

ISSN 0132-344X

Том 49, Номер 2

Февраль 2023



КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ

www.sciencejournals.ru

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



СОДЕРЖАНИЕ

Том 49, номер 2, 2023

Тонкие пленки клатрохелата кобальта(II) для устройств молекулярной спинтроники <i>И. С. Злобин, Р. Р. Айсин, А. Н. Синельников, В. В. Новиков, Ю. В. Нелюбина</i>	67
Комплексообразование в фазе модифицированных ксерогелей: изучение и использование в анализе <i>Е. И. Моросанова</i>	73
Двойной псевдополимерный комплекс состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_2[\text{Ag}_2\text{Cl}_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$: получение, принципы супрамолекулярной самоорганизации, термическое поведение и биологическая активность в отношении штамма <i>Mycolicibacterium smegmatis</i> <i>Е. В. Корнеева, И. А. Луценко, О. Б. Беккер, К. Л. Исаковская, А. В. Иванов</i>	89
Синтез и структура гетерометаллических соединений с 2,6-пиридиндиметилдикарбоксилатом <i>И. Булхак, Д. Уреке, В. Кравцов, П. Боурош</i>	101
Синтез и свойства комплексов кобальта(II) и меди(II) с новым дитопным лигандом – 5-(2-(1H-тетразол-1-ил)фенил)-1H-тетразолом <i>Л. Г. Лавренова, Е. Ю. Григорьев, В. Ю. Комаров, Л. А. Глинская, А. Н. Лавров, Ю. В. Григорьев</i>	111
Биосовместимый металл-органический координационный полимер для функциональной упаковки пищевых продуктов <i>А. М. Пак, Е. Н. Захарченко, Е. А. Майорова, В. В. Новиков</i>	122

УДК 541.6;541.49;54.057;544.176

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ КЛАТРОХЕЛАТА КОБАЛЬТА(II) ДЛЯ УСТРОЙСТВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПИНТРОНИКИ

© 2023 г. И. С. Злобин^{1, 2}, Р. Р. Айсин^{1, 2}, А. Н. Синельников^{1, 2},
В. В. Новиков^{1, 2}, Ю. В. Нелюбина^{1, 2, *}

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

²Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская область, Россия

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

Поступила в редакцию 11.05.2022 г.

После доработки 15.07.2022 г.

Принята к публикации 27.07.2022 г.

При помощи спектроскопии УФ-вид. продемонстрирована возможность получения тонких пленок клеточного комплекса (клатрохелата) кобальта(II), претерпевающего температурно-индуцированный спиновый переход, методом термической возгонки, которые отличаются более высокой однородностью и термической стабильностью по сравнению с пленками, сформированными при помощи центрифугирования соответствующего раствора на поверхности подложки. В сочетании с данными сканирующей электронной микроскопии это позволило обнаружить зависимость температуры спинового перехода от способа получения пленок, а супрамолекулярной организации в этих пленках – от материала используемой подложки, что указывает на проявление клатрохелатами переходных металлов “эффекта спинтерфейса” на границе с металлическим электродом. Вместе с возможностью управления магнитными свойствами данного уникального класса координационных соединений методами молекулярного дизайна наличие такого эффекта открывает широкие возможности для создания на их основе устройств молекулярной спинтроники с настраиваемыми под нужды исследователя характеристиками.

Ключевые слова: клатрохелаты, комплексы кобальта(II), кристаллические пленки, молекулярная спинтроника, молекулярный магнетизм, спиновое состояние, УФ-вид. спектроскопия

DOI: 10.31857/S0132344X22700153, EDN: BNZPDR

Открытие гигантского магнитосопротивления в конце 80-х годов прошлого века [1, 2] позволило использовать спин электрона для хранения и обработки информации, что привело к появлению отдельной области микроэлектроники, занимающейся изучением спинового тока в различных устройствах – спинтроники [3, 4]. Созданные с ее помощью гетероструктуры, способные менять свою проводимость в зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля [5], легли в основу устройств спиновой логики [6, 7], компонентов квантового компьютера [8, 9] и элементов для записи и считывания информации в современных компьютерах [10–13].

