно данным РСА, комплекс II кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/n$. Атом Ni(1) находится в искаженном плоско-квадратном окружении, образу-

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры комплекса II

Параметр	Значение
Брутто-формула	C ₄₁ H ₆₀ N ₄ O ₂ Ni
<i>M</i>	699.64
Цвет, габитус	Красно-оранжевый, призма
Размеры кристалла, мм	0.311 × 0.205 × 0.177
Температура съемки, К	120
Сингония	Monoclinic
Пр. группа	P2 ₁ /n
<i>a</i> , Å	15.1781(8)
<i>b</i> , Å	13.1021(6)
<i>c</i> , Å	24.6441(12)
α, Å	90
β, Å	100.061(2)
γ, Å	90
<i>V</i> , Å ³	4825.5(4)
<i>Z</i>	4
ρ(выч.), г/см ³	0.963
μ, мм ⁻¹	0.433
<i>F</i> (000)	1512
θ _{min} – θ _{maz} , град	2.94–53.992
Интервалы индексов отражений	–19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, –16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, –31 ≤ <i>l</i> ≤ 31
Измерено отражений	94542
Независимых отражений	10535 (<i>R</i> _{int} = 0.0758, <i>R</i> _{sigma} = 0.0355)
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	10535
Отражения/ограничения/параметры	10535/139/499
GOOF	1.228

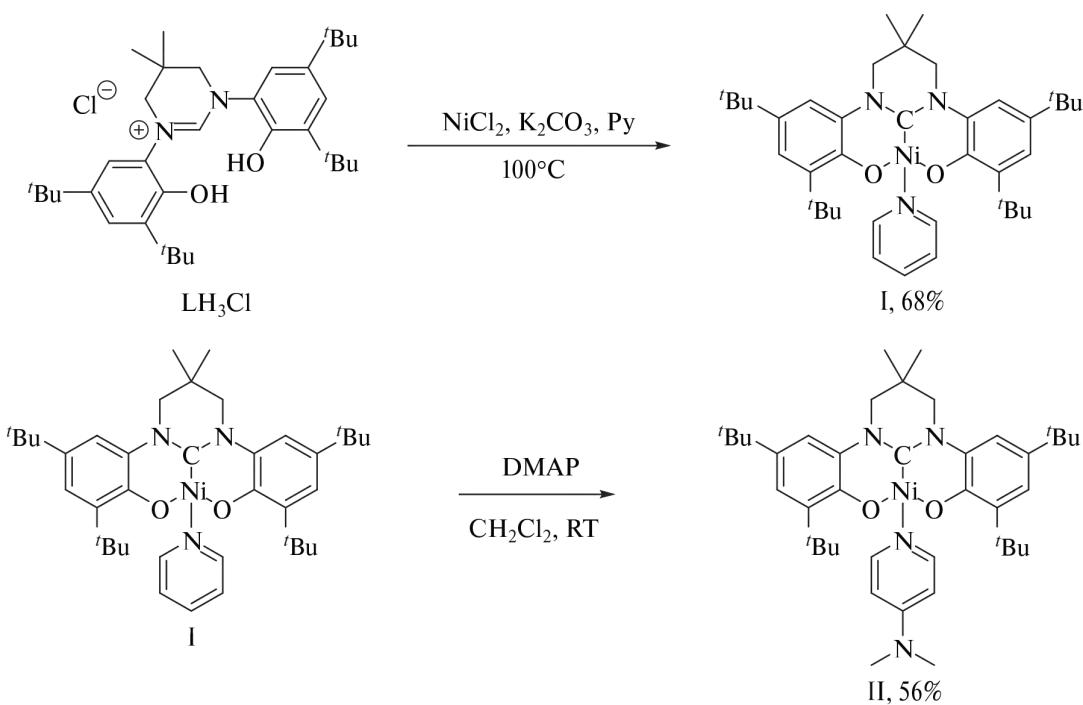


Схема 2

емом атомами C(1), O(1), O(2) и N(3) (рис. 1), что полностью согласуется с диамагнетизмом полученного комплекса. При этом пиридин занимает *транс*-положение относительно ипсо-углерода пинцерного лиганда. Длины связей Ni—O составляют 1.851(2) и 1.820(3) Å и хорошо согласуются с расстояниями Ni—O_{Phenoxy} в аналогичном фенолятном комплексе A (1.847(2) и 1.835(2) Å). При этом, длина связи Ni—C_{carbene} (1.851(4) Å) больше, чем в случае комплекса A (1.794(3) Å). Также стоит отметить значительное отклонение от плоскости OCONi фрагмента |O(1)—N(1)—N(2)—O(2)| = 44.33° (29.97° для A) [2].

На рис. 2 приведена оптимизированная структура комплекса I. Избранные длины связей (Å) и углы (град) для комплексов I, II и A приведены в табл. 2. Квантовохимические расчеты молекулярной структуры предсказывают отклонение NHC фрагмента от плоскости, определяемой атомами OCO, что согласуется с результатами дифракционного анализа, проведенного для комплекса II. Длина связи Ni—C_{carbene} (1.876 Å) в оптимизирован-

ной структуре комплекса I также больше, чем найдено для его аналога A.

Согласно рис. 3 (красная линия), максимумы поглощения 0.1 mM раствора комплекса I в дихлорметане детектируются на длинах волн 311 nm ($\epsilon = 9580 \text{ M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$) и 382 nm ($\epsilon = 2600 \text{ M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$). Согласно квантово-химическим расчетам, обе полосы поглощения соответствуют внутрилигандным $\pi-\pi^*$ (фенолят \rightarrow NHC) возбуждениям, смешанным с переносом заряда с металла на металл. Так, расчеты предсказывают полосу при 382 nm ($f_{osc} = 0.13$), за которую отвечают HOMO \rightarrow LUMO+2 (47%) и HOMO \rightarrow LUMO+3 (34%) возбуждения, а также высокоеэнергетические полосы при 339 ($f_{osc} = 0.11$) и 323 ($f_{osc} = 0.08$) nm, соответствующие HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (62%) и HOMO-1 \rightarrow LUMO+3 (75%) переходам соответственно. Спектр поглощения для комплекса II (рис. 3, синяя линия) практически идентичен спектру, полученному для комплекса I. Стоит отметить, что максимум поглощения для комплекса A наблюдается при 374 nm, а для комплекса B — при 393 nm [31]; эти полосы аналогично приписаны фенолят \rightarrow NHC переходам.

Таким образом, в настоящей работе пиридиновый комплекс никеля I с пинцерным тетрагидропириддин-2-илиденовым O,C,O-бисфенолятным лигандром был синтезирован и выделен с хорошим выходом. Взаимодействие комплекса I с DMAP приводит к замещению пиридина в комплексе I на молекулу DMAP с образованием комплекса II, структура которого в кристалле однозначно установлена методом РСА и подтверждена методом спектроскопии ЯМР в растворе. Атом никеля в комплексе характеризуется плоско-квадратным лигандным окружением, что полно-

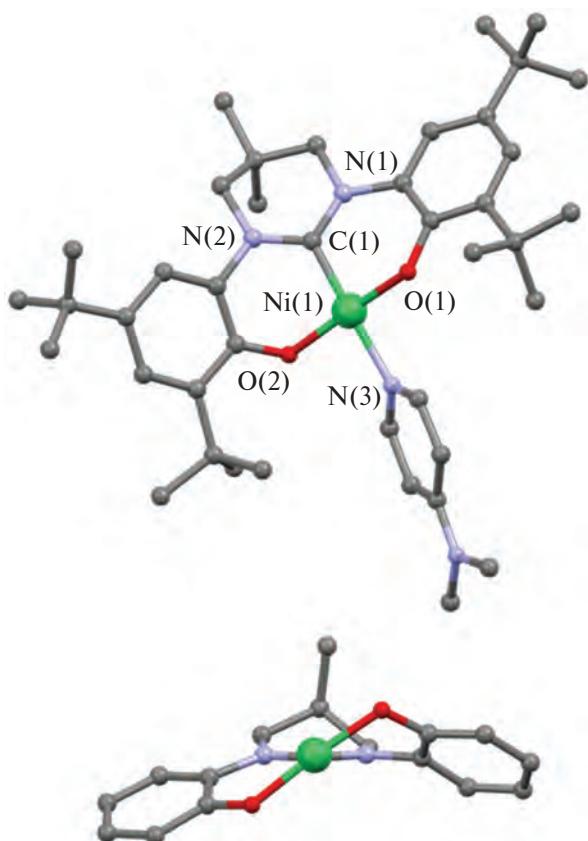


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса II (верх) и вид по оси C—Ni (низ; *t*-Bu-группы и DMAP не приведены). Избранные длины связей и углы: C(1)—Ni(1), 1.851(4); N(3)—Ni(1), 1.972(3); O(1)—Ni(1), 1.851(2); O(2)—Ni(1), 1.820(3) Å; N(1)C(1)N(2) 117.9(3)°; C(1)Ni(1)O(2) 91.6(1)°; C(1)Ni(1)O(1) 91.8(1)°; O(2)Ni(1)O(1) 173.9(1)°; C(1)Ni(1)N(3) 174.1(1)°.

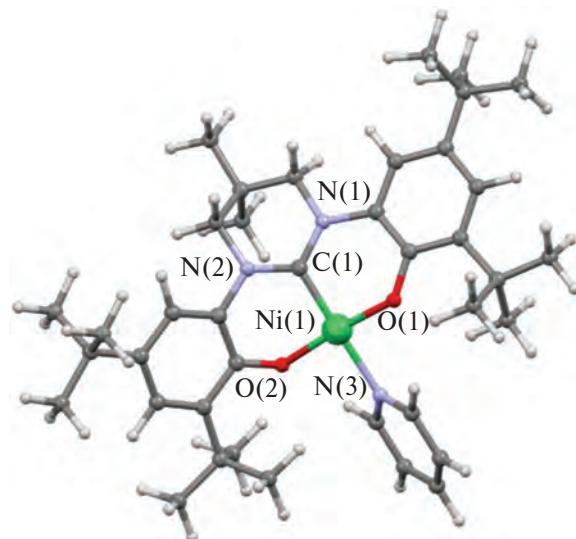


Рис. 2. Структура комплекса I, оптимизированная в результате квантовохимического расчета методом теории функционала плотности (B3LYP-D3(BJ)/cc-pVDZ).

Таблица 2. Сравнение избранных длин связей (\AA) и углов (град) в I, II и A*

Комплекс	Ni(1)–O(1)	Ni(1)–O(2)	Ni(1)–C(1)	O(1)–N(1)–N(2)–O(2)
I (расч.)	1.879	1.838	1.876	41.48
II (эксп.)	1.851(2)	1.820(3)	1.851(4)	44.33
A (эксп.) [2]	1.847(2)	1.835(2)	1.794(3)	29.97

*Экспериментальные значения получены из рентгеновских кристаллических структур; Рассчитанные значения получены из квантовохимического расчета (B3LYP-D3(BJ)/cc-pVDZ).

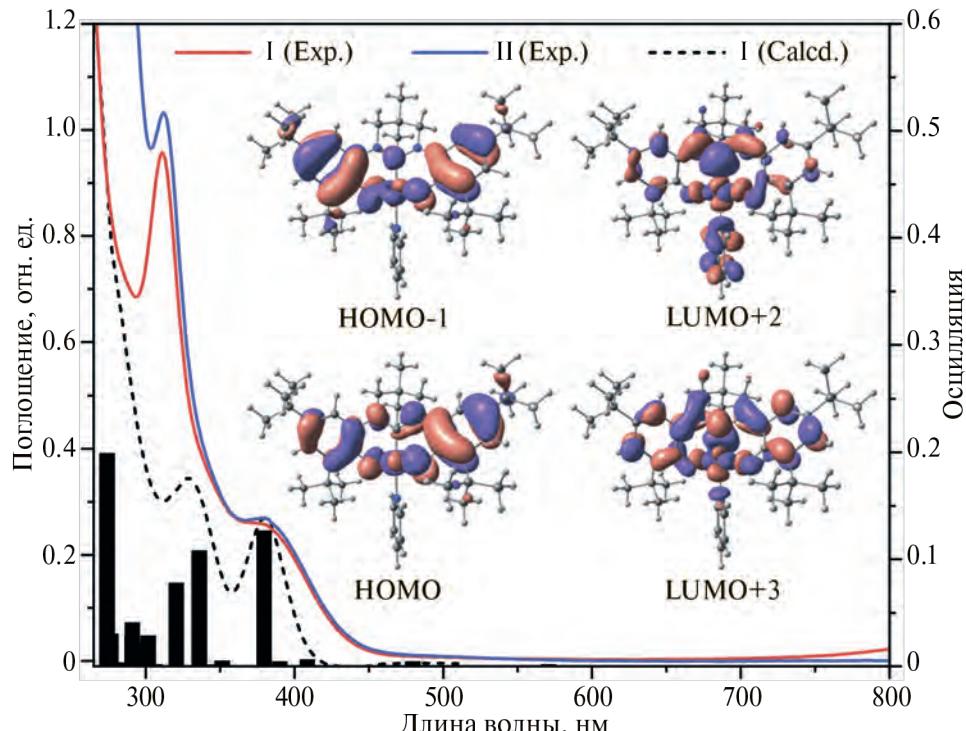


Рис. 3. Спектры поглощения 0.1 мМ растворов комплексов I (красная линия) и II (синяя линия) в дихлорметане при 298 К. Пунктирной линией представлен рассчитанный спектр поглощения (TD-B3LYP/def2-TZVP) для комплекса I. Вертикальные полосы представляют рассчитанные электронные переходы для комплекса I. Вставка: молекулярные орбитали комплекса I, принимающие участие в электронных переходах (контурное значение 0.03).

стью согласуется с диамагнетизмом полученного комплекса. Разворот NHC-фрагмента пинцерного лиганда относительно плоскости, определяемой атомами [OCONi], составляет 44.33° , что значительно больше, чем обнаружено для аналогичного комплекса никеля А на основе имидазол-2-илидена (29.97°). Квантовохимический расчет молекулярной структуры комплекса I предсказывает удлинение связи Ni–C_{carbene} по сравнению с А, что согласуется с данными PCA для II.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Дифракционные, масс-спектрометрические исследования и элементный анализ выполнены на оборудовании ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа по синтезу описанных в работе карбеновых комплексов никеля выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН. Проведение спектральных исследований методом ядерного магнитного резонанса проведено за счет средств субсидии, предоставленной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (№ FZSM-2023-0020).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lapshin I.V., Cherkasov A.V., Lyssenko K.A. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 24. P. 9147. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00698>
2. Borré E., Dahn G., Aliprandi A. et al. // Organometallics. 2014. V. 33. № 17. P. 4374. <https://doi.org/10.1021/om5003446>
3. Fosu E., Le N., Abdulraheem T. et al. // Organometallics 2024. V. 43. № 4. P. 467.

- <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.3c00411>
4. *Sheng H., Liu Q., Su X.-D. et al.* // *Org. Lett.* 2020. V. 22. № 18. P. 7187.
<https://doi.org/10.1021/acs.orglett.0c02523>
 5. *Li J., Wang L., Zhao Z. et al.* // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2020. V. 59. № 21. P. 8210.
<https://doi.org/10.1002/anie.201916379>
 6. *Rao J., Dong S., Yang C. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2023. V. 145. № 47. P. 25766.
<https://doi.org/10.1021/jacs.3c09280>
 7. *Karaaslan M.G., Aktaş A., Gürses C. et al.* // *Bioorg. Chem.* 2020. V. 95. P. 103552.
<https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.103552>
 8. *Gafurov Z.N., Kanyukov A.O., Kagilev A.A. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2017. V. 66. № 9. P. 1529.
<https://doi.org/10.1007/s11172-017-1920-7>
 9. *Zhao Q., Meng G., Nolan S.P. et al.* // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. № 4. P. 1981.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00634>
 10. *Sau S.C., Hota P.K., Mandal S.K. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2020. V. 49. № 4. P. 1233.
<https://doi.org/10.1039/c9cs00866g>
 11. *Zhao Q., Han B., Peng C. et al.* // *Med. Res. Rev.* 2024.
<https://doi.org/10.1002/med.22039>
 12. *Bellotti P., Koy M., Hopkinson M.N. et al.* // *Nat. Rev. Chem.* 2021. V. 5. № 10. P. 711.
<https://doi.org/10.1038/s41570-021-00321-1>
 13. *Ibáñez S., Poyatos M., Peris E.* // *Acc. Chem. Res.* 2020. V. 53. № 7. P. 1401.
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00312>
 14. *Ott I.* // *Adv. Inorg. Chem.* 2020. V. 75. P. 121.
<https://doi.org/10.1016/bs.adioch.2019.10.008>
 15. *Liang Q., Song D.* // *Chem. Soc. Rev.* 2020. V. 49. № 4. P. 1209.
<https://doi.org/10.1039/c9cs00508k>
 16. *Strausser S.L., Jenkins D.M.* // *Organometallics.* 2021. V. 40. № 11. P. 1706.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.1c00189>
 17. *Kashina M.V., Luzyanin K.V., Katlenok E.A. et al.* // *Dalton Trans.* 2022. V. 51. № 17. P. 6718.
<https://doi.org/10.1039/d2dt00252c>
 18. *Zhan L., Zhu M., Liu L. et al.* // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. № 21. P. 16035.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01964>
 19. *Bernd M.A., Bauer E.B., Oberkofer J. et al.* // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. № 40. P. 14106.
<https://doi.org/10.1039/d0dt02598d>
 20. *Sánchez A., Sanz-Garrido J., Carrasco C.J. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2022. V. 537. P. 120946.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.120946>
 21. *Li M., Liska T., Swetz A. et al.* // *Organometallics.* 2020. V. 39. № 10. P. 1667.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00065>
 22. *Rendón-Nava D., Angeles-Beltrán D., Rheinhold A.L. et al.* // *Organometallics.* 2021. V. 40. № 13. P. 2166.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.1c00324>
 23. *Rivera C., Bacilio-Beltrán H.A., Puebla-Pérez A.M. et al.* // *New J. Chem.* 2022. V. 46. № 29. P. 14221.
<https://doi.org/10.1039/d2nj02508f>
 24. *Neshat A., Mastrorilli P., Mobarakeh A.M.* // *Molecules.* 2022. V. 27. № 1. P. 95.
<https://doi.org/10.3390/molecules27010095>
 25. *Díez-González S., Marion N., Nolan S.P.* // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. № 8. P. 3612.
<https://doi.org/10.1021/cr900074m>
 26. *Pearson R.G.* // *Inorg. Chem.* 1973. V. 12. № 3. P. 712.
<https://doi.org/10.1021/ic50121a052>
 27. *Pearson R.G.* // *Inorg. Chem.* 1988. V. 27. № 4. P. 734.
<https://doi.org/10.1021/ic00277a030>
 28. *Gunanathan C., Milstein D.* // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. № 24. P. 12024.
<https://doi.org/10.1021/cr5002782>
 29. *Maser L., Vondung L., Langer R.* // *Polyhedron.* 2018. V. 143. P. 28.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.09.009>
 30. *Taakili R., Canac Y.* // *Molecules.* 2020. V. 25. № 9. P. 2231.
<https://doi.org/10.3390/molecules25092231>
 31. *Gandara C., Philouze C., Jarjales O. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. V. 482. P. 561.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.06.046>
 32. *Nolan S.P.* // *N-Heterocyclic Carbenes Eff. Tools Organomet. Synth.* 2014. V. 9783527334. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/9783527671229>
 33. *Dröge T., Glorius F.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. V. 49. № 39. P. 6940.
<https://doi.org/10.1002/anie.201001865>
 34. *Wittwer B., Leitner D., Neururer F.R. et al.* // *Polyhedron.* 2024. V. 250. P. 116786.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2023.116786>
 35. *Chesnokov G.A., Topchiy M.A., Dzhevakov P.B. et al.* // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. № 13. P. 4331.
<https://doi.org/10.1039/c6dt04484k>
 36. *Meng G., Kakalis L., Nolan S.P. et al.* // *Tetrahedron Lett.* 2019. V. 60. № 4. P. 378.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.12.059>
 37. *Luconi L., Gafurov Z., Rossin A. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. V. 470. P. 100.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.03.026>
 38. *Luconi L., Garino C., Cerreia Vioglio P. et al.* // *ACS Omega.* 2019. V. 4. № 1. P. 1118.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02452>
 39. *Luconi L., Tuci G., Gafurov Z.N. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2020. V. 517. P. 120182.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.120182>
 40. *Gafurov Z.N., Kanyukov A.O., Kagilev A.A. et al.* // *Russ. J. Electrochem.* 2021. V. 57. № 2. P. 134.
<https://doi.org/10.1134/S1023193521020075>

41. *Gafurov Z.N., Kagilev A.A., Kentyukov A.O. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. № 3. P. 385.
<https://doi.org/10.1007/s11172-018-2086-7>
42. *Gafurov Z.N., Bekmukhamedov G.E., Kagilev A.A. et al.* // J. Organomet. Chem. 2020. V. 912. P. 121163.
<https://doi.org/10.1016/j.jorgancchem.2020.121163>
43. *Kagilev A.A., Gafurov Z.N., Sakhapov I.F. et al.* // J. Electroanal. Chem. 2024. V. 956. P. 118084.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2024.118084>
44. *Gurina G.A., Markin A.V., Cherkasov A.V. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2023. V. 26. № 29. P. E202300392.
<https://doi.org/10.1002/ejic.202300392>
45. *Armarego W.L.F.* Purification of Laboratory Chemicals. Amsterdam: Butterworth-Heinemann, 2017.
46. *Long J., Lyubov D.M., Gurina G.A. et al.* // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 3. P. 1264.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03429>
47. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
48. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
49. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
50. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 7. P. 5648.
<https://doi.org/10.1063/1.464913>
51. *Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F. et al.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 45. P. 11623.
<https://doi.org/10.1021/j100096a001>
52. *Dunning T.H.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 2. P. 1007.
<https://doi.org/10.1063/1.456153>
53. *Woon D.E., Dunning T.H.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 2. P. 1358.
<https://doi.org/10.1063/1.464303>
54. *Grimme S., Antony J., Ehrlich S. et al.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. № 15. P. 154104.
<https://doi.org/10.1063/1.3382344>
55. *Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L.* // J. Comput. Chem. 2011. V. 32. № 7. P. 1456.
<https://doi.org/10.1002/jcc.21759>
56. *Casida M.E.* // Recent Advances in Computational Chemistry. 1995. V. 1. Pt. 1. P. 155.
https://doi.org/10.1142/9789812830586_0005
57. *Adamo C., Jacquemin D.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 3. P. 845.
<https://doi.org/10.1039/c2cs35394f>
58. *Laurent A.D., Adamo C., Jacquemin D.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. № 28. P. 14334.
<https://doi.org/10.1039/c3cp55336a>
59. *Weigend F., Ahlrichs R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. № 18. P. 3297.
<https://doi.org/10.1039/b508541a>
60. *Weigend F.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. № 9. P. 1057.
<https://doi.org/10.1039/b515623h>
61. *Peterson K.A., Figgen D., Goll E. et al.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 21. P. 11113.
<https://doi.org/10.1063/1.1622924>
62. *Neese F.* // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2018. V. 8. № 1. P. E1327.
<https://doi.org/10.1002/wcms.1327>

Nickel(II) Complex with the Bis(phenolate) Pincer N-Heterocyclic Carbene Ligand: Synthesis, Structure, and Properties

Z. N. Gafurov^{a, *}, I. K. Mikhailov^a, A. A. Kagilev^{a, b}, I. F. Sakhapov^a, A. O. Kanyukov^{a, b}, E. M. Zueva^c,
A. B. Dobrynin^a, A. A. Trifonov^d, and D. G. Yakhvarov^{b, **}

^a*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan,
Russia*

^b*Butlerov Institute of Chemistry, Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russia*

^c*Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia*

^d*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

* e-mail: gafurov.zufar@iopc.ru

** e-mail: yakhvar@iopc.ru

The nickel(II) complex Ni(L)Py (I) (L is 1,3-bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-phenolato)-5,5-dimethyl-(4,6-dihydropyrimidin-2-ylidene)) containing the dianionic bonded N-heterocyclic carbene (NHC) bis(phenolate) ligand is synthesized. In the presence of a stronger base (4-dimethylaminopyridine (DMAP)), the exchange reaction occurs with the replacement of pyridine in complex I by the DMAP molecule to form complex Ni(L)(DMAP) (II), the crystal structure of which is determined by XRD. The synthesized compounds are characterized by elemental analysis, mass spectrometry, and NMR spectroscopy. The spectral characteristics of the compounds are studied.

Keywords: nickel(II) complexes, N-heterocyclic carbene ligands, pincer ligands

УДК 546.86

1D-ПОЛИМЕРНЫЕ ИОДОАНТИМОНАТЫ(III) С КАТИОНАМИ 1-МЕТИЛПИРИДИНИЯ И 3-БРОМ-1-МЕТИЛПИРИДИНИЯ: СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

© 2025 г. И. А. Шенцева¹, А. Н. Усольцев¹, Н. А. Коробейников^{1, 2, *}, С. А. Адонин^{1, 3}

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

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

³Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

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

Поступила в редакцию 15.05.2024 г.

После доработки 05.06.2024 г.

Принята к публикации 05.06.2024 г.

Взаимодействием SbI_3 с иодидами катионов семейства пиридиния в смеси ацетонитрила и ацетона получены два полимерных иодоантимонатных комплекса — (1-MePy)[SbI₄] (I) и (3-Br-1-MePy)[SbI₄] (II). Особенности кристаллической структуры были установлены методом рентгеноструктурного анализа. Методом термогравиметрического анализа для соединений I, II оценена их термическая стабильность. Исходя из спектров диффузного отражения были получены значения оптической ширины запрещенной зоны.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, комплексные соединения, галогенидные комплексы, нековалентные взаимодействия, сурьма

DOI: 10.31857/S0132344X25010023, **EDN:** МНОИКJ

Изучение галогенидных комплексов висмута(III) [1–6], сурьмы(III) [7–9] и других *p*-элементов [10–14] является одним из интересных направлений как для координационной химии, так и для материаловедения. Это связано с попытками создания фотокаталитических систем [15–19], светоизлучающих устройств [20–22] и фотодетекторов [23, 24]. Особый интерес представляют работы в области так называемых перовскитных солнечных элементов, получивших развитие в последнее десятилетие [25, 26]. Большая часть работ в данном направлении основана на использовании соединений свинца(II), но его токсичность и сравнительно низкая фотостабильность получаемых комплексов (особенно в виде пленок) являются факторами, ограничивающими дальнейшее развитие этой области. Это стимулирует изучение возможности использования в фотovoltaических устройствах галогенометаллов других *p*-элементов [27–30].

Помимо прикладных аспектов, галогенидные соединения представляют существенный интерес с точки зрения фундаментальной химии ввиду необычайного разнообразия структур комплексных анионов как дискретного, так и полимерного строения [8, 32, 33]. Важнейшим фактором, влияющим на состав, строение и, как следствие, свойства галогенидных комплексов металлов, является

природа катиона. Тем не менее общие закономерности “структура–свойство”, позволяющие создавать ГМ с заданными свойствами, до сих пор неизвестны. Единственным методом изучения остается изучение соединений со структурно родственными катионами. В этом отношении для синтеза подходят производные пиридина и других азотсодержащих гетероциклических соединений, коммерчески доступные и легко поддающиеся модификации. Отдельно стоит отметить наличие галогензамещенных катионов, способных вступать в нековалентное взаимодействие с анионными комплексами металлов — галогенную связь (ГС) [34–38]. Влияние данного фактора активно изучается, в том числе относительно его применения в фотовольтаических системах [39, 40].

Согласно данным Кембриджской структурной базы данных, число структурно охарактеризованных изученных иодидных комплексов сурьмы значительно меньше, нежели иодовисмутатов (III). В рамках исследования закономерностей формирования новых галогенидных комплексов *p*-элементов нами были получены два комплекса сурьмы(III) — (1-MePy)[SbI₄] (I) и (3-Br-1-MePy)[SbI₄] (II). Особенности кристаллической структуры и нековалентных контактов в ней были изучены методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Термическая стабильность изучена методом

термогравиметрического анализа (ТГА). Из спектров диффузного отражения проведена оценка запрещенной зоны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение соединений I и II проводили на воздухе. Иодидные соли 1-метилпиридиния и 3-бром-1-метилпиридиния были получали взаимодействием соответствующих органических оснований (пиридин – АО “ВЕКТОН”, 99%; 3-бромпиридин – SigmaAldrich, 99%) с иодистым метилом (Chemical Line, “ч.”) в ацетонитриле (АО “ВЕКТОН”, “ч.д.а.”) при нагревании 70°C в течение 24 ч. Иодид сурьмы(III) получали взаимодействием металлической сурьмы и кристаллического иода в кипящем толуоле.

Синтез (1-MePy){[SbI₄]} (I).

50 мг SbI₃ (0.10 ммоль) и 24 мг (0.10 ммоль) 1-метилпиридиния иодистого растворяли в 7 мл смеси растворителей ацетонитрил–ацетон (1 : 1) при нагревании 70°C в течение 1 ч. После растворения смесь медленно охлаждали до комнатной температуры и выдерживали в течение суток. После частичного упаривания растворителя были получены оранжевые кристаллы. Выход 55%.

Синтез (3-Br-1-MePy){[SbI₄]} II.

50 мг SbI₃ (0.10 ммоль) и 30 мг (0.10 ммоль) 3-бром-1-метилпиридиния иодистого растворяли в 15 мл смеси растворителей ацетонитрил–ацетон (1 : 1) при нагревании 70°C в течение 1 ч. После растворения смесь медленно охлаждали до комнатной температуры и выдерживали в течение суток. После частичного упаривания растворителя были получены оранжевые кристаллы. Выход 50%.

Найдено, %: C 9.72; H 1.30; N 1.89.

Для C₆H₈NI₄Sb (I)

вычислено, %: C 9.96; H 1.11; N 1.94.

Найдено, %: C 8.79; H 1.10; N 1.79.

Для C₆H₇NBrI₄Sb (II)

вычислено, %: C 8.98; H 0.88; N 1.75.

PCA монокристаллов I и II был проведен при 150 K на дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором CMOS PHOTON III (графитовый монохроматор, MoK_α-излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, ф- и ω -сканирование). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проведены с использованием пакета программ CrysAlisPro. Структуры соединений I и II расшифрованы с использованием программы SHELXT [41] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном для неводородных атомов приближении по алгоритму SHELXL 2017\1 [42] в программе Olex2 [43]. Позиции атомов водорода органических фрагментов рассчитаны геометрически и уточнены по модели “наездника”. Кристаллографические данные и детали экспериментов приведены в табл. 1.

Кристаллографические параметры комплексов I и II депонированы в Кембриджской базе структурных данных (CCDC № 2346399 и 2346400 соответственно; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

Рентгенофазовый анализ (РФА). Данные порошкового рентгенофазового анализа были получены на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α-излучение, LYNXEYE XE-T линейный детектор, диапазон $2\Theta 4^\circ$ – 50° , $0.03^\circ 2\Theta$ шаг, время накопления 0.5 с/шаг). Образцы для исследования готовили следующим образом: поликристаллический образец истирали в агатовой ступке в присутствии гептана, полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. После высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой. Все пики на дифрактограммах соединений I и II были проиндексированы по данным рентгеноструктурного анализа, образцы однофазные.

ТГА проводили на приборе TG 209 F1 Iris (Германия). Измерения проводили в потоке гелия в интервале температур 25°–450°C при потоке газа 60 мл/мин, скорости нагрева 10 град/мин в открытых алюминиевых тиглях.

Оптические свойства. Измерения спектров для порошков I и II проводились с использованием системы, состоящей из спектрометра “Колибри-2” (ВМК “Оптоэлектроника”, Россия), зонда отражения/обратного рассеяния QR-400-7 (Ocean Optics, США), дейтерий-вольфрамовой лампы AvaLight-DHS (Avantes, Нидерланды).

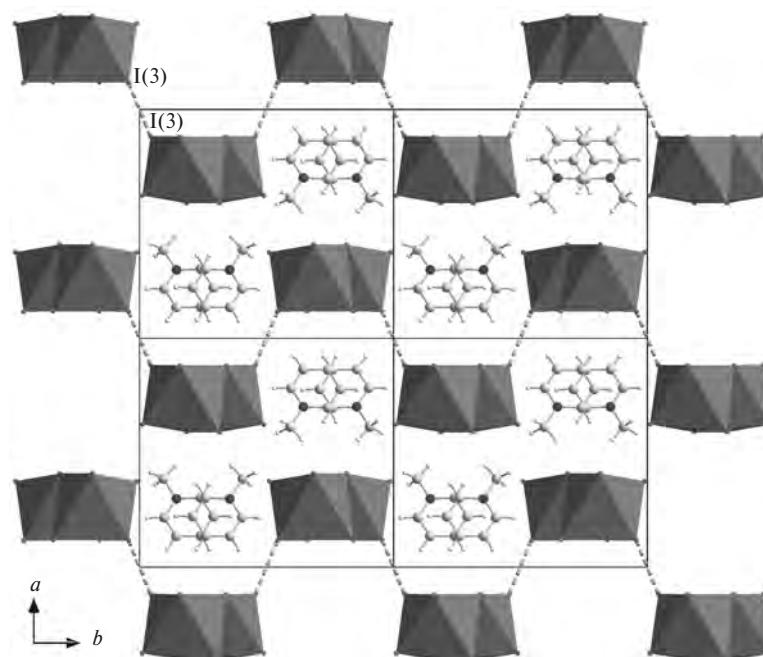
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения I и II получены с использованием общего для галогенометаллатов подхода. В независимой части структуры содержатся один катион и один мономерный фрагмент {SbI₄}. Данные фрагменты через общие мостиковые иодидные лиганды μ2-типа связываются в одномерные зигзагообразные полимерные цепи. В химии иодидных комплексов сурьмы(III) данный структурный тип представлен в литературе несколькими примерами [27, 28, 44]. В структуре соединения I полимерные цепи располагаются вдоль кристаллографической оси *c*. Расстояния Sb–I_{терм} составляют 2.8064(4), 2.8371(4) Å, Sb–I_{μ2} – 3.1172(4)–3.3915(4) Å. Главной особенностью I является наличие коротких контактов I···I на расстоянии 3.7461(4) Å (рис. 1), что заметно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов для атомов иода (3.96 Å [45]). При анализе КСБД было выявлен ряд соединений сурьмы с более короткими контактами между атомами иода [46–49] с наименьшим из них в соединении (HPyz)₃Sb₂I₉ · 2H₂O (3.646 Å при 100 K, 3.530 Å при 230 K) [50].

Наличие атомов галогена в катионе соединения II ведет к заметно большему разнообразию нековалентных контактов. Помимо вза-

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

Параметр	I	II
Брутто-формула	$\text{I}_4\text{Sb} \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{N}$	$\text{I}_4\text{Sb} \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{BrN}$
M	723.48	802.39
Сингония, пр. группа	Моноклинная, $P2_1/c$	Триклинная, $P\bar{1}$
$a, \text{\AA}$	13.2179(9)	7.8193 (5)
$b, \text{\AA}$	14.0855(10)	9.4759(6)
$c, \text{\AA}$	7.8400(5)	10.9448(6)
$\alpha, \beta, \gamma, \text{град}$	90, 105.768(2), 90	74.005(2), 85.411(2), 83.868(2)
$V, \text{\AA}^3$	1404.73(17)	774.01(8)
Z	4	2
$\rho_{(\text{выч.})}, \text{г см}^{-3}$	3.421	3.443
$\mu, \text{мм}^{-1}$	10.72	12.31
$F(000)$	1256	696
Размер кристалла, мм	$0.19 \times 0.1 \times 0.09$	$0.12 \times 0.08 \times 0.05$
Диапазон индексов hkl	$-18 \leq h \leq 17,$ $-18 \leq k \leq 19, -10 \leq l \leq 10$	$-11 \leq h \leq 11,$ $-13 \leq k \leq 13, -15 \leq l \leq 15$
Область сбора данных по θ , град	2.892–29.596	1.938–30.539
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}, \text{\AA}^{-1}$	0.695	0.715
Измерено отражений	17093	15132
Независимых отражений	3846	4719
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	3736	4277
R_{int}	0.032	0.035
Число уточняемых параметров/число ограничений	110/0	119/0
R -фактор (все данные)	$R_1 = 0.0221, wR_2 = 0.0470$	$R_1 = 0.0271, wR_2 = 0.0487$
R -фактор ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0211, wR_2 = 0.0467$	$R_1 = 0.0238, wR_2 = 0.0473$
GOOF по F^2	1.287	1.058
Остаточная электронная плотность (max/min), $\text{e}/\text{\AA}^3$	0.77 / -0.71	1.41 / -1.92

Рис. 1. Кристаллическая упаковка соединения I вдоль кристаллографической оси c .

имодействий между атомами иода ($I(4)\cdots I(4)$, $3.8167(4)$ Å) контакты $Br\cdots I$ связывают один из терминальных атомов иода и катион на расстоянии $3.7271(6)$ Å (см. рис. 2; сумма ван-дер-ваальсовых радиусов Br и I составляет 3.81 Å [45]). Анализ геометрии нековалентных взаимодействий в соединениях позволяет отнести контакты между атомами иода к ГС первого типа [51], относящейся к эффектам кристаллической упаковки. Например, в комплексе I соответствующий угол равен $136.860(8)^\circ$ ($Sb(1)-I(3)\cdots I(3)$).

Контакт $Br\cdots I$ в соединении II может рассматриваться как ГС типа II – соответствующие углы равны $160.375(104)^\circ$ ($C(3)-Br(1)\cdots I(5)$) и $117.71(1)^\circ$ ($Sb(1)-I(5)\cdots Br(1)$). Расстояния $Sb-I_{\text{терм}}$ в II равны $2.8300(3)$ – $2.8333(3)$ Å, $Sb-I_{\mu 2}$ – $2.9886(3)$ – $3.3065(3)$ Å.

Стэкинг-взаимодействия между катионами в полученных структурах формируют параллельные цепи вдоль осей c и a соответственно (рис. 3). Расстояния $C\cdots C$ в соеди-

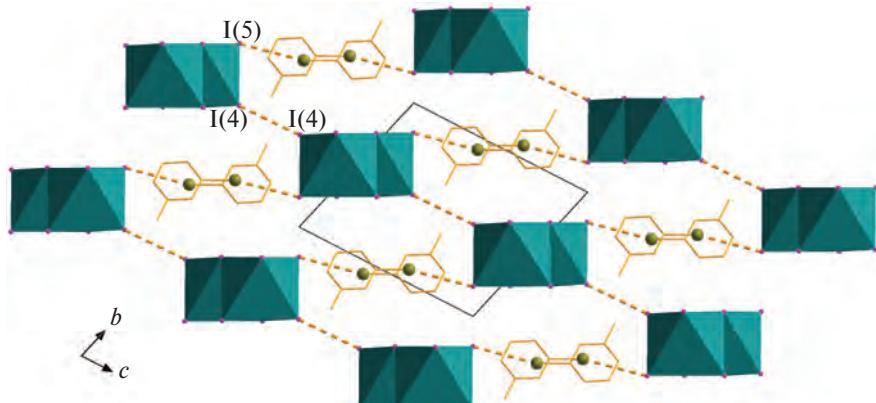


Рис. 2. Контакты $Br\cdots I$ и $I\cdots I$ (пунктир) в кристаллической структуре II. Атомы водорода не показаны.