Долгое время во всех устройствах спинтроники применялись только неорганические материалы [14]. Однако внедрение органических материалов, обладающих существенно более долгими временами спиновой релаксации [15, 16] и способных менять характер проводимости под действием внешних факторов (например, температуры или облучении светом [16–19]), позволило существенно расширить спектр возможных применений спин-

тронных устройств [20–26]. Одним из наиболее важных достижений в данном направлении стало обнаружение так называемого “эффекта спинтерфейса”, из-за которого режим спинового транспорта в спинтронном устройстве [23, 27–29] сильно зависит от взаимодействия материала электрода с молекулами выбранного вещества. Ответвление спинтроники, занимающееся изучением устройств на основе органических и молекулярных материалов, получило название “молекулярная спинтроника” [14, 30].

Особый интерес для решения задач молекулярной спинтроники представляют комплексы переходных металлов, претерпевающие спиновый переход [31]. Демонстрируемая ими способность обратимо переключаться между низкоспиновым (НС) и высокоспиновым (ВС) состояниями под действием температуры, давления, излучения или другого внешнего воздействия открывает широкие возможности для изучения зависимости электрон-транспортных свойств спинтронного устройства от магнитного состояния иона металла и создания многофункциональных устройств на ос-

нове координационных соединений подобного типа [31, 32]. Кроме того, молекулы таких комплексов нередко проявляют свойства постоянных магнитов, т.е. демонстрируют так называемый мономолекулярный магнетизм [33], что позволяет им непосредственно взаимодействовать со спином электрона и эффективно влиять на режим спинового тока в устройстве [19, 22, 34, 35].

Однако на данный момент применение в молекулярной спинтронике комплексов, претерпевающих спиновый переход, ограничивается теоретическими исследованиями устройств, состоящих из одной молекулы подобного комплекса [36, 37], реализация которых на практике является очень сложной задачей [38]. Напротив, основными препятствиями для создания устройств, в которых такие молекулы образуют сплошной слой, являются возможная “блокировка” спинового перехода при нанесении на подложку [39] и невысокая термическая стабильность большинства таких комплексов [19], которая не позволяет применять для их нанесения традиционные используемые при изготовлении спинтронных устройств метод термической возгонки в вакууме [16, 40, 41]. Для внедрения соединений со спиновым переходом в реальные устройства молекулярной спинтронике необходимо выработать подходы к их молекулярному дизайну с учетом возможного изменения их свойств в виде пленок [42–44], а также сформулировать рекомендации по способам получения тонких пленок с высокой однородностью и термической стабильностью. Кроме того, исследование свойств таких пленок на металлических подложках может позволить предсказать проявление “эффекта спинтерфейса” и оценить эффективность выбранных соеди-

нений в устройствах молекулярной спинтроники [29, 31].

Для решения этих задач мы выбрали класс клеточных комплексов (клатрохелатов) переходных металлов [45], многие из которых претерпевают температурно-индуцированный спиновый переход [46] или проявляют мономолекулярный магнетизм [47–49]. Кроме того, они отличаются высокой термической и химической стабильностью, простотой получения и широкими возможностями химической модификации, позволяющими управлять их магнитными свойствами [50] введением различных заместителей в апикальные и реберные положения клеточного лиганда и наностить их на подложки [51].

В настоящей работе для одного из представителей данного ряда – *трис*-диоксиматного комплекса $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{Bn}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (I) [52], в котором ион кобальта(II) инкапсулирован клеточным лигандом с атомами хлора и бутильными группами в качестве реберных и апикальных заместителей соответственно (схема 1), – термической возгонкой мы получили тонкие пленки на подложках, выполненных из кварцевого стекла и серебра, что позволило изучить супрамолекулярную организацию молекул выбранного комплекса I в зависимости от материала подложки при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Спиновое состояние комплекса, который ранее претерпевал температурно-индуцированный спиновый переход в объемных кристаллических образцах и пленках, полученных центрифугированием соответствующего раствора [53], изучены при помощи спектроскопии УФ-вид.

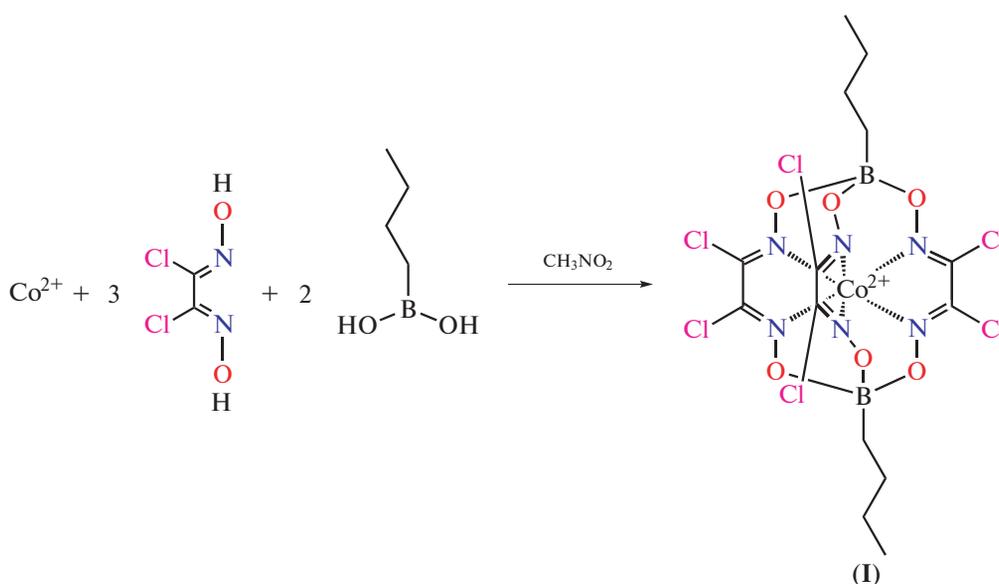


Схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции выполняли на воздухе с использованием коммерчески доступных органических растворителей, перегнанных в атмосфере аргона. *n*-Бутилборную кислоту $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{B}(\text{OH})_2$ (Sigma-Aldrich) чистотой 97% использовали без дополнительной очистки. Дихлорглюксим получали по ранее описанной методике [52]. Анализ на углерод, азот и водород проводили на микроанализаторе Carlo Erba, модель 1106. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали в CD_2Cl_2 на спектрометре Bruker Avance 400 (с рабочей частотой для протонов 400 МГц). Значения химических сдвигов в спектрах определяли относительно остаточного сигнала данного растворителя.

Синтез комплекса I. Дихлорглюксим (5.5 г, 35 ммоль) и *n*-бутилборную кислоту (2.6 г, 26 ммоль) растворяли/суспендировали в сухом кипящем нитрометане (50 мл) при перемешивании в атмосфере аргона, после чего постепенно добавляли CoCl_2 (1.3 г, 10 ммоль). Полученную реакционную смесь кипятили с обратным холодильником при перемешивании в течение 8 ч, затем частично отгоняли растворитель и охлаждали до комнатной температуры. Мелкокристаллический коричневый продукт отфильтровывали, последовательно промывали этанолом, диэтиловым эфиром и гексаном, а затем высушивали в вакууме. Выход 1.7 г (26%).

ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 ; 400 МГц; 290 К; δ , м.д.): 9.03 (с., 6H, CH_3), 15.18 (с., 4H, CH_2), 25.82 (с., 4H, CH_2), 36.52 (с., 4H, BCH_2).

Найдено, %: C 25.47; H 2.73; N 12.74.