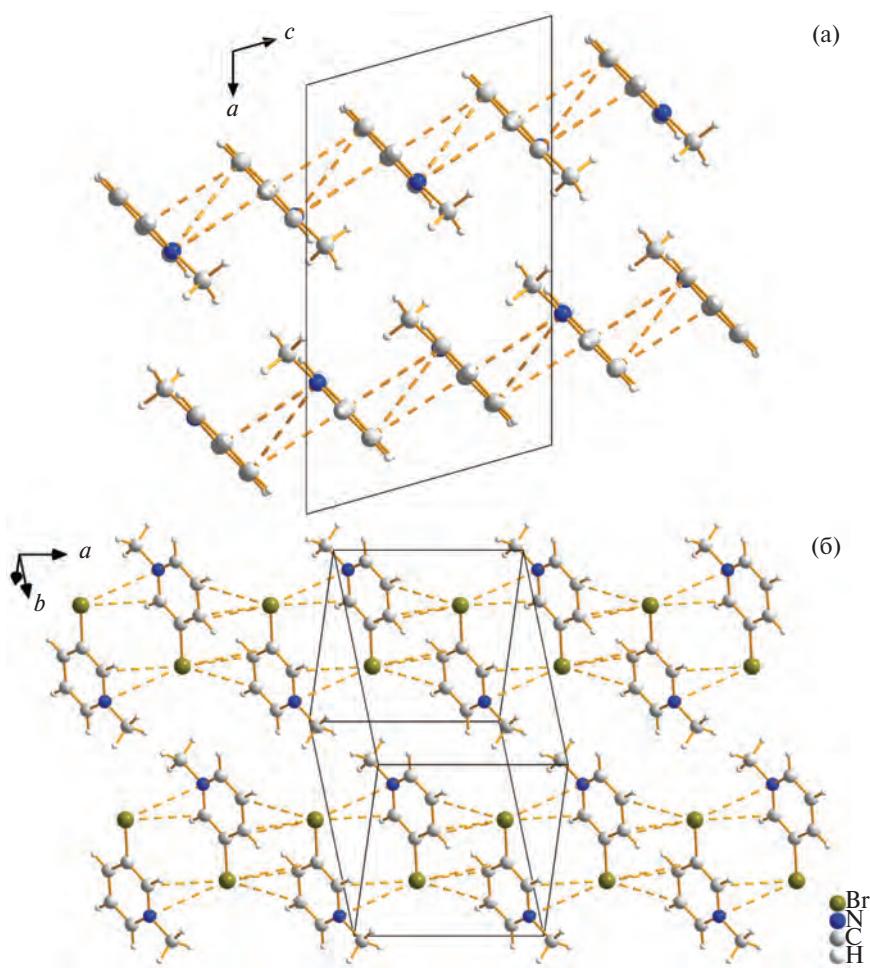


Рис. 3. Стэкинг-взаимодействия в структурах соединений I (а) и II (б).

нении I составляют $3.5284(61)$ – $3.5894(61)$ Å, C··N – $3.5304(54)$ – $3.7820(54)$ Å. В II не удается обнаружить столь же коротких контактов C··C и C··N, однако есть контакты с участием атома Br (C··Br $3.4384(32)$ – $3.8883(37)$ Å, N··Br $3.5703(24)$ Å).

На рис. 4 приведено сравнение экспериментальных дифрактограмм с расчетными. Соединения были получены в чистом виде. Термическая

стабильность, важный параметр для любых прикладных применений, была оценена методом ТГА. Разложение комплексов I и II начинается при температуре $\sim 200^\circ\text{C}$, происходит в одну стадию без заметных ступеней и полностью заканчивается при температурах около 350 и 300°C (рис. 5).

Спектр диффузного отражения и определение ширины запрещенной зоны (ШЗЗ) (рис. 6) по методике работы Bhattacharyya et al. [52] дает значе-

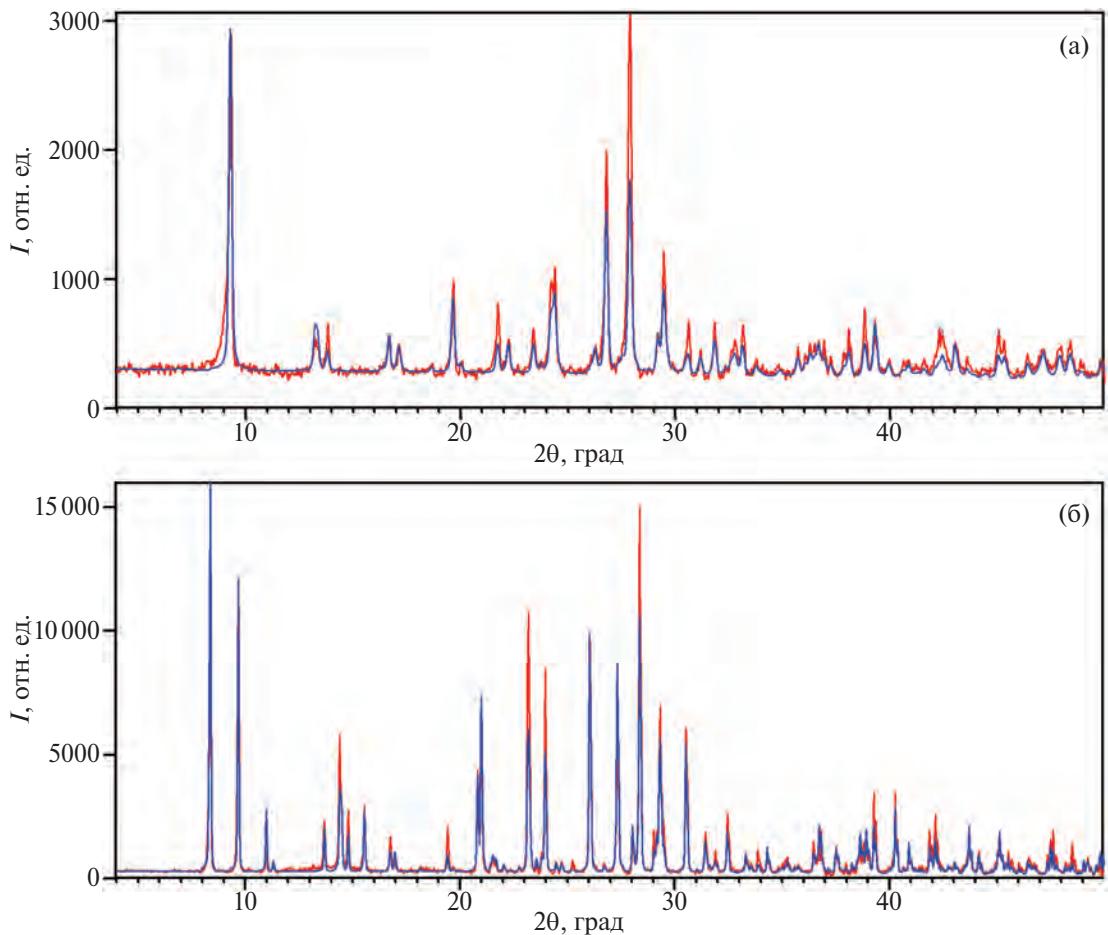


Рис. 4. Порошковые дифрактограммы соединений I (а) и II (б); расчетная (синяя) и экспериментальная (красная).

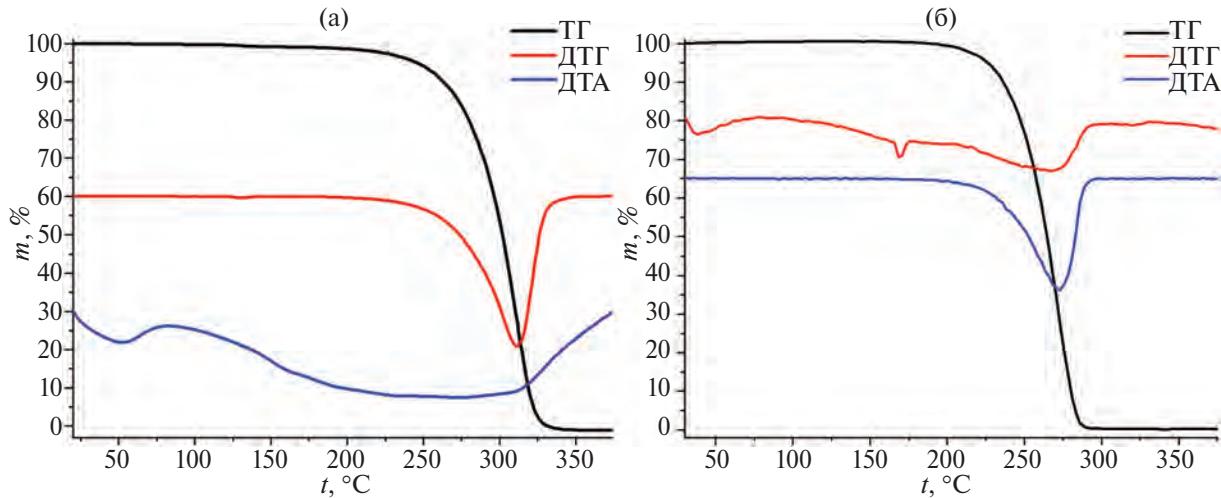


Рис. 5. Кривые ТГ, ДТГ и ДТА для соединений I (а) и II (б).

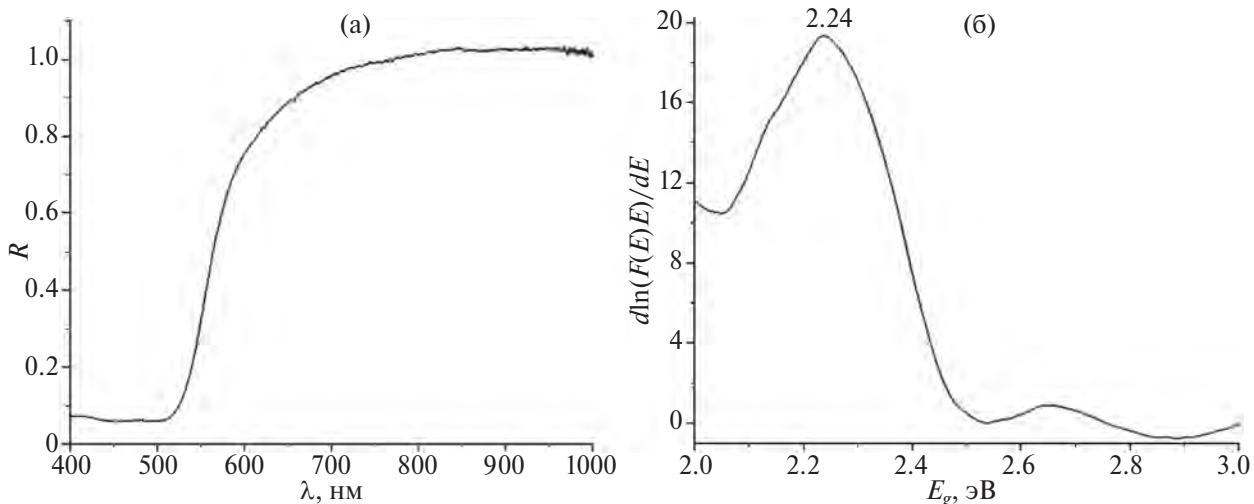


Рис. 6. Спектры диффузного отражения (слева) соединений и расчет ширины запрещенной зоны (справа) для соединения I.

ния 2.24 и 2.15 эВ для I и II соответственно, что согласуется с литературными данными; значения ШЗЗ для иодидных комплексов Sb(III) могут изменяться в широких пределах: от рекордно низких 1.55 эВ [44] до почти 2.5 эВ [53].

В результате проведенных исследований были синтезированы и структурно охарактеризованы два новых соединения сурьмы(III) с катионами — производными пиридина. В кристаллической структуре соединения II можно отметить наличие нековалентных взаимодействий между атомами галогенов катиона и анионной части. Оба комплекса демонстрируют достаточно высокую термическую стабильность.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Т. С. Сухих за предоставление данных, измеренных в рентгенодифракционном ЦКП ИНХ СО РАН. Авторы благодарят И. В. Королькова за проведение экспериментов по порошковой дифракции. Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования РФ (структурная характеристика образцов, номер госзадания 121031700313-8).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-10054).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sharutin V.V., Egorova I.V., Klepikov N.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 11. P. 1768. <https://doi.org/10.1134/S0036023609110126>
- Buikin P.A., Rudenko A.Y., Ilyukhin A.B. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 2. P. 111. <https://doi.org/10.1134/S1070328420020049>
- Buikin P.A., Rudenko A.Y., Baranchikov A.E. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 6. P. 373. <https://doi.org/10.1134/S1070328418060015>
- Chen Y., Yang Z., Guo C.X. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. № 33. P. 5326. <https://doi.org/10.1002/ejic.201000755>
- Möbs J., Gerhard M., Heine J. // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 41. P. 14397. <https://doi.org/10.1039/d0dt03427d>
- Hrizi C., Trigui A., Abid Y. et al. // J. Solid State Chem. 2011. V. 184. № 12. P. 3336. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.10.004>
- Sharutin V.V., Pakusina A.P., Sharutina O.K. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2004. V. 30. № 8. P. 541. <https://doi.org/10.1023/B:RUCO.0000037432.61330.07>
- Möbs J., Stuhrmann G., Weigend F. et al. // Chem. Eur. J. 2022. <https://doi.org/10.1002/chem.202202931>
- Zhao J.-Q., Shi H.-S., Zeng L.-R. et al. // Chem. Eng. J. 2022. V. 431. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134336>
- Feng L.-J., Zhao Y.-Y., Song R.-Y. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2022. V. 136. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.109146>
- Fateev S.A., Petrov A.A., Khrustalev V.N. et al. // Chem. Mater. 2018. V. 30. № 15. P. 5237. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01906>
- Petrov A.A., Marchenko E.I., Fateev S.A. et al. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. № 3. P. 311. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.05.006>
- Fateev S.A., Stepanov N.M., Petrov A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 7. P. 992. <https://doi.org/10.1134/S0036023622070075>
- Fateev S.A., Khrustalev V.N., Simonova A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 7. P. 997. <https://doi.org/10.1134/S0036023622070087>

15. *Zhang Q., Wu Y., Fu H. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2024. V. 664. № March. P. 809.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.03.057>
16. *Huang Y., Yu J., Wu Z. et al.* // *RSC Adv.* 2024. V. 14. № 7. P. 4946.
<https://doi.org/10.1039/d3ra07998h>
17. *Chen Z., Hu Y., Wang J. et al.* // *Chem. Mater.* 2020. V. 32. № 4. P. 1517.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04582>
18. *Dai Y., Poidevin C., Ochoa-Hernández C. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. № 14. P. 5788.
<https://doi.org/10.1002/anie.201915034>
19. *Wu L.Y., Mu Y.F., Guo X.X. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. № 28. P. 9491.
<https://doi.org/10.1002/anie.201904537>
20. *Lin K., Xing J., Quan L.N. et al.* // *Nature.* 2018. V. 562. № 7726. P. 245.
<https://doi.org/10.1038/s41586-018-0575-3>
21. *Igbari F., Wang Z.K., Liao L.S.* // *Adv. Energy Mater.* 2019. V. 9. № 12. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201803150>
22. *Stranks S.D., Snaith H.J.* // *Nat. Nanotechnol.* 2015. V. 10. № 5. P. 391.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2015.90>
23. *Li X., Shi J., Chen J. et al.* // *Materials (Basel).* 2023. V. 16. № 12.
<https://doi.org/10.3390/ma16124490>
24. *Lei Y., Wang S., Xing J. et al.* // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. № 7. P. 4349.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03277>
25. *Kojima A., Teshima K., Shirai Y. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 17. P. 6050.
<https://doi.org/10.1021/ja809598r>
26. *Green M.A., Dunlop E.D., Hohl-Ebinger J. et al.* // *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 2022. V. 30. № 7. P. 687.
<https://doi.org/10.1002/pip.3595>
27. *Hu Y.Q., Hui H.Y., Lin W.Q. et al.* // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. № 24. P. 16346.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01439>
28. *Dennington A.J., Weller M.T.* // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. № 10. P. 3469.
<https://doi.org/10.1039/c7dt04280a>
29. *Mastruykov M.V., Son A.G., Tekshina E.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 10. P. 1652.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622100540>
30. *Liu H., Zhang Z., Zuo W. et al.* // *Adv. Energy Mater.* 2023. V. 13. № 3.
<https://doi.org/10.1002/aenm.202202209>
31. *Pai N., Chatti M., Fürer S.O. et al.* // *Adv. Energy Mater.* 2022. V. 12. № 32. P. 2201482.
<https://doi.org/10.1002/aenm.202201482>
32. *Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P.* // *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 312. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/J.CCR.2015.10.010>
33. *Wu L.-M., Wu X.-T., Chen L.* // *Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. № 23–24. P. 2787.
<https://doi.org/10.1016/J.CCR.2009.08.003>
34. *Desiraju G.R., Shing Ho P., Kloo L. et al.* // *Pure Appl. Chem.* 2013. V. 85. № 8. P. 1711.
<https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-05-10>
35. *Suslonov V.V., Soldatova N.S., Ivanov D.M. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2021. V. 21. № 9. P. 5360.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00654>
36. *Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Rozhkov A.V. et al.* // *JACS Au.* 2021. V. 1. № 3. P. 354.
<https://doi.org/10.1021/jacsau.1c00012>
37. *Bokach N.A., Suslonov V.V., Eliseeva A.A. et al.* // *CrystEngComm.* 2020. V. 22. № 24. P. 4180.
<https://doi.org/10.1039/c6ra90077a>
38. *Soldatova N.S., Postnikov P.S., Suslonov V.V. et al.* // *Org. Chem. Front.* 2020. V. 7. № 16. P. 2230.
<https://doi.org/10.1039/d0qo00678e>
39. *Kubasov A.S., Avdeeva V.V.* // 2024. № II. P. 12.
40. *Ball M.L., Milić J.V., Loo Y.L.* // *Chem. Mater.* 2022. V. 34. № 6. P. 2495.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c03117>
41. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
42. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
43. *Dolomanov O.V.O. V., Bourhis L.J.L.J., Gildea R.J.R.J. et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. № 2. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
44. *Oswald I.W.H., Mozur E.M., Moseley I.P. et al.* // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. № 9. P. 5818.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00170>
45. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // *J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 113. № 19. P. 5806.
<https://doi.org/10.1021/JP8111556>
46. *Pohl S., Lotz R., Saak W. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed. English.* 1989. V. 28. № 3. P. 344.
<https://doi.org/10.1002/anie.198903441>
47. *Janczak J., Perpétuo G.J.* // *Acta Crystallogr. C.* 2006. V. 62. № 7. P. M323.
<https://doi.org/10.1107/S010827010601910X>
48. *Li Y., Xu Z., Liu X. et al.* // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. № 9. P. 6544.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00718>
49. *Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 56. № 10. P. 1561.
<https://doi.org/10.1134/S0036023611100196>
50. *Möbs J., Stuhrmann G., Wippermann S. et al.* // *ChemPlusChem.* 2023. V. 88. № 6. P. E202200403.
51. *Cavallo G., Metrangolo P., Milani R. et al.* // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 4. P. 2478.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00484>
52. *Bhattacharyya D., Chaudhuri S., Pal A.* // *Vacuum.* 1992. V. 43. № 4. P. 313.
[https://doi.org/10.1016/0042-207X\(92\)90163-Q](https://doi.org/10.1016/0042-207X(92)90163-Q)

53. Mousdis G.A., Ganopoulos N.M., Barkaoui H. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. V. 2017. № 28. P. 3401.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201700277>

1D Polymeric Iodoantimonates(III) with 1-Methylpyridinium and 3-Bromo-1-methylpyridinium Cations: Structures and Properties

I. A. Shentseva^a, A. N. Usol'tsev^a, N. A. Korobeinikov^{a, b, *}, and S. A. Adonin^{a, c}

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

^bNovosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

^cFavorskii Institute of Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia

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

The reactions of SbI₃ with iodides of cations of the pyridinium family in a mixture of acetonitrile and acetone afford two polymeric iodoantimonate complexes: (1-MePy)[SbI₄] (I) and (3-Br-1-MePy)[SbI₄] (II). Specific features of the crystal structures are determined by X-ray diffraction (XRD). The thermal stability of compounds I and II is evaluated by thermogravimetry. The optical forbidden bandgaps are estimated from the diffuse reflectance spectra.

Keywords: XRD, complexes, halide complexes, noncovalent interactions, antimony

СТАБИЛИЗАЦИЯ ВОДНОГО РАСТВОРА ЖИДКОГО МИКРОУДОБРЕНИЯ, СОДЕРЖАЩЕГО ТРИЛОН-Б В КАЧЕСТВЕ ХЕЛАТИРУЮЩЕГО АГЕНТА. СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЯРНОГО КРИСТАЛЛА ГИДРАТА ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТА НАТРИЯ КАРБАМИДА $\text{NaH}_3\text{L}^1 \cdot (\text{H}_2\text{N})_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$

© 2025 г. В. В. Семенов^{1,*}, Н. В. Золотарева¹, Б. И. Петров¹, Н. М. Лазарев¹, Е. В. Баранов¹

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

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

Поступила в редакцию 08.04.2024 г.

После доработки 09.06.2024 г.

Принята к публикации 13.06.2024 г.

Методами химического анализа выяснены причины выпадения осадка и обраствания серо-зеленым налетом сосуда для хранения жидкого микроудобрения, содержащего в качестве действующих веществ гептамолибдат аммония, калий хлористый, ванадат аммония, борную кислоту, хром треххлористый, натрий селеновокислый и в качестве хелатирующего лиганда трилон-Б. Осадок представлял собой кристаллический комплекс трилона-Б с карбамидом в соотношении 1 : 1 $\text{NaH}_3\text{L}^1 \cdot (\text{H}_2\text{N})_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (H_4L^1 = этилендиаминтетрауксусная кислота). Налет на дне и стенах сосуда образовался в результате превращения комплекса молибдена $\text{Na}_4(\text{MoO}_3)_2\text{L}^1 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в нерастворимый координационный полимер в условиях кислой среды. Нейтрализация раствора до pH 6–7 и снижение концентрации трилона-Б привели к получению стабильного при хранении фиолетового раствора микроудобрения. Представлена молекулярная структура кристалла $\text{NaH}_3\text{L}^1 \cdot (\text{H}_2\text{N})_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ключевые слова: микроудобрения, трилон-Б, биометаллы, растворы, молекулярная структура

DOI: 10.31857/S0132344X25010032, **EDN:** МНККУВ

Комплексонаты металлов [1] являются ценными микроудобрениями, эффективность действия которых значительно превышает действие соответствующих неорганических солей металлов. К биометаллам (металлам жизни) относят ионы следующих металлов: натрия, калия, магния, цинка, марганца, железа, кобальта, меди и молибдена. Комплексонаты этих биометаллов практически нетоксичны, достаточно растворимы в воде, устойчивы в широком диапазоне значений pH, адсорбируются почвой и не разрушаются микроорганизмами. Одним из наиболее широко применяемых комплексонатов, образующим с металлами высокоустойчивые растворимые в воде комплексные соединения, является этилендиаминтетрауксусная кислота (H₄L¹, ЭДТА).

Комплексонаты металлов оказывают положительное действие [2] на всхожесть семян, рост и повышение урожайности многих сельскохозяйственных растений. Обработка семян комплексонатами микроэлементов приводит к увеличению всхожести и ускорению прорастания, изменению сроков вегетации, увеличению урожая. Комплексо-

наты металлов весьма перспективны при предпосевной обработке семян с применением пленкообразующих препаратов. Не меньшее значение имеют комплексоны и комплексонаты металлов при дражировании семян. Введение в оболочку драже комплексонатов положительно сказывается на урожайности и качестве корнеплодов. Увеличение урожайности многих сельскохозяйственных культур [3] достигается введением комплексонатов микроэлементов путем некорневой подкормки.

Наиболее распространенной товарной формой микроудобрений являются растворы солей биометаллов, близкие к насыщенным. При длительном хранении они не должны выделять осадков. Перед употреблением в полевых условиях производится их многократное разведение водой. В настоящей работе представлены результаты изучения причины образования нежелательных твердых фаз из вновь созданного эффективного микроудобрения, предназначенного для предпосевной обработки семян. Необходимый набор микроэлементов был определен экспериментальным образом, однако достигнутый опытным путем результат не пред-

ставлялось возможным реализовать из-за неустойчивости раствора при хранении. Химический анализ дал возможность выяснить причины неустойчивости и устранить их.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали динатриевую соль ЭДТА – дигидрат $\text{Na}_2\text{H}_2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**трилон-Б**) квалификации “ч.” ГОСТ 10652-73, гептамолибдат аммония четырехводный, калий хлористый, ванадат аммония, борную кислоту, хром треххлористый шестиводный, натрий селеновокислый АО “Химреактив”, Нижний Новгород; ЭДТА получали обработкой динатриевой соли ЭДТА соляной кислотой.

Синтез $\text{NaH}_3\text{L}^1 \cdot (\text{H}_2\text{N})_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I). К 90 мл дистиллированной воды прибавляли при перемешивании 14.3 г (3.86×10^{-2} моль) трилона-Б и 17.75 г (2.95×10^{-1} моль) карбамида. Через 2 сут из прозрачного бесцветного раствора выпадал белый осадок, который отфильтровывали, промывали холодной водой, сушили на воздухе. Выход 2.09 г (5.33×10^{-3} моль, 14%) соединения I.

ИК-спектр ($\nu, \text{ см}^{-1}$): 3434 с, 3244 щ, 3020 сл, 2719 сп, 2633 сп, 1688 пл, 1629 с, 1352 сп, 1310 сп, 1280 сл, 1182 сп, 1075 сл, 1051 сл, 1021 сл, 964 сл, 926 сл, 908 сп, 810 сп, 720 сп, 547 сл, 500 сл.

Найдено, %: C 33.33, H 5.34, N 13.72.

Для $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{NaO}_{10}$

вычислено, %: C 33.66, H 5.40, N 14.28.

Синтез 1,2-бис(3,5-диоксопиразин-1-ил)этана (H_2L^2) (а) К суспензии 4.0 г (1.38×10^{-2} моль) ЭДТА в 50 мл H_2O присыпали при перемешивании 7.00 г (1.17×10^{-1} моль) карбамида. Через 2 ч нагревания при 80° – 90°C суспензия растворилась. Смесь нагревали 7 ч, упаривали, остаток сушили при 110°C . Коричневую твердую массу заливали метанолом, после набухания измельчали, промывали метанолом, фильтровали, сушили на воздухе. Выход 1.45 г (5.70×10^{-3} моль, 41%) соединения H_2L^2 в виде светло серого мягкого порошка.

ИК-спектр ($\nu, \text{ см}^{-1}$): 3455 сп, 3387 с, 3256 сп, 3166 сп, 1700 с, 1656 с, 1620 пл, 1599 пл, 1462 с, 1373 сп, 1355 сл, 1319 с, 1268 с, 1206 с, 1116 сп, 1099 сп, 908 сл, 878 сп, 848 с, 678 с, 619 сп, 550 сп, 529 с, 500 сп. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$, M = 254.1. Масс-спектр m/e: 254.12 (14%), 127.16 (100%), 99.19 (50%), 71.19 (19%).

(б) Смешивали и растирали в ступке 2.00 г (6.89×10^{-3} моль) ЭДТА и 0.83 г 1.38×10^{-2} моль) карбамида. Полученную смесь нагревали 5 ч при 175° – 200°C в потоке аргона. Застывший темно-серый расплав измельчали, смешивали с 70 мл H_2O , фильтровали, осадок промывали водой и метанолом, сушили на воздухе. Выход 0.90 г (3.54×10^{-3} моль, 51%) соединения H_2L^2 в виде порошка кремового цвета. ИК- и масс-спектры идентичны продукту, полученному в водной среде.

Стабилизированный раствор микроудобрения. К 150 мл дистиллированной воды при перемешивании присыпали порошкообразные компоненты в следующем порядке: трилон-Б (10.06 г), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2.96 г), KCl (13.62 г), NH_4VO_3 (0.50 г), H_3BO_3 (7.30 г), $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.50 г), Na_2SeO_4 (0.12 г), $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$ (17.75 г). От ванадата аммония раствор становился желтым, от хлорида хрома вначале зеленым, но через 1–2 ч приобретал фиолетовый цвет. К фиолетовому раствору прибавляли по каплям раствор 0.65 г KOH в 5 мл H_2O . Выход 194 мл фиолетового раствора плотностью 1.123 г/мл при 20°C .

Раствор микроудобрения с повышенной кислотностью. Раствор с повышенной кислотностью приготовляли с целью образования и сбора налета на стенках сосуда для последующих анализов. К вышеописанному раствору вместо KOH добавляли 2 мл 30%-ной H_2SO_4 , перемешивали 30 мин и переливали во фторопластовый стакан. Тонкая прозрачная твердая пленка на поверхности появлялась через 10–12 ч. Толщина ее увеличивалась со временем. По данным оптической микроскопии, кристаллических образований она не содержала. Через 5 сут раствор фильтровали. Влажный налет со стенок и дна стакана снимали шпателем, объединяли с отфильтрованной пленкой, смешивали с 30 мл H_2O , операцию повторяли 3 раза. Промытую водой сусpenзию фильтровали, сушили на воздухе и в сушильном шкафу при 110°C .

Отжиг налета осуществляли в кварцевой пробирке, помещенной в кварцевую трубу, обогреваемую электропечью. Через трубу продували медленный поток аргона.

Реакция гептамолибдата аммония с трилоном-Б. К раствору 2.96 г гептамолибдата аммония (2.40×10^{-3} моль, 1.68×10^{-2} г-ат Mo) в 30 мл H_2O приливали раствор 3.12 г (8.38×10^{-3} моль) трилона-Б в 20 мл H_2O . Прозрачный бесцветный раствор упаривали, остаток сушили 3 ч при 110°C . Выход 5.50 г (6.77×10^{-3} моль, 80%) комплекса $\text{Na}_4(\text{MoO}_3)_2\text{L}^1 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в виде белой прочной массы, растирающейся до белого мелкодисперсного порошка.

ИК-спектр ($\nu, \text{ см}^{-1}$): 3428 сп, 1694 с, 1647 с, 1402 сп, 1349 сп, 1316 сп, 1212 сл, 1137 сл, 1008 сл, 964 сп, 947 сп, 896 с, 812 с, 777 с, 750 сп, 720 пл, 583 сп, 562 сп, 482 сл.

Найдено, %: C 15.03, H 3.12, N 3.87.

Для $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{NO}_{22}\text{Na}_4\text{Mo}_2$

вычислено, %: C 14.79, H 3.48, N 3.45.

Растворимость комплекса 6.17 г в 100 мл H_2O при 22°C .

Раствор 3.40 г $\text{Na}_4(\text{MoO}_3)_2\text{L}^1 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в 60 мл H_2O разделяли на 3 части по 20 мл и добавляли соответственно 1, 2 и 4 мл раствора 6%-ной H_2SO_4 . Через 2 ч растворы помутнели, мутность возрастала с увеличением кислотности раствора. Через 12 ч на

дне появился осадок, на стенках сосудов образовался тонкий белый слой, ИК-спектр которого после сушки был идентичен спектру налета, выпадающего из раствора микроудобрения.

ИК-спектры соединений в виде суспензии в вазелиновом (область 1400–400 см⁻¹) и фторированном (4000–1400 см⁻¹) маслах между пластиинами КВг регистрировали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1201. Элементный анализ выполняли на автоматическом элементном аализаторе Vario EL cube (Elementar Analysensysteme GmbH) в конфигурации CHNS, газ-носитель — гелий марки 6.0. Оптическая микроскопия выполнена на микроскопе Микромед 3 производства “Нингбо Шепт Хенг Оптика энд Электроникс Ко., ЛТД” КНР; ООО “Наблюдательные приборы”, С.-Петербург. Рентгеновский фазовый анализ (РФА) выполнен на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000, термогравиметрический анализ (ТГА) — на приборе синхронного термического анализа TGA/DSC 3+ METTLER TOLEDO, скорость нагрева составляла 5 град/мин, скорость подачи аргона — 20 мл/мин. Измерения проводились в температурном интервале от +25° до +500°C. Для регистрации масс-спектров соединений использовали хромато-масс-спектрометр Trace GC Ultra/Polaris Q (Thermo Electron Corporation, США), оснащённый системой прямого ввода, масс-анализатор — ионная ловушка. Масс-спектры в режиме положительных ионов регистрировали при энергии ионизирующих электронов 70 эВ в диапазоне массовых чисел 50–700. Электронная микроскопия выполнена на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA II. Оценку относительной концентрации отдельных химических элементов (C, N, O, S, Cl, Na, K, V, Cr, Mo) производили на энергодисперсионном спектрометре Oxford Instruments INCA Energy 250 в режиме сканирования вдоль заданной линии на электронном изображении поверхности материала.

PCA монокристалла I выполнен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Agilent Xcalibur E (MoK α -излучение, ω -сканирование, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Сбор дифракционных данных, начальное индицирование отражений, уточнение параметров элементарной ячейки и интегрирование экспериментального набора интенсивностей произведены в программе CrysAlisPro [4]. Алгоритм SCALE3 ABSPACK [5] использован для эмпирического учета поглощения. Структура расшифрована прямыми методами по “dual-space” алгоритму в программе SHELXT [6] и уточнена полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов с помощью программного пакета SHELXTL [7, 8]. Атомы водорода H(1A) и CH₂-групп помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно в модели “наездника” с фиксированными

ми тепловыми параметрами $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$. Остальные атомы H локализованы из разностного синтеза Фурье электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. Графические изображения молекулярной и кристаллической структуры I получены в программе OLEX2 [9].

Структура I зарегистрирована в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2343187 и доступна по адресу: ccdc.cam.ac.uk/getstructures).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Жидкое микроудобрение для предпосевной обработки семян приготовлено на основе этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) (схема 1) — широко известного хелатирующего лиганда, имеющего в кристаллическом состоянии и в растворе бетаиновое строение [1].

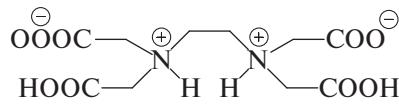


Схема 1. Этилендиаминтетрауксусная кислота (H₄L¹)

В водной среде ЭДТА растворяется очень плохо, в связи с чем для приготовления растворов использовали ее хорошо растворимую динатриевую соль Na₂H₂L¹. В табл. 1 представлен состав жидкого микроудобрения.

В предложенном составе отношение трилона-Б к сумме катионов (Mo⁶⁺, V⁵⁺, Cr³⁺) составляет 1.13, что должно обеспечить их полное хелатирование. Приготовленный раствор оказался ограниченно устойчивым. Через 1 мес. хранения наблюдалось образование серого с зеленым оттенком налета на дне и стенках сосуда, еще через 1 мес. — выпадение белого осадка. Для выяснения причины наблюдавшихся явлений производилось смешивание по отдельности составляющих компонентов, взятых в несколько больших концентрациях, нежели в растворе микроудобрения. Оказалось, что из раствора, содержащего трилон-Б и карбамид через 2–3 сут выпадал белый осадок. Наличие в растворе гептамолибдата аммония замедляло его образование и уменьшало его количество, что следовало объяснить понижением концентрации трилона-Б за счет расхода на образование устойчивого хелатного комплекса с молибденом. Действительно, смешивание трилона-Б с гептамолибдатом аммония приводило к образованию прозрачного устойчивого раствора. В то же время аналогичный раствор трилона-Б с хлоридом хрома быстро выделял небольшое количество зеленоватого осадка, который в дальнейшем растворялся. Наличие в растворе карбамида предотвращало его образование. Трилон-Б не образовал осадков при смешивании с борной кислотой, хлоридом калия, соединениями ванадия и селена. Противодействие выпадению осадка комплекса хрома со сторо-

Таблица 1. Содержание действующих и полезных веществ в 1 л раствора микроудобрения

Действующее вещество (ДВ)*	<i>m</i> , г/л	N · 10, моль/л	Полезное вещество (ПВ)** в ДВ, мас. %	ПВ в растворе, г/л
Na ₂ H ₂ L · 2H ₂ O***	59.58	1.61	N, 7.53	4.49
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O	15.42	0.13	Mo, 54.34 N, 6.80	8.38 1.05
KCl	70.94	9.53	K ₂ O, 63.17	44.81
NH ₄ VO ₃	2.60	0.22	V, 43.55 N, 11.97	1.13 0.31
H ₃ BO ₃	38.02	6.14	B, 17.48	6.65
CrCl ₃ · 6 H ₂ O	7.81	0.29	Cr, 19.51	1.52
Na ₂ SeO ₄	0.63	0.03	Se, 41.80	0.26
(H ₂ N) ₂ CO	92.44	15.42	N, 46.65	43.12

* Соль, борная кислота, карбамид.

** ПВ — биометалл, азот, для калия принят пересчет на K₂O.

*** Трилон-Б.

ны карбамида объясняется его известной [10] способностью давать хорошо растворимое соединение — тригидрат гекса(карбамид)хром(III)трихлорида [Cr(OCN₂H₄O₆)Cl₃ · 3H₂O].

ИК-спектр кристаллического осадка (соединение I), выпавшего из раствора микроудобрения, оказался полностью идентичным спектру кристаллов, выделенных в реакции трилона-Б с карбамидом. На рис. 1 представлены ИК-спектры осадка, трилона-Б и карбамида. Результирующий спектр осадка представлял собой гибрид спектров исходных соединений в характеристической области валентных колебаний связей N—H, O—H 3500–3200 cm⁻¹ и деформационных колебаний

N—H, валентных C=O 1700–1600 cm⁻¹. В диапазоне 1470–500 cm⁻¹ он более подобен спектру трилона-Б.

По данным элементного анализа, соотношение трилона-Б и карбамида в кристаллах составляло 1 : 1. Их строение было установлено методом рентгеноструктурного анализа как гидрата этилендиаминтетраацетата натрия карбамида NaH₃L¹ · (H₂N)₂CO · H₂O (I). Основные кристаллографические характеристики, параметры рентгеноструктурного эксперимента и уточнения для I приведены в табл. 2, основные длины связей и углы — в табл. 3. Структура I в кристалле представлена на рис. 2.

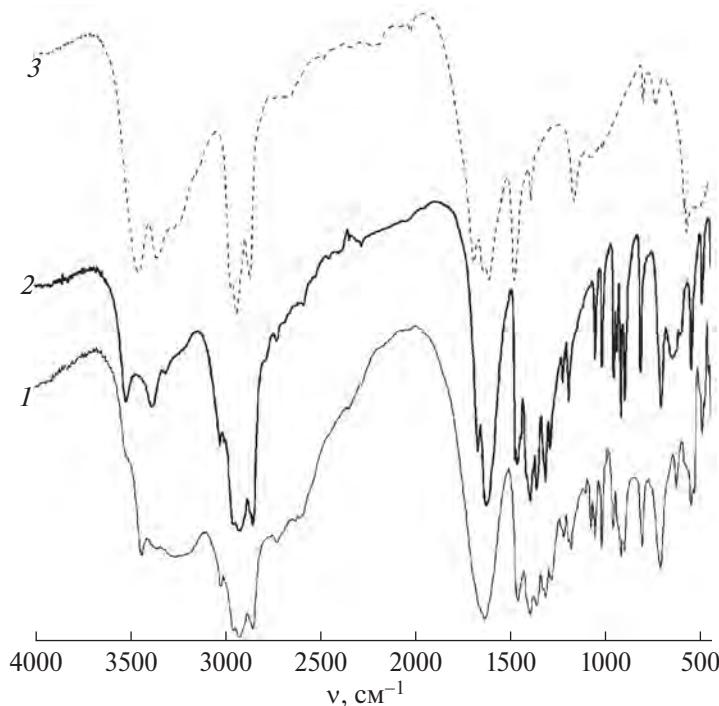
**Рис. 1.** ИК-спектры кристаллического осадка (соединение I) (1), трилона-Б (2) и карбамида (3).