Для $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{B}_2\text{N}_6\text{O}_6\text{Cl}_6\text{Co}$

вычислено, %: C 25.42; H 2.74; N 12.73.

Получение пленок комплекса I. Предварительно готовили подложку для нанесения пленок комплекса I. Для этого на подложку, наполовину закрытую непроницаемым экраном, напыляли серебро (при токе 15 мА, напряжении 460 В в течение 15 мин, давлении 10^{-2} Торр и расстоянии от серебряной мишени 30 мм). Далее, сухой кристаллический порошок комплекса I (3 мг) напыляли на кварцевую подложку, расположенную на расстоянии 20 мм от тигля с порошком, в вакуумной камере при давлении 10^{-5} Торр и температуре 245°C . На подготовленную подложку с серебром, расположенную на расстоянии 20 мм, сухой кристаллический порошок комплекса (3 мг) напыляли при давлении 10^{-5} Торр и температуре 245°C в течение 20 мин. Ось тигля с веществом в процессе

напыления находилась посередине границы раздела фаз серебро–стекло.

Спектры УФ-вид. полученных пленок регистрировали в области 200–900 нм с использованием спектрофотометра Carl Zeiss Jena Specord M400 в вакуумном криостате (10^{-2} Торр) в диапазоне температур от -178 до 80°C с шагом 20°C .

Изображения СЭМ пленок на подложках, помещенных на 25-миллиметровый алюминиевый столик и закрепленных проводящей углеродной лентой, получали в режиме обратно рассеянных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM4000Plus.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез выбранного *трис*-диоксиматного клатрохелата кобальта(II) (I) проводили по описанной ранее методике [52] прямой темплатной реакцией дихлорглюксима, *n*-бутилборной кислоты и безводного хлорида кобальта(II) в жестких условиях (при кипячении в нитрометане) из-за низкой донорной способности дихлорглюксима (схема 1). Пленки данного комплекса на поверхности оптически прозрачных (кварцевых) подложек, используемых для регистрации спектров УФ-вид., получали путем нагревания его мелкокристаллического порошка в вакуумной камере до температуры 245°C при давлении 10^{-5} Торр. Такой метод формирования пленок обеспечил их однородность и равновесность, о чем свидетельствовали данные СЭМ (рис. 1) и спектроскопии УФ-вид. в диапазоне температур от -178 до 80°C (рис. 2). Действительно, при их повторном охлаждении/нагревании (рис. 2) не происходило изменения базовой линии, интенсивности поглощений или общей контрастности спектра УФ-вид. при той же температуре. О сохранении комплексом I своей структуры и состава на поверхности в условиях вакуумного криостата (10^{-2} Торр) свидетельствовала неизменность спектров УФ-вид. при комнатной температуре и их сходство с соответствующими спектрами для объемных кристаллических образцов и пленок, ранее полученных при помощи центрифугирования соответствующего раствора [53]. Кроме того, при охлаждении вплоть до -178°C не происходило растрескивания пленок, вызванного кристаллизацией комплекса I.

Данные спектроскопии УФ-вид. также однозначно указывали на то, что термическая возгонка в вакууме позволяет получать более стабильные пленки комплекса I, чем центрифугирование раствора. В последнем случае комплекс деградировал уже при нагревании до 60°C , тогда как в пленках, полученных термической возгонкой, признаков такой деградации не наблюдалось вплоть до температуры 80°C и при последующем охлаждении, и