Таблица 2. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурного эксперимента и уточнения структуры соединения I

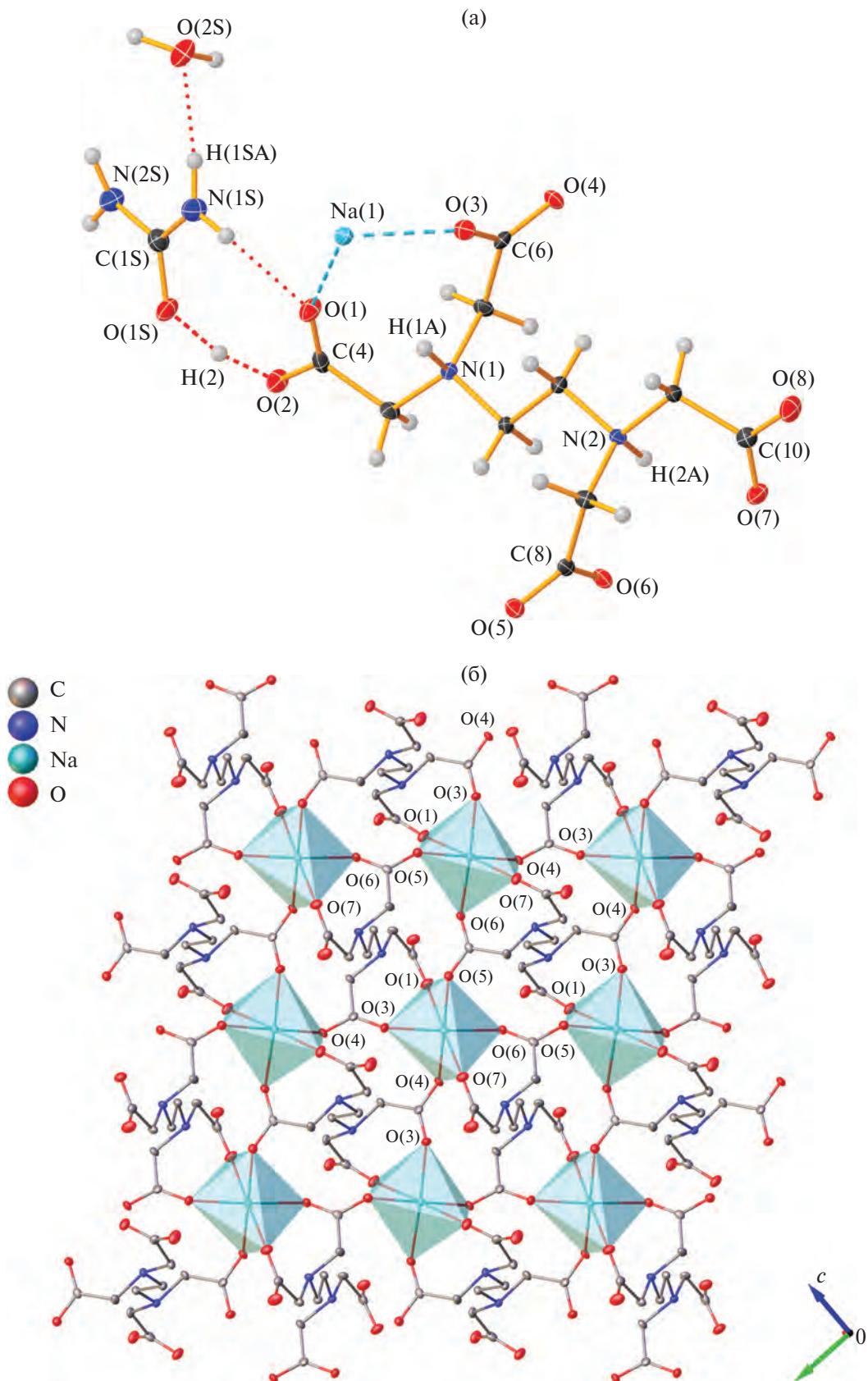
Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град
Na(1)–O(1)	2.453(4)	O(1)Na(1)O(7)	178.26(15)
Na(1)–O(3)	2.306(3)	O(4)Na(1)O(5)	176.05(16)
Na(1)–O(4)	2.361(3)	O(3)Na(1)O(6)	175.33(17)
Na(1)–O(5)	2.397(3)	O(1)Na(1)O(3)	88.94(12)
Na(1)–O(6)	2.348(3)	O(1)Na(1)O(4)	96.18(12)
Na(1)–O(7)	2.431(4)	O(1)Na(1)O(5)	79.99(12)
O(1)–C(4)	1.236(5)	O(1)Na(1)O(6)	86.39(12)
O(2)–C(4)	1.276(5)	O(3)Na(1)O(7)	92.80(12)
O(3)–C(6)	1.246(5)	O(4) Na(1)O(7)	83.40(12)
O(4)–C(6)	1.257(5)	O(5)Na(1)O(7)	100.40(12)
O(5)–C(8)	1.265(5)	O(6)Na(1)O(7)	91.87(12)
O(6)–C(8)	1.242(5)	O(3)Na(1)O(4)	100.89(12)
O(7)–C(10)	1.240(5)	O(3)Na(1)O(5)	80.12(12)
O(8)–C(10)	1.259(5)	O(4)Na(1)O(6)	79.44(12)
O(1S)–C(1S)	1.289(4)	O(5)Na(1)O(6)	99.25(12)
O(1S)...H(2)	1.30(11)		
H(2)...O(2)	1.17(11)	N(1S)...H(1SB)...O(1)	175(4)
H(1SA)...O(2S)	2.04(3)	O(1S)...H(2)...O(2)	161(9)
H(1SB)...O(1)	2.13(5)		

Таблица 3. Основные длины связей и углы в соединении I

Параметр	Значение
Брутто-формула	C ₁₁ H ₂₁ N ₄ O ₁₀ Na
<i>M</i>	392.31
Температура, К	100(2)
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	<i>Pc</i>
<i>a</i> , Å	10.1574(5)
<i>b</i> , Å	9.4792(4)
<i>c</i> , Å	9.2234(4)
β, °	115.678(5)
<i>V</i> , Å ³	800.36(7)
<i>Z</i>	2
ρ(выч.), мг/см ³	1.628
μ, мм ⁻¹	0.165
Размер кристалла, мм	0.217×0.185×0.084
<i>F</i> (000)	412
Область сбора данных по 2θ, град	2.15–29.13
Число отражений измеренных/независимых	13892/4293
<i>R</i> _{int}	0.0527
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0431/0.0846
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (по всем данным)	0.0643/0.0937
Абсолютный структурный параметр	0.2(4)
<i>S</i>	1.031
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0.293 / -0.252

В кристалле координационное соединение I имеет полимерное строение размерности 2D. В двумерном координационном полимере атомы натрия связывают по четыре мостиковые молекулы этилендиаминтетраацетата и координированы шестью атомами кислорода ЭДТА – O(1,3–7). Соответственно каждый мостиковый лиганд ЭДТА координирует по четыре атома натрия всеми четырь-

этилендиаминтетраацетата и координированы шестью атомами кислорода ЭДТА – O(1,3–7). Соответственно каждый мостиковый лиганд ЭДТА координирует по четыре атома натрия всеми четырь-



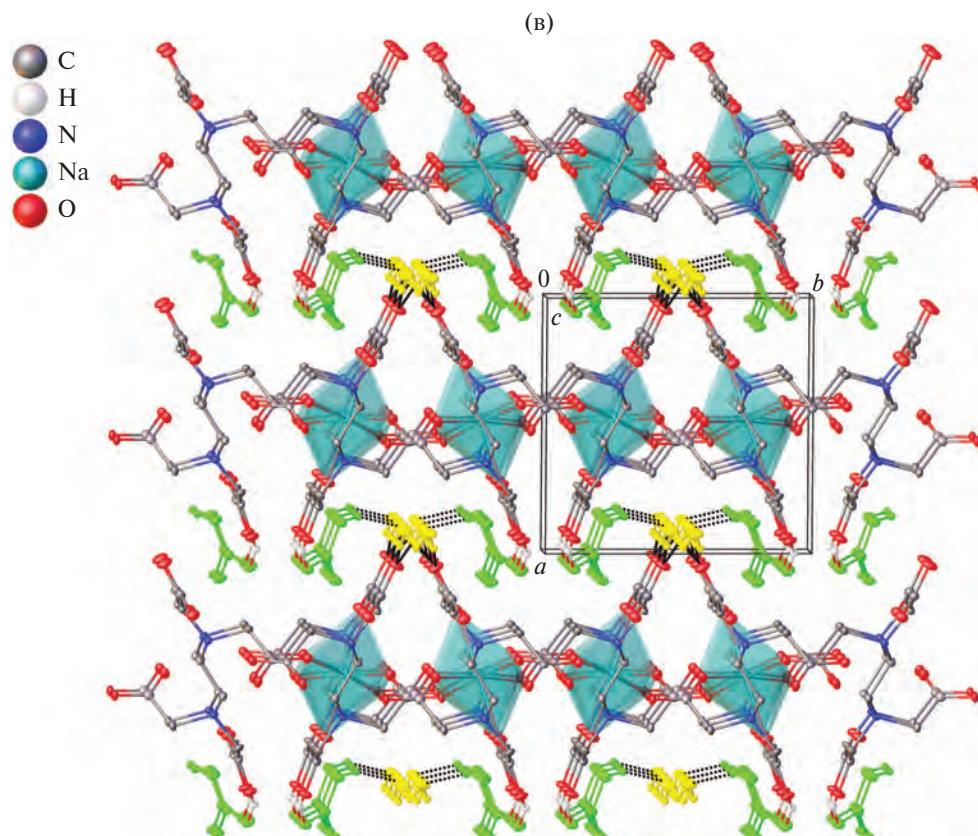


Рис. 2. Фрагмент структуры независимой области кристалла $\text{NaH}_3\text{L}^1 \cdot (\text{H}_2\text{N})_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) (тепловые эллипсоиды атомов приведены с 50%-ной вероятностью) (а); фрагмент 2D-полимерной структуры I в проекции вдоль оси *a* (атомы водорода, молекулы воды и карбамида не показаны) (б); фрагмент кристаллической упаковки I (приведены контактирующие атомы Н, молекулы воды и карбамида выделены желтым и зеленым цветом соответственно (в)).

мя карбоксилатными группами. Пара мостиковых бидентатных групп $-\text{COO}$ с атомами $\text{O}(3,4)$ и $\text{O}(5,6)$ имеют тип координации $\mu_2-\text{kO}:\text{kO}'$, а другая пара карбоксилатных групп с координирующими атомами $\text{O}(1)$ и $\text{O}(7)$ характеризуется монодентатным типом координации (kO).

Атомы натрия имеют искаженное октаэдрическое окружение. В основании октаэдра расположены атомы $\text{O}(3,4,5,6)$, атомы $\text{O}(1)$ и $\text{O}(7)$ занимают аксиальные позиции. Атом $\text{Na}(1)$ находится в основании октаэдра (выход Na из плоскости $\text{O}(3-6)$ равен 0.086 \AA). Отметим, что угол между аксиальными заместителями составляет $178.26(15)^\circ$, что несколько больше аналогичных углов между экваториальными заместителями ($175.33(17)^\circ$ и $176.05(16)^\circ$, табл. 3). Расстояния $\text{Na}-\text{O}$ в экваториальной плоскости варьируются в диапазоне значений $2.306(3)-2.397(3) \text{ \AA}$ и короче аналогичных расстояний аксиальных заместителей ($\text{Na}(1)-\text{O}(1) 2.453(4)$, $\text{Na}(1)-\text{O}(7) 2.431(4) \text{ \AA}$). Сумма углов между заместителями в экваториальной плоскости равна 359.7° , а углы между аксиальными и экваториальными заместителями изменяются в интервале $79.99(12)^\circ-100.40(12)^\circ$.

Расстояния $\text{C}-\text{O}$ в трех карбоксилатных группах с атомами $\text{C}(6)$, $\text{C}(8)$ и $\text{C}(10)$ выравнены, а в группе $\text{C}(4)\text{O}(1)\text{O}(2)$ длины $\text{C}-\text{O}$ связей за-

метно дифференцированы и составляют $1.236(5)$ и $1.276(5) \text{ \AA}$ соответственно, что свидетельствует о протонировании карбоксилатной группы. Отметим, что расстояние $\text{H}(2)...(2)$ составляет $1.17(11) \text{ \AA}$, что заметно больше длин ковалентных связей $\text{O}-\text{H}$ и $\text{N}-\text{H}$ в данной структуре ($0.81(4)-1.05(5) \text{ \AA}$). Сопоставимую величину имеет и расстояние $\text{H}(2)...(\text{O}(1\text{S}))$ молекулы карбамида ($1.30(11) \text{ \AA}$). Высокие погрешности расстояний $\text{O}(2)...(\text{H}(2)...(\text{O}(1\text{S}))$, а также значительная величина изотропного смещения атома $\text{H}(2)$ ($0.17(4) \text{ \AA}^2$) по сравнению с атомами водорода воды и аминогрупп ($0.01(1)...0.06(2) \text{ \AA}^2$) не позволяют точно локализовать положение атома $\text{H}(2)$ между атомами $\text{O}(2)$ карбоксилат-группы и $\text{O}(1\text{S})$ карбамида. Подобная ситуация для протона, мигрирующего между двумя атомами кислорода, обнаружена и детально изучена в мультитемпературных нейтронографических исследованиях молекуллярного сокристаллизата мочевины и фосфорной кислоты [11]. Длина связи $\text{C}(1\text{S})-\text{O}(1\text{S})$ в молекуле карбамида, равная $1.289(4) \text{ \AA}$, несколько больше длины аналогичной связи несокристаллизованного карбамида ($1.258(2) \text{ \AA}$ при 123 K [12]), что дополнительно подтверждает наличие протона $\text{H}(2)$ и, соответственно, взаимодействия с ним молекулы карбамида.

В кристалле I 2D-координационные полимеры этилендиаминтетраацетата натрия упаковываются параллельными слоями вдоль кристаллографической оси *a* (рис. 2б). Между слоями полимеров реализуются межмолекулярные водородные связи O...H с участием молекул воды и карбамида. Среди них, помимо отмеченной связи H(2)...O(1S)UREA в 1.30(11) Å, найдены и другие наиболее короткие связи O...H, длины которых равны 1.772(18), 1.85(2) (H^{H₂O}...O^{2D-MOF}) и 2.04(3) Å (O^{H₂O}...H^{UREA}) (на рис. 2б выделены черными точечными линиями).

На рис. 3 приведен термический анализ соединения I, трилона-Б и карбамида. Связывание летучего карбамида в комплекс привело к возрастанию термической устойчивости получившегося соединения I по сравнению с трилоном-Б. Кривые ТГА и ДТГ для них имели во многом аналогичный вид. Масса карбамида составляет 15.3% массы комплекса. Отчетливо выраженная первая ступень потери веса около 15% при нагревании до 240°C обусловлена удалением фрагмента (H₂N)₂CO. Дальнейший термораспад протекал аналогично с некоторым отставанием потерь массы у соединения I по сравнению с трилоном-Б. Кривые ДСК для

них имели только очень слабо выраженные эндо-термические пики на фоне равномерно устремляющихся вверх линий, которые свидетельствовали о том, что внешнее нагревание вызывало внутренние процессы, происходящие не с поглощением, а с выделением тепла. Ниже расположенная кричевая для соединения I свидетельствовала о том, что присоединение и последующий отрыв карбамида от трилона-Б приводили к некоторой перестройке структуры комплекса, затрудняющей термическое разложение при внешнем подводе тепловой энергии. Трилон-Б имеет в своем составе две молекулы воды, что составляет 9.7% от его массы. Они достаточно прочно удерживались и удалялись постепенно только по достижении температуры 150°C. Более быстрый и более глубокий по сравнению с соединением I термораспад гидратированного трилона-Б следует отнести на влияние молекул воды. Вытеснение ее карбамидом привело к возрастанию термостойкости получившегося соединения I. Терморазложение возгоняющегося в вакууме или на воздухе карбамида не требует комментариев, поскольку оно досконально изучено [13, 14].

Таким образом, причина образования кристаллического осадка была выяснена. Предска-

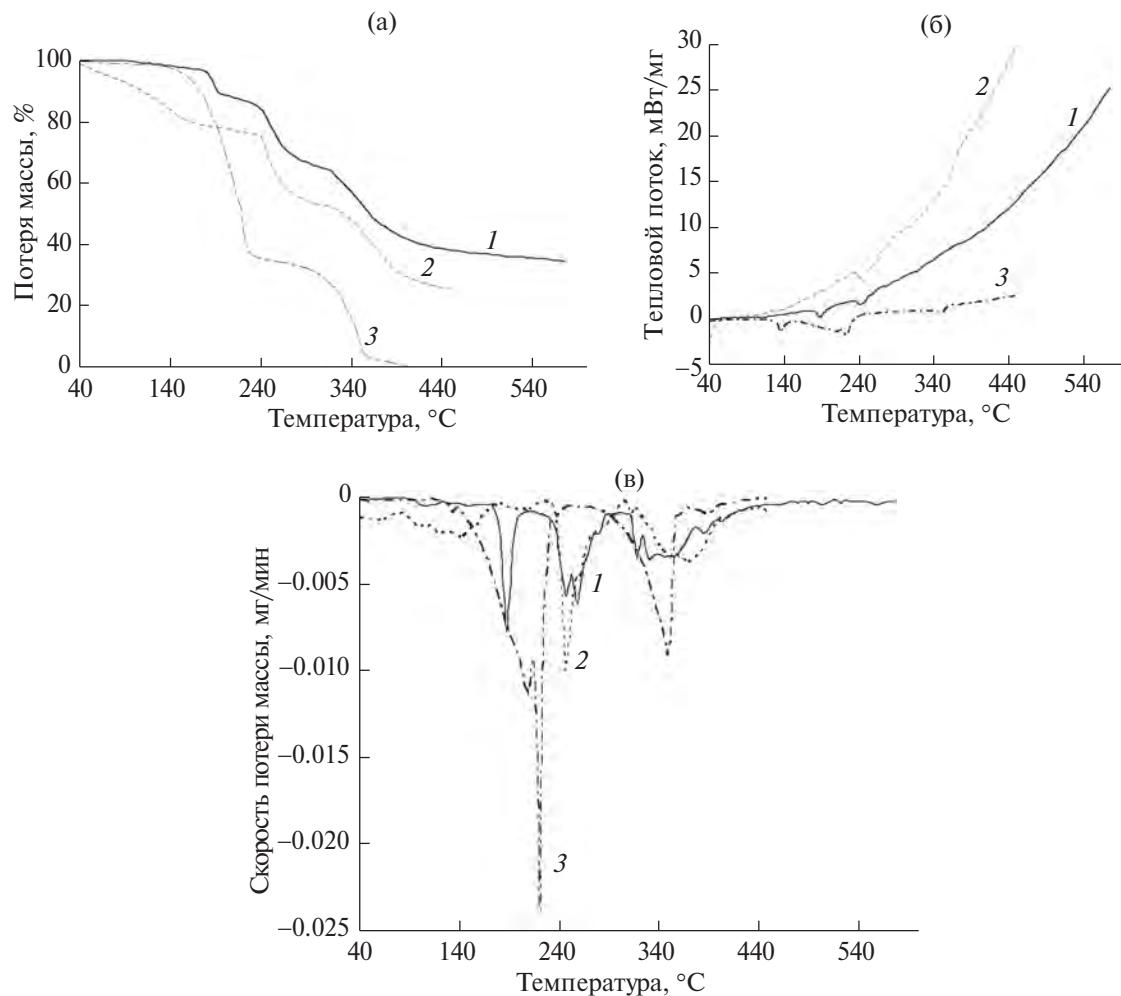


Рис. 3. Термический анализ соединения I (1), трилона-Б (2) и карбамида (3): ТГА (а), ДСК (б), ДТГ (в).

зать его образование на основании имеющихся литературных данных не представлялось возможным, несмотря на высокую изученность реакций трилона-Б и карбамида. Из общехимических соображений казалось бессмысленным пытаться произвести реакцию этих компонентов. Поисковая система Chemical Abstracts "SciFinder" не выдала ни одной ссылки на совместное присутствие: "Трилон-Б–Карбамид" (Ethylenediamine-N,N,N',N'-tetraacetic acid disodium salt – Urea). В то же время взаимодействие с карбамидом этилендиаминетрауксусной кислоты подробно исследовано. Продукт этой реакции – 1,2-бис(3,5-диоксопиперазин-1-ил)этан (H_2L^2) и его производные оказались востребованными, поскольку проявили антиканцерогенную активность [15].

Более трудным оказалось выяснение причин образования зеленовато-серого налета на стенках сосуда. Координационные соединения, получающиеся в реакциях трилона-Б с солями металлов, обычно выпадают из водных растворов в виде мелко- или крупнокристаллических осадков. Дополнительные эксперименты в области двухкомпонентных систем: трилон-Б– $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, трилон-Б–KCl, трилон-Б– NH_4VO_3 , трилон-Б– H_3BO_3 , трилон-Б– $CrCl_3$, трилон-Б– Na_2SeO_4 , показали, что ни один из этих растворов осадка (налета на стенках) не выделял. Счищенный со стенок сосуда налет по данным оптической и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) по внешнему виду напоминал аморфное стекловидное вещество. Элементный состав тонкого слоя поверхности образца, определенный методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭРФ) показал, что налет содержал много углерода, азота, кислорода, калия и молибдена (соответственно 24, 8, 37, 10, 19%), в то время как сера, хлор, натрий, ванадий и хром определялись на более низком уровне (соответственно 0.48, 0.86, 0.27, 1.02, 0.11%). Высокое содержание углерода, азота и кислорода наводило на мысль, что налет на стенках сосуда представляет собой органическое соединение, получающееся из ЭДТА и мочевины, а прочие элементы содержатся в виде адсорбированных и включенных в состав органической пленки соединений, находящихся в концентрированном растворе. Таким соединением мог

бы служить хорошо известный 1,2-бис(3,5-диоксопиперазин-1-ил)этан II (схема 2) [15–17], нерастворимый в водной среде и получающийся из ЭДТА и формамида [19, 18].

Проверка показала, что суспензия ЭДТА постепенно растворялась в водном растворе карбамида, но раствор не выделял осадка или налета на стенках сосуда при хранении. В то же время упаривание приводило к образованию H_2L^2 . Масс-спектр чистого соединения H_2L^2 оказался весьма прост и содержал пики молекулярного иона ($M = 254$), продукта распада молекулы на две равные части ($M = 127$) по центральной связи C–C и фрагмент с массой 99. Измеренный масс-спектр налета имел сложный вид и содержал три осколка, характерных для спектра H_2L^2 , причем фрагмент с массой 97 ($M-2$) имел интенсивность 100%. Однако в ИК-спектре счищенного со стенок сосуда налета не был идентичен спектру H_2L^2 .

Известно [19], что соединение H_2L^2 не растворяется в воде и метаноле, но достаточно быстро реагирует с ацетатом меди(II), образуя хорошо растворимый комплекс. Проверка показала, что оно также взаимодействует и с хлоридом хрома, и с гептамолибдатом аммония. Получающиеся комплексы хорошо растворялись в воде, после упаривания и сушки их ИК-спектры не соответствовали спектру налета. Таким образом, нерастворимое органическое соединение H_2L^2 не могло быть причиной образования осадка на стенках сосуда при его хранении.

Испытание твердой фазы, отлагающейся на стенках сосуда, методом РФА показало, что налет имеет кристаллическое строение (рис. 4а). Рентгенограммы порошков, высущенных при 110°C на воздухе и в вакууме практически не отличались. В базе данных порошковой рентгенографии содержатся только природные минералы и хорошо охарактеризованные синтетические неорганические соединения. Выполнить некоторое приближение к ним возможно только с помощью высокотемпературной обработки исследуемого продукта за счет превращения сложных комплексов в простые оксиды, карбиды, нитриды и т. д. Действительно, нагревание налета до 750°C в потоке аргона с последующим приложением метода РФА позволило выяснить, какие металлы отложились в виде комплексов ЭДТА или каких-то других плохо рас-

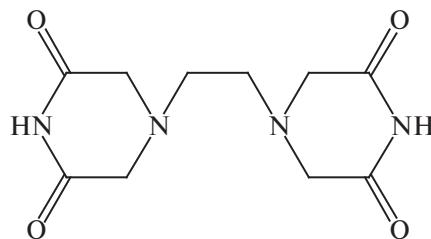


Схема 2. 1,2-Бис(3,5-диоксопиперазин-1-ил)этан (H_2L^2) (II)

творимых соединений. В пиролизованном налете (рис. 4б) содержались молибдат калия K_2MoO_4 (моноклинный), карбид молибдена Mo_2C (орторомбический) и нитрид молибдена Mo_5N_6 (гексагональный) в соотношении 18 : 11 : 1. Присутствие фаз других металлов (Cr, V) не обнаружено.

Таким образом, метод порошковой рентгенографии показал, что причиной образования налета является комплекс молибдена(VI). Стенки и дно сосуда с раствором, состоящим из трилона-Б, хлорида хрома и гептамолибдата аммония, через 7 сут покрывались серо-зеленым налетом, который после многократного промывания водой становился белым из-за потери хрома. Получающийся раствор имел кислотный характер (pH 1). Известно, что растворы солей 3d-металлов имеют кислую реакцию как соли слабого основания $[Cr(OH)_3]$ и сильной кислоты (HCl). По данным [20], ранее были синтезированы и охарактеризованы пять координационных соединения молибдена. Только одно из них $Na_4(MoO_3)_2L \cdot 8H_2O$ не содержало дополнительных лигандов и было производным молибдена(VI). Полученное встречным синтезом оно оказалось достаточно хорошо растворимым в воде (6.2 г в 100 мл), представляло собой мелкокристаллический белый порошок, переосаждалось метанолом, не выделяло осадка при хранении. Однако подкисление раствора до pH 1 вызывало через 2 ч выпадение осадка и налипание его на стенках сосуда. ИК спектр (рис. 5) высущенного на воздухе осадка оказался идентичным спектру налета, выделенного из раствора микроудобрения.

Хорошо известно, что многие комплексонаты металлов теряют растворимость [1] из-за образования нерастворимых координационных полимеров. Такого рода процессы медленно протекают при хранении растворов и быстрее при изменении кислотно-основных свойств.

Идентичность ИК-спектров в диапазоне 1500–400 cm^{-1} (“область отпечатков пальцев”)

проявляется даже в большей степени, чем в области валентных и деформационных колебаний связей O—H, N—H, C=O (характеристической области 3800–1600 cm^{-1}). Это обусловлено некоторой разницей в степени высушивания продуктов. Соединение молибдена содержит восемь молекул кристаллогидратной воды. Дополнительная адсорбированная вода вызывает уширение и возрастание интенсивности поглощения в области 3700–3400 cm^{-1} . Длительное выдерживание в шкафу при 110°C приводит к появлению в этом диапазоне узкой и менее интенсивной единичной полосы 3428 cm^{-1} , принадлежащей к валентным колебаниям связей O—H кристаллогидратной воды.

Полученные результаты свидетельствовали о том, что стабилизация раствора микроудобрения (отсутствие образования осадка и налета на дне и стенках сосуда) возможна при понижении его кислотности. Действительно, доведение pH до 6–7 добавлением расчетного количества $NaOH$, KOH или Na_2CO_3 приводило к образованию фиолетового раствора, не выделяющего осадка и налета на стенках сосуда при длительном хранении. С целью предотвращения выпадения осадка соединения I, происходящего из карбамида и трилона-Б, содержание последнего было уменьшено до 52.72 г/л (1.25 моль/л).

В заключение отметим, что выпадение осадка при хранении жидкого микроудобрения, содержащего в качестве полезных веществ азот, калий, бор, молибден, хром, селен и в качестве хелатирующего лиганда — трилон-Б, происходит из-за высокого содержания карбамида и трилона-Б. Обрастанье емкости серо-зеленым налетом обусловлено комплексом молибдена с этилендиаминететрауксусной кислотой, подвергающимся полимеризации в условиях кислой среды с образованием нерастворимого координационного полимера. Снижение концентрации трилона-Б и нейтрализация раствора

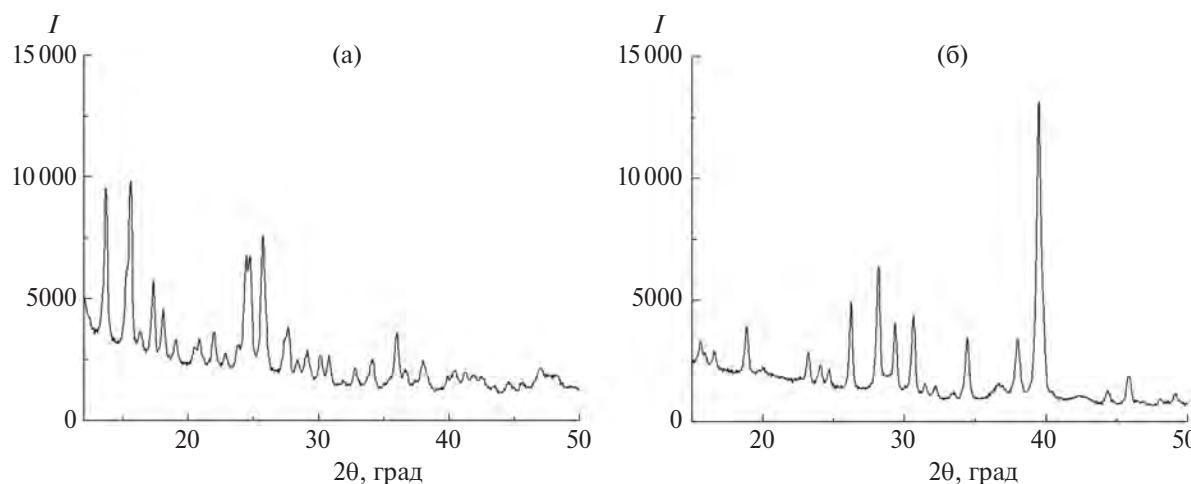


Рис. 4. Рентгенограммы твердой фазы, отложившейся на стенках сосуда с раствором микроудобрения: высущенной в вакууме при 110°C (а), подвергнутой нагреванию в потоке аргона при 750°C (б).

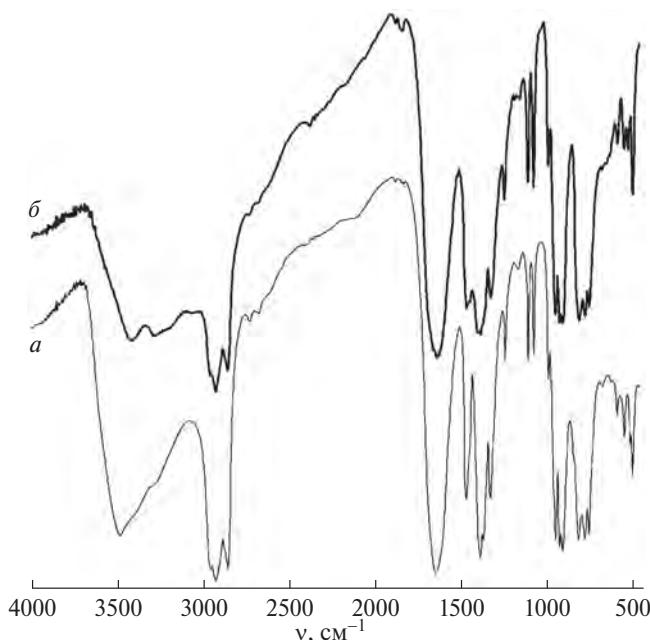


Рис. 5. ИК-спектры налета (а) и соединения молибдена $\text{Na}_4(\text{MoO}_3)_2\text{L} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (б), высушенных на воздухе без нагревания.

предотвращают образование осадка и обрастане стенок сосуда налетом при длительном хранении жидкого микроудобрения.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования выполнены в рамках государственного задания (тема № FFSE-2023-0005 “Органические, элементоорганические и координационные соединения – компоненты материалов для современных научноемких технологий”, рег. № 123031000051-4) с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (уникальный идентификатор RF-2296.61321X0017, номер соглашения 075-15-2021-670).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексоны металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
2. Карпова Е.А. // Росс. хим. журн. 2005. Т. 49. № 3. С. 20.
3. Минеев В.Г. // Росс. хим. журн. 2005. Т. 49. № 3. С. 5.
4. Data Collection. Reduction and Correction Program. CrysAlisPro 1.171.41.93a – Software Package. Rigaku OD, 2020.
5. SCALE3 ABSPACK: Empirical Absorption Correction. CrysAlisPro 1.171. 41.93a - Software Package. Rigaku OD, 2020.
6. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
7. Sheldrick G.M. SHELXTL. Version 6.14. Structure Determination Software Suite; Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2003.
8. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
9. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
10. Руководство по неорганическому синтезу. Т. 5 / Под ред. Брауэра Г. М.: Мир. 1985. С. 1606.
11. Parkin A., Harte S.M., Goetab A.E., Wilson C.C. // New. J. Chem. 2004. V. 28. P. 718.
<https://doi.org/10.1039/B315515C>
12. Guth H., Heger G., Klein S. et al. // Z. Kristallographie, Kristallgeochemie, Krystallphysik, Kristallchemie. 1980. В. 153. С. 237.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1980.153.3-4.237>
13. Кучеряный В.И., Лебедев В.В. Синтез и применение карбамида. Л.: Химия, 1970. 448 с.
14. Горловский Д.М., Альтшулер Л.М., Кучеряный В.И. Технология карбамида. Л.: Химия, 1981. 320 с.
15. Creighton A.M., Hellmann K., Whitecross S. // Nature. 1969. V. 222. № 5191. P. 384.
<https://doi.org/10.1038/222384a0>
16. Бикибаев А.А., Яговкин А.Ю., Вострецов С.Н. // Успехи химии. 1998. Т. 67. С. 333.
<https://doi.org/10.1070/RC1998v067n04ABEH000295>
17. Смоловочкин А.В., Газизов А.С., Бурилов А.Р. и др. // Успехи химии. 2021. Т. 90. С. 395.
<https://doi.org/10.1070/RCR4988>
18. Poly-N-diacetic Acid Imides // Pat. UK. GB978724 1964-12-23.
19. Houghton R.P., Williams E. // Perkin Trans 1. 1982. № 11. P. 2693.
<https://doi.org/10.1039/P19820002693>
20. Порай-Кошиц М.А., Полянова Т.Н. // Коорд. химия. 1984. Т. 10. С. 725.

Stabilization of an Aqueous Solution of a Liquid Micro Fertilizer Containing Trilon B as a Chelating Agent. Structure of the Molecular Crystal of Sodium Carbamide Ethylenediaminetetraacetate Hydrate $\text{NaH}_3\text{L}^1 \cdot (\text{H}_2\text{N})_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$

V. V. Semenov^a, *, N. V. Zolotareva^a, B. I. Petrov^a, N. M. Lazarev^a, and E. V. Baranov^a

^aRazuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia

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

Chemical analysis methods were used to identify the causes for precipitation and fouling with a gray-green deposit of a vessel for the storage of liquid micro fertilizer consisting of ammonium heptamolybdate, potassium chloride, ammonium vanadate, boric acid, chromium trichloride, sodium selenate, and Trilon B as a chelating ligand. The precipitate represented the crystalline 1 : 1 complex of Trilon B with carbamide $\text{NaH}_3\text{L}^1 \cdot (\text{H}_2\text{N})_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (H_4L^1 = ethylenediaminetetraacetic acid). The deposit on the vessel bottom and wall was formed upon transformation of the molybdenum complex $\text{Na}_4(\text{MoO}_3)_2\text{L}^1 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ into insoluble coordination polymer in an acid medium. Neutralization of the solution to pH 6–7 and a decrease in the concentration of Trilon B gave a violet micro fertilizer solution that was stable during storage. The molecular structure of the $\text{NaH}_3\text{L}^1 \cdot (\text{H}_2\text{N})_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystal was determined.

Keywords: micro fertilizers, Trilon B, biometals, solutions, molecular structure

ВЛИЯНИЕ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ $\text{Se}\cdots\text{Se}$, $\text{N}\cdots\text{P}$, $\text{Se}\cdots\text{H}$ НА СТРУКТУРУ

1,4-*бис*(ФЕНИЛСЕЛЕНИЛ)-3а,6а-ДИАЗА-1,4-ДИФОСФАПЕНТАЛЕНА В КРИСТАЛЛЕ И РАСТВОРЕ

© 2025 г. В. В. Сущев¹, Н. В. Золотарева¹, М. Д. Гришин¹, Р. В. Румянцев¹, Г. К. Фукин¹,
А. Н. Корнев¹, *

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

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

Поступила в редакцию 03.07.2024 г.

После доработки 11.07.2024 г.

Принята к публикации 16.07.2024 г.

Взаимодействие аннелированного 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена (DDPCl_2 . I) с 2 экв. фенилселенолятами лития (PhSeLi) приводит к замещению атомов хлора на PhSe-группу и образованию исключительно *цик*-изомера аннелированного 1,4-*бис*(фенилселенил)-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена (II) согласно данным РСА. В кристалле II обнаружено нековалентное взаимодействие $\text{Se}\cdots\text{Se}$ 3.968 Å. *Цик*-изомер II оказался на 6.0 ккал/моль термодинамически более выгодным, чем *транс*-I, согласно расчетам методом DFT/B3LYP/6-31G(d). В растворе существует равновесие между *цик*-1,4-*бис*(фенилселенил)- и 1,1-*бис*(фенилселенил)-формой, образующейся благодаря легкой миграции PhSe-группы. В стабилизации 1,1-изомера принимают участие нековалентные взаимодействия $\text{N}\cdots\text{P}$, $\text{Se}\cdots\text{H}$. Кристаллографическая информация для структуры (CCDC № 2357640).

Ключевые слова: диазадифосфапенталены, диазафосфолы, двухкоординированный фосфор, нековалентные взаимодействия селен-сelen, азот-фосфор

DOI: 10.31857/S0132344X25010046, **EDN:** МНКНЮ

За,6а-Диаза-1,4-дифосфапенталены (**DDP**) – принадлежат к новому классу фосфоразотистых гетероциклов, обладающих 10π-ароматической системой (схема 1) [1].

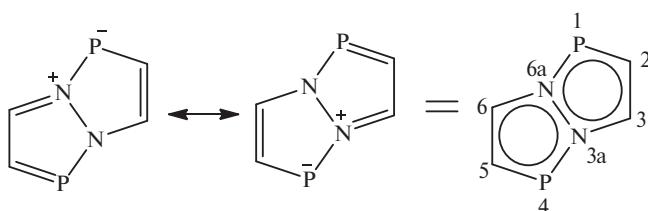


Схема 1

Из химических свойств DDP в первую очередь следует отметить их высокую донорную способность [2, 3], в отличие от родственных азид диазафосфолов [4, 5]. Диазадифосфапенталены оказались первыми фосфорорганическими гетероциклами, способными образовывать комплексы с переносом заряда с органическими π-акцепторами [2, 6, 7]. Функционализация диазадифосфапенталенов элементоорганическими заместителями, в состав которых входят легко

поляризуемые гетероатомы, представляет собой актуальную задачу в свете создания новых строительных блоков для материалов молекулярной электроники. Целью настоящей работы является функционализация аннелированного диазадифосфапенталена фенилселенидными заместителями по атомам фосфора. Рассматривается синтез и необычное строение *цик*-1,4-*бис*(фенилселенил)-За,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена, демонстрирующего нековалентное внутримолекулярное взаимодействие $\text{Se}\cdots\text{Se}$, участвующее в стабилизации *цик*-изомера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Операции по синтезу проводили в условиях вакуума и атмосфере высокочистого аргона. Тетрагидрофуран (**ТГФ**) очищали кипячением и перегонкой над натрием в присутствии бензофенона (кетил-Na). Фенилселенол (PhSeH) (>99%, Sigma-Aldrich) использовали без предварительной очистки и хранили в ампуле под аргоном.

Синтез [*цик*-(PhSe)₂(DDP)] (II). К раствору аннелированного 1,4-дихлор-За,6а-диаза-1,4-дифос-

фапенталена (**I**, [2]) (0.42 г, 1.0 ммоль) в 30 мл ТГФ добавляли при 0°C раствор фенилселенолята лития (0.33 г, 2.0 ммоль), приготовленного из PhSeH и BuLi (1 : 1) в том же растворителе. Реакционную смесь выдерживали 1 ч при комнатной температуре и концентрировали. Выпавшие красные кристаллы продукта перекристаллизовывали из тетрагидрофурана. Выход **II** 0.58 г (88%). Соединение **II** на воздухе неустойчиво вследствие гидролиза.

Найдено, %: C 57.92; H 4.60; N 4.19.

Для $C_{32}H_{30}N_2P_2Se_2$ ($M = 664.02$)

вычислено, %: C, 58.02; H, 4.564; N, 4.23.

Спектр ЯМР 1H (THF-d₈; δ, м. д.): 8.00–6.50 (м, 18 H, Ar); 3.35–2.60 (м, 8 H, CH₂).

Спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (THF-d₈; δ, м. д.): 113.7 (с), 227.1 (д, 55 Гц), 70.4 (д, 55 Гц).

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1604 сл, 1586 сл, 1575 сл, 1558ср, 1490 сл, 1435 сл, 1358ср, 1340ср, 1279 сл, 1170 с, 1122 с, 1074ср, 1068ср, 1039 сл, 1018ср, 999 сл, 968 сл, 941 сл, 906 сл, 973 сл, 957 с, 780 с, 762 сл, 741 ос, 718 с, 690 с, 666 сл, 649 с, 640 сл, 596 сл, 534 сл, 497 сл, 470 сл, 463 сл, 452 с.

Спектры ЯМР 1H , ^{31}P , регистрировали на приборе Bruker AV400 (400 МГц). ИК-спектры регистрировали в вазелиновом масле на ИК Фурье-спектрометре “ФСМ 1201” в диапазоне от 4000 до 400 cm^{-1} . Элементный анализ выполняли с использованием элементного анализатора “Elementar vario EL cube”

PCA соединения [*cis*-(PhSe)₂(DDP)] (**II**) проведено на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Quest (графитовый монохроматор, MoKα-излучение, ω-сканирование, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Экспериментальный набор интенсивностей был интегрирован с помощью программы SAINT [8]. Программа SADABS [9] использовались для введения поправок на поглощение. Структура решена “dual-space” методом с использованием программы SHELXT [10]. Все неводородные атомы уточнены полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении с помощью программного пакета SHELXTL [11]. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены с использованием модели наездника ($U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C}, \text{N})$). Параметр абсолютной структуры (Flack) для соединения **II** близок к нулю (0.025(3)). Поскольку уточнение с использованием инструкций TWIN/BASF не приводит к значимому изменению в факторах достоверности, структура финально уточнена как монокристалл.

Кристаллографическая информация для **II** опубликована в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2357640; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

Квантовохимические расчеты молекул методом DFT/B3LYP с базисным набором 6-31G(d) выполнены с использованием программы GAUSSIAN-09. Геометрия изомеров **II** соответствует энерге-

тическим минимумам. Нахождение стационарных точек при оптимизации геометрии подтверждается тем, что все вычисленные колебательные частоты оказались действительными.

Анализ топологии электронной плотности (ЭП) в рамках квантовой теории атомов в молекулах (QTAIM) [12, 13] выполнен с использованием программы AIMAll [14].

Рассеивающий фактор независимой области ячейки (Кристаллический инвариом). Для получения кристаллического инвариома соединения **II** был проведен одноточечный расчет методом DFT (функционал PBE0 [15] с полноэлектронным базисным набором Jorge-DZP для всех атомов [16–20]) в программе CRYSTAL17 [21]. Параметры ячейки и координаты атомов соответствуют данным, полученным при рентгеноструктурном анализе. Программа VESTA Ver. 3.5.7 [22] использовалась для получения 36093 уникальных индексов Миллера ($\sin\Theta/\lambda = 1.16 \text{ \AA}^{-1}$). Опция XFAC программы CRYSTAL17 использовалась для создания набора теоретических структурных факторов для соединения **II** из функции электронной плотности. На основании рассчитанных структурных амплитуд с помощью программы MoPro [23] были получены заселенности сферически-симметричной валентной оболочки (P_{val}) и мультипольные параметры (P_{lm}), описывающие ее деформацию, вместе с соответствующими коэффициентами расширения-сжатия (k , k') для каждого атома соединения **II**. Коэффициенты k , k' для атомов водорода были равны 1.2. Полученные значения P_{val} , P_{lm} , k и k' использовались (но сами не уточнялись) для уточнения координат и тепловых параметров атомов по экспериментальным отражениям в реальной симметрии кристалла **II**. Анализ топологии экспериментально-теоретической функции $\rho(r)$ проводился с помощью пакета программ WINXPRO [24].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие аннелированного 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена (**I**) с фенилселенолятом лития протекает в тетрагидрофуране с образованием единственного продукта **II** (схема 2), который был охарактеризован методом PCA.

Молекулярная структура **II** представлена на рис. 1, кристаллографические данные и параметры уточнения приведены в табл. 1; основные длины связей (\AA) и валентные углы для соединения **II** (град) представлены в табл. 2.

Наиболее необычной деталью строения молекулы **II** является *cis*-расположение фенилселенидных заместителей с коротким контактом Se···Se, составляющим 3.9683(5) \AA . Это значение лишь незначительно превышает сумму ван-дер-ваальсовых радиусов двух атомов селена (3.8 \AA) [25]. DDP-каркас при этом подвергается

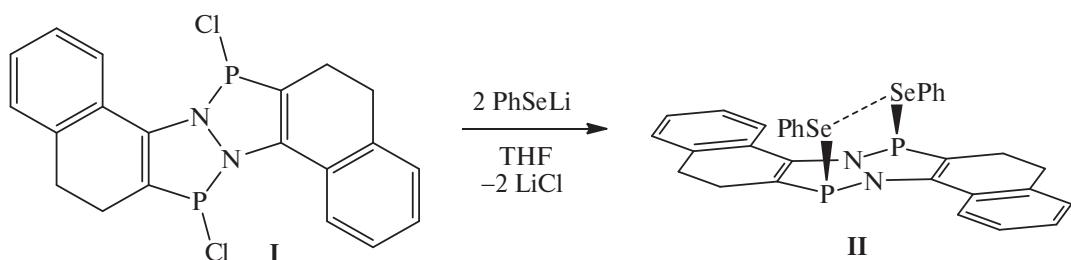


Схема 2

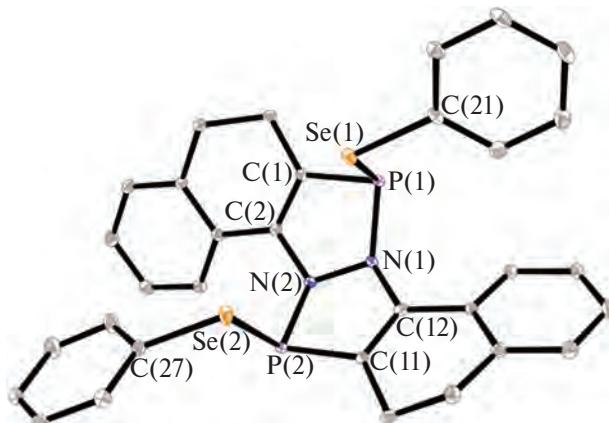


Рис. 1. Молекулярная структура соединения II. Приведены эллипсоиды 30%-ной вероятности. Атомы водорода не показаны.

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры соединения II

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{32}H_{26}N_2P_2Se_2$
M	658.41
Температура, К	100(2)
Сингония	Ромбическая
Пр. группа	$P\bar{2}_1\bar{2}_1\bar{2}_1$
a , Å	8.6947(8)
b , Å	16.0158(14)
c , Å	19.6883(17)
V , Å ³	2741.6(4)
Z	4
ρ (выч.), г/см ³	1.595
μ , мм ⁻¹	2.840
$F(000)$	1320
Размеры кристалла, мм	0.41 × 0.20 × 0.13
Область сбора данных по θ , град	2.429–30.033
Интервалы индексов отражений	$-12 \leq h \leq 12, -22 \leq k \leq 22, -27 \leq l \leq 27$
Измерено отражений	38553
Независимых отражений	8021
Отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	7306
Число уточняемых параметров	343
R_{int}	0.0527
S	1.012
$R1/wR2$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0263/0.0520
$R1/wR2$ (все отражения)	0.0328/0.0536
Остаточная электронная плотность ρ_{min}/ρ_{max} , е/Å ³	0.519/–0.448

Таблица 2. Избранные длины связей (\AA) и валентные углы (град) в соединении II

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
Se(1)-P(1)	2.3029(7)	Se(2)-P(2)	2.3244(7)
Se(1)-C(21)	1.928(3)	Se(2)-C(27)	1.931(3)
P(1)-N(1)	1.755(2)	P(2)-N(2)	1.759(2)
P(1)-C(1)	1.794(3)	P(2)-C(11)	1.800(3)
N(1)-C(12)	1.398(3)	N(2)-C(2)	1.403(3)
C(1)-C(2)	1.344(4)	C(11)-C(12)	1.344(4)
N(1)-N(2)	1.434(3)		
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
P(1)Se(1)C(21)	99.33(8)	P(2)Se(1)C(27)	97.85(8)
N(1)P(1)Se(1)	108.90(8)	N(2)P(2)Se(2)	110.76(8)
N(1)P(1)C(1)	87.05(11)	N(2)P(2)C(11)	87.38(11)
C(1)P(1)Se(1)	96.78(8)	C(11)P(2)Se(2)	98.35(9)
P(1)N(1)N(2)	114.31(16)	P(2)N(2)N(1)	113.97(16)
P(1)N(1)C(12)	123.03(18)	P(2)N(2)C(2)	124.18(18)
C(12)N(1)N(2)	108.3(2)	C(2)N(2)N(1)	107.8(2)

сильному искажению. В молекуле имеется значительный перегиб по связи N(1)–N(2) с торсионными углами P(1)–(1)–N(2)–P(2) 127.3(1) $^{\circ}$ и C(12)–N(1)–N(2)–C(2) 155.9(2) $^{\circ}$. В результате сумма валентных углов при атомах азота составляет 345.6(6) $^{\circ}$ для N(1) и 345.9(6) $^{\circ}$ для N(2) соответственно, а двугранный угол между плоскостями двух гетероциклов составляет 38.7 $^{\circ}$. Пятичленные циклы в соединении II неплоские, со средним отклонением атомов от усредненных плоскостей 0.058 \AA (P(1)N(1)N(2)C(2)C(1)) и 0.050 \AA (P(2)N(2)N(1)C(12)C(11)). Связи Se(1)–P(1) и Se(2)–P(2) образуют углы 75.7 $^{\circ}$ и 72.4 $^{\circ}$ с плоскостями соответствующих пятичленных гетероциклов. Заметим также, что связи Se(1)–P(1) 2.3029(7) и Se(2)–P(2) 2.3244(7) в II слегка удлинены в сравнении с одинарными связями Se–P (2.09–2.29 \AA) в известных соединениях [26–28].

Можно предположить, что наблюдаемая конформация соединения II связана с реализацией внутримолекулярного Se···Se взаимодействия. В обзоре [29] проанализированы структурные данные соединений R–Se–X, имеющих межмолекулярные контакты Se···Se до 5.0 \AA . Наиболее сильное взаимодействие Se···Se (3.80 \AA) наблюдается при параллельном расположении связей R–Se (схема 3). Энергия такого межмолекулярного взаимодействия достигает ~2.3 ккал/моль.

В соединении II расположение связей Ph–Se также близко к параллельному, изображеному на схеме 3. Торсионный угол Se(1)–P(1)–P(2)–Se(2) составляет 14.5(2) $^{\circ}$. На рис. 2 приведены структуры *цис*- и *транс*-изомеров II, геометрия которых оптимизирована методом DFT/B3LYP/6-31G(d).

По структурным параметрам молекула *цис*-изомера II (а) (далее по тексту **IIa**) имеет близ-

кое сходство с экспериментально установленной структурой. Расчеты показали, что *цис*-изомер (IIa) оказался на 6.0 ккал/моль более выгодным по об-

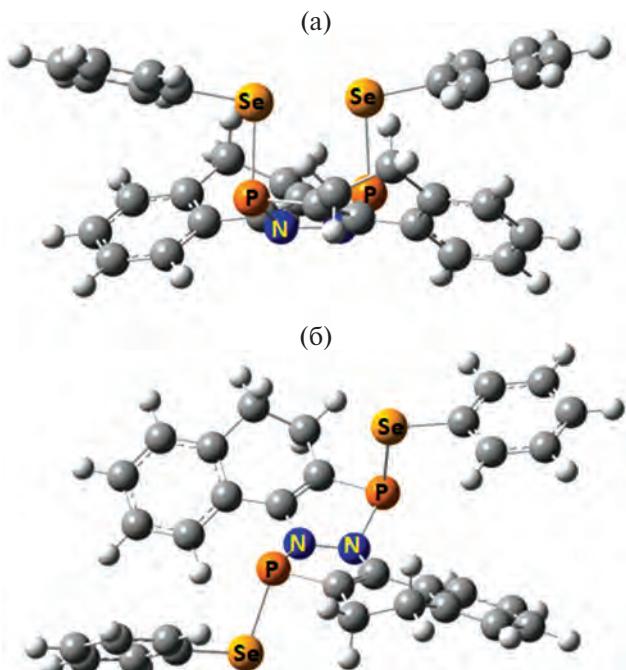
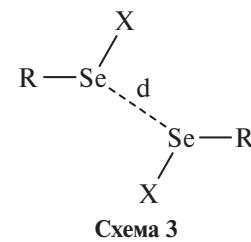


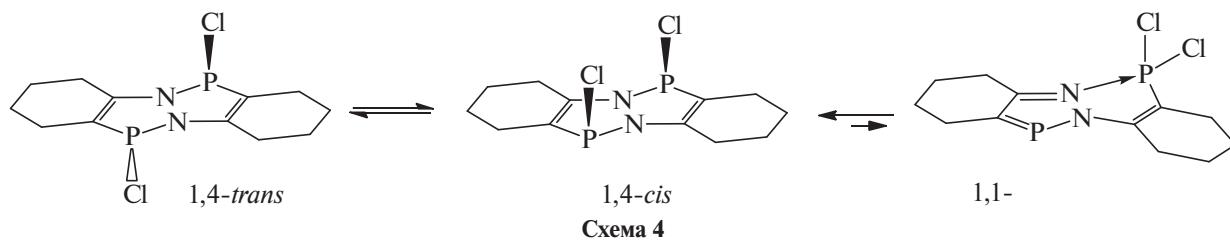
Рис. 2. Общий вид структур *цис*- (а) и *транс*- (б) изомеров II, оптимизированных методом DFT/B3LYP/6-31G(d).

щей энергии, чем *транс*-изомер II (б) (далее по тексту II^б), в котором не наблюдается короткого контакта Se···Se. При этом стоит заметить, что DDP-каркас II^б имеет также значительные искажения. Торсионные углы P—N—N—P и C—N—N—C в II^б составляют 141.3° и 159.8° соответственно.

На сегодняшний день известно 15 структурно охарактеризованных 1,4-замещенных диазадифосфапенталенов [30]. Из них подавляющее большинство (11) являются *транс*-изомерами (с расположением заместителей по разные стороны DDP-каркаса). На образование *цик*- или *транс*-изомеров влияют несколько факторов, из которых, в первую очередь, следует выделить стерические влияния заместителей, внутри- и межмолекулярные взаимодействия в кристалле, а также особенности кристаллической упаковки.

Диазадифосфапенталены, содержащие легко поляризуемые группы P—X (X = Cl, Br, I, —SPh), имеют низкие барьеры инверсии конфигурации атомов фосфора, что приводит к равновесию *цик*- и *транс*-изомеров в растворе. Такими свойствами, в частности, обладают 1,4-дихлориды За, бадиаза-1,4-дифосфапенталенов (схема 4) [31] и 1,4-бис(толилсульфанил)-DDP [32].

Кроме того, в донорных растворителях была обнаружена миграция атома хлора от одного атома фосфора к другому (схема 4), хотя присутствие 1,1-дихлорзамещенных DDP в растворе очень незначительное.



Для соединения II можно также предположить наличие пирамидальной инверсии в растворе и миграцию PhSe-группы. Спектр ЯМР ^{31}P соединения II подтвердил наши предположения. Два дублета (227.1 и 70.4 мд) с константой спин-спинового взаимодействия 55 Hz свидетельствуют о присутствии в растворе 1,1-изомерной формы, содержащей две PhSe-группы у одного атома фосфора (70.4 мд) и диазафосфольный фрагмент с двухкоординированным атомом фосфора (227.1 м.д.) (изомер II^с, рис. 3).

Кроме дублетов в спектре ЯМР ^{31}P присутствует синглет при 113.7 м.д., который можно отнести к 1,4-цик-форме II^а, имеющей два эквивалентных атома фосфора. 1,4-Транс-форма II^б в растворе, очевидно, не присутствует, поскольку она термодинамически наименее выгодна. Соотношение изомерных форм II^а и II^с в растворе по данным спектроскопии ЯМР ^{31}P составляет 1 : 1.4.

Оптимизированная методом DFT/B3LYP/6-31G(d) геометрия изомерной 1,1-формы соединения II приведена на рис. 3.

Расчеты показали, что 1,1-форма (II^(с)) оказалась термодинамически даже более выгодной, чем 1,4-цик-форма на 3.1 ккал/моль, что согласуется с данными спектроскопии ЯМР ^{31}P . Таким образом, в растворе имеет место равновесие форм II^а и II^с (схема 5).

При образовании формы II^с происходит существенное удлинение одной из связей N—P. По



Рис. 3. Геометрия изомерной 1,1-(PhSe)₂-формы соединения II^с, оптимизированная методом DFT/B3LYP/6-31G(d).

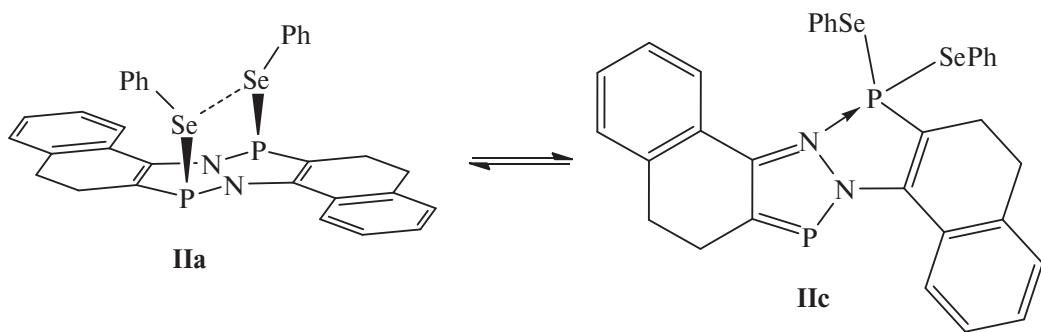


Схема 5

данным DFT расчетов, расстояние N···P составляет 2.793 Å, что заметно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов элементов (3.35 Å) [25].

Изомерные формы IIa и IIc были исследованы в рамках квантовой теории атомов в молекулах (QTAIM) на наличие критических точек, соответствующих внутримолекулярным валентным и нековалентным взаимодействиям (рис. 4).

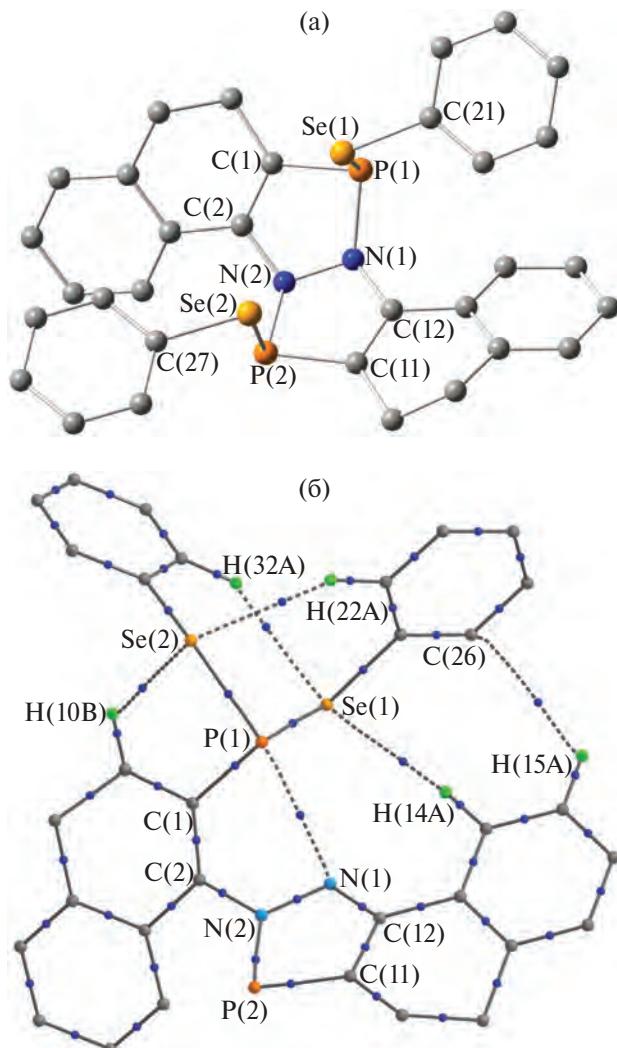


Рис. 4. Молекулярные графы изомерных форм IIa (а) и IIc (б). Приведены только атомы водорода, принимающие участие в реализации внутримолекулярных взаимодействий.

Энергия взаимодействия P(1)–N(1), рассчитанная по корреляционной зависимости, предложенной Эспинозой с соавторами (EEML) [33, 34], составляет 81.5 ккал/моль для ковалентной связи в IIa и 4.0 ккал/моль для нековалентного взаимодействия в форме IIc (табл. 3). Энергии связей P(2)–C(11), P(2)–N(2), N(1)–N(2), N(1)–C(12) в форме IIc заметно увеличены по сравнению с таковыми в IIa вследствие ароматизации пятичленного цикла. По этой же причине полуторная связь C(11)–C(12) в IIc имеет меньшую энергию, чем двойная связь C(11)–C(12) в IIa. В остальном энергии взаимодействий в молекуле II отличаются для изомерных форм IIa и IIc не так существенно (табл. 3).

Помимо валентных взаимодействий в IIa наблюдается ожидаемый внутримолекулярный контакт между двумя атомами селена (Se(1)···Se(2) 1.1 ккал/моль) и два C···H контакта между атомами водорода фенилселенолята и атомами углерода DDP (0.4 и 0.4 ккал/моль). Очевидно, что в сумме эти контакты стабилизируют *цис*-форму изолированной молекулы IIa (1.9 ккал/моль).

Заметим, что нековалентное взаимодействие Se···Se в изомере IIc отсутствует, несмотря на близкое расстояние между атомами селена (3.724 Å), что еще раз свидетельствует о его направленном характере.

В свою очередь, для изомерной формы IIc удастся обнаружить критические точки (3, -1), соответствующие четырем Se···H и одному C···H внутримолекулярным контактам. Общая энергия этих нековалентных взаимодействий составляет 8.7 ккал/ммоль (табл. 3).

Валентные взаимодействия в гетеропенталеновом каркасе, за исключением P–N и одного P–C контакта характеризуются отрицательным значением лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ в соответствующих критических точках (3, -1). Отметим, что связи P(1)–N(1), P(2)–N(2) в IIa и P(2)–N(2), P(2)–C(11) в IIc, несмотря на положительное значение $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ могут быть также отнесены к типу ковалентного полярного взаимодействия (shared interaction) за счет отрицательных значений электронной энергии $he(\mathbf{r})$ [35–38]. В свою очередь, P(1)–N(1) в IIc и все без исключения неко-

Таблица 3. Основные топологические характеристики в критических точках (3, -1) для изомерных форм Па и Пс

Связь	$v(r)$, а.е.		$\rho(r)$, а.е.		$\nabla^2 \rho(r)$, а.е.		$h_e(r)$, а.е.		E_{EML} , ккал/моль	
	Па	Пс	Па	Пс	Па	Пс	Па	Пс	Па	Пс
Se(1)-P(1)	-0.075	-0.078	0.100	0.105	-0.075	-0.097	-0.047	-0.051	23.5	24.5
Se(2)-P(2)	-0.075		0.101		-0.075		-0.047		23.6	
Se(2)-P(1)		-0.077		0.102		-0.084		-0.049		24.1
Se(1)-C(21)	-0.168	-0.167	0.150	0.151	-0.123	-0.133	-0.099	-0.100	52.8	52.3
Se(2)-C(27)	-0.168	-0.159	0.150	0.147	-0.123	-0.123	-0.099	-0.095	52.8	49.8
P(1)-N(1)	-0.260	-0.013	0.138	0.021	0.161	0.054	-0.110	0.000	81.5	4.0
P(2)-N(2)	-0.260	-0.303	0.138	0.143	0.162	0.375	-0.110	-0.105	81.6	95.2
P(1)-C(1)	-0.312	-0.263	0.166	0.156	-0.047	-0.144	-0.162	-0.149	97.9	82.4
P(2)-C(11)	-0.312	-0.394	0.166	0.178	-0.046	0.255	-0.162	-0.165	97.9	123.7
N(1)-C(12)	-0.651	-0.960	0.299	0.347	-0.893	-0.810	-0.437	-0.581	204.2	301.3
N(2)-C(2)	-0.651	-0.569	0.298	0.283	-0.894	-0.854	-0.437	-0.391	204.1	178.6
C(1)-C(2)	-0.490	-0.481	0.332	0.330	-0.915	-0.904	-0.360	-0.353	153.8	150.9
C(11)-C(12)	-0.491	-0.385	0.332	0.300	-0.915	-0.765	-0.360	-0.288	153.9	120.9
N(1)-N(2)	-0.425	-0.582	0.307	0.370	-0.485	-0.686	-0.273	-0.377	133.2	182.7
Se(1)...Se(2)	-0.004		0.009		0.022		0.001	1.1		
C(8)...H(32A)	-0.001		0.003		0.009		0.001	0.4		
C(18)...H(26A)	-0.001		0.003		0.010		0.001	0.4		
Se(1)...H(14A)		-0.004		0.008		0.025		0.001		1.3
Se(1)...H(32A)		-0.008		0.014		0.040		0.001		2.4
Se(2)...H(10B)		-0.008		0.013		0.043		0.002		2.4
Se(2)...H(22A)		-0.007		0.013		0.037		0.001		2.2
C(26)...H(15A)		-0.001		0.003		0.009		0.001		0.4

валентные взаимодействия в Па и Пс имеют положительные значения как лапласиана электронной плотности, так и электронной энергии, что позволяет отнести их к “взаимодействию закрытых оболочек” (closed-shell interaction). В данном типе взаимодействия атомов доминирует отток электронной плотности от критической точки в сторону ядер, что характерно для ионных и водородных связей, а также ван-дер-ваальсовых и специфических взаимодействий [38].

Для того чтобы исследовать экспериментально-теоретическую топологию электронной плотности в кристалле, мы использовали подход, основанный на рассеивающем факторе независимой области ячейки (кристаллический инвариом). Этот подход надежно себя зарекомендовал при изучении топологии электронной плотности в отсутствии прецизионных рентгеноструктурных исследований [39–44]. Здесь представляется важным понять реализуются ли Se···Se взаимодействия в кристалле (рис. 5). Отметим, что расстояния Se···Se в кристалле составляют 3.9683(5) Å заметно превосходят аналогичные расстояния после оптимизации геометрии молекулы Па (3.6771 Å). Энергия Se···Se взаимодействия в кристалле Па составляет 0.7 ккал/моль и ожидаемо меньше по сравнению

с изолированной молекулой (1.1 ккал/моль). С точки зрения распределения деформационной электронной плотности эти взаимодействия являются “пик-пик” взаимодействиями (рис. 6). Очевидно, что энергии Se···Se взаимодействия в кристалле Па недостаточно, чтобы стабилизиро-

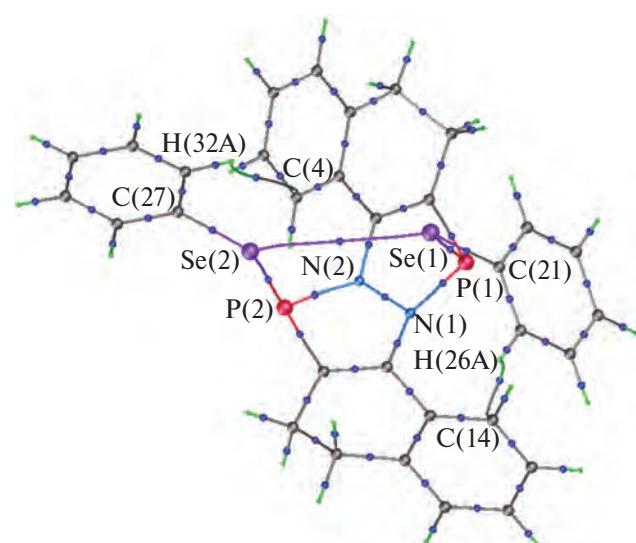


Рис. 5. Экспериментально-теоретический молекулярный граф соединения Па.

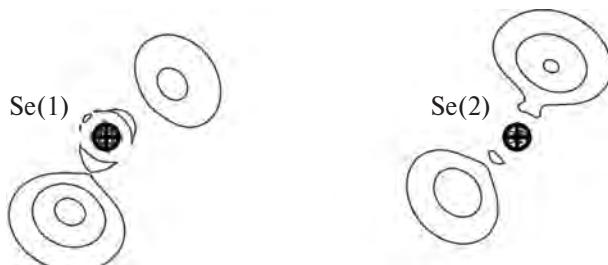


Рис. 6. Распределение деформационной электронной плотности в области контакта Se...Se.

ровать *цис*-конформацию. Однако в II реализуются два внутримолекулярных C(4)···H(32A) и C(14)···H(26A) взаимодействия (рис. 5), энергия которых составляет 2.8 ккал/моль. Кроме того, атомы селена принимают участие в Se(1)···H(7) и Se(2)···H(15) межмолекулярных взаимодействиях. Энергия этих взаимодействий равна 2.3 ккал/моль. По-видимому, в сумме эти взаимодействия и стабилизируют *цис*-конформацию молекулы II в кристалле (фиксируют расположение атомов селена в кристалле). Общая энергия всех вышеотмеченных составляет 5.8 ккал/моль. Отметим, что эта величина хорошо согласуется с разницей энергии между *цис*- и *транс*-конформациями в II по данным DFT расчетов (6.0 ккал/моль).

Интересно отметить, что, согласно теории Бейдера [12, 13], связь Se(1)–C(21) является ковалентной ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$. $he(\mathbf{r}) < 0$), а Se(2)–C(27) – промежуточной ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$. $he(\mathbf{r}) < 0$). Возможно, это связано с несколько различным распределением зарядов на этих связях. Атом Se(1) имеет несколько больший отрицательный заряд ($-0.17e$), по сравнению с Se(2) атомом ($-0.11e$). В свою очередь, атом C(21) имеет менее отрицательный заряд ($-0.08e$) по сравнению с C(27) атомом ($-0.12e$). Отметим, что в кристалле атомы селена заряжены более отрицательно, чем по данным расчета ($-0.04e$). Взаимодействия P–N и N–N являются промежуточными ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$. $he(\mathbf{r}) < 0$), а P–Se – ковалентными ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$. $he(\mathbf{r}) < 0$). Заряды на атомах азота ($-0.79e$, $-0.84e$) и фосфора ($1.15e$, $1.09e$) с учетом отличия в агрегатном состоянии (кристалл и газовая фаза) хорошо согласуются с расчетными.

Таким образом, с помощью методов PCA, ЯМР ^{31}P и квантово-химических расчетов было показано, что синтезированный нами бис(фенилселинил)-3а,6а-диаза-1,4-дифосфантален имеет различное строение в кристалле и растворе. В стабилизации 1,4-*цис*-формы в кристалле принимают участие нековалентные внутримолекулярные взаимодействия Se···Se, C···H, в то время как стабильности 1,1-формы в растворе способствуют нековалентные взаимодействия N···P, Se···H.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках госзадания FFSE-2023-0003 по теме “Рациональный дизайн, новые аспекты строения, физико-химических свойств и реакционной способности элементоорганических соединений” (№ 123031000054-5) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kornev A.N., Sushev V.V., Panova Yu.S. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 3243.
2. Panova Y.S., Sushev V.V., Dorado Daza D.F. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 11337.
3. Panova Yu., Khristolyubova A., Zolotareva N. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 5890.
4. Gupta N. // Phosphorus Heterocycles II. Topics in Heterocyclic Chemistry / Bansal R. ed. Berlin: Heidelberg Springer, 2010. V. 21. P. 175.
5. Karaghiosoff K., Cleve C., Schmidpeter A. // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 1986. V. 28. № 1–2. P. 289.
6. Zolotareva N.V., Sushev V.V., Panova Y.S. et al. // ChemPlusChem. 2023. V. 88(2). P. e202200438.
7. Grishin M.D., Zolotareva N.V., Panova Yu.S. et al. // Mendeleev Comm. 2023. V. 33. P. 631.
8. SAINT. Data Reduction and Correction Program. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2014.
9. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 3.
10. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
11. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
12. Bader R.F.W. // Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Oxford: Oxford Univ., 1990.
13. Cortes-Guzman F., Bader R.F.W. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 662662.
14. Keith T.A. AIMAll. Version 17.11.14. Overland Park KS USA: TK Gristmill Software, 2017. <https://aim.tkgristmill.com/>
15. Perdew J.P., Ernzerhof M., Burke K. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 9982.
16. Pritchard B.P., Altarawy D., Didier B. et al. // J. Chem. Inf. Model. 2019. V. 59. P. 4814.
17. Feller D. // J. Comput. Chem. 1996. V. 17. P. 1571.
18. Schuchardt K.L., Didier B.T., Elsethagen T. et al. // J. Chem. Inf. Model. 2007. V. 47. P. 1045.
19. Canal Neto A., Muniz E.P., Centoducatte R. et al. // J. Mol. Struc. 2005. V. 718. P. 219.
20. Camiletti G.G., Machado S.F., Jorge F.E. // J. Comput. Chem. 2008. V. 29. P. 2434.

21. Dovesi R., Erba A., Orlando R. et al. // WIREs Comput. Mol. Sci. 2018. V. 8. P. e1360.
22. Momma K., Izumi F. // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. P. 1272.
23. it Jelsch C., Guillot B., Lagoutte A. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2005. V. 38. P. 38.
24. Stash A.I., Tsirelson V.G. // J. Appl. Cryst. 2014. V. 47. P. 2086.
25. Batsanov S.S. // Inorg. Mater. 2001. V. 37. P. 871.
26. Parveen S., Kilian P., Slawin A.M. et al. // Dalton Trans. 2006. V. 21. P. 2586.
27. Artem'ev A.V., Malysheva S.F., Sukhov B.G. et al. // Mendeleev Comm. 2012. V. 22. № 1. P. 18.
28. Artem'ev A. V., Gusarova N. K., Malysheva S. F. et al. // Tetrahedron Lett. 2010. V. 51. № 16. P. 2141.
29. Veljković I.S., Kretić D.S., Veljković D.Ž. // CrystEngComm. 2021. T. 23. № 18. C. 3383.
30. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P. et al. // The Cambridge structural database. Structural Science. 2016. V. B72(2). P. 171.
31. Панова Ю.С., Христолюбова А.В., Сущев В.В., и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2021. С. 1973 (Panova Yu.S., Khristolyubova A.V., Sushev V.V., et al. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2021. V. 70. P. 1973).
32. Sushev V.V., Zolotareva N.V., Grishin M.D., et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2023. V. 93. Suppl. 3. P. S713.
33. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 285. P. 170.
34. Espinosa E., Alkorta I., Rozas I. et al. // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 336. P. 457.
35. Tsirelson V.G., Ozerov R.P. // Electron Density and Bonding in Crystals: Principles, Theory and X-Ray Diffraction Experiments in Solid State Physics and Chemistry. IOP Publ., Bristol, 1996.
36. Cremer C., Kraka E. // Croat. Chim. Acta. 1984. V. 57. P. 1259.
37. Bader R.F.W. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 7314.
38. Bushmarinov I.S., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu. // Russ. Chem. Rev. V. 78. P. 283.
39. Fukin G.K., Cherkasov A.V. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. P. 182.
40. Pocheukova T.S., Fukin G.K., Baranov E.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2022. V. 531. P. 120734.
41. Rumyantsev R.V., Zhigulin G.Yu., Zabrodina G.S. et al. // Mendeleev Commun. 2023. V. 33. P. 41.
42. Illichev V.A., Rogozhin A.F., Belyakova A.V. et al. // Organometallics. 2023. V. 42. P. 2792.
43. Illichev V.A., Rogozhin A.F., Rumyantsev R.V. et al. // Inorg. Chem. 2023. V. 62, P. 12625.
44. Bubnov M.P., Zolotukhin A.A., Fukin G.K. et al. // Dalton Trans. 2024. V. 53. P. 9151.

Influence of Noncovalent Se···Se, N···P, and Se···H Interactions on the Structures of 1,4-Bis(phenylselenyl)-3a,6a-diaza-1,4-diphosphapentalene in Crystal and Solution

V. V. Sushev^a, N. V. Zolotareva^a, M. D. Grishin^a, R. V. Rumyantsev^a, G. K. Fukin^a, and A. N. Kornev^{a, *}

^aRazuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia

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

The reaction of annelated 1,4-dichloro-3a,6a-diaza-1,4-diphosphapentalene (DDP₂Cl₂, I) with 2 equivalents of lithium phenyl selenolate (PhSeLi) results in the substitution of the chlorine atoms by the PhSe group and formation of exclusively *cis* isomer of annelated 1,4-bis(phenylselenyl)-3a,6a-diaza-1,4-diphosphapentalene (II) according to the XRD data. The noncovalent Se···Se interaction (3.968 E) is observed in the crystal of compound II. The *cis*-II isomer is by 6.0 kcal/mol thermodynamically more favorable than *trans*-I according to the DFT/B3LYP/6-31G(d) calculations. The *cis*-1,4-bis(phenylselenyl) and 1,1-bis(phenylselenyl) isomers (the latter is formed due to the easy migration of the PhSe group) are equilibrated in the solution. Noncovalent N···P and Se···H interactions participate in the stabilization of the 1,1-isomer. The crystallographic structural information is available at the Cambridge Crystallographic Data Centre (CIF file CCDC no. 2357640).