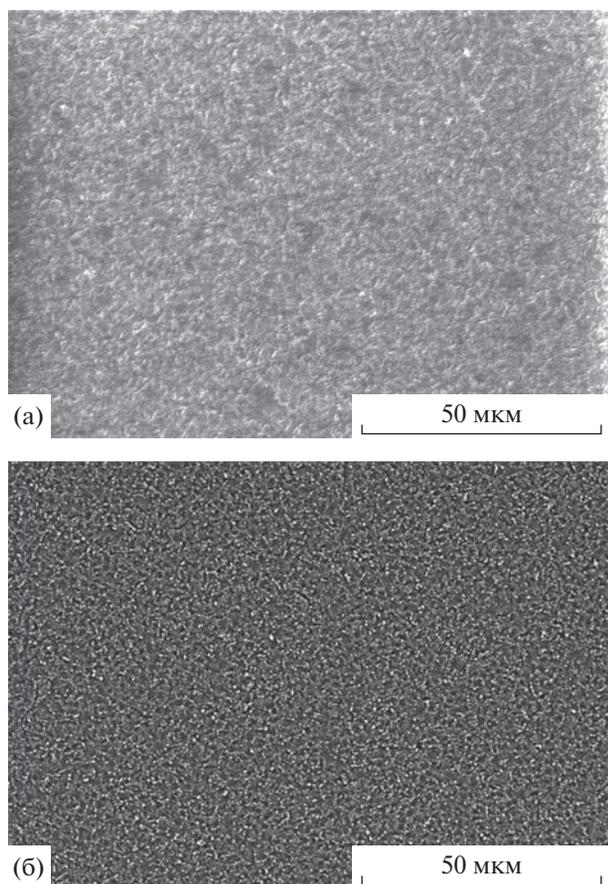


Рис. 1. Изображение сканирующей электронной микроскопии для фрагмента поверхности пленки комплекса I, нанесенной на кварцевую (а) и на серебряную (б) подложки.

вид спектра УФ-вид. возвращался к исходному (рис. 2). Подобное различие в термической стабильности может быть вызвано водой, оставшейся в пленках клатрохелата I, полученных центрифугированием раствора, после выпаривания растворителя (ацетонитрила) на воздухе.

При комнатной температуре спектры УФ-вид. пленок обоих типов [53] соответствовали смеси состояний HS и VS комплекса I, при этом соответствующие им полосы поглощения металл–лиганд в видимой части спектра с максимумом около 470 нм накладывались. Следует отметить, что установление равновесия VS–HS в пленках, сформированных возгонкой в вакууме, происходило быстрее, так как повторная регистрация спектра УФ-вид. при той же температуре через 5 мин полностью воспроизводила первую. Это дополнительно свидетельствует о преимуществах вакуумной возгонки перед центрифугированием раствора для создания однородных равновесных и термически стабильных пленок, которые необходимы для практического применения клатрохелатов переходных металлов в

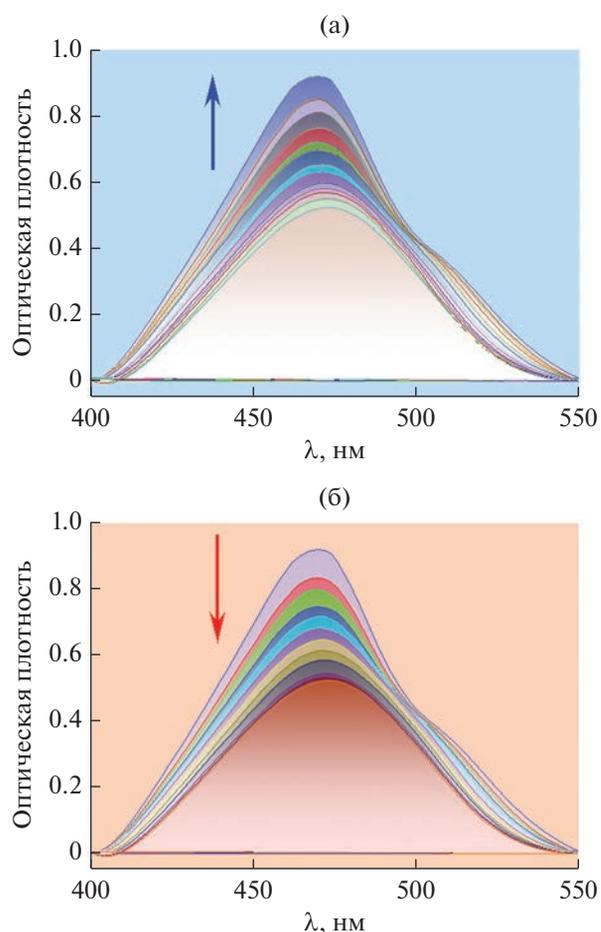


Рис. 2. Температурная зависимость спектров УФ-вид. пленки комплекса I, полученной термической возгонкой, при охлаждении от 80 до -178°C (а) и последующем нагревании (б).

реальных устройствах молекулярной спинтроники [54–56].

Для сравнения параметров температурно-индуцированного спинового перехода комплекса I в двух типах пленок мы провели анализ зависимости пиковой интенсивности полосы поглощения металл–лиганд в спектрах УФ-вид. от температуры (рис. 3). Хотя в обоих случаях спиновый переход растянут по температуре и не завершен во всем исследованном температурном диапазоне, в пленке, полученной термической возгонкой в вакууме, он более ярко выражен, выглядит более полным и происходит при более низкой температуре (200 против 220 К). Стоит заметить, что наблюдаемый гистерезис между охлаждением и нагреванием, который составляет около $20\text{--}25^{\circ}\text{C}$, не зависит от способа формирования пленки.

Для исследования однородности и супрамолекулярной организации комплекса I в пленках на подложках разной природы (металлической и аморфной), анализ влияния которого может при-

вести к более глубокому пониманию “эффектов спинтребейса” в будущих устройствах молекулярной спинтроники, на предметное стекло, наполовину закрытое непроницаемым экраном, нанесли слой серебра при помощи магнетронного распыления. Чтобы обеспечить одинаковую толщину пленки на обеих подложках (~500 нм), предметное стекло помещали над тиглем с мелкокристаллическим порошком комплекса I так, чтобы ось тигля проходила по центру границы раздела фаз серебро–стекло.

Исследование топографии поверхности полученных пленок при помощи СЭМ выявило существенную разницу в супрамолекулярной организации комплекса I в пленках на поверхности стеклянной (рис. 1а) и серебряной подложки (рис. 1б). При этом обе пленки обладают очень высокой однородностью без каких-либо крупных кристаллических образований или трещин, и пленка на поверхности серебра демонстрирует значительно более высокую упорядоченность, чем на стеклянной подложке. Данный факт свидетельствует о существенном влиянии взаимодействия между молекулами комплекса I и подложкой на характер образуемой пленки даже при ее макроскопической толщине (~500 нм).

К сожалению, проследить температурно-индуцированные спиновый переход в пленке комплекса I на поверхности серебра и возможную зависимость параметров такого перехода от материала подложки при помощи спектроскопии УФ-вид. или спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения не представляется возможным из-за слишком большой излучательной способности серебряной подложки, на фоне которой сигналы комплекса I неразличимы.

Таким образом, совместное использование спектроскопии УФ-вид. и метода СЭМ позволило продемонстрировать возможность получения тонких однородных пленок для уникального класса комплексов переходных металлов (клатрохелатов), претерпевающих температурно-индуцированный спиновый переход путем их термической возгонки. В отличие от центрифугирования раствора [53] на поверхности подложки такой способ формирования пленок клатрохелата кобальта(II) обеспечил его более высокую термическую стабильность, а также помог добиться более полного спинового перехода при более низкой температуре, что является желательным для большинства практических применений [54–56] комплексов со спиновыми переходами, в том числе в молекулярной спинтронике.