Keywords: diazadiphosphapentalenes, diazaphospholes, two-coordinated phosphorus, selenium–selenium and nitrogen–phosphorus noncovalent interactions

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИДЕНТАТНЫЕ *бис*-ГЕТЕРОЦИКЛЫ НА ОСНОВЕ ДИ- И ТРИКЕТОПОДОБНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ БЛОКОВ В ПОЛУЧЕНИИ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА(II)

© 2025 г. Ю. О. Эдилова¹, Ю. С. Кудякова¹, М. С. Валова¹, Н. В. Лосева², П. А. Слепухин^{1, 2},
В. И. Салоутин¹, Д. Н. Бажин^{1, 2, *}

¹Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург,
Россия

*e-mail: dnbazhin@gmail.com

Поступила в редакцию 17.05.2024 г.

После доработки 20.07.2024 г.

Принята к публикации 25.07.2024 г.

Разработан подход к синтезу полидентатных лигандов, в структуре которых NH-пиразольный цикл соединен гидразонной группой с азиновым фрагментом (пиридином либо пирамидином). В реакциях с хлоридом цинка(II) полученные *бис*-гетероциклические соединения выступают в качестве тридентатных лигандов, образуя моноядерные комплексы $[Zn(L)Cl_2]$ (CCDC № 2352630 (I), 2352631 (II)). Для комплекса II, содержащего в качестве азинового фрагмента пиридиновый цикл, измерены абсолютный квантовый выход ($QY = 12\%$) и время жизни флуоресценции ($\tau = 2.64$ нс).

Ключевые слова: фторированные пиразолы, пирамидин, пиридин, конденсация, УФ спектроскопия

DOI: 10.31857/S0132344X25010054, **EDN:** MHJTLT

Азотсодержащие гетероциклы, в том числе би- и трициклические, широко используются в дизайнеmono- и полиядерных координационных соединений переходных металлов. Повышенный интерес к таким системам обусловлен их магнитными, люминесцентными и каталитическими свойствами (схема 1) [1–6].

К перспективным гетероциклическим лигандам можно отнести пиразол, пиридин и пирамидин, которые также являются структурными фрагментами многих биологически активных веществ [7–12]. Интерес к комплексам на основе двухвалентного цинка обусловлен проявляемыми ими фотolumинесцентными свойствами, а также спектром биологической активности, в том числе антибактериальной, антиоксидантной, противоопухолевой и т.д. [13–23].

Ранее нами были разработаны методы синтеза функционализированных пиразолов на основе последовательных превращений аналогов 1,2,4-трикетонов [24–29]. При этом получаемый ацетил-пиразол (L^1) может выступать в качестве исходного соединения для получения *бис*-пиразолов и бициклических систем L^2 – L^4 (схема 2) [24–26].

Для синтеза соединения, содержащего в структуре два различных гетероцикла (L^2), осуществлено кислотно-катализируемое взаимодействие ацетил-

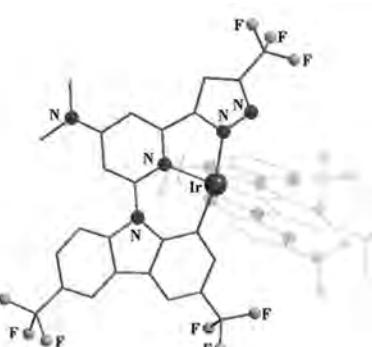
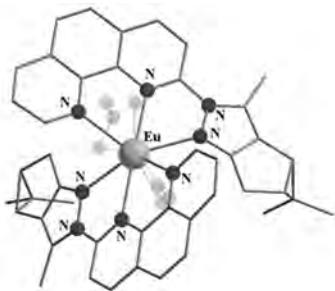
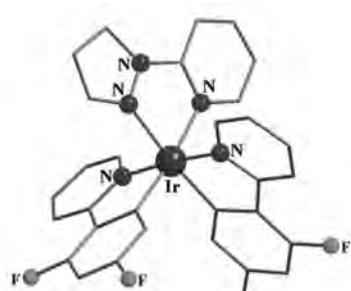
пиразола L^1 с 2-гидразинопиридином [25]. В данном исследовании нами предложен подход к модификации ацетильного заместителя пиразола L^1 , позволяющий объединить в структуре пиразольный и пирамидиновый фрагмент (схема 3). Координационные возможности представленных соединений продемонстрированы на примере образования комплексов цинка(II), а также изучены их фотофизические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом органических соединений и новых комплексов, выполняли на воздухе с использованием коммерческих реагентов. 5-(Ацетил)-3-(трифторметил)-1*H*-пиразол (L^1) синтезировали из 2,3-бутандиона согласно работам [24, 25]. Пиразолопиридин (L^4) [25] и 4-этокси-1,1,1-трифторбут-3-ен-2-он [30] получали по ранее опубликованным методикам.

ИК-спектры соединений регистрировали на ИК-Фурье спектрометре PerkinElmer Spectrum One в интервале 400–4000 cm^{-1} с использованием приставки диффузного отражения для твердых веществ. Элементный анализ выполняли на автоматическом анализаторе PerkinElmer PE 2400 Series II.

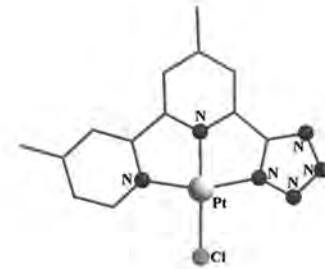
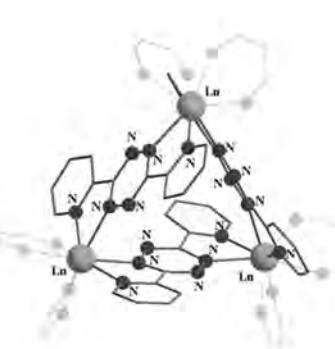
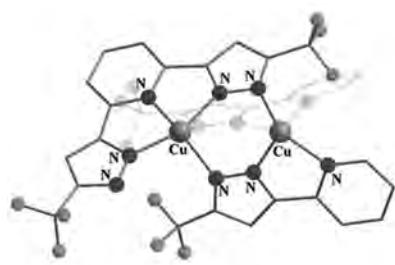
Спектры поглощения записывали на спектрофотометре Shimadzu-2600 (Япония). Спектры



Adv. Funct. Mater. 2008, 18, 2123–2131

J. Struct. Chem. 2019, 60, 1314–1326

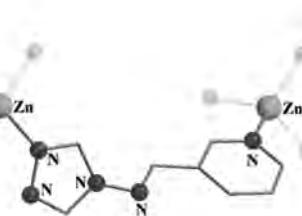
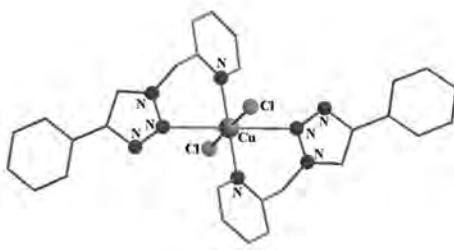
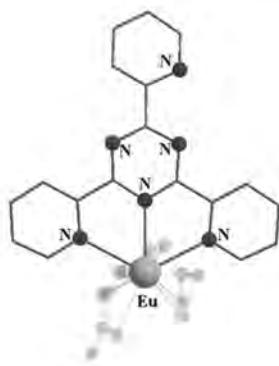
Inorg. Chem. 2022, 61, 8898–8908



Dalton Trans. 2013, 42, 4513–4521

J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 908–911

Inorg. Chem. Comm. 2013, 30, 120–123



Polyhedron 2006, 25, 1057–1068

Polyhedron 2010, 29, 70–83

Inorg. Chem. Acta 2023, 547, 121359

Схема 1. Примеры координационных соединений на основе полигетероциклических лигандов.

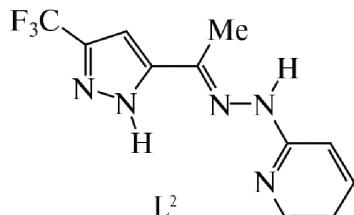
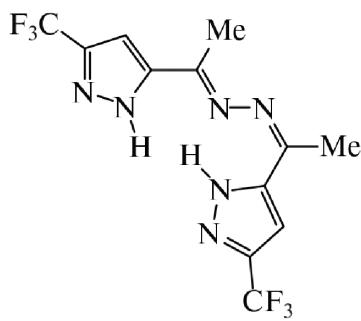
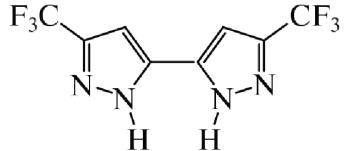
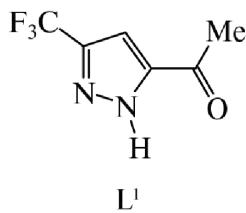


Схема 2. Примеры бис-гетероциклических соединений и CF₃-ацетилпиразола, полученных на основе аналогов CF₃-1,2,4-трикетона.

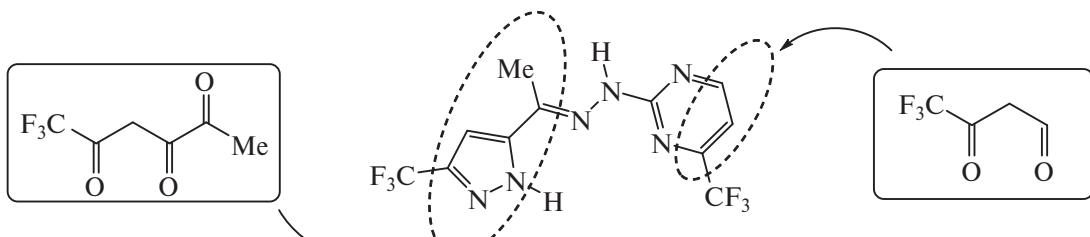


Схема 3. Дизайн бициклического лиганда на основе ди- и трикетонов.

поглощения твердых веществ записывали с помощью приставки интегрирующая сфера в области 190–1400 нм.

Измерения фотолюминесценции проводили на приборе Spectrofluorometer FS5 фирмы Edinburgh Instruments (Великобритания) с ксеноновой дуговой лампой постоянного свечения 150 Вт. Спектры возбуждения, испускания и данные времени жизни флуоресценции соединений в твердом виде записывали с помощью приставки SC-10 на базе TCSPC. Время жизни флуоресценции определяли с использованием пикосекундного пульсирующего светодиодного лазера EPLED-300 с длиной волны возбуждения 292,8 нм. Функция отклика прибора (IRF) была зарегистрирована в описанных условиях путем замены образца рассеивателем из кремнезема. Данные о временном затухании были проанализированы с использованием программного пакета Fluoracle. Абсолютные квантовые выходы определяли на приставке интегрирующая сфера SC-30.

Синтез пиразола (L^5). Аминогуанидина гидрокарбонат (680 мг, 5 ммоль) растворяли в смеси 15 мл этанола и 1 мл HCl, добавляли ацетилпиразол L^1 (890 мг, 5 ммоль) и кипятили реакционную смесь в течение 4 ч при перемешивании. Затем охлаждали массу до -10°C , выпадавший осадок отфильтровывали, промывали горячим ацетоном и сушили. Выход 974 мг (72%), бесцветный порошок, $T_{\text{пл}} = 274^\circ\text{--}276^\circ\text{C}$.

Найдено, %: C 30.83; H 3.88; N 30.87.

Для $C_7H_1N_6ClF_3$

вычислено, %: C 31.06; H 3.72; N 31.05.

ИК-спектр (ν , см $^{-1}$): 3380–3146 (N—H, C—H); 1698–1612, 1497–1324, 1260 (C=C, C=N); 1149–1082 (C—F).

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц; ДМСО- d_6 ; δ , м.д.): 2.32 (с, 3H, Me), 7.02 (с, 1H, CH), 7.66–8.25 (м, 4H, NH, NH₂), 11.73 (с, 1H, NH), 13.98 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц; ДМСО- d_6 ; δ , м.д., J , Гц): 14.5, 104.4, 121.5 (к, CF₃, $J = 267.9$), 141.3, 141.5 (к, CCF₃, $J = 36.3$), 142.2, 156.1. Спектр ЯМР ^{19}F (376 МГц; ДМСО- d_6 ; δ , м.д.): 102.02 (с, CF₃).

Синтез пиразолопиримидина (L^6). Пиразол L^5 (541 мг, 2 ммоль), 4-этокси-1,1,1-трифторбут-3-ен-2-он (336 мг, 2 ммоль) и ацетата натрия (164 мг, 2 ммоль) кипятили в 5 мл 1,4-диоксана в течение 5 ч при перемешивании, после охлаждения добавляли

15 мл воды, выпадавший осадок отфильтровывали, промывали гексаном и сушили. Выход 548 мг (81%), желтый порошок $T_{\text{пл}} = 202^\circ\text{--}204^\circ\text{C}$.

Найдено, %: C 38.92; H 2.49; N 24.47.

Для $C_{11}H_8N_6F_6$

вычислено, %: C 39.06; H 2.38; N 24.85.

ИК-спектр (ν , см $^{-1}$): 3194–3011 (N—H, C—H); 1575–1331, 1236 (C=C, C=N); 1148–1082 (C—F).

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц; ДМСО- d_6 ; δ , м.д., J , Гц): 2.35 (с, 3H, Me), 6.89 (с, 1H, CH), 7.21 (д, 1H, CH_(pyrim), $J = 4.8$), 8.80 (д, 1H, CH_(pyrim), $J = 4.8$), 10.85 (с, 1H, NH), 13.89 (с, 1H, NH_(pyraz)). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц; ДМСО- d_6 ; δ , м.д., J , Гц): 14.7, 103.1, 108.4, 120.6 (к, CF_{3(pyrim)}, $J = 275.4$), 121.6 (к, CF₃, $J = 268.3$), 141.3, 141.4 (к, CCF₃, $J = 36.7$), 143.3, 154.9 (к, CCF_{3(pyrim)}, $J = 35.1$), 160.5, 161.9. Спектр ЯМР ^{19}F (470 МГц; ДМСО- d_6 ; δ , м.д.): 91.43 (с, 3F, CF_{3(pyrim)}), 99.52 (с, 3F, CF₃).

Общий метод синтеза комплексов [ZnL 6 Cl₂(MeCN)] (I) и [ZnL 4 Cl₂] (II). Навеску ZnCl₂ (137 мг, 1 ммоль) добавляли к раствору L 4 или L 6 (1 ммоль) в 10 мл MeCN, далее смесь грели при 50°C в течение 1 ч при перемешивании, пропускали через слой Celite® 545 и упаривали при комнатной температуре.

[ZnL 6 Cl₂(MeCN)] (I). Выход 137 мг (26%), оранжевый порошок.

Найдено, %: C 30.05; H 2.32; N 19.24.

Для $C_{13}H_{11}N_7Cl_2F_6Zn$

вычислено, %: C 30.28; H 2.15; N 19.02.

ИК-спектр (ν , см $^{-1}$): 3454–3058 (N—H, C—H); 1582, 1468, 1331, 1258 (C=C, C=N); 1185–1080 (C—F), 389, 306 (Zn—Cl, Zn—N).

[ZnL 4 Cl₂] (II). Выход 154 мг (38%), желтый порошок.

Найдено, %: C 32.34; H 2.67; N 17.48.

Для $C_{11}H_{10}N_5Cl_2F_3Zn$

вычислено, %: C 32.58; H 2.49; N 17.27.

ИК-спектр (ν , см $^{-1}$): 3438, 3183–2880 (N—H, C—H); 1616, 1479, 1320, 1273 (C=C, C=N); 1172–1087 (C—F), 346, 330, 311 (Zn—Cl, Zn—N).

PCA. Кристаллографические данные для монокристаллов комплексов I, II получены на автоматическом 4-х кружном дифрактометре с CCD-детектором “Xcalibur 3” по стандартной процедуре (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование с шагом 1° при $T = 295(2)$ К). Введена эмпирическая поправка на поглощение.

Структура определена прямым статистическим методом и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели “наездника”. Все расчеты проведены в программной оболочке Olex [13] с использованием программного пакета SHELX [32]. Ос-

новные кристаллографические данные и параметры уточнения для комплексов I, II приведены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры структур I (CCDC № 2352630) и II (CCDC № 2352631) депонированы в Кембриджском банке структурных данных (deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для комплексов I, II

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула*	C ₁₃ H ₁₁ N ₇ F ₆ Cl ₂ Zn	C ₁₁ H ₁₀ N ₅ F ₃ Cl ₂ Zn
<i>M</i>	515.55	405.51
<i>T</i> , К	295	295
Сингония	Триклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>P</i> ī	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>Z</i>	2	8
<i>a</i> , Å	9.3007(5)	13.7506(10)
<i>b</i> , Å	10.1705(6)	14.0351(11)
<i>c</i> , Å	10.7907(4)	16.0726(10)
α , град	90.893(4)	90
β , град	100.203(4)	93.204(5)
γ , град	94.252(5)	90
<i>V</i> , Å ³	1001.38(9)	3097.0(4)
ρ (выч.), г см ⁻³	1.710	1.739
μ , мм ⁻¹	1.562	1.963
<i>F</i> (000)	512	1616
Размер кристалла, мм	0.48 × 0.39 × 0.31	0.47 × 0.31 × 0.16
Область сбора данных по θ , град	3.84–61.72	7.59–62.47
Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 13$ $-14 \leq k \leq 14$ $-15 \leq l \leq 14$	$-18 \leq h \leq 19$ $-19 \leq k \leq 18$ $-21 \leq l \leq 13$
Число измеренных отражений	8002	12420
Число независимых отражений	5379	4458
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	3813	2353
Количество уточняемых параметров	291	255
GOOF	1.024	1.005
R_1 , wR_2 ($I \geq 2\sigma(I)$)	0.0455, 0.1013	0.0484, 0.0994
R_1 , wR_2 (все отражения)	0.0729, 0.1151	0.1155, 0.1405
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0.47/–0.51	0.50/–0.79

* Брутто-формула для I рассчитана с учетом сольватной молекулы ацетонитрила.

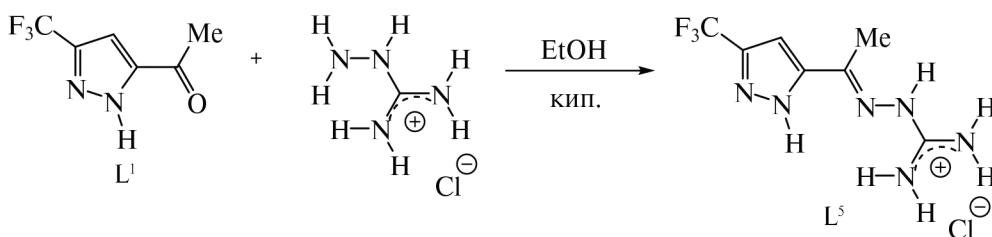


Схема 4

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие ацетилсодержащего пиразола L^1 с гидрохлоридом аминогуанидина в этаноле при кипячении приводит к образованию соответствующего гидразона L^5 , содержащего амино-вой фрагмент (схема 4). Спектральным доказательством образования гидразонного фрагмента в соединении L^5 является смещение сигнала метильной группы в протонном спектре ЯМР в сильное поле по сравнению с ацетилпиразолом L^1 . При этом амидин L^5 находится в протонированной форме, о чем свидетельствует уширенный мультиплет при $\delta_H \sim 7.66$ – 8.25 м. д. с интегральной интенсивностью, соответствующей четырем протонам.

Известно, что амидины легко вступают в реакцию с алcoxиенонами, давая пириимины [33, 34]. Реакция между продуктом L^5 и CF_3 -этоксиеноном под действием ацетата натрия в качестве основания приводит к получению бис-гетероциклического производного L^6 , в котором гидразонная группа выступает линкером между пиразольным и пиридиновым кольцами (схема 5). В спектре ЯМР ^{19}F соединения L^6 регистрируется второй сигнал трифторметильной группы при $\delta_F \sim 91$ м. д., соответствующий заместителю пиридинового кольца. При этом в спектре ЯМР 1H появляются слабые

бопольные сигналы протонов шестичленного азагетероцикла при $\delta_H \sim 7.2$ и 8.8 м. д.

Далее при кипячении в ацетонитриле эквимолярных количеств пиразолопиридина L^6 и хлорида цинка(II) с последующим упариванием раствора были получены кристаллы соединения I, пригодные для проведения рентгеноструктурного анализа (схема 6, рис. 1). Аналогичным образом из реакционной массы получены монокристаллы комплекса II из пиразолопиридина L^4 (схема 6, рис. 2).

Сопоставление спектров ЯМР лигандов L^6 , L^4 и комплексов I, II указывает на незначительные смещения химических сдвигов протонов и атомов фтора. При этом характеристичным признаком образования комплексов является уширение сигналов протонов, относящихся к гетероциклическим фрагментам лигандов. В комплексах I, II ион цинка(II) координирует два атома хлора и три атома азота *бис*-гетероциклического лиганда, относящихся к пиразольному, пиридиновому (или пиридиновому) кольцам, а также гидразонному фрагменту. Молекулы бициклических лигандов L^4 и L^6 и, соответственно, N-центры, связанные с ионом металла, находятся в одной плоскости, а атомы хлора расположены по разные сто-

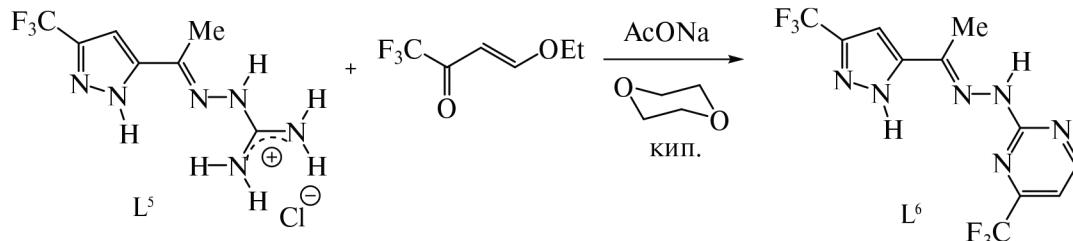


Схема 5

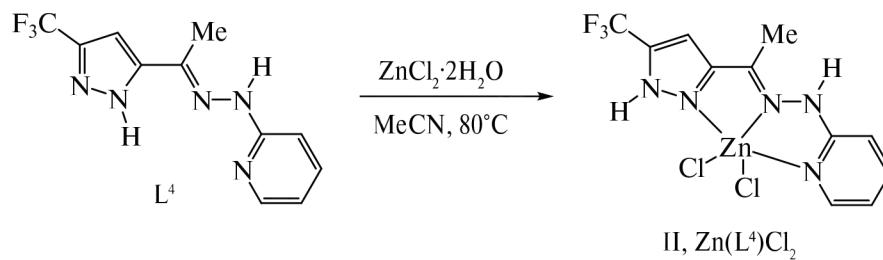
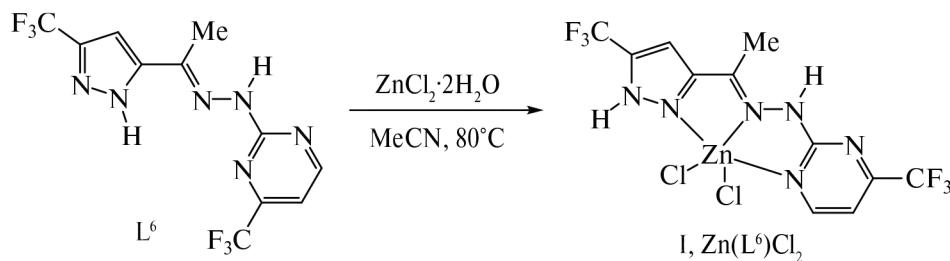


Схема 6

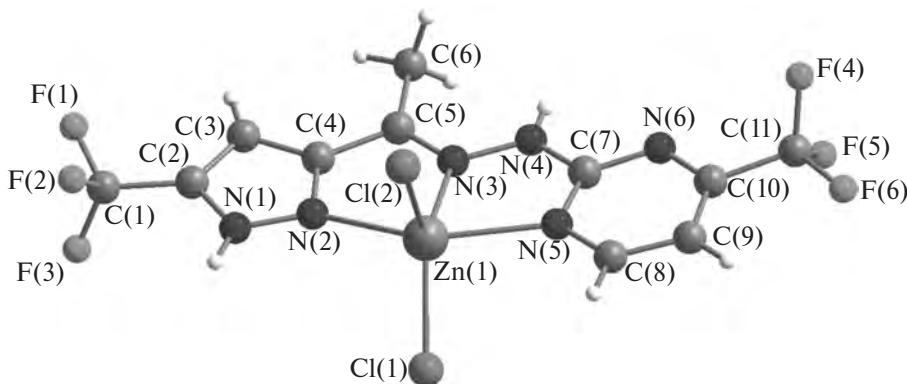


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса I.

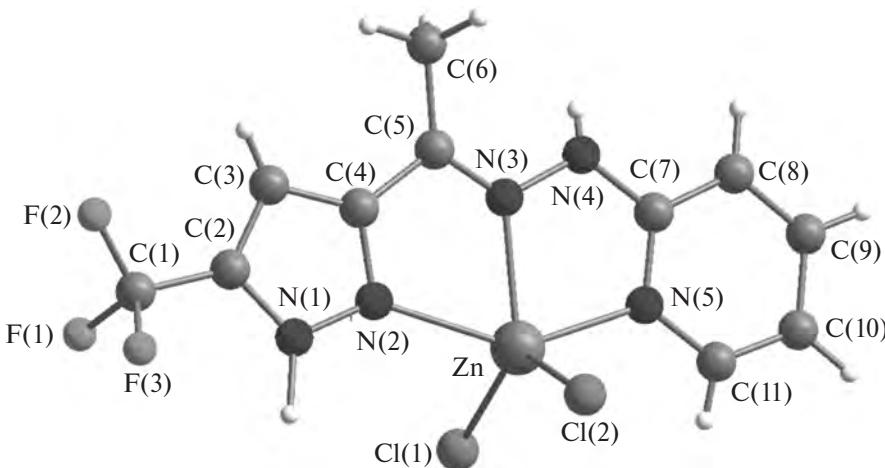


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса II.

роны от нее. Интересно отметить, что в случае лиганда L^6 в координации к иону цинка участвует атом азота пиримидина, в *para*-положении от которого находится электроноакцепторная трифторметильная группа. Длины связей Cl–Zn(II) и угол Cl(1)...Zn...Cl(2) уменьшаются при переходе от $Zn(L^6)Cl_2$ к $Zn(L^4)Cl_2$. Интересно отметить, что наименьшая длина связи N–Zn(II) наблюдается при координации с пиридиновым фрагментом в случае соединения $Zn(L^4)Cl_2$. При замене пиридина на пиримидин в лиганде происходит выравнивание длин связей между цинком(II) и гетероароматическими атомами азота до $\sim 2.22 \text{ \AA}$.

Различная геометрия координационного окружения $[ZnN_3Cl_2]$ в двух комплексах I, II (см. табл. 2) обусловлена не только природой гетероциклических фрагментов лигандов, но и межмолекулярны-

ми контактами (рис. 3, 4). С помощью программы SHAPE рассчитаны отклонения от пяти возможных геометрий $[ZnN_3Cl_2]$, при этом наименьшее значение соответствует наилучшему соответствуию с выбранным полиэдром [35]. Так, в кристаллических упаковках соединений I, II можно выделить молекулы с такой взаимной ориентацией металлоцентров, которая обеспечивает наименьшее расстояние между ионами цинка (рис. 5, 6, табл. 3). При этом гетероциклические лиганды двух сближенных молекул находятся в параллельных плоскостях, расстояние между которыми составляет ~ 2.09 и 2.03 \AA для комплексов I, II соответственно (рис. 3, 4). Подобная взаимная ориентация двух молекул приводит к коротким межмолекулярным контактам между атомами хлора и водорода NH пирацола, что, по-видимому, определяет различие

Таблица 2. Расчетные данные геометрии координационного окружения ионов цинка для комплексов I, II^{*}

Вид геометрии	I	II
Пентагон, D_{5h}	31.615	32.916
Октаэдр с вакантной вершиной, C_{4v}	5.533	7.531
Треугольная бипирамида, D_{3h}	3.339	2.495
Квадратная пирамида, $C4v$	3.057	4.393
Треугольная бипирамида Джонсона J12, D_{3h}	6.778	6.081

^{*}Согласно данным, полученным в программе SHAPE [35].

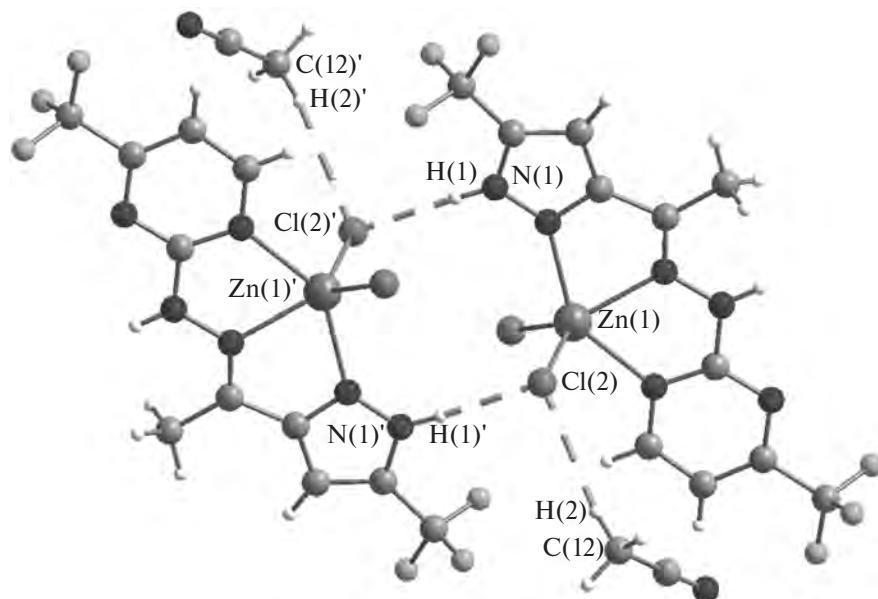


Рис. 3. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса I с указанием межмолекулярных контактов: N(1)–H(1)...Cl(2)' 2.287 Å (симметрия $-x, 1-y, 1-z$), C(12) – H(2)...Cl(2) 2.886 Å (симметрия $x, -1+y, z$).

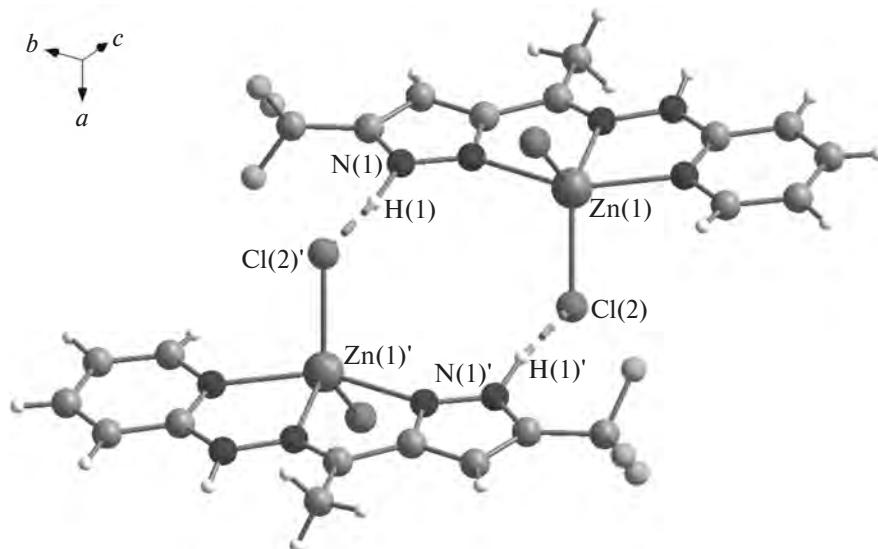


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса II с указанием межмолекулярных контактов: N(1) – H(1)...Cl(2)' 2.011 Å (симметрия $1/2-x, 1/2-y, 1-z$).

длин связей Zn–Cl в $[\text{ZnN}_3\text{Cl}_2]$ (табл. 3). В случае $\text{Zn}(\text{L}^4)\text{Cl}_2$ молекулы ацетонитрила взаимодействуют с одним из атомов хлора, внося дополнительный вклад в перераспределение электронной плотности, что влияет на изменение длин связей в фрагменте $[\text{ZnN}_3\text{Cl}_2]$ (рис. 3). Наличие двух трифторметильных групп в лиганде L^6 определяет взаимную ориентацию фторалкильных групп соседних молекул таким образом, что в результате формируется слоистая упаковка молекул комплекса (рис. 5).

Исследованы фотофизические свойства лигандов и комплексов цинка на их основе в твердом виде и в растворе ацетонитрила. В спектрах поглощения для индивидуальных лигандов L^4 , L^6 в CH_3CN наблюдаются электронные переходы $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ (табл. 4). Для комплекса I в растворе

и в твердом виде зарегистрирован аналогичный вид спектров с незначительным смещением полос поглощения.

В отличие от соединения I для комплекса II происходит батохромный сдвиг полос поглощения по сравнению с исходным лигандом L^4 . В твердом виде для продукта II наблюдается эмиссия в синей области с максимумами при 429 и 485 нм (рис. 7). При этом время жизни флуоресценции комплекса II составило 2.64 нс, а абсолютный квантовый выход равен 12%.

Таким образом, используя синтетический потенциал аналогов 1,2,4-трикетонов и β -дикетонов предложен эффективный подход к синтезу фторсодержащих бигетероциклических соединений. Объединение пиразольного и азинового циклов

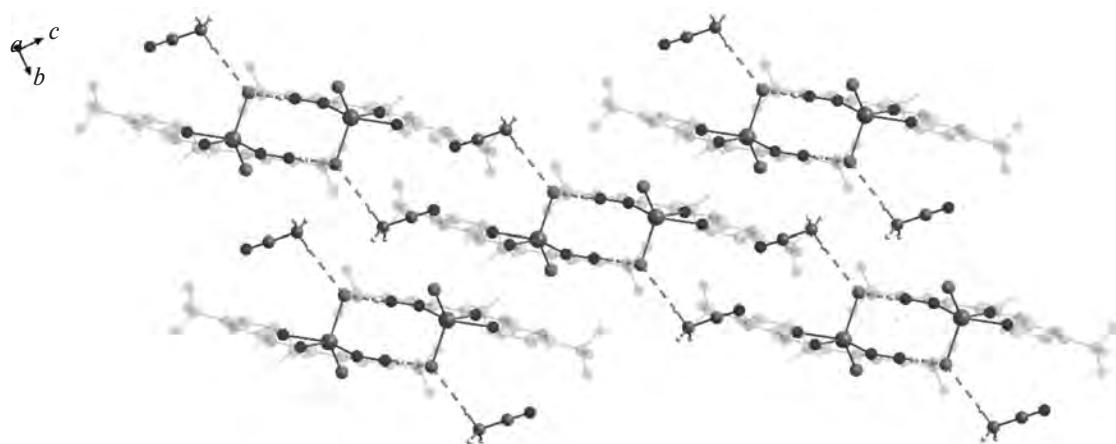


Рис. 5. Кристаллическая упаковка комплекса I, демонстрирующая расположение $[ZnN_3Cl_2]$ фрагментов. Структуры лигандов частично обесцвечены для упрощения восприятия.

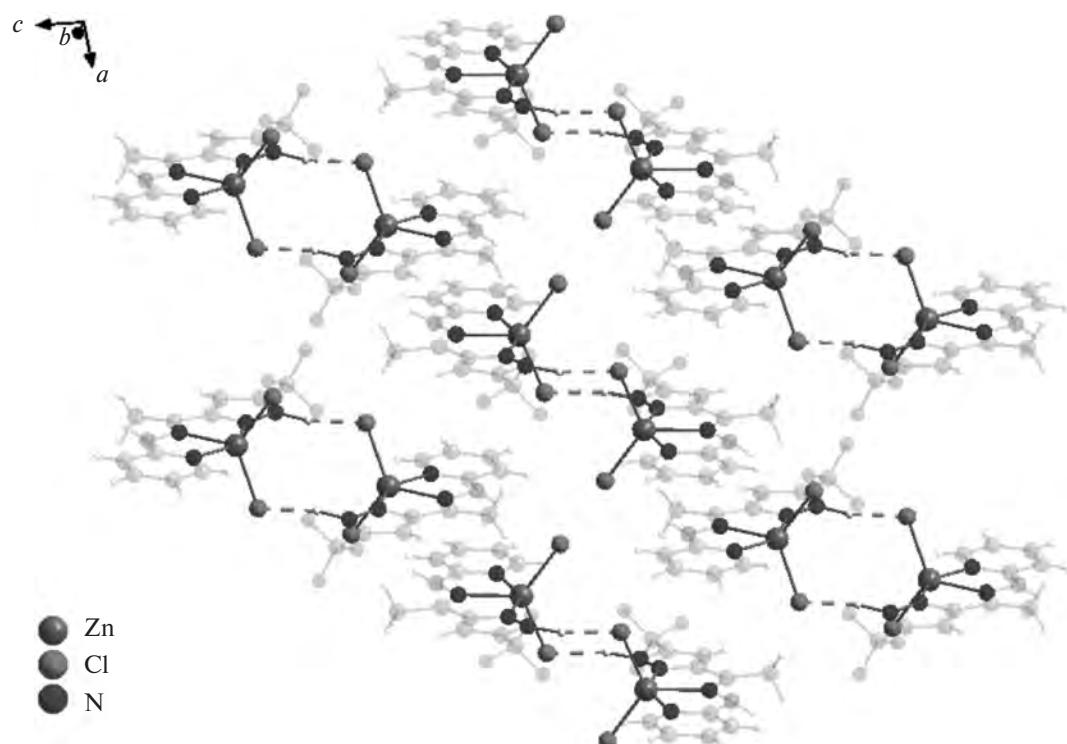


Рис. 6. Кристаллическая упаковка комплекса II, демонстрирующая расположение $[ZnN_3Cl_2]$ фрагментов. Структуры лигандов частично обесцвечены для упрощения восприятия.

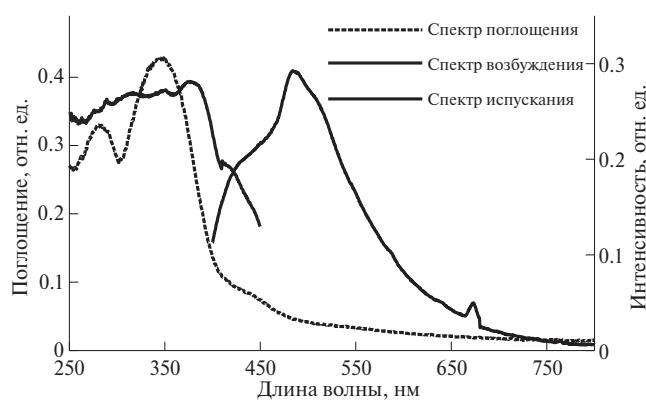


Рис. 7. Спектры поглощения, возбуждения и флуоресценции комплекса II в твердом виде при 300 К.