Кроме того, анализ полученных таким образом пленок выбранного комплекса на серебряной и стеклянной подложках позволил выявить существенную разницу в его супрамолекулярной организации на поверхности этих двух материалов, указывая на важную роль взаимодействий на грани-

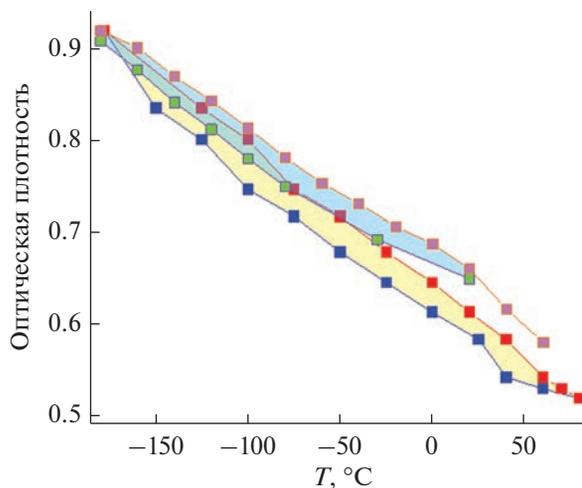


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности полосы поглощения металл–лиганд около 470 нм при нагревании и охлаждении пленок комплекса I, полученных термической возгонкой при температуре (красная и синяя линии) и путем центрифугирования раствора (розовая и голубая линии).

це раздела фаз подложка–клатрохелат в формировании слоя данного молекулярного соединения и его свойств. Подобное наблюдение позволяет выдвинуть предположение о возможности клатрохелатов переходных металлов проявлять “эффект спинтребейса” на границе с электродом в устройствах молекулярной спинтроники. Однако подтверждение этой гипотезы требует более детального исследования свойств соответствующих тонких пленок на различных металлических подложках, традиционно используемых в молекулярной спинтронике, которое в данный момент проводится в нашей научной группе.

Благодаря тому, что клатрохелаты переходных металлов позволяют варьировать в широком диапазоне магнитные свойства путем направленной функционализации клеточного лиганда и подбором иона переходного металла, предполагаемая возможность образования ими “спинтребейса” на поверхности металлического электрода может позволить создать на основе данного уникального класса координационных соединений разнообразные устройства молекулярной спинтроники с настраиваемыми под конкретные нужды характеристиками.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ полученного комплекса проведен с использованием оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Авторы также выражают бла-