посредством гидразонного линкера приводит к тридентатным лигандам, на основе которых получены моноядерные комплексы цинка(II). Установлено, что варьирование природы шести-членного гетероциклического фрагмента приводит к изменению состава и кристаллической упаковки комплексов, а также их фотофизических свойств. Оптимизация люминесцентных характеристик представленных комплексов цинка возможна за счет структурных изменений азинового фрагмента, что является объектом дальнейших исследований.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Таблица 3. Основные геометрические характеристики комплексов I, II

Длина связи/расстояние	$d, \text{\AA}$	Угол	$\omega, \text{град}$
$\text{Zn}(\text{L}^6)\text{Cl}_2$ (I)			
N(2)-Zn(1)	2.220(2)	Cl(1)Zn(1)Cl(2)	117.17(3)
N(3)-Zn(1)	2.154(2)	N(2)Zn(1)N(3)	72.64(7)
N(5)-Zn(1)	2.223(2)	N(3)Zn(1)N(5)	72.25(8)
Zn(1)-Cl(1)	2.225(1)	Cl(2)Zn(1)N(3)	110.14(6)
Zn(1)-Cl(2)	2.241(1)	Cl(1)Zn(1)N(3)	132.46(6)
Zn(1)...Zn(1)'	5.475(1)		
$\text{Zn}(\text{L}^4)\text{Cl}_2$ (II)			
N(2)-Zn(1)	2.292(3)	Cl(1)Zn(1)Cl(2)	122.74(4)
N(3)-Zn(1)	2.147(3)	N(2)Zn(1)N(3)	71.31(11)
N(5)-Zn(1)	2.136(3)	N(3)Zn(1)N(5)	74.78(11)
Zn(1)-Cl(1)	2.243(1)	Cl(2)Zn(1)N(3)	115.61(8)
Zn(1)-Cl(2)	2.260(1)	Cl(1)Zn(1)N(3)	121.46(9)
Zn(1)...Zn(1)'	5.850(1)		

Таблица 4. Фотофизические свойства комплексов I и II в твердом виде при 300 К

Соединение	Максимумы полос поглощения, нм	Максимумы полос испускания, нм	Время жизни флуоресценции, нм	Абсолютный квантовый выход, %
L^4	231, 291			
L^6	231, 314			
I	225, 294			
II	283, 344, 438	429, 485	2.64 нс	12

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Спектроскопия и анализ органических соединений” на базе Института органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН и при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 24-23-00355, <https://rscf.ru/en/project/24-23-00355/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- He L., Duan L., Qiao J. et al. // Adv. Funct. Mater. 2008. V. 18. P. 2123.
<https://doi.org/10.1002/adfm.200701505>
- Dolinar B.S., Alexandropoulos D.I., Vignesh K.R. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 908.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b12495>
- Bryleva Yu.A., Glinskaya L.A., Agafontsev A.M. et al. // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. P. 1810.
<https://doi.org/10.1134/S0022476619080110>
- Bazhina E.S., Bovkunova A.A., Shmelev M.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2023. V. 547. P. 121359.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.121359>
- Zhu Z.-L., Gnanasekaran P., Yan J., Zheng Z. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. P. 8898.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01026>
- Yeh H.-H., Ho S.-T., Chi Y.P. et al. // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 7681.
<https://doi.org/10.1039/C3TA10988G>
- Lu C.-W., Wang Y., Chi Y. // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. P. 17892.
<https://doi.org/10.1002/chem.201601216>
- Hirahara M., Iwamoto A., Teraoka Y.P. et al. // Inorg. Chem. 2024. V. 63. P. 1988.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c03716>
- Berkbigler G., Liu Q., Hoefer N. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2024. P. e202300548.
<https://doi.org/10.1002/ejic.202300548>
- Parshad M., Kumar D., Verma V. // Inorg. Chim. Acta. 2024. V. 560. P. 121789.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121789>
- Kapustina A., Tupolova Y.P., Popov L.D. et al. // Dalton Trans. 2024. V. 53. P. 3330.
<https://doi.org/10.1039/D3DT03750A>
- Saloutin V.I., Edilova Y.O., Kudyakova Y.S. et al. // Molecules. 2022. V. 27. 7894.
<https://doi.org/10.3390/molecules27227894>
- Yan Y.-B., Yang R.-W., Zhang H.-W. et al. // J. Mol. Struct. 2024. V. 1299. P. 137148.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.137148>
- Barbieri A., Accorsi G., Armaroli N. // Chem. Commun. 2008. P. 2185.
<https://doi.org/10.1039/b716650h>

15. *Alam P., Climent C., Alemany P., Laskar I.R.* // J. Photochem. Photobiol. C. 2019. V. 41. P. 100317. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2019.100317>
16. *Tong X.-L., Xiong C., Lin J.-Q. et al.* // J. Mol. Struct. 2018. V. 1152. P. 344. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.09.054>
17. *Zhang X., Chi Z., Zhang Y. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2013. V. 1. P. 3376. <https://doi.org/10.1039/c3tc30316k>
18. *Ali A., Pervaiz M., Saeed Z. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2022. V. 145. P. 109903. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109903>
19. *Farfán R.A., Britos M.L., Gómez M.I. et al.* // J. Mol. Struct. 2022. V. 1258. P. 132654. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132654>
20. *Pervaiz M., Sadiq A., Sadiq S. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2022. V. 137. P. 109206. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109206>
21. *Pellei M., Bello F.D., Porchia M., Santini C.* // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 445. P. 214088. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214088>
22. *Kumar N., Roopa, Bhalla V., Kumar M.* // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 427. P. 213550. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213550>
23. *Tarushi A., Totta X., Papadopoulos A. et al.* // Eur. J. Med. Chem. 2014. V. 74. P. 187. <https://doi.org/10.1016/j.ejmchem.2013.12.019>
24. *Bazhin D.N., Chizhov D.L., Röschenthaler G.-V. et al.* // Tetrahedron Lett. 2014. V. 55. № 42. P. 5714. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2014.08.046>
25. *Edilova Y.O., Kudyakova Y.S., Kiskin M.A et al.* // J. Fluor. Chem. 2022. V. 253. P. 109932. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2021.109932>
26. *Bazhin D.N., Kudyakova Y.S., Röschenthaler G.-V et al.* // Eur. J. Org. Chem. 2015. P. 5236. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201500737>
27. *Кудякова Ю.С., Оноприенко А.Я., Слепухин П.А. и др.* // Химия гетероциклических соединений. 2019. Т. 55. С. 517. (*Kudyakova Y.S., Onoprienko A.Y., Slepukhin P.A. et al.* // Chem. Heterocycl. Comp. 2019. V. 55. P. 517). <https://doi.org/10.1007/s10593-019-02488-4>
28. *Bazhin D.N., Kudyakova Y.S., Slepukhin P.A. et al.* // Mendeleev Commun. 2018. V. 26. P. 54. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.03.032>
29. *Бажин Д.Н., Кудякова Ю.С., Эдилова Ю.О. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2022. Т. 71. № 7. С. 1321. (*Bazhin D.N., Kudyakova Y.S., Edilova Y.O et al.* // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. P. 1321). <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3539-6>
30. *Gorbunova M.G., Gerus I.I., Kukhar V.P.* // Synthesis. 2000. P. 738. <https://doi.org/10.1055/s-2000-6386>
31. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
32. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
33. *Mittersteiner M., Bonacorso H.G., Martins M.A.P., Zanatta N.* // Eur. J. Org. Chem. 2021. P. 3886. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202100495>
34. *Kudyakova Y.S., Bazhin D.N., Goryaeva M.V. et al.* // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. P. 120. <https://doi.org/10.1070/RC2014v08n02ABEH004388>
35. *Llunell M., Casanova D., Cirera J., et al.* SHAPE. Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools. V. 2.1. Barcelona, 2013.

Fluorine-Containing Polydentate Bis(heterocycles) Based on Di- And Triketone Analogs in the Synthesis of Zinc(II) Complexes

Yu. O. Edilova^a, Yu. S. Kudyakova^a, M. S. Valova^a, N. V. Loseva^b, P. A. Slepukhin^{a, b}, V. I. Saloutin^a, and D. N. Bazhin^{a, b, *}

^a*Postovskii Institute of Organic Synthesis, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia*

^b*Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

*e-mail: dnbazhin@gmail.com

An approach to the synthesis of polydentate ligands in which the NH-pyrazole cycle is connected by the hydrazone group to the azine fragment (pyridine or pyrimidine) is developed. In the reactions with zinc(II) chloride, the synthesized bis(heterocyclic) compounds act as tridentate ligands with the formation of mononuclear complexes $[Zn(L)Cl_2]$ (CIF files CCDC nos. 2352630 (I) and 2352631 (II)). The absolute quantum yield ($QY = 12\%$) and fluorescence lifetime ($\tau = 2.64$ ns) are measured for complex II containing the pyridine cycle as the azine fragment.

Keywords: fluorinated pyrazoles, pyrimidine, pyridine, condensation, UV spectroscopy

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ Са(II)–Cr(III) И Ва(II)–Cr(III) С АНИОНАМИ ЦИКЛОБУТАН-1,1-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2025 г. Е. С. Бажина^{1,*}, М. А. Шмелев¹, М. А. Кискин¹, И. Л. Еременко¹

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

*e-mail: evgenia-VO@mail.ru

Поступила в редакцию 04.04.2024 г.

После доработки 17.04.2024 г.

Принята к публикации 19.04.2024 г.

Исследовано взаимодействие $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с бариевой и кальциевой солями циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты (H_2Cbdc) в соотношении 1 : 3 в водном растворе. Показано, что продуктами изученных реакций, выделяющихся в кристаллическом виде, являются соединения, образованные биядерными тетраанионными фрагментами $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{Cbdc})_4]^{4-}$, а природа вводимого в синтез щелочноземельного металла оказывает влияние на размерность получаемой полимерной структуры. В реакции с $\text{Ba}(\text{Cbdc})$ формируется соединение $\{[\text{Ba}_2\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{Cbdc})_4(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (I) 2D-полимерного строения, а замена Ba^{2+} на Ca^{2+} приводит к образованию координационного 1D-полимера $\{[\text{Ca}_2\text{Cr}_2(\text{OH})(\text{Cbdc})_4(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ (II). Кристаллические структуры соединений I и II установлены методом PCA (CCDC № 2344872 (I), 2344873 (II) соответственно).

Ключевые слова: комплексы хрома(III), циклобутан-1,1-дикарбоновая кислота, барий, кальций, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0132344X25010065, **EDN:** MHFZBA

Внедрение ионов щелочноземельных металлов в структуру координационных соединений $3d$ -элементов позволяет получать гетерометаллические соединения s - $3d$, где s – ион щелочноземельного металла. Наиболее широко используемыми органическими лигандами для синтеза таких соединений являются О-донорные анионы моно- и поликарбоновых кислот, а также полифункциональные N,O-донорные лиганды, содержащие карбоксильные группы. Известно, что такие лиганды способны формировать с ионами $3d$ -металлов устойчивые анионные блоки, при этом ионы щелочноземельного металла важны для их организации в кристаллической структуре. В итоге за счет ионных связей с донорными атомами анионных лигандов они могут встраиваться в полиядерный металлоостов [1–3] или связывать анионные фрагменты с образованием полимерных архитектур [4–6], топология которых зависит от природы иона s -элемента [7].

Исследование гетерометаллических s - $3d$ -соединений имеет важное значение для разработки новых типов функциональных материалов, которые могут быть получены на основе координационных полимеров, например, обладающих люминесцентными [8–10], сорбционными свойствами [11–14] и каталитической активностью [15–17]. Кроме того, s - $3d$ -соединения с ионами щелочноземельных металлов могут использоваться

как удобные предшественники оксидных материалов, получаемых путем твердофазного термолиза [18–20].

Малоновая кислота и ее замещенные аналоги представляют особый класс карбоксилатных лигандов, которые обладают разнообразными координационными возможностями для конструирования гетерометаллических соединений, сочетающих ионы металлов разного типа. Соединения s - $3d$ с дианионами малоновой кислоты представлены в литературе координационными полимерами, где $3d$ – Mn(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) [21–30]. Проведенное нами систематическое изучение химии замещенных аналогов малоновой кислоты показало, что варьирование заместителя при атоме углерода, наряду с радиусом иона s -элемента, позволяет влиять на размерность и топологию полимерных s - $3d$ -архитектур [31].

Гетерометаллические соединения Ва(II)–Cr(III) и Ca(II)–Cr(III) на основе дианионов незамещенной малоновой кислоты неизвестны. Замещенные малонаты подобного состава на сегодняшний день представлены ранее синтезированными нами соединениями Ва(II)–Cr(III) с дианионами диметилмалоновой кислоты [32]. Известны также примеры гетерометаллических комплексов Ва(II)–Cr(III) и Ca(II)–Cr(III) на основе оксалат-анионов [33–36] и анионов амино-поликарбоновых кислот [37–41]. Многие из этих

соединений сформированы на основе гидроксо-карбоксилатных блоков, содержащих полиядерные фрагменты $\{\text{Cr}_2(\mu\text{-OH})_2\}$ [38–40], $\{\text{Cr}_4(\mu\text{-OH})_4\}$ и $\{\text{Cr}_6(\mu\text{-OH})_8\}$ [41], которые легко образуются в водных растворах благодаря протеканию процессов гидролиза.

Ранее нами были изучены реакции нитрата хрома(III) с калиевой, натриевой и литиевой солями циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты ($M_2\text{Cbdc}$, $M = K, Na, Li$) [45–47]. Было показано, что в реакциях с Li_2Cbdc и Na_2Cbdc легче происходит образование биядерных фрагментов $[\text{Cr}_2(\text{OR})_2(\text{Cbdc})_4]^{4-}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$), а кристаллизация полимерных соединений на их основе может происходить в результате координации примесных ионов Ca^{2+} [46, 47]. Формирование гидроксо-мостиковых анионных фрагментов наблюдалось нами ранее и при взаимодействии хрома(III) или железа(III) с бариевой солью диметилмалоновой [32] или незамещенной малоновой кислоты [48] соответственно.

В настоящей работе исследовано взаимодействие нитрата хрома(III) с бариевой и кальциевой солями циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты ($M(\text{Cbdc})$, $M = Ba, Ca$) в соотношении 1 : 3 в водной среде. Изучено влияние природы щелочноземельного металла на состав и кристаллическую структуру новых гетероядерных координационных соединений хрома(III) с анионами Cbdc^{2-} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез новых соединений выполняли на воздухе с использованием дистиллированной воды, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99%, Acros Organics), $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (х. ч., “Химмед”), H_2Cbdc (99%, Fluorochem). ИК-спектры соединений регистрировали в интервале частот 4000–400 cm^{-1} на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Spectrum 65 (PerkinElmer), оборудованном приставкой Quest ATR Accessory (Specac). Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе EuroEA 3000 (EuroVector).

Синтез $\{[\text{Ba}_2\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{Cbdc})_4(\text{H}_2\text{O})_5]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (I). Навески H_2Cbdc (0.162 г, 1.125 ммоль) и $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.213 г, 1.125 ммоль) растворяли в 20 мл дистиллированной воды при 50°C в течение 15 мин. К полученному прозрачному бесцветному раствору приливали раствор (0.150 г, 0.375 ммоль) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл дистиллированной воды. Реакционную смесь перемешивали в течение 100 мин при 50°C, затем охлаждали. Небольшое количество мелкодисперсного зеленого осадка, образовавшегося в ходе реакции, отделяли фильтрованием. Полученный раствор зеленого цвета выдерживали при медленном испарении ($T = 22^\circ\text{C}$) в течение 2 мес. Игольчатые кристаллы зеленого цвета, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали дистиллированной водой ($T = 22^\circ\text{C}$) и сушили на воздухе. Выход соединения I 0.143 г (68% в расчете на $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

Найдено, %: C 25.26; H 3.61.

Для $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{Ba}_2\text{Cr}_2\text{O}_{26}$ (с учетом трех сольватных молекул воды)

вычислено, %: C 25.62; H 3.76.

ИК-спектр (НПВО; ν, cm^{-1}): 3500 о.сл $\nu(\text{O}-\text{H})$, 3363 ср.ш $\nu(\text{O}-\text{H})$, 3009 о.сл $\nu(\text{C}-\text{H})$, 2951 сл, 2870 о.сл, 1655 сл, 1609 с $\nu_{as}(\text{COO}^-)$, 1582 с, 1438 сл, 1401 с, 1376 с $\nu_s(\text{COO}^-)$, 1348 с, 1254 сп, 1239 сл $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{цикл}}$, 1164 сл, 1120 сп $\gamma(\text{C}(-\text{C})_2)$, 1109 сп, 997 сл, 922 с, 873 сл, 840 сл, 768 сп, 724 сп $\delta(\text{COO}^-)$, 639 сп, 545 с, 500 с, 479 с, 412 с.

Синтез $\{[\text{Ca}_2\text{Cr}_2(\text{OH})(\text{Cbdc})_4(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ (II). К навескам H_2Cbdc (0.108 г, 0.75 ммоль) и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0.056 г, 0.75 ммоль) добавляли 20 мл дистиллированной воды и перемешивали в течение 20 мин при 90°C. К полученной суспензии белого цвета, охлажденной до 50°C, приливали раствор $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.100 г, 0.25 ммоль) в 10 мл дистиллированной воды. Реакционную смесь перемешивали в течение 90 мин при 50°C, затем охлаждали и фильтровали. Полученный раствор зеленого цвета выдерживали при медленном испарении ($T = 22^\circ\text{C}$) в течение 2 мес. Игольчатые кристаллы зеленого цвета, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали дистиллированной водой ($T = 22^\circ\text{C}$) и сушили на воздухе. Выход соединения II 0.039 г (30% в расчете на $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

Найдено, %: C 30.25; H 4.41.

Для $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{CaCrO}_{14}$ (без учета двух сольватных молекул воды)

вычислено, %: C 29.82; H 4.80.

ИК-спектр (НПВО; ν, cm^{-1}): 3635 о.сл $\nu(\text{O}-\text{H})$, 3367 ср.ш $\nu(\text{O}-\text{H})$, 3149 ср.ш $\nu(\text{O}-\text{H})$, 3006 сл $\nu(\text{C}-\text{H})$, 2961 сл $\nu(\text{C}-\text{H})$, 2868 о.сл, 1598 с $\nu_{as}(\text{COO}^-)$, 1455 сп, 1372 с $\nu_s(\text{COO}^-)$, 1325 с, 1255 сп, 1228 сп $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{цикл}}$, 1161 сл, 1121 сп $\gamma(\text{C}(-\text{C})_2)$, 1034 сп, 1010 сп, 952 сп, 918 сп, 873 сл, 850 сл, 766 с, 718 с $\delta(\text{COO}^-)$, 661 с, 515 с, 450 с.

PCA монокристаллов I и II выполнен на дифрактометре Bruker SMART APEX II, оборудованном CCD-детектором (MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) [49]. Введена полуэмпирическая поправка на поглощение по программе SADABS [50]. Атомы водорода OH-групп локализованы из разностных Фурье-синтезов. Остальные атомы водорода генерированы геометрически и уточнены в модели “наездника”. В структуре I атомы карбоксилатных групп O(4) и O(10) разупорядочены по двум положениям с заселенностями, равными 0.60(5) и 0.40(5) для O(4A) и O(4B), 0.63(4) и 0.37(4) для O(10A) и O(10B) соответственно. Остаточная электронная плотность, относящаяся к разупорядоченным сольватным молекулам воды в структуре I, удалена из модели уточнения при помощи процедуры SQUEEZE в программе

PLATON [51]. Расчеты проведены по комплексу программ SHELX-2018 [52] с использованием Olex 2-1.3 [53]. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур I и II приведены в табл. 1.

Кристаллографические параметры депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC № 2344872 (I), 2344873 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk; www: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с $\text{Ba}(\text{Cbdc})$ (получен реакцией H_2Cbdc и $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в водном растворе) в мольном соотношении 1 : 3 в водном растворе при 50°C привело к образованию зеленых кристаллов соединения $\{[\text{Ba}_2\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{Cbdc})_4(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (I). Проведение синтеза I при более высокой температуре

приводит к увеличению количества мелкодисперсного зеленого осадка (см. экспериментальную часть). Замена $\text{Ba}(\text{Cbdc})$ на $\text{Ca}(\text{Cbdc})$ в аналогичной реакции позволила выделить зеленые кристаллы $\{[\text{Ca}_2\text{Cr}_2(\text{OH})(\text{Cbdc})_4(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ (II). Оба соединения являются смешанно-лигандными продуктами, сформировавшимися, вероятно, в результате частичного гидролиза соединений хрома(III) в процессе реакции.

Структуры I и II образованы биядерными тетрааэронными фрагментами $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{Cbdc})_4]^{4-}$, в которых атомы Cr связаны между собой двумя мостиковыми OH-группами. В состав фрагмента структуры I входят два типа кристаллографически независимых атомов металла (Cr(1) и Cr(2)), а в структуре II все атомы Cr эквивалентны. Каждый атом Cr координирует по два дианиона Cbdc^{2-} , формирующих шестичленные хелат-

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

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Ba}_2\text{Cr}_2\text{O}_{23}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{CaCrO}_{16}$
M	1071.21	519.41
T, K	296	100
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
$a, \text{\AA}$	12.3964(17)	8.3797(4)
$b, \text{\AA}$	18.105(3)	10.7608(7)
$c, \text{\AA}$	16.695(2)	12.3052(8)
$\alpha, \text{град}$	90	74.643(2)
$\beta, \text{град}$	101.844(5)	84.764(2)
$\gamma, \text{град}$	90	76.920(2)
$V, \text{\AA}^3$	3667.3(9)	1041.63(11)
Z	4	2
$\rho(\text{выч.}), \text{г см}^{-3}$	1.940	1.656
$\mu, \text{мм}^{-3}$	2.78	0.87
$\theta_{\min} - \theta_{\max}, \text{град}$	1.7–24.4	2.3–24.2
$F(000)$	2096	542
T_{\min}/T_{\max}	0.530/0.745	0.038/0.079
Интервалы индексов отражений hkl	$-14 \leq h \leq 13$ $-21 \leq k \leq 20$ $-19 \leq l \leq 19$	$-9 \leq h \leq 9$ $-12 \leq k \leq 12$ $-14 \leq l \leq 11$
Измерено отражений	29721	6655
Независимых отражений	6031	3216
R_{int}	0.097	0.059
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	4265	2436
GOOF	1.040	1.092
R_1, wR_2 по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	0.0847, 0.1106	0.0598, 0.0785
R_1, wR_2 по всем отражениям	0.2158, 0.2290	0.1536, 0.1651
Остаточная электронная плотность ($\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$), $\text{e}/\text{\AA}^3$	-1.03/2.72	-0.63/0.87

Таблица 2. Основные длины связей, кратчайшие межатомные расстояния (d) и углы (ω) в структурах соединений I и II

Связь/расстояние	$d, \text{ \AA}$	
	I (M = Ba)	II (M = Ca)
Cr—O (OH)	1.977(9), 1.983(9), 1.993(10), 1.997(10)	1.967(4), 1.973(3)
Cr—O (Cbdc)	1.927(9)–1.973(9)	1.963(3)–1.983(3)
M—O (Cbdc)	2.658(11)–3.20(3)	2.336(4)–2.511(4)
M—O (H ₂ O)	2.675(18)–3.240(17)	2.377(4)–2.534(4)
M—O (OH)	3.065(10), 3.154(10)	2.671(4)
Cr...Cr	3.050(3)	3.010(2)
Угол	$\omega, \text{ град}$	
OCrO (смежные)	79.9(4)–98.9(4)	80.34(16)–97.32(15)
OCrO (развернутые)	168.3(4)–177.6(4)	168.81(15)–178.28(14)
Cr(μ —O)Cr	100.2(4), 100.3(4)	99.66(16)

ные циклы. Координационное окружение хрома (CrO_6) имеет геометрию искаженного октаэдра (параметр отклонения полиэдра от идеального октаэдра $S_{\text{Q}}(P)$, вычисленный с помощью программы SHAPE 2.1 [54], равен 0.568 для Cr(1) и 0.550 для Cr(2) в I и 0.458 для Cr(1) в II [55]), в вершинах которого находятся четыре атома O карбоксилатных групп дианионов Cbdc²⁻ и два атома O мостиковых OH-групп, образующие общее ребро двух

смежных октаэдров в биядерном фрагменте (рис. 1 и 2, табл. 2).

В структуре I связи Cr(1)—O(22) и Cr(2)—O(21) с атомами O мостиковых OH-групп заметно удлинены (1.993(10) и 1.997(10) Å соответственно) по сравнению с четырьмя остальными. Наименьшую длину имеют связи Cr(1) и Cr(2) с карбоксилатными атомами O(3) и O(15) (1.927(9) и 1.935(10) Å соответственно). В структуре II длины связей Cr—O находятся в более узком диапазоне (табл. 2); наибольшая и наименьшая по длине связи формируются между металлоцентром и атомами O карбоксилатных групп Cbdc²⁻ (Cr(1)—O(7) 1.963(3) Å и Cr(1)—O(3) 1.983(3) Å).

Большинство смежных углов OCrO координационных полидротов хрома близки к 90° и находятся в диапазонах 84.9(4)°–96.6(4)° (в структуре I) и 83.77(14)°–94.51(14)° (в структуре II). Однако уг-

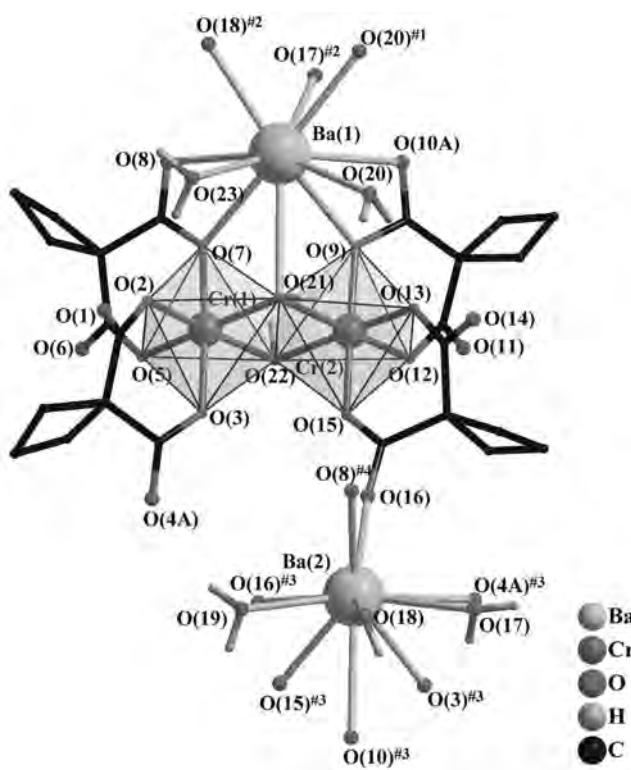


Рис. 1. Строение биядерного фрагмента $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{Cbdc})_4]^{4-}$ и окружение атомов Ba в структуре I (атомы H при атомах C не показаны; для атомов O(4) и O(10) показаны только позиции O(4A) и O(10A)).

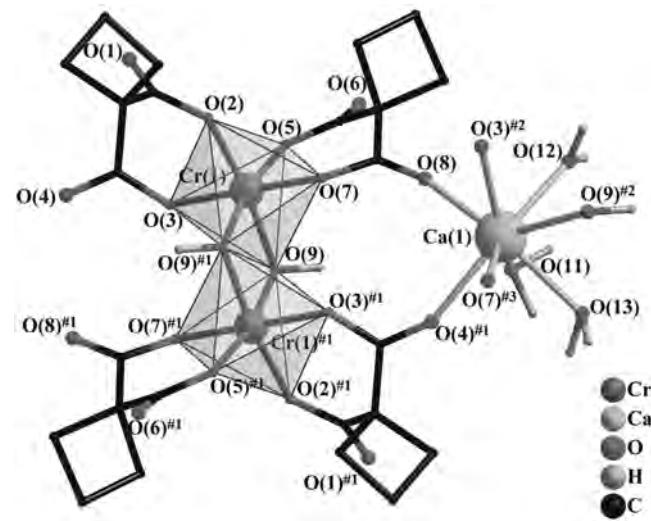


Рис. 2. Строение биядерного фрагмента $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{Cbdc})_4]^{4-}$ и окружение атома Ca в структуре II (атомы H при атомах C не показаны). Коды симметрии: ^{#1}1 – x, 1 – y, 1 – z; ^{#2}1 + x, y, z; ^{#3}2 – x, 1 – y, 1 – z.

лы O(21) Cr(1) O(22), O(22) Cr(2) O(21) (в I) и O(9) Cr(1) O(9) (в II), образуемые металлоцентром с мостиковыми атомами O, выходят за меньший предел этого диапазона ($79.9(4)^\circ$, $79.6(4)^\circ$ и $80.34(16)^\circ$ соответственно). Величины углов O(2) Cr(1) O(5), O(9) Cr(2) O(22) (в I) и O(5) Cr(1) O(2) (в II) превышают больший предел данного диапазона ($98.9(4)^\circ$, $97.4(4)^\circ$ и $97.32(15)^\circ$ соответственно). Величины развернутых углов O(5) Cr(1) O(21), O(13) Cr(2) O(22), O(2) Cr(1) O(22), O(12) Cr(2) O(21) (в I) и O(5) Cr(1) O(9), O(9) Cr(1) O(2) существенно отклоняются от 180° ($168.3(4)^\circ$, $168.5(4)^\circ$, $170.0(4)^\circ$, $170.5(4)^\circ$ и $168.81(15)^\circ$, $171.20(14)^\circ$), а углы O(3) Cr(1) O(7), O(15) Cr(2) O(9) (в I) и O(7) Cr(1) O(3) (в II) наиболее близки к 180° ($176.1(4)^\circ$, $177.6(4)^\circ$ и $178.28(14)^\circ$). Углы, образуемые атомами Cr биядерных фрагментов с атомами O двух мостиковых OH-групп, как в I, так и в II, близки к 100° (табл. 2).

В структуре I два типа кристаллографически независимых атомов Ba (Ba(1) и Ba(2)) попарно связаны между собой за счет трех мостиковых молекул воды (O(17), O(18), O(20)). Атомы Ba формируют бесконечные цепи, между которыми располагаются биядерные фрагменты $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{Cbdc})_4]^{4-}$ (рис. 3). Каждый из хром-

содержащих фрагментов связан с двумя парами атомов Ba соседних цепей, координирующих атомы O(3), O(4), O(7), O(8), O(9), O(10), O(15), O(16) карбоксилатных групп (рис. 1, 3). Дополнительно каждый атом Ba образует связь с одним из атомов O мостиковых OH-групп (Ba(1) с O(21), а Ba(2) с O(22)) (рис. 1, табл. 2). Отметим, что в структуре ранее полученного нами диметилмалоната $\{[\text{Ba}_2\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{Me}_2\text{mal})_4(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ также формировались дополнительные контакты между атомами Ba и атомами O мостиковых OH-групп, связывающих атомы Cr, но расстояния O···Ba составляли 3.859 \AA , а сама структура представляла собой 1D-полимер [32]. Атомы Ba(1) и Ba(2) также координируют по одной монодентатной молекуле воды, O(23) и O(19) соответственно; таким образом, в окружении каждого из них находятся десять атомов O (рис. 1). В кристаллической структуре I формируются внутримолекулярные водородные связи с участием карбоксилатных атомов O(2), O(6), O(7), O(10), O(12), O(13), O(14) и всех координированных молекул воды, а также между атомами H CH₂-групп циклобутановых фрагментов и карбоксилатными атомами O, не участвующими в хелатировании (табл. 3).

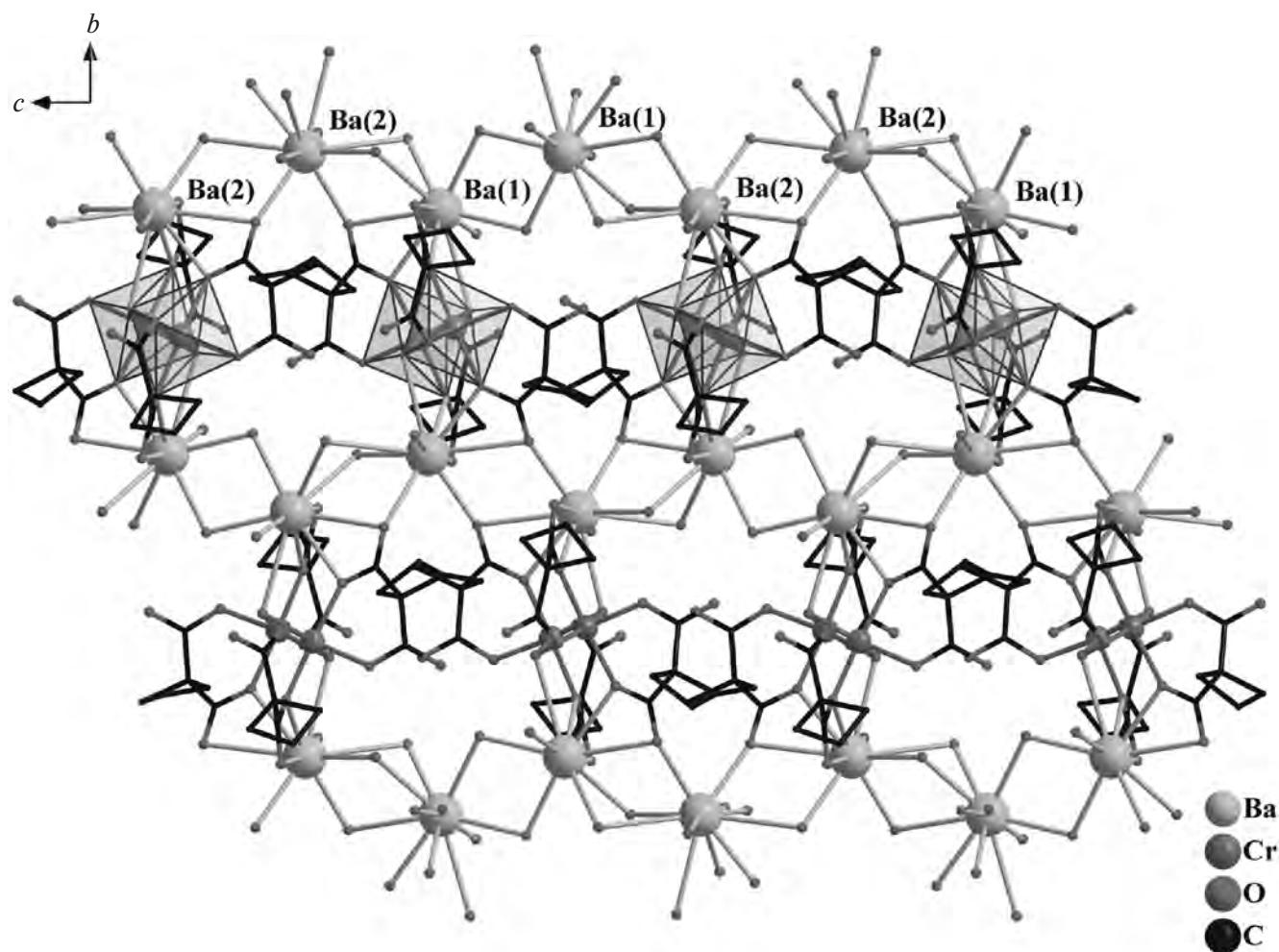


Рис. 3. Фрагмент полимерного слоя соединения I (вид вдоль оси *a*, атомы H не показаны).

Таблица 3. Геометрические параметры водородных связей в структурах I и II^{*}

D—H···A	Расстояние, Å			Угол D—H···A, град
	D—H	H···A	D···A	
I				
O(22)—H(10)···O(7)	0.89	2.34	2.875(14)	119
O(22)—H(10)···O(14) ⁱ	0.89	2.46	2.822(14)	128
O(17)—H(17B)···O(10A) ⁱⁱ	0.85	1.90	2.63(4)	143
O(17)—H(17B)···O(10B) ⁱⁱ	0.85	2.36	3.08(6)	143
O(18)—H(18A)···O(14) ⁱⁱⁱ	0.86	1.87	2.699(17)	159
O(19)—H(19A)···O(12) ^{iv}	0.85	1.98	2.817(18)	168
O(20)—H(20A)···O(13)	0.87	2.00	2.759(15)	145
O(20)—H(20B)···O(6) ⁱⁱ	0.87	2.05	2.841(16)	150
O(23)—H(23C)···O(2)	0.85	1.99	2.83(2)	172
C(5)—H(5A)···O(4B)	0.97	2.38	2.79(7)	105
C(5)—H(5B)···O(1)	0.97	2.42	2.83(2)	105
C(11)—H(11A)···O(8)	0.97	2.49	2.83(2)	100
C(11)—H(11B)···O(6)	0.97	2.47	2.86(2)	104
C(15)—H(15A)···O(11)	0.97	2.45	2.85(2)	104
C(15)—H(15B)···O(10A)	0.97	2.26	2.71(4)	107
C(23)—H(23A)···O(14)	0.97	2.43	2.78(2)	101
C(23)—H(23B)···O(16)	0.97	2.55	2.90(2)	102
II				
O(9)—H(9)···O(13) ⁱ	0.87	2.47	3.016(7)	121
O(9)—H(9)···O(2) ⁱⁱ	0.87	2.10	2.842(7)	144
O(10)—H(10C)···O(9)	0.87	1.81	2.673(8)	173
O(11)—H(11A)···O(6) ⁱⁱⁱ	0.87	1.97	2.841(7)	176
O(11)—H(11B)···O(14)	0.87	2.03	2.895(11)	175
O(12)—H(12A)···O(5) ^{iv}	0.87	1.97	2.715(7)	144
O(12)—H(12B)···O(6) ⁱⁱⁱ	0.87	1.98	2.800(7)	157
O(13)—H(13A)···O(2) ^v	0.87	1.88	2.735(7)	166
O(13)—H(13B)···O(16) ^{vi}	0.87	2.02	2.883(8)	172
O(14)—H(14A)···O(13)	0.87	2.42	2.879(12)	113
O(14)—H(14A)···O(15) ^v	0.87	2.21	2.958(14)	144
O(15)—H(15A)···O(14) ^v	0.87	2.17	2.958(14)	150
O(15)—H(15B)···O(1)	0.87	2.01	2.846(9)	161
O(16)—H(16A)···O(15)	0.87	1.97	2.748(8)	148
O(16)—H(16B)···O(10) ^{vi}	0.87	2.48	2.860(9)	107
C(6)—H(6A)···O(1)	0.99	2.42	2.806(9)	103
C(6)—H(6B)···O(4)	0.99	2.48	2.838(9)	101
C(10)—H(10B)···O(8)	0.99	2.46	2.822(9)	101

* Коды симметрии: ⁱx, 1/2 - y, 1/2 + z; ⁱⁱx, 1/2 - y, -1/2 + z; ⁱⁱⁱ1 - x, 1/2 + y, 1/2 - z; ^{iv}1 - x, 1 - y, 1 - z (I).
ⁱ - 1 + x, y, z; ⁱⁱ1 - x, 1 - y, 1 - z; ⁱⁱⁱ2 - x, -y, 1 - z; ^{iv}1 + x, y, z; ^v2 - x, 1 - y, 1 - z; ^{vi}1 + x, -1 + y, 1 + z; ^{vii}x, 1 + y, -1 + z (II).

В структуре II каждый биядерный фрагмент $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{Cbdc})_4]^{4-}$ связан с двумя кристаллографически эквивалентными атомами Са за счет координации карбоксилатных атомов O(3), O(7) и ато-

мов O(9) мостиковых OH-групп. 1D-Полимерная цепь образуется за счет координации каждым из атомов Са атомов O(4) и O(8) соседнего фрагмента $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{Cbdc})_4]^{4-}$ (рис. 4). Кристалличе-

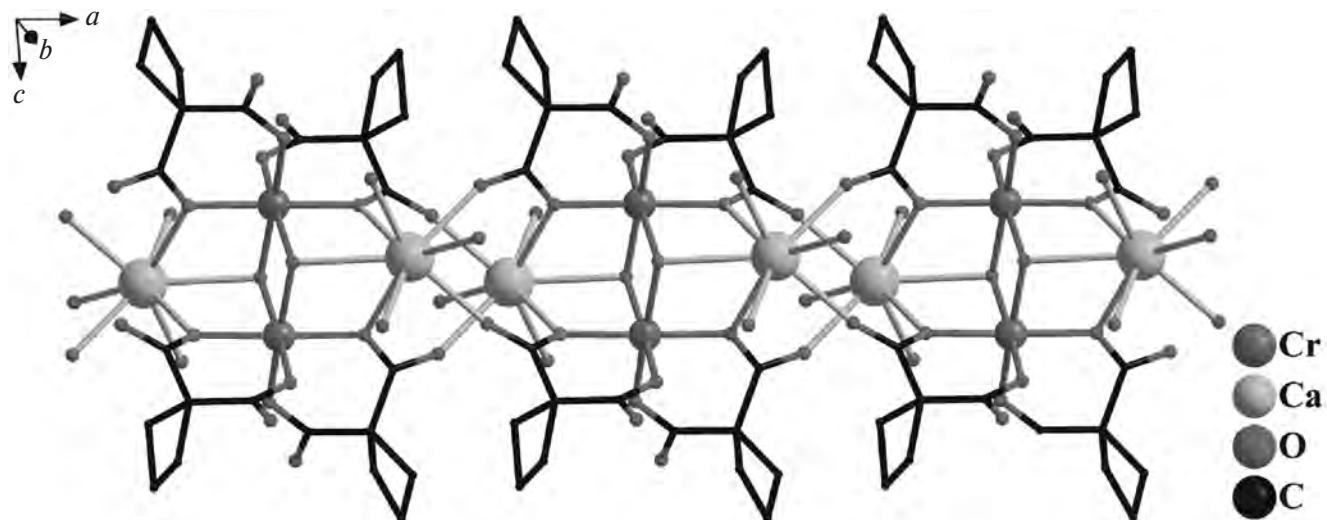


Рис. 4. Фрагмент полимерной цепи соединения II (атомы Н не показаны).

ская структура II дополнительно стабилизована за счет межмолекулярных водородных связей, которые образуются между атомами Н координированных и сольватных молекул воды и атомами O(1), O(6) карбоксилатных групп и O(9) мостиковых OH-групп. Внутримолекулярные водородные связи в II формируются при участии координированных молекул воды O(12), O(13), мостиковых OH-групп и карбоксилатных атомов O(2), O(5), а также атомов Н CH₂-групп циклобутановых фрагментов и карбоксилатных атомов O(1), O(4), O(8) (табл. 3).

В заключение отметим, что взаимодействие нитрата хрома(III) с бариевой или кальциевой солями циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты в соотношении 1 : 3 в водном растворе приводит к частичному гидролизу ионов Cr³⁺ и формированию смешанно-лигандных гидроксо-карбоксилатных координационных соединений. Выделенные в кристаллическом виде продукты реакций представляют собой координационные полимеры, которые образованы биядерными тетраанионными фрагментами [Cr₂(OH)₂(Cbdc)₄]⁴⁻, связанными за счет координации атомов Ba или Ca. При этом радиус иона щелочноземельного металла оказывает влияние на организацию полимерной структуры в кристалле: ионы Ba²⁺ ($r(M^{2+}) = 1.38 \text{ \AA}$ [56]) обеспечивают связывание хромосодержащих фрагментов в полимерные слои соединения $\{[\text{Ba}_2\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{Cbdc})_4(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (I), а ионы Ca²⁺ ($r(M^{2+}) = 1.04 \text{ \AA}$ [56]) способствуют формированию полимерных цепей комплекса $\{[\text{Ca}_2\text{Cr}_2(\text{OH})(\text{Cbdc})_4(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ (II).

Благодаря наличию коротких “мостиков”, связывающих атомы металла, полученные соединения представляют интерес как объекты исследования спин-спиновых обменных взаимодействий между ионами Cr³⁺. Кроме того, соединения I и II могут быть использованы в качестве предшественников

сложных оксидов, а также как исходные соединения для конструирования новых магнитоактивных 3d-Cr^{III} и 4f-Cr^{III} комплексов на основе устойчивых биядерных анионных блоков [Cr₂(OH)₂(Cbdc)₄]⁴⁻.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

CHNS-анализ, ИК-спектроскопия и РСА выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-10181-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prodius D., Turtu C., Mereacre V. et al. // Polyhedron. 2006. V. 25. P. 2175.
2. Zhang H., Dong W.-K., Zhang Y., Akogun S.F. // Polyhedron. 2017. V. 133. P. 279.
3. Goure E., Gerey B., Astudillo C.N. et al. // Inorg.Chem. 2021. V. 60. P. 7922.
4. Zhang S., Liu X., Yang Q. et al. // CrystEngComm. 2015. V. 17. P. 3312.
5. Zhou Q., Qian J., Zhang C. et al. // J. Mol. Struct. 2016. V. 1119, P. 340.
6. Suku S., Ravindran R. // J. Mol. Struct. 2022. V. 1252. 132083.
7. Ferrando-Soria J., Rood M.T.M., Julve M. et al. // CrystEngComm. V. 2012. V. 14. P. 761.
8. Bo Q.-B., Wang H.-Y., Wang D.-Q. // New J. Chem. 2013. V. 37. P. 380.
9. Phadungsak N., Kielar F., Dungkaew W. et al. // Acta Crystallogr. C. 2019. V. 75. P. 1372.
10. Ji W.-J., Liu G.-F., Wang B.-Q. et al. // CrystEngComm. 2020. V. 22. P. 4710.

11. Noh K., Ko N., Park H.J. et al. // CrystEngComm. 2014. V. 16. P. 8664.
12. Xing G., Zhang Y., Zhang S. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2015. V. 641. P. 1307.
13. Mon M., Bruno R., Tiburcio E. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 13601.
14. Song Y., Wang B., Liu Y. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2020. V. 121. P. 108202.
15. Saha D., Hazr D.K., Maity T., Koner S. // Inorg. Chem. 2016. V. 55, P. 5729.
16. Mon M., Ferrando-Soria J., Grancha T. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. P. 7864.
17. Chen H., Fan L., Hu T., Zhang X. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 3384.
18. Bulimestru I., Mentré O., Tancre N. et al. // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 10724.
19. Zauzolkova N., Dobrokhotova Zh., Lermontov A. et al. // J. Solid State Chem. 2013. V. 197. P. 379.
20. Ryumin M.A., Dobrokhotova Zh.V., Emelina A.L. et al. // Polyhedron. 2015. V. 87. P. 28.
21. Calogero S., Stievano L., Diamandescu L. et al. // Polyhedron. 1997. V. 16. P. 3953.
22. de Muro I.G., Insauti M., Lezama L. et al. // Dalton Trans. 2000. P. 3360.
23. Djeghri A., Balegroune F., Guehrria-Laidoudi A., Toupet L. // J. Chem. Crystallogr. 2005. V. 35. P. 603.
24. Guo M.-L., Guo C.-H. // Acta Crystallogr. C. 2006. V. 62. P. m7.
25. Djeghri A., Balegroune F., Laidoudi A.G., Toupet L. // Acta Crystallogr. C. 2006. V. 62. P. m126.
26. Guo M.-L., Cao H.-X. // Acta Crystallogr. C. 2006. V. 62. P. m431.
27. Fu X.-C., Li M.-T., Wang X.-Y. et al. // Acta Crystallogr. C. 2006. V. 62. P. m258.
28. Fu X.-C., Nie L., Zhang Q. et al. // Chin. J. Struct. Chem. 2006. V. 25. P. 1449.
29. Guo M.-L., Zhang H.-Y. // Acta Crystallogr. C. 2008. V. 64. P. m30.
30. Fu X.-C., Wang C.-G., Li M.-T., Wang X.-Y. // Chin. J. Inorg. Chem. 2007. V. 23. P. 1784.
31. Бажина Е.С., Гоголева Н.В., Зорина-Тихонова Е.Н. и др. // Журн. структур. химии. 2019. Т. 60. № 6. С. 893 (Bazhina E.S., Gogoleva N.V., Zorina-Tikhonova E.N. et al. // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. P. 855).
32. Bazhina E.S., Kiskin M.A., Korlyukov A.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. V. 2020. P. 4116.
33. Masters V., Gahan L.R., Kennard C.H.L. // Acta Crystallogr. C. 1997. V. 53. P. 1576.
34. Bélombé M.M., Nenwa J., Mbiangué Y.-A. et al. // Dalton Trans. 2003. P. 2117.
35. Mbiangué Y.A., Ndinga M.L., Nduga J.P. et al. // Acta Crystallogr. E. 2020. V. 76. P. 1316.
36. Choubeu C.M.N., Ndosiri B.N., Vezin H. et al. // Polyhedron. 2021. V. 193. P. 114885.
37. Novitchi G., Costes J.-P., Ciornea V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. V. 2005. P. 929.
38. Visser H.G. // Acta Crystallogr. E. 2006. V. 62. P. m3272.
39. Novitchi G., Ciornea V., Shova S. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. V. 2008. P. 1778.
40. Mukkamala S.B., Clérac R., Anson C.E., Powell A.K. // Polyhedron. 2006. V. 25. P. 530.
41. Цабель М., Позняк А.Л., Павловский В.И. // Журн. структур. химии. 2007. Т. 48. № 4. С. 747 (Zabel M., Poznyak A.L., Pawłowski V.I. // J. Struct. Chem. 2007. V. 48. P. 698).
42. Ciornea V., Mingalieva L., Costes J.-P. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2008. V. 361. P. 1947.
43. Цабель М., Павловский В.И., Позняк А.Л. // Журн. структур. химии. 2009. Т. 50. № 3. С. 602 (Zabel M., Pawłowski V.I., Poznyak A.L. // J. Struct. Chem. 2009. V. 50. P. 582).
44. Warżaitis B., Rychlewska U., Radanović D.D. et al. // Polyhedron. 2014. V. 67. P. 270.
45. Бажина Е.С., Шмелев М.А., Корлюков А.А. и др. // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 2. С. 69 (Bazhina E.S., Shmelev M.A., Korlyukov A.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. P. 105).
46. Бажина Е.С., Шмелев М.А., Кискин М.А., Еременко И.Л. // Журн. структур. химии. 2023. Т. 64. № 4. Р. 108431 (Bazhina E.S., Shmelev M.A., Kiskin M.A., Eremenko I.L. // J. Struct. Chem. 2023. V. 64. P. 550).
47. Бажина Е.С., Шмелев М.А., Корлюков А.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2024. Т. 73. № 4. Р. 890.
48. Гоголева Н.В., Блинов Д.О., Новикова У.В. и др. // Журн. структур. химии. 2023. Т. 64. № 6. Р. 112188 (Gogoleva N.V., Blinov D.O., Novikova U.V. et al. // J. Struct. Chem. 2023. V. 64. P. 1059).
49. SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS, Inc., 1997.
50. Sheldrik G.M. SADABS. Program for Scanning and Correction of Area Detector Data. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 2004.
51. Spek A.L. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 9.
52. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
53. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
54. Llunell M., Casanova D., Cirera J. et al., Alvarez S. SHAPE, version 2.1. Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools. Barselona (Spain), 2013.
55. Alvarez S., Alemany P., Casanova D. et al. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 1693.
56. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. С. 22.

Coordination Polymers Ca(II)–Cr(III) and Ba(II)–Cr(III) with Cyclobutane-1,1-dicarboxylic Acid Anions

E. S. Bazhina^a, *, M. A. Shmelev^a, M. A. Kiskin^a, and I. L. Eremenko^a

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

*e-mail: evgenia-VO@mail.ru

The reactions of $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ with barium and calcium salts of cyclobutane-1,1-dicarboxylic acid (H_2Cbdc) in a ratio of 1 : 3 in an aqueous solution are studied. The reaction products isolated in the crystalline state are shown to be compounds formed by the binuclear tetraanionic units $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{Cbdc})_4]^{4-}$, and the nature of the alkaline-earth metal ion introduced into the synthesis affects the dimensionality of the formed polymeric structure. The 2D polymeric compound $[\text{Ba}_2\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{Cbdc})_4(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ (I) is formed in the reaction with $\text{Ba}(\text{Cbdc})$, and the replacement of Ba^{2+} by Ca^{2+} results in the formation of the 1D coordination polymer $\{[\text{Ca}_2\text{Cr}_2(\text{OH})(\text{Cbdc})_4(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ (II). The crystal structures of compounds I and II are determined by single-crystal XRD (CIF files CCDC nos. 2344872 (I) and 2344873 (II), respectively).

Keywords: chromium(III) complexes, cyclobutane-1,1-dicarboxylic acid, barium, calcium, crystal structure

СИНТЕЗ НОВОГО КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА С ДИАНИОНОМ ПИРОКАТЕХИНА И ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЕГО РЕДОКС-АКТИВИРУЕМОЙ ДИССОЦИАЦИИ

© 2025 г. Е. А. Хакина^{1, *}, И. А. Никовский¹, А. А. Даньшина^{1, 2}, Е. П. Антошкина^{1, 2},
А. Н. Родионов¹, Ю. В. Нелюбина¹

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

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Долгопрудный, Московская область, Россия

*e-mail: khakina90@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 27.04.2024 г.

После доработки 10.07.2024 г.

Принята к публикации 16.07.2024 г.

Синтезирован новый редокс-активный комплекс кобальта(III) с дианионом пирокатехина и двумя молекулами 4,4'-диметокси-2,2'-бипиридина в качестве лигандов. С помощью спектроскопии ЯМР *in situ* исследовано восстановление синтезированного комплекса аскорбиновой кислотой в инертной атмосфере. Показано, что данный процесс имеет первый порядок по исходному комплексу с константой скорости $1.1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и сопровождается высвобождением пирокатехина, выступающего в качестве модельного лекарственного препарата.

Ключевые слова: *in situ* спектроскопия ядерного магнитного резонанса, пирокатехин, комплексы кобальта, редокс-активируемая доставка лекарственных препаратов

DOI: 10.31857/S0132344X25010076, **EDN:** MHARCA

По данным Всемирной организации здравоохранения, рак входит в десятку основных причин смерти людей в возрасте до 70 лет, что заставляет ученых искать новые методы лечения. Вследствие нарушения метаболизма в опухолевых тканях биогенные восстановители, такие как аскорбиновая кислота, глутатион и цистеин, накапливаются в клетках и создают среду с низким содержанием кислорода (гипоксические области) [1]. Гипоксия значительно снижает эффективность лучевой терапии солидных опухолей [2]. Однако дифференциация пораженных раком и здоровых тканей по уровню кислорода стала основой для разработки стратегии редокс-активируемых препаратов, действующих избирательно на опухолевые клетки [3]. Использование пролекарств, активируемых гипоксией, позволит не только повысить эффективность лечения рака, но и уменьшить негативные побочные эффекты химиотерапии, обеспечивая цитотоксичность только в опухолевых клетках [4].

Комплексы металлов активно исследуются в качестве “молекулярных платформ” для адресной доставки молекул противораковых препаратов в клетки опухолей [5]. Особый интерес с этой точки зрения представляют комплексы кобальта. Комплексы кобальта(III) отличаются достаточно большой константой устойчивости, что обеспечивает их инерт-

ность при попадании в организм [6]. Правильный подбор лигандов позволяет получать комплексы, окислительно-восстановительный потенциал Co(III)/Co(II) которых лежит в диапазоне потенциалов биологических внутриклеточных восстановителей [7]. Комплексы кобальта(II), образующиеся при восстановлении, способны к элиминированию одного из лигандов [6]. Эта стадия как раз и приводит к высвобождению молекулы лекарственного препарата. Кроме того, восстановление иона кобальта приводит к резкому изменению его магнитных свойств: переход Co(III)/Co(II) сопровождается образованием парамагнитного иона кобальта, что делает возможным отслеживание высвобождения лекарственного препарата с помощью МРТ [8].

Многие гетеролептические комплексы кобальта(III) с молекулами противораковых препаратов в качестве лигандов, таких как бис(2-хлорэтил)амин [9], N,N'-бис(хлорэтил)этилендиамин [10], маримастат [11], 8-гидроксихинолин [12], азахлорметилбензиндолин [13], эрлотиниб [14] были исследованы как пролекарства, активируемые гипоксией. Несмотря на некоторые многообещающие результаты в экспериментах *in vitro*, попытки воспроизвести их *in vivo* не увенчались успехом из-за сложного метаболизма этих комплексов в живых организмах и трудностей моделирования

высвобождения лекарственного средства в гипоксической живой клетке. Другой причиной может быть отсутствие понимания того, как контролировать кинетику высвобождения лекарств для повышения противораковой активности путем химической модификации лигандов даже в условиях *in vitro*, что исключает молекулярный дизайн комплексов кобальта(III) как активируемых гипоксией пролекарств. Это делает необходимым проведение систематических исследований по установлению закономерностей процесса редокс-активации для дальнейшей оптимизации пролекарств на основе комплексов кобальта.

Одним из факторов, оказывающих существенное влияние на терапевтический эффект при доставке лекарств с помощью "молекулярных платформ", является скорость восстановления иона кобальта в комплексе и последующего высвобождения лекарственного препарата. Если восстановление протекает слишком медленно, есть риск, что комплекс будет выведен из организма до того, как достаточное количество лекарственного препарата будет высвобождено в клетки опухоли. Известно, что строение лигандов влияет на энергию молекулярных орбиталей комплексов и, как следствие, на их окислительно-восстановительный потенциал [15], что делает возможным оптимизацию процесса высвобождения лекарства при восстановлении комплексов кобальта за счет изменения структуры лигандов, входящих в их состав.

Ранее нами был предложен подход, позволяющий осуществлять мониторинг процессов редокс-

активации лекарственных препаратов в комплексах кобальта(III) *in situ* с помощью спектроскопии ЯМР. Это позволило нам изучить восстановление аскорбиновой кислотой гетеролептических комплексов кобальта(III), содержащих в качестве лигандов 2,2'-бипиридин или 1,10-фенантролин и 2-оксо-2Н-хромен-6,7-диолат дианион [16], и обнаружить, что комплекс с фенантролином восстанавливается значительно быстрее. Также с использованием предложенного подхода на примере двух комплексов кобальта с различными модельными лекарственными препаратами (6,7-дигидроксикумарином и пирокатехином) и бипиридиновыми лигандами было показано, что на скорость восстановления существенное влияние оказывает строение элиминируемого лиганда [17]. При сравнении скорости восстановления комплексов кобальта(III) с бипиридиновыми лигандами и дианионом 6,7-дигидроксикумарина было показано, что введение метокси-заместителей в ароматическое ядро бипиридинина приводит к снижению скорости восстановления соответствующего комплекса и, как следствие, уменьшению скорости высвобождения 6,7-дигидроксикумарина [17, 18].

В настоящей работе нами синтезирован новый редокс-активный комплекс кобальта(III) $[\text{Co}(\text{BipyOMe})_2(\text{catechol})]\text{ClO}_4$ (I), содержащий в качестве лигандов 4,4'-диметокси-2,2'-бипиридин и дианион пирокатехина (схема 1), и исследовано его восстановление аскорбиновой кислотой *in situ* с помощью спектроскопии ЯМР. Пирокатехин, дианион которого входит в состав I,

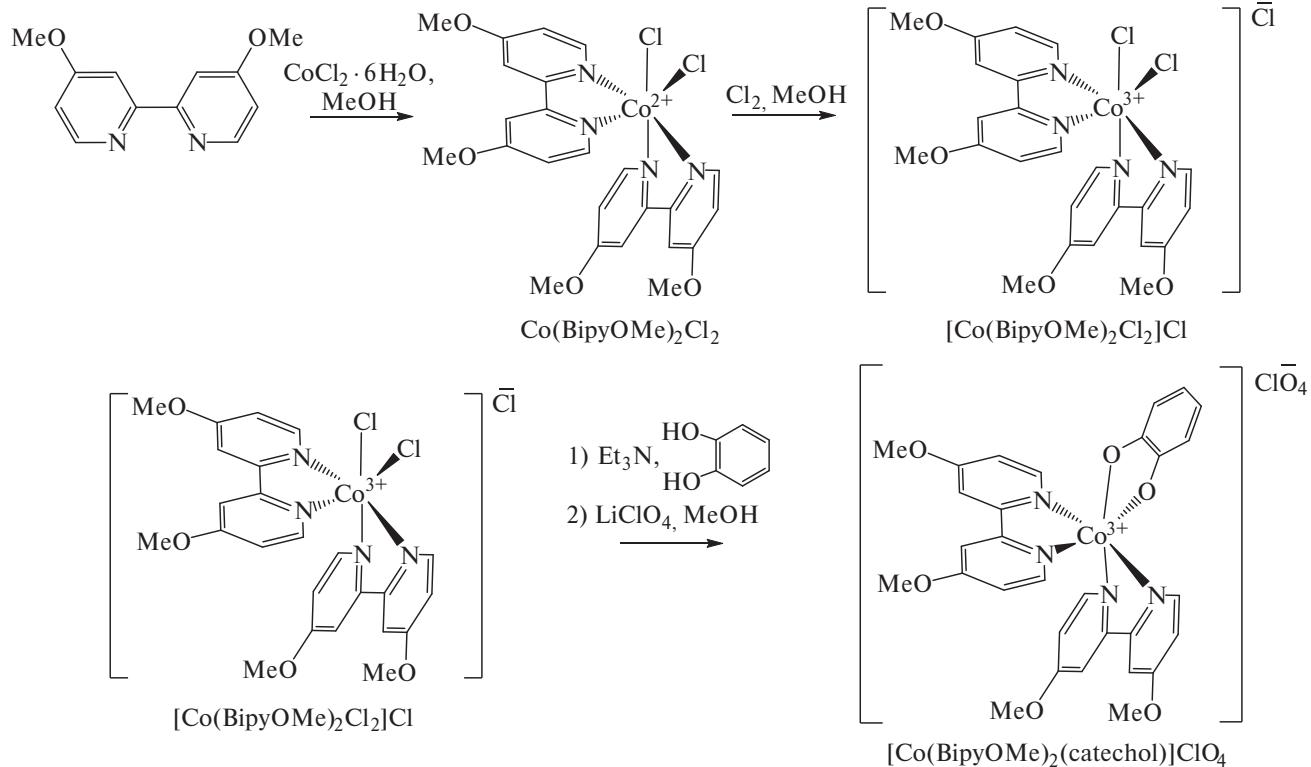


Схема 1

выступает в качестве модельного лекарственного препарата, поскольку является структурным фрагментом многих биологически активных соединений — антиоксидантов, адреналина и др. Скорость восстановления синтезированного комплекса I сравнена со скоростью восстановления комплекса $[\text{Co}(\text{Bipy})_2(\text{catechol})]\text{ClO}_4$, исследованного ранее [17], для определения влияния введения метоксигрупп в ароматическое ядро бипиридина на скорость восстановления соответствующего комплекса и скорость высвобождения пирокатехина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве предшественника для синтеза комплекса кобальта $[\text{Co}(\text{BipyOMe})_2(\text{catechol})]\text{ClO}_4$ (I) использовали комплекс кобальта(III) $[\text{Co}(\text{BipyOMe})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (II), полученный при окислении соответствующего комплекса кобальта(II) газообразным хлором [19]. Хлор получали при взаимодействии перманганата калия с концентрированной соляной кислотой и осушали пропусканием через концентрированную серную кислоту [20]. Коммерчески доступные 4,4'-диметокси-2,2'-бипиридин (97%, Sigma-Aldrich), гексагидрат хлорида кобальта (II) (98%, Sigma-Aldrich), пирокатехин (98%, Sigma-Aldrich), перхлорат лития (98%, Alfa Aesar), триэтиламин (99%, Sigma-Aldrich) использовали без предварительной очистки.

Синтез комплекса $[\text{Co}(\text{BipyOMe})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (II). К раствору 4,4'-диметокси-2,2'-бипиридина (1,681 ммоль; 363 мг) в метаноле добавляли раствор гексагидрата хлорида кобальта(II) (0,84 ммоль; 200 мг) в 10 мл метанола. Полученную смесь кипятили в течение 2 ч. За это время цвет раствора изменялся с желтого на краснокоричневый. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и барботировали через нее газообразный хлор, полученный при взаимодействии перманганата калия с концентрированной соляной кислотой. При этом целевой комплекс образовывался в виде кристаллического зеленого осадка. Осадок отделяли фильтрованием, промывали этанолом и высушивали в вакууме. Выход 362 мг (72%).

ЯМР ^1H (CD_3OD , 300 МГц; δ , м.д.): 9.63 (д, $J = 6.9$ Гц, 2Н, CH), 8.34 (д, $J = 2.6$ Гц, 2Н, CH), 8.16 (д, $J = 2.6$ Гц, 2Н, CH), 7.64 (дд, $J = 6.9, 2.6$ Гц, 2Н, CH), 7.21–6.92 (м, 4Н, CH), 4.21 (с, 6Н, OCH_3), 3.98 (с, 6Н, OCH_3).

Масс-спектр (ESI), m/z : $[\text{Co}(\text{BipyOMe})_2\text{Cl}_2]^+$, рассчитано 561.1, найдено 560.9.

Синтез комплекса $[\text{Co}(\text{BipyOMe})_2(\text{catechol})]\text{ClO}_4$ (I). Раствор пирокатехина (0.5 ммоль; 55 мг) и триэтиламина (1 ммоль; 101.2 мг; 139 мкл) в 10 мл метанола добавляли к раствору $[\text{Co}(\text{BipyOMe})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (0.5 ммоль; 299 мг) в 15 мл метанола. Полученную

смесь кипятили в течение 3 ч, затем охлаждали до комнатной температуры, добавляли раствор перхлората лития (1.25 ммоль; 133 мг) в 5 мл метанола и перемешивали 30 мин при охлаждении на водяной бане для кристаллизации целевого комплекса. Образовавшийся зеленый осадок отделяли фильтрованием, промывали изопропанолом, диэтиловым эфиром и высушивали при пониженном давлении. Выход 255 мг (73%).

ЯМР ^1H (CD_3CN : DMCO-d_6 10 : 1 об.; 400 МГц; δ , м.д.): 8.59 (д, $J = 6.7$ Гц, 2Н, CH), 8.22 (д, $J = 2.7$ Гц, 2Н, CH), 8.15 (д, $J = 2.7$ Гц, 2Н, CH), 7.37 (дд, $J = 6.7, 2.7$ Гц, 2Н, CH), 7.22 (д, $J = 6.4$ Гц, 2Н, CH), 6.96 (дд, $J = 6.6, 2.8$ Гц, 2Н, CH), 6.45–6.41 (м, 2Н, CH), 6.24–6.19 (м, 2Н, CH), 4.07 (с, 6Н, OCH_3), 3.98 (с, 6Н, OCH_3). ЯМР ^{13}C (CD_3CN : DMCO-d_6 10 : 1 об.; 101 МГц; δ , м.д.): 170.75, 170.14, 160.91, 158.64, 158.41, 152.79, 151.51, 117.53, 115.76, 114.65, 114.46, 112.36, 111.63, 58.02, 57.91.

Масс-спектр (ESI), m/z : найдено 599.1338, 383.0431; рассчитано для $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{CoN}_4\text{O}_6$ $[\text{Co}(\text{BipyOMe})_2(\text{catechol})]^+$ 599.1335, для $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{CoN}_2\text{O}_4$ $[\text{Co}(\text{BipyOMe})(\text{catechol})]^+$ 383.0437.

Получение комплекса $[\text{Co}(\text{BipyOMe})_3](\text{ClO}_4)_2$ (III). Раствор гексагидрата перхлората кобальта(II) (4.1 мг; 0.011 ммоль) в 0.55 мл дейтерированного ацетонитрила добавляли к сухому 4,4'-диметокси-2,2'-бипиридину (7.3 мг; 0.034 ммоль). Полученную смесь перемешивали с помощью вортекса до полного растворения 4,4'-диметокси-2,2'-бипиридина, добавляли 150 мкл дейтерированной воды и переносили в ампулу для ЯМР для регистрации спектра без выделения.

ЯМР ^1H (CD_3CN : D_2O 5 : 1 об.; 400 МГц; δ , м.д.): 93.93 (ущ.с., 6Н, CH), 78.60 (ущ.с., 6Н, CH), 41.57 (ущ.с., 6Н, CH), 6.64 (ущ.с., 18Н, CH_3).

Масс-спектр (ESI), m/z : $[\text{Co}(\text{BipyOMe})_3]^{2+}$, рассчитано 353.6, найдено 353.6.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C комплексов кобальта регистрировали для растворов в дейтерированном метаноле и ацетонитриле с использованием спектрометров ЯМР Bruker Avance 300 и Varian Inova 400 с рабочей частотой для протонов 300.15 и 400.13 МГц соответственно. Значения химических сдвигов определяли относительно сигналов остаточных протонов растворителей (^1H 3.31 м.д., ^{13}C 49.0 м.д. для CD_3OD ; ^1H 1.94 м.д., ^{13}C 1.32 м.д. для CD_3CN).

Масс-спектрометрический анализ комплексов II, III и продуктов восстановления комплекса I выполняли с использованием жидкостного хромато-масс-спектрометра модели LCMS-2020 (Shimadzu, Япония) с ионизацией электрораспылением и квадрупольным детектором (регистрация положительных и отрицательных ионов с m/z в диапазоне 50–2000). Напряжение электрораспыления составляло 4,5 кВ, а температуры линии десольватирования и нагревательного блока —

250° и 400°C соответственно. В качестве распылительного и осушающего газа использовали азот (99.5%), подвижная фаза – ацетонитрил (99.9+, Chem-Lab) со скоростью потока 0.4 мл/мин. Объем анализируемой пробы – 0.5 мкл.

Масс-спектры высокого разрешения комплекса I регистрировали с помощью жидкостного хромато-масс-спектрометра модели LCMS-9030 (Shimadzu, Япония) с ионизацией электрораспылением и tandemным квадруполь-времяпролетным масс-анализатором (регистрация положительных ионов с m/z в диапазоне 100–2000). Напряжение электрораспыления составляло 4.5 кВ, температуры интерфейса, линии десольватирования и нагревательного блока – 300°, 250° и 400°C соответственно. В качестве нагревательного (10 л/мин), распылительного (3 л/мин) и осушающего газа (10 л/мин) использовали азот (99.5%), подвижная фаза – ацетонитрил (99.9+, Chem-Lab) со скоростью потока 0.4 мл/мин. Объем анализируемой пробы – 0.05 мкл. Раствор иодида натрия в смеси метанола с водой использовали в качестве внешнего калибровочного стандарта.

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структуры $[\text{Co}(\text{BipyOMe})_2(\text{catechol})]\text{ClO}_4$ (I)

Параметр	Значение
Брутто формула	$\text{C}_{30}\text{H}_{33.20}\text{ClCoN}_4\text{O}_{12.60}$
Молекулярная масса	$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_6\text{Co}, 2(\text{C}_{10.5}\text{O}_2), 2.6(\text{H}_2\text{O})$
T, K	745.78
Кристаллическая система	100
Пространственная группа	Моноклинная
Z	$C2/c$
$a, \text{\AA}$	4
$b, \text{\AA}$	12.3125(3)
$c, \text{\AA}$	14.9493(3)
$\alpha, \text{град}$	17.8258(4)
$\beta, \text{град}$	90
$\gamma, \text{град}$	99.0600(10)
$V, \text{\AA}^3$	90
$\rho(\text{выч.}), \text{г см}^{-3}$	3240.14(13)
$\mu, \text{см}^{-1}$	1.529
$F(000)$	6.84
$2\theta_{\text{max}}, \text{град}$	1544
Число измеренных отражений	58
Число независимых отражений	21548
Число отражений с $I > 3\sigma(I)$	4306
Количество уточняемых параметров	3402
R_1	226
wR_2	0.0666
GOOF	0.1928
Остаточная электронная плотность ($d_{\text{max}}/d_{\text{min}}$), e \AA^{-3}	1.040
	1.525/–1.699

и 3 мкл дибромметана (внутренний стандарт). Далее ампулу замораживали в жидком азоте, вакуумировали и заполняли аргоном.

Для исходной смеси регистрировали спектр ЯМР ^1H при температуре 40°C на спектрометре Bruker Avance 300 с рабочей частотой для протонов 300.15 МГц. Значения химических сдвигов (δ , м. д.) определяли относительно остаточного сигнала растворителя (^1H 1.94 м. д. для CD_3CN). Использовали следующие параметры регистрации: диапазон спектра — 150 м. д., время регистрации — 0.2 с, длительность релаксационной задержки — 0.6 с, длительность импульса — 9.5 мкс, количество накоплений — 32. Полученные спады свободной индукции обрабатывали для увеличения соотношения сигнал/шум при помощи экспоненциального взвешивания с коэффициентом до 1. Затем через септу с помощью шприца добавляли 150 мкл D_2O , смесь встряхивали до полного растворения аскорбиновой кислоты. Дальнейшую регистрацию спектров ЯМР проводили каждые две минуты в течение 40 мин при температуре 40°C с использованием параметров как при регистрации спектра исходной смеси. Скорость конверсии оценивали по расходованию исходного комплекса. Содержание комплекса в смеси (в % от исходного) рассчитывали по отношению интегральной интенсивности сигнала

протонов дибромметана (5.09 м. д.) к интегральной интенсивности дублета при 8.53 м. д., выбранного из-за удобства интегрирования, поскольку он наблюдается на всем протяжении восстановления и не перекрывается с другими сигналами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез комплекса кобальта(III) $[\text{Co}(\text{BipyOMe})_2\text{Cl}] \text{ClO}_4$ (I) проводили в несколько стадий (схема 1). На первой стадии 4,4'-диметокси-2,2'-бипиридин вводили в реакцию комплексообразования с гексагидратом хлорида кобальта(II) [19]. Полученный в результате этого комплекс кобальта(II) $[\text{Co}(\text{BipyOMe})_2\text{Cl}_2]$ окисляли газообразным хлором, генерируемым при взаимодействии перманганата калия с концентрированной соляной кислотой [20], с образованием комплекса кобальта(III) $[\text{Co}(\text{BipyOMe})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (II). Последующее взаимодействие II с пирокатехином в присутствии триэтиламина и перхлората лития привело к образованию целевого комплекса I. Он был выделен в индивидуальном виде и охарактеризован при помощи масс-спектрометрии высокого разрешения (рис. 1) и спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C (рис. 2 и 3). Появление в масс-спектре комплекса сигнала с m/z 383.0439, относящегося к иону $[\text{Co}(\text{BipyOMe})(\text{catechol})]^+$,

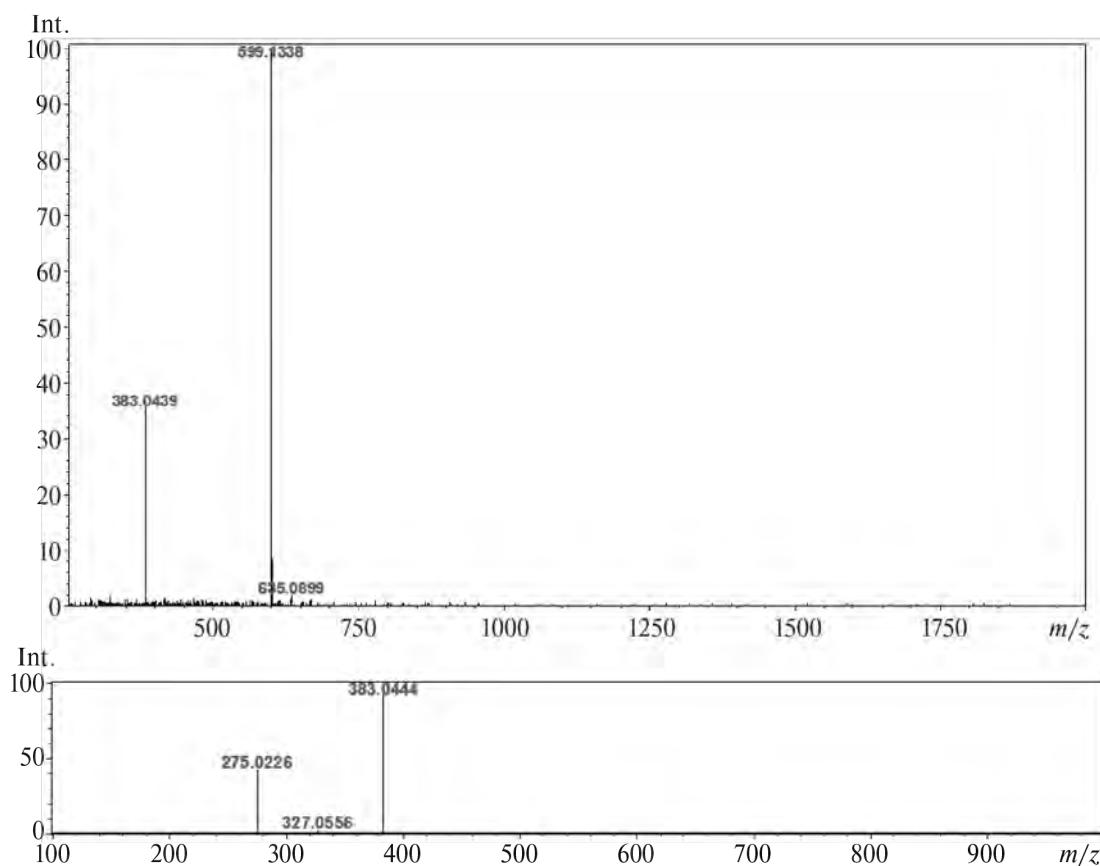


Рис. 1. Масс-спектр высокого разрешения комплекса $[\text{Co}(\text{BipyOMe})_2(\text{catechol})]\text{ClO}_4$ (I) с ионизацией электрораспылением, зарегистрированный для положительных ионов (сверху); МС/МС спектр, полученный для прекурсор-иона с m/z 599.1345 при энергии соударений 18–52 эВ (снизу).

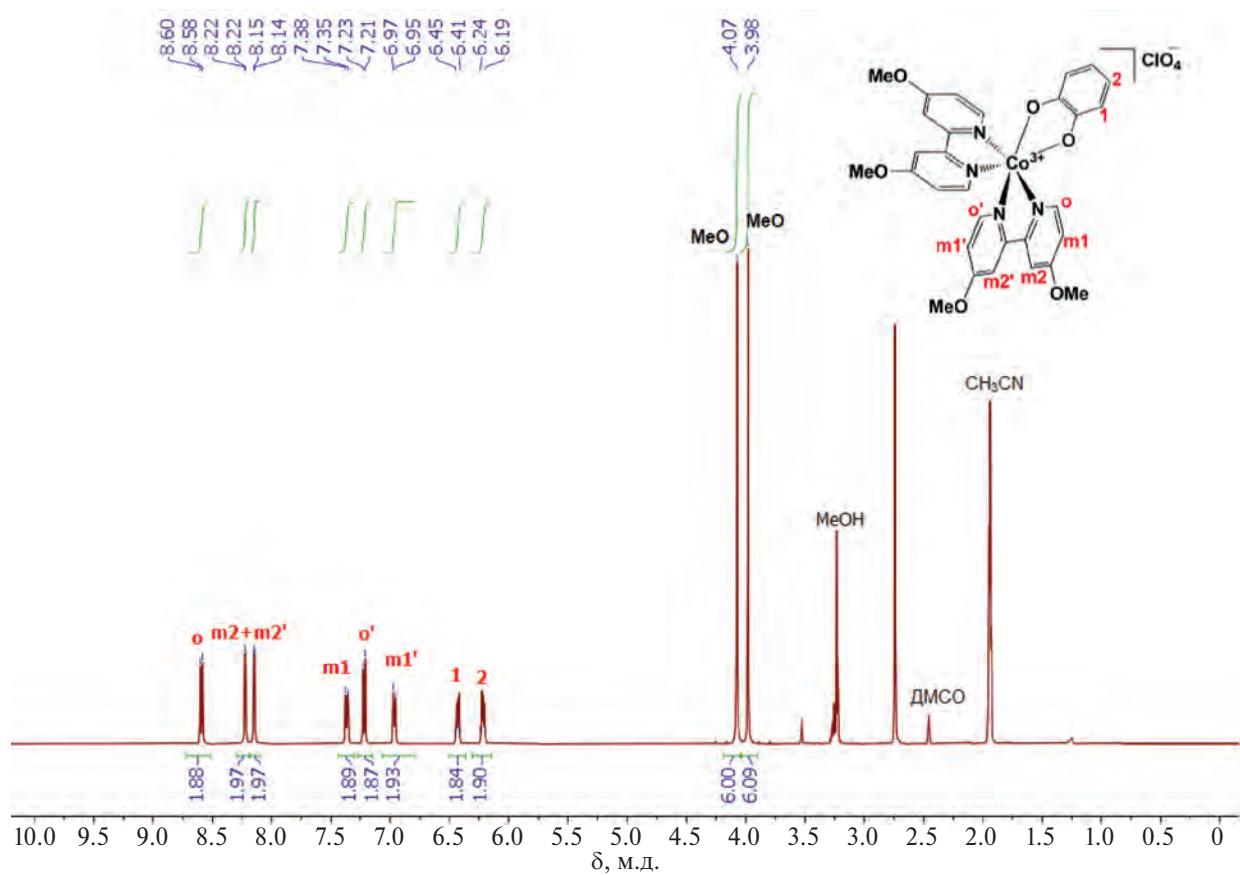


Рис. 2. Спектр ^1H ЯМР комплекса I в смеси $\text{CD}_3\text{CN}-\text{ДМСО}-\text{d}_6$ 10 : 1 об. при комнатной температуре.

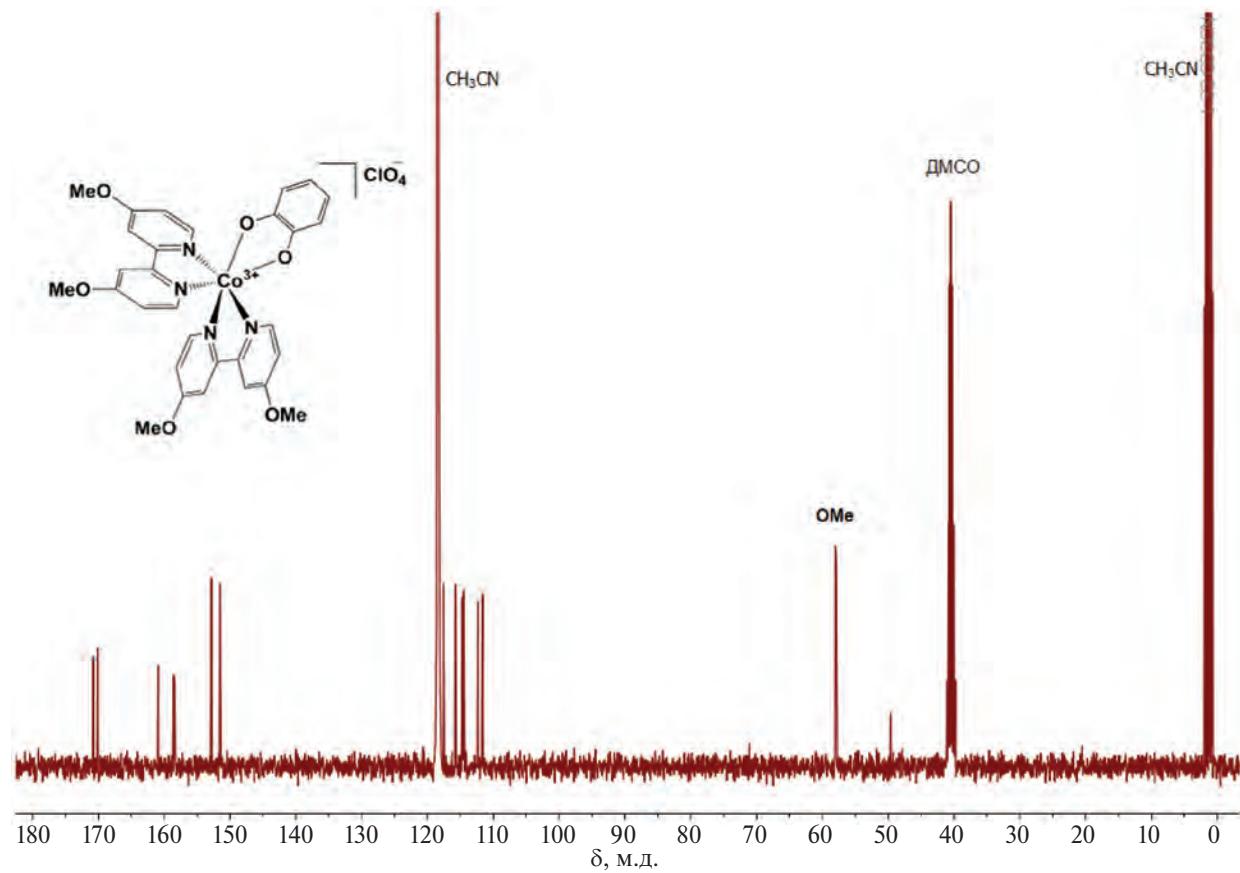


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{13}C комплекса I в смеси $\text{CD}_3\text{CN}-\text{ДМСО}-\text{d}_6$ 10 : 1 об. при комнатной температуре.

связано с частичной фрагментацией иона $[\text{Co}(\text{BipyOMe})_2(\text{catechol})]^+$ в условиях ионизации электрораспылением. При проведении фрагментации иона $[\text{Co}(\text{BipyOMe})_2(\text{catechol})]^+$ в ячейке соударений наблюдалось формирование $[\text{Co}(\text{BipyOMe})(\text{catechol})]^+$ и $[\text{Co}(\text{BipyOMe})]^+$, что подтверждает первоочередное отщепление бипиридинового лиганда в условиях ионизации (рис. 1).

Строение комплекса I также было подтверждено при помощи рентгеноструктурного анализа (рис. 4). Согласно полученным таким образом данным ион кобальта(III), занимающий в кристалле частное положение (ось второго порядка, проходящая через ион металла и центр линии O...O дианиона пирокатехина), находится в низкоспиновом состоянии, на что однозначно указывают длины связей Co—N < 1.95 Å [23]. Его координационное окружение, образованное четырьмя атомами азота двух симметрически-эквивалентных бипиридиновых лигандов (Co—N 1.916(3) и 1.937(3) Å) и двумя симметрически-эквивалентными атомами кислорода дианиона пирокатехина (Co—O 1.880(2) Å), имеет форму, близкую к октаэдрической. Количественно это можно подтвердить при помощи “меры

симметрии” [24]s, описывающей отклонение координационного полиэдра CoX_6 ($X = \text{O}, \text{N}$) от идеального октаэдра. Чем это значение меньше, тем лучше форма полиэдра описывается соответствующим многогранником. В комплексе I соответствующая величина, оцененная на основе рентгенодифракционных данных при помощи программы Shape 2.1 [24], составляет всего 0.296. Для сравнения, “мера симметрии”, описывающая отклонение координационного полиэдра от идеальной тригональной призмы, принимает заметно более высокое значение, равное 14.887.

Для исследования восстановления комплекса кобальта(III) I *in situ* с помощью спектроскопии ЯМР применяли разработанный нами ранее подход [16]. Предполагаемые продукты восстановления представлены на схеме 2.

На рис. 5 приведены спектры ЯМР ^1H , иллюстрирующие динамику процесса восстановления комплекса кобальта(III) I аскорбиновой кислотой. В спектрах можно выделить диамагнитную (от 0 до 10 м.д.) и парамагнитную (от 15 до 100 м.д.) области. Первая содержит сигналы исходного комплекса, аскорбиновой кислоты, продукта ее окисления и свободного пирокатехина, а вторая — сиг-

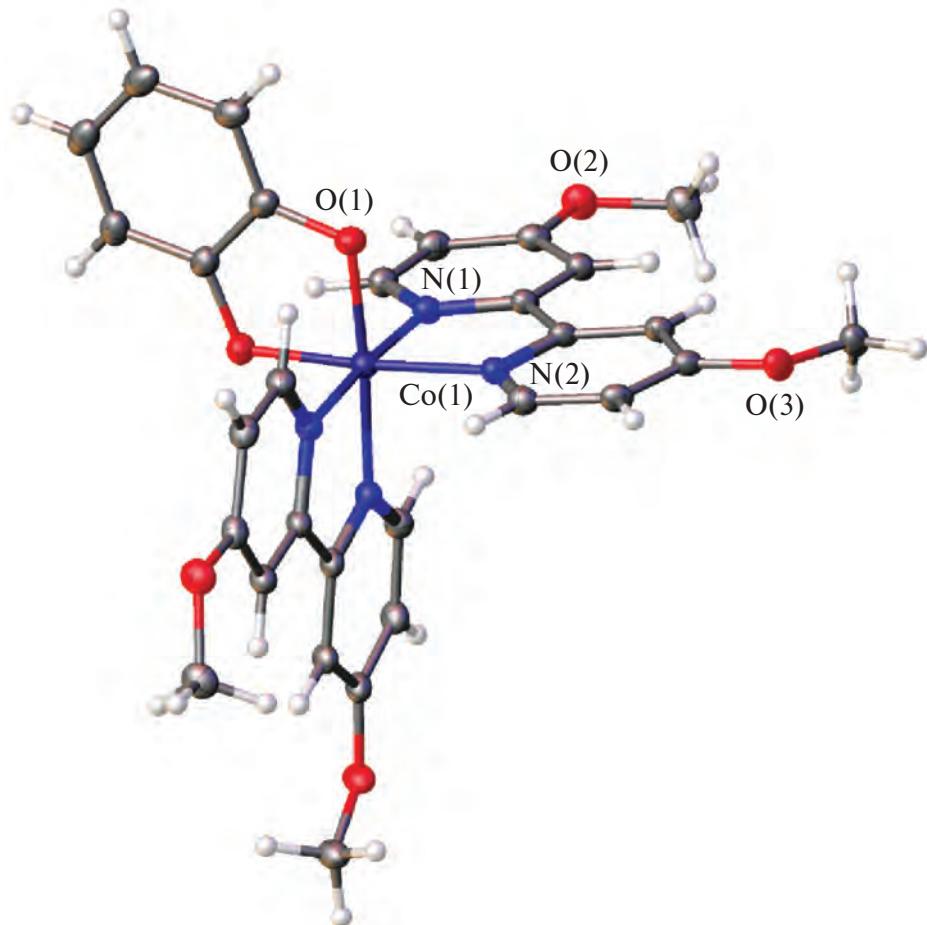


Рис. 4. Общий вид комплекса I, иллюстрирующий координационное окружение иона кобальта(III). Здесь и далее перхлорат-анионы не показаны, а неводородные атомы представлены в виде эллипсоидов тепловых колебаний ($p = 30\%$). Нумерация приведена только для иона металла и симметрически-независимых гетероатомов.

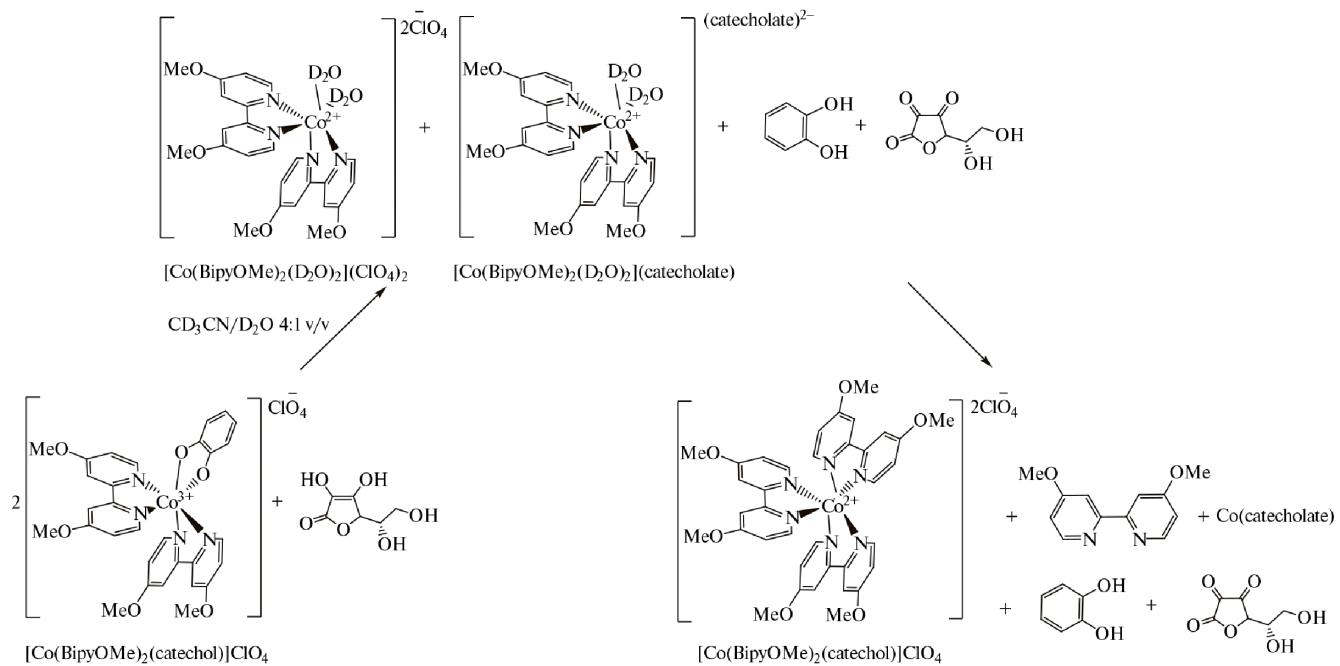


Схема 2

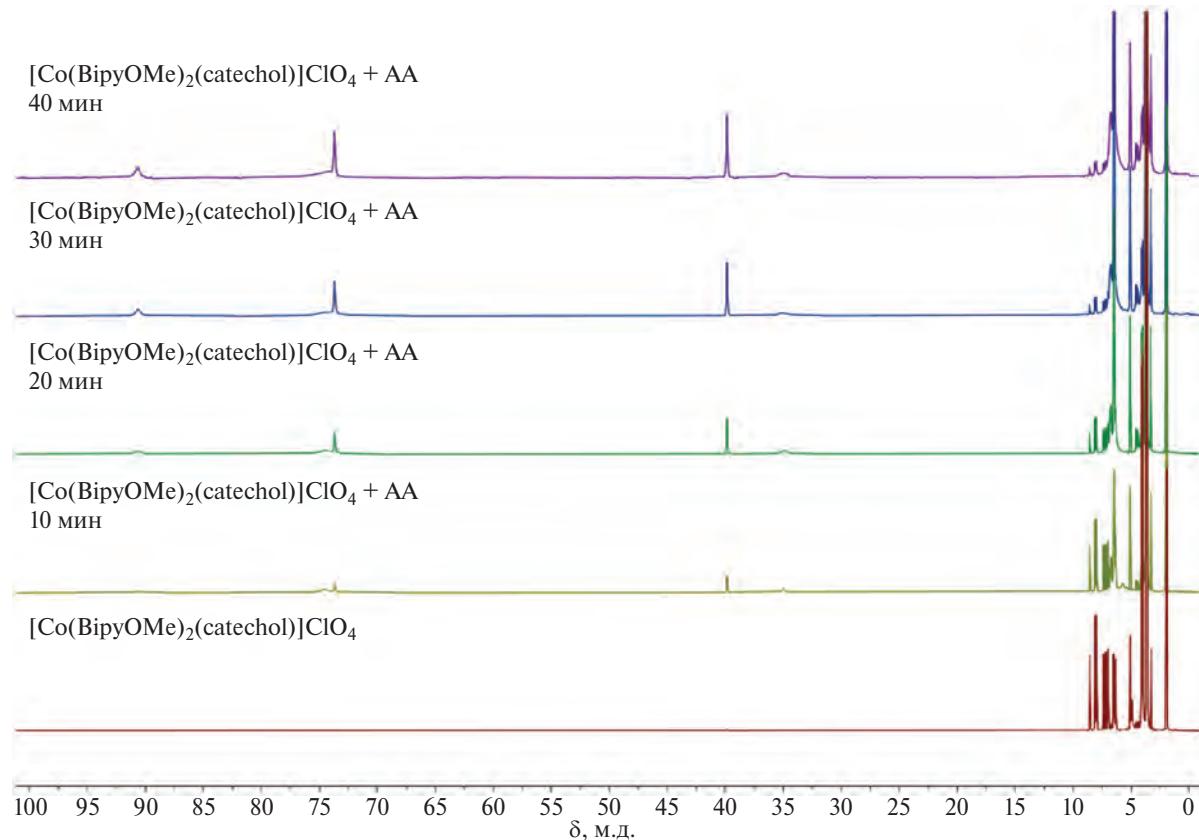


Рис. 5. Динамика изменения спектра ЯМР ^1H с течением времени при восстановлении комплекса I аскорбиновой кислотой в атмосфере аргона (спектр зарегистрирован в смеси ацетонитрила- d_3 и дейтерированной воды, 3.7 : 1 об.).

налы образующихся комплексов кобальта(II). По мере протекания реакции интенсивность сигналов в диамагнитной области уменьшается, а в парамагнитной, наоборот, увеличивается. Развернутая ди-

магнитная область представлена на рис. 6 в сравнении со спектром ЯМР ^1H чистого пирокатехина. Видно, что восстановление сопровождается появлением двух уширенных сигналов в диапазоне

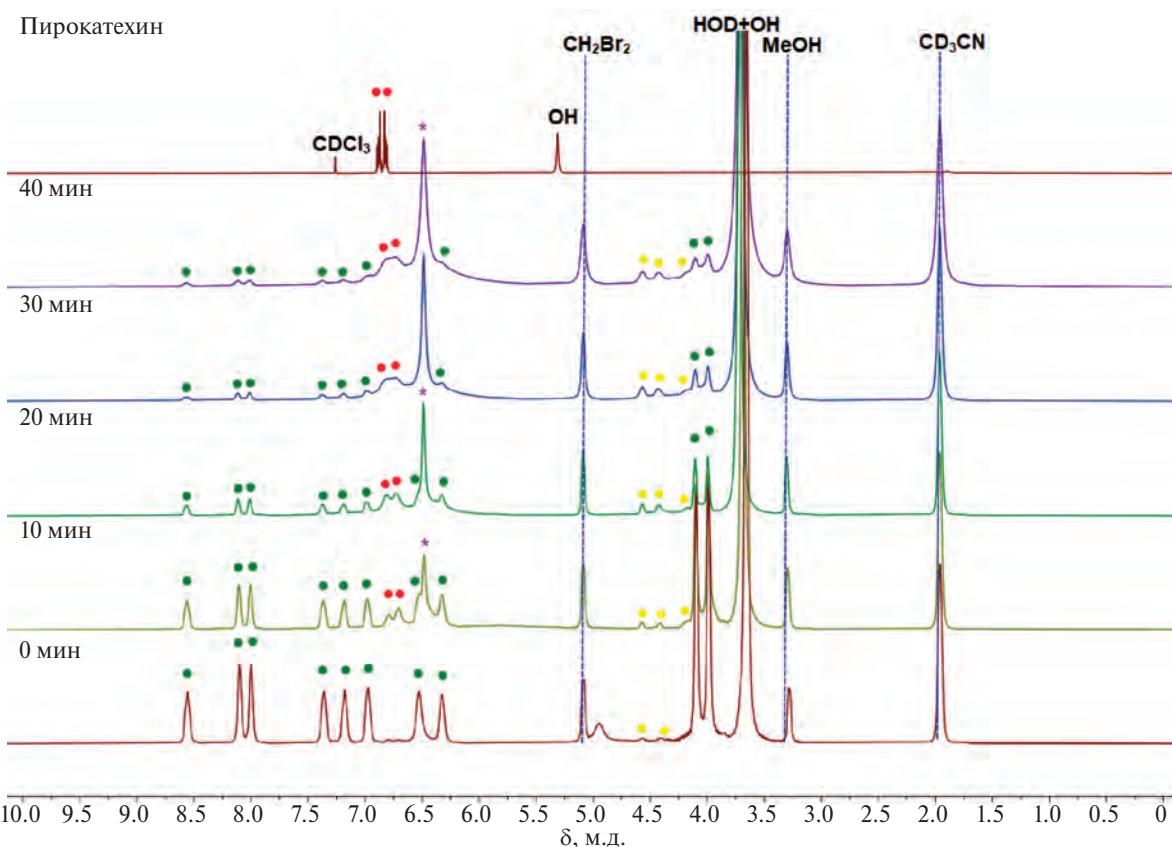


Рис. 6. Динамика изменения диамагнитной области спектра ЯМР ^1H с течением времени при восстановлении комплекса I аскорбиновой кислотой в атмосфере аргона (спектр зарегистрирован в смеси ацетонитрила- d_3 и дейтерированной воды, 3.7 : 1 об.) в сравнении со спектром чистого пирокатехина, зарегистрированным в CDCl_3 (зелеными точками обозначены сигналы исходного комплекса, желтыми — аскорбиновой кислоты и продукта ее восстановления, красными — пирокатехина, * — сигнал метоксигрупп комплекса III).

6.6–6.9 м.д., соответствующих протонам пирокатехина, высвобождающегося в ходе реакции. В отличие от сигналов в спектре чистого пирокатехина, у сигналов реакционной смеси отсутствует тонкая структура, что связано с образованием парамагнитных ионов кобальта(II) в результате восстановления, наличие которых может приводить к уширению сигналов протонов соединений в смеси. Число сигналов в парамагнитной области спектра ЯМР (рис. 5), их химический сдвиг и интегральная интенсивность соответствуют комплексному иону $[\text{Co}(\text{BipyOMe})_3]^{2+}$, что дополнительно подтверждается масс-спектрометрическим анализом продуктов восстановления (рис. 7). Для дополнительного подтверждения образования комплексного иона $[\text{Co}(\text{BipyOMe})_3]^{2+}$ *in situ* в ампуле для ЯМР был получен комплекс III путем добавления в раствор перхлората кобальта в дейтерированном ацетонитриле стехиометрического количества лиганда. В спектре полученного комплекса наблюдается четыре сигнала с химическими сдвигами, близкими к значениям сдвигов соответствующих сигналов в спектре реакционной смеси (рис. 8). Разница в химических сдвигах может быть обусловлена присутствием дополнительных противоионов в реакционной смеси, отлич-

ных от перхлорат-аниона (например, катехолат-аниона, схема 2), а также других комплексов кобальта(II), малоинтенсивные сигналы которых также наблюдаются в парамагнитной области спектра. Таким образом, восстановление комплекса кобальта(III) I протекает с образованием комплекса кобальта(II) $[\text{Co}(\text{BipyOMe})_3]\text{A}$ (A = перхлорат-анион, катехолат-дианион) и сопровождается высвобождением молекулы пирокатехина. Аналогичный механизм восстановления наблюдался для комплексов кобальта(III) с 6,7-дигидроксикумарином, содержащих бипиридин или фенантролин вместо 4,4'-диметокси-2,2'-бипиридинового лиганда [16].

На рис. 9 представлена зависимость степени конверсии комплекса I при восстановлении аскорбиновой кислотой в атмосфере аргона, полученная при анализе данных *in situ* спектроскопии ЯМР. Видно, что с течением времени степень конверсии плавно увеличивается, к 30 минутам достигнув 90%, после чего перестает изменяться. Зависимость натурального логарифма концентрации исходного комплекса от времени аппроксимируется прямой с коэффициентом достоверности, близким к единице (рис. 9). Линейная аппроксимация свидетельствует о первом порядке лимитирующей стадии процесса восстановле-

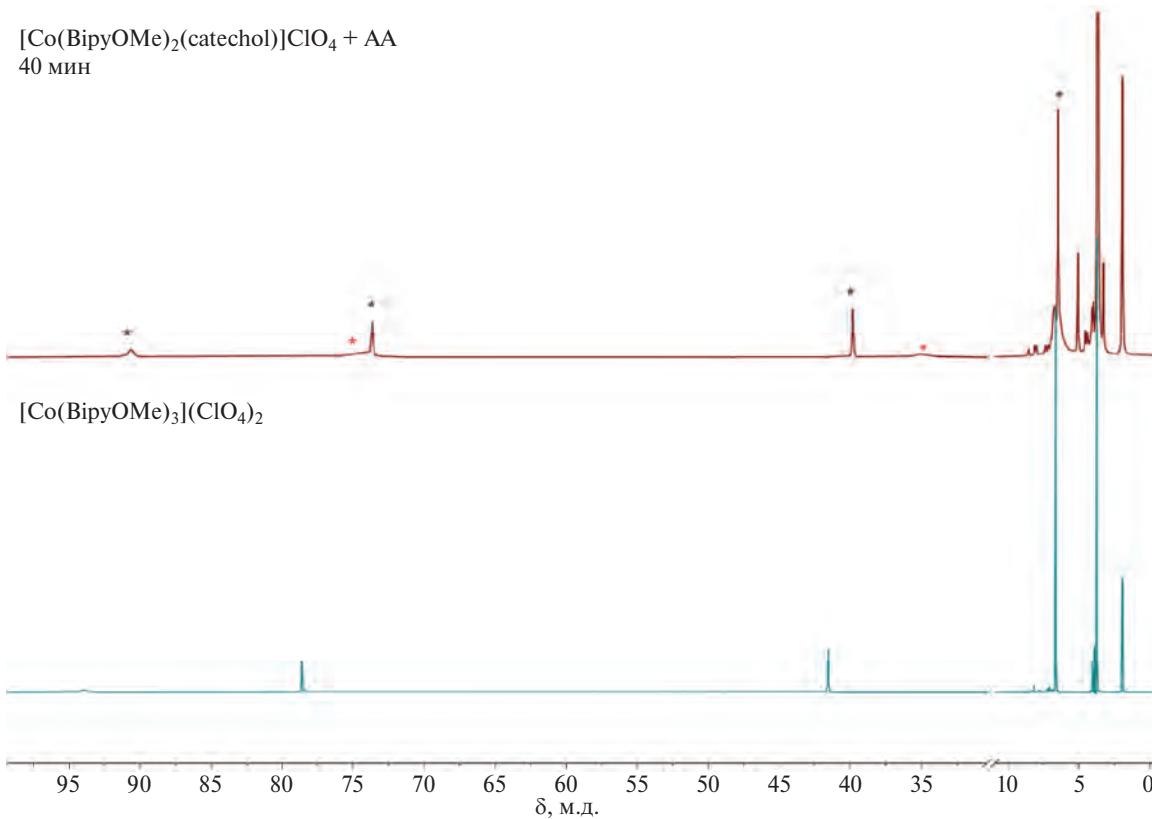


Рис. 7. Сравнение спектров ЯМР ¹Н комплекса II и реакционной смеси через 40 мин после добавления аскорбиновой кислоты к I (черные * обозначают сигналы протонов $[\text{Co}(\text{BipyOMe})_3]^{2+}$, красные * — сигналы протонов примесного комплекса кобальта (II)).

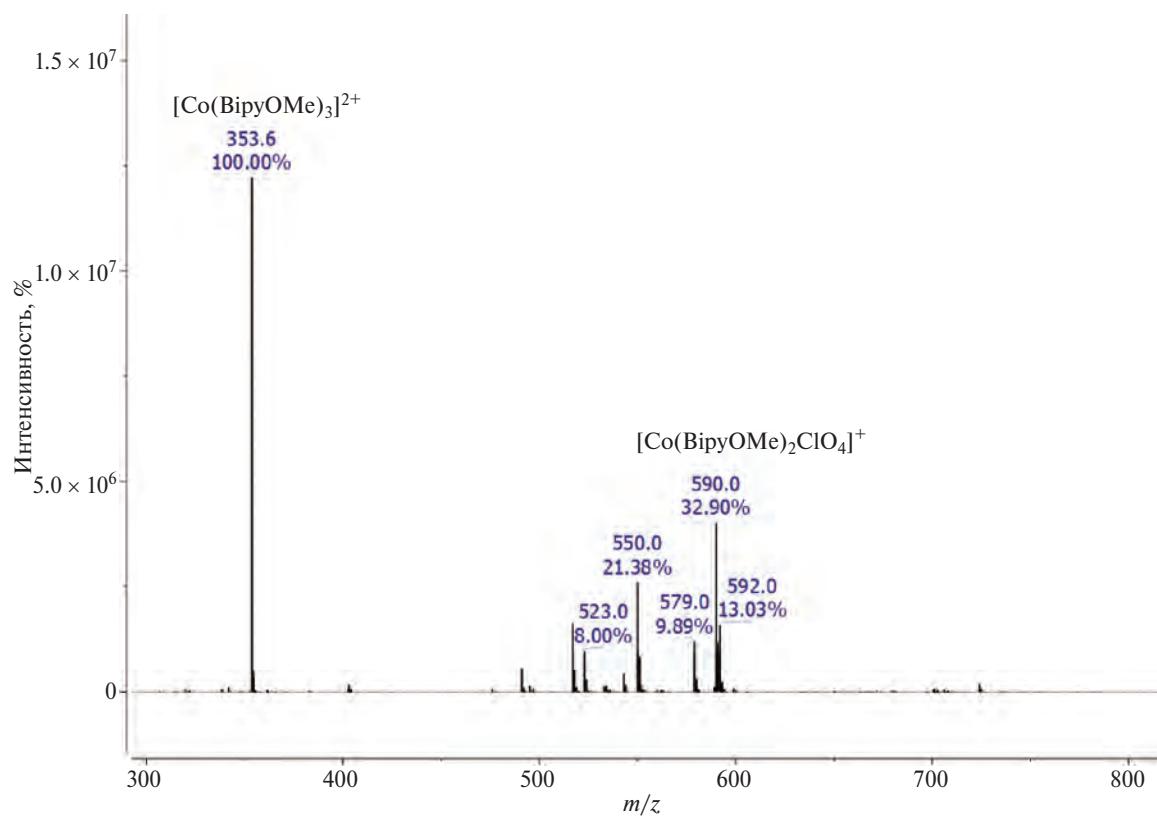


Рис. 8. Масс-спектр продуктов восстановления комплекса I аскорбиновой кислотой, зарегистрированный для положительных ионов.

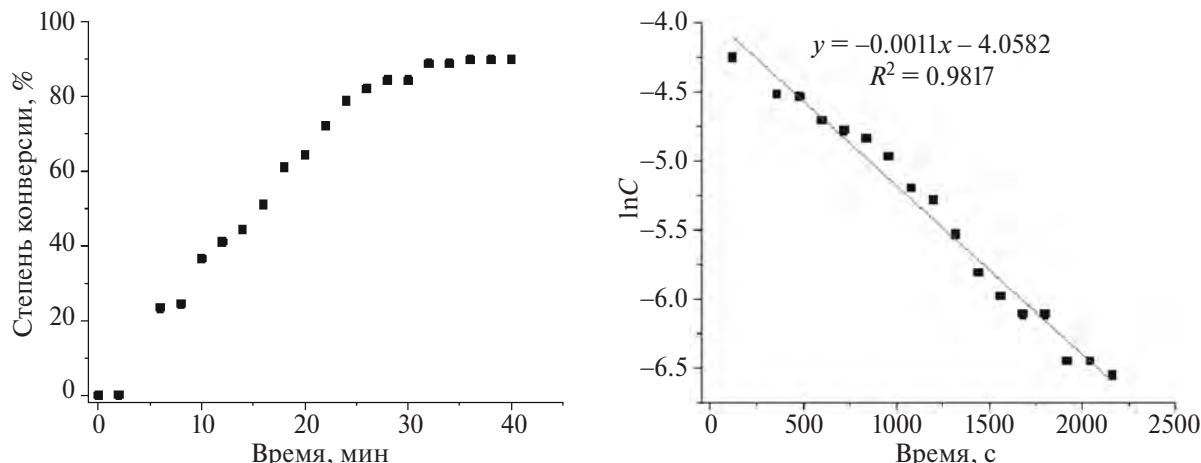


Рис. 9. Зависимость степени конверсии (слева) и логарифма концентрации (справа) комплекса I от времени реакции при восстановлении аскорбиновой кислотой в атмосфере аргона.

ния комплекса. Вероятнее всего этой стадией является высвобождение молекулы пирокатехина. По тангенсу угла наклона прямой, изображенной на рис. 9, оценена константа скорости процесса восстановления комплекса I аскорбиновой кислотой в инертной атмосфере при 40°C, которая составила $1.1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Полученное значение константы скорости ниже в сравнении с константой восстановления комплекса $[\text{Co}(\text{Bipy})_2(\text{catechol})]\text{ClO}_4$, составляющей $2.0 \times 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ [17]. Аналогичное уменьшение константы скорости наблюдается и для комплексов с 6,7-дигидроксикумарином, что позволяет распространить данную тенденцию уменьшения константы скорости при введении метоксизаместителей в бипиридиновое ядро и на комплексы с другими лекарственными препаратами.

Таким образом, нами был синтезирован новый редокс-активный комплекс кобальта (III) $[\text{Co}(\text{BipyOMe})_2(\text{catechol})]\text{ClO}_4$ (I), содержащий в своем составе дианион пирокатехина в качестве одного из лигандов. Исследовано восстановление синтезированного комплекса аскорбиновой кислотой в инертной атмосфере *in situ* с помощью спектроскопии ЯМР. Показано, что при восстановлении происходит образование комплекса кобальта(II) состава $[\text{Co}(\text{BipyOMe})_3]^{2+}\text{A}^{2-}$. Лимитирующая стадия процесса восстановления исследованного комплекса имеет первый порядок, а константа скорости этого процесса составляет всего $1.1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, что является достаточно низким значением в сравнении с оптимальными константами скорости высвобождения лекарственных препаратов из различных носителей в организме [25]. Низкое значение константы скорости указывает на необходимость дальнейшей оптимизации молекулярной структуры исследованного комплекса для придания ему свойств, обеспечивающих быструю редокс-активируемую доставку лекарственных препаратов в клетки опухоли.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Данные рентгеноструктурного анализа, спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии получены с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание № 075-00277-24-00).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-73-10193).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vaupel P., Schlenger K., Knoop C. et al. // Cancer Research. 1991. V. 51. P. 3316.
2. Brown J.M., Wilson W.R. // Nature Reviews Cancer. 2004. V. 4. P. 437.
3. Denny W.A. // Cancer Invest. 2004. V. 22. P. 604.
4. Kratz F., Müller I.A., Rypka C. et al. // ChemMedChem. 2008. V. 3. P. 20.
5. Renfrew A.K. // Metallomics. 2014. V. 6. P. 1324.
6. Hall M.D., Failes T.W., Yamamoto N. et al. // Dalton Trans. 2007. P. 3983.
7. Palmeira-Mello M.V., Caballero A.B., Ribeiro J.M. et al. // J. Inorg. Biochem. 2020. V. 211. P. 111211.
8. Tsitovich P.B., Spernyak J.A., Morrow J.R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 13997.
9. Teicher B.A., Abrams M.J., Rosbe K.W. et al. // Cancer Res. 1990. V. 50. P. 6971.
10. Ware D.C., Denny W.A., Clark G.R. // Acta Crystallogr. C. 1997. V. 53. P. 1058.
11. Failes T.W., Hambley T.W. // Dalton Trans. 2006. V. 1895.
12. Ahn G-One, Botting K.J., Patterson A.V. et al. // Biochem. Pharmacol. 2006. V. 71. P. 1683.

13. Chang J.Y-C., Stevenson R.J., Lu G.-L. et al. // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 11535.
14. Kärnthal-Benbakka C., Groza D., Kryeziu K. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 12930.
15. McPherson J.N., Hogue R.W., Akogun F.S. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 2218.
16. Хакина Е.А., Никовский И.А., Бабакина Д.А. и др. // Коорд. химия. 2023. Т. 49. С. 27 (Khakina E.A., Nikovskii I.A., Babakina D.A. et al. // Russ. J Coord Chem 2023. V. 49, № 1. P. 24). <https://doi.org/10.1134/S1070328422700105>.
17. Nikovskii I.A., Spiridonov K.A., Dan'shina A.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2024. V. 50. P. 195. <https://doi.org/10.1134/S1070328423600699>
18. Spiridonov K.A., Nikovskii I.A., Antoshkina E.P. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2024. V. 50. P. 163. <https://doi.org/10.1134/S1070328423600663>
19. Vlcek A.A. // Inorg. Chem. 1967. V. 6. P. 1425.
20. Ma D.-L., Wu'C., Cheng S.-S. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2019. V. 20. P. 341.
21. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
22. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
23. Stamatatos T.C., Bell A., Cooper P. et.al. // Inorg. Chem. Commun. 2005. V. 8. P. 533.
24. Alvarez S. // Chem. Rev. 2015. V. 115 P. 13447.
25. Reddy O.S., Subha M.C.S., Jithendra T. et al. // Int. J. App. Pharm. 2019. V. 11. P. 71.

Synthesis of a New Cobalt Complex with Catechol Dianion and Study of the Kinetics of its Redox-Activated Dissociation

E. A. Khakina^{a, *}, I. A. Nikovskii^{a, b}, A. A. Danshina^{a, b}, E. P. Antoshkina^{a, b}, A. N. Rodionov^a, and Yu. V. Nelyubina^a

^aNesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
^bMoscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudnyi, Moscow oblast, Russia

*e-mail: khakina90@ineos.ac.ru

A new redox-active cobalt(III) complex with a catechol dianion and two 4,4'-dimethoxy-2,2'-bipyridine ligands was synthesized. The reduction of the complex with ascorbic acid in an inert atmosphere was studied by NMR spectroscopy *in situ*. The reaction followed the first-order kinetics with respect to the starting complex, had a rate constant of $1.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, and was accompanied by the release of catechol, which served as a model drug.

Keywords: *in situ* nuclear magnetic resonance spectroscopy, catechol, cobalt complexes, redox-activated drug delivery