годарность докт. хим. наук А.С. Белову (ИНЭОС РАН) за синтез клатрохелата кобальта(II) по литературной методике.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10194).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baibich M.N., Broto J.M., Fert A. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. № 21. P. 2472.
2. *Binasch G., Grünberg P., Saurenbach F. et al.* // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 7. P. 4828.
3. *Žutić I., Fabian J., Das Sarma S.* // Rev. Mod. Phys. 2004. V. 76. № 2. P. 323.
4. *Wolf S.A., Chtchelkanova A.Y., Treger D.M.* // IBM J. Res. Dev. 2006. V. 50. № 1. P. 101.
5. *Wolf S.A., Awschalom D.D., Buhrman R.A. et al.* // Science. 2001. V. 294. № 5546. P. 1488.
6. *Ney A., Pampuch C., Koch R. et al.* // Nature. 2003. V. 425. № 6957. P. 485.
7. *Dery H., Dalal P., Cywiński Ł., Sham L.J.* // Nature. 2007. V. 447. № 7144. P. 573.
8. *Burkard G., Engel H.A., Loss D.* // Fortschr. Phys. 2000. V. 48. № 9–11. P. 965.
9. *Clemente-Juan J.M., Coronado E., Gaita-Ariño A.* // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. № 22. P. 7464.
10. *Kim Y., Yun J.G., Park S.H. et al.* // IEEE Trans. Electron Devices. 2012. V. 59. № 1. P. 35.
11. *Khvalkovskiy A.V., Apalkov D., Watts S. et al.* // J. Phys. D. 2013. V. 46. № 13. P. 074001.
12. *Rizzo N.D., Houssameddine D., Janesky J. et al.* // IEEE Trans. Magn. 2013. V. 49. № 7. P. 4441.
13. *Bhatti S., Sbiaa R., Hirohata A. et al.* // Mater. Today. 2017. V. 20. № 9. P. 530.
14. *Sanvito S.* // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 6. P. 3336.
15. *Naber W.J.M., Faez S., van der Wiel W.G.* // J. Phys. D. 2007. V. 40. № 12. P. 205.
16. *Devkota J., Geng R., Subedi R.C., Nguyen T.D.* // Adv. Funct. Mater. 2016. V. 26. № 22. P. 3881.
17. *Real J.A., Gaspar A.B., Carmen Muñoz M.* // Dalton Trans. 2005. № 12. P. 2062.
18. *Prieto-Ruiz J.P., Miralles S.G., Prima-García H. et al.* // Adv. Mater. 2019. V. 31. № 10. P. 1806817.
19. *Coronado E.* // Nat. Rev. Mater. 2020. V. 5. № 2. P. 87.
20. *Dediu V., Murgia, M., Maticotta F.C. et al.* // Solid State Commun. 2002. V. 122. № 3–4. P. 181.
21. *Xiong Z.H., Wu D., Vally Vardeny Z., Shi J.* // Nature. 2004. V. 427. № 6977. P. 821.
22. *Bogani L., Wernsdorfer W.* // Nanosci. Technol. 2009. P. 194.
23. *Cinchetti M., Dediu V.A., Hueso L.E.* // Nat. Mater. 2017. V. 16. № 5. P. 507.
24. *Forment-Aliaga A., Coronado E.* // Chem. Rec. 2018. V. 18. № 7. P. 737.
25. *Delprat S., Galbiati M., Tatay S. et al.* // J. Phys. D. 2018. V. 51. № 47.
26. *Bayliss S.L., Laorenza D.W., Mintun P.J. et al.* // Science. 2020. V. 370. № 6522. P. 1309.
27. *Sanvito S.* // Nature Phys. 2010. V. 6. № 8. P. 562.
28. *Galb M., Tatay S., Barraud C. et al.* // MRS Bull. 2014. V. 39. № 7. P. 602.
29. *Bergenti I., Dediu V.* // Nano Mater. Sci. 2019. V. 1. № 3. P. 149.
30. *Yamada R., Noguchi M., Tada H.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. № 5. P. 053110.
31. *Lefter C., Davesne V., Salmon L. et al.* // Magnetochemistry. 2016. V. 2. № 1. P. 18.
32. *Senthil Kumar K., Ruben M.* // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. P. 176.
33. *Christou G., Gatteschi D., Hendrickson D.N. et al.* // MRS Bull. 2000. V. 25. № 11. P. 66.
34. *Candini A., Klyatskaya S., Ruben M. et al.* // Nano Lett. 2011. V. 11. № 7. P. 2634.
35. *Urdampilleta M., Nguyen N.V., Cleuziou J.P. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2011. V. 12. № 10. P. 6656.
36. *Aravena D., Ruiz E.* // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. № 2. P. 777.
37. *Baadji N., Sanvito S.* // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. № 21. P. 217201.
38. *Ding S., Tian Y., Hu W.* // Nano Res. 2021. V. 14. № 11. P. 3653.
39. *Kipgen L., Bernien M., Tuzcek F., Kuch W.* // Adv. Mater. 2021. V. 33. № 24. P. 2008141.
40. *Wang K., Yang Q., Duan J. et al.* // Adv. Mater. Interfaces. 2019. V. 6. № 19. P. 1.
41. *Bedoya-Pinto A., Miralles S.G., Vélez S. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2018. V. 28. № 16. P. 1.
42. *Long G.J., Grandjean F., Reger D.L.* // Spin Crossover in Pyrazolylborate and Pyrazolylmethane Complexes. Berlin, Heidelberg: Springer, 2004. P. 91.
43. *Naggert H., Bannwarth A., Chemnitz S. et al.* // Dalton Trans. 2011. V. 40. № 24. P. 6364.
44. *Mahfoud T., Molnár G., Cobo S. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. № 5. P. 053307.
45. *Voloshin Y.Z., Kostromina N.A., Krämer R.K.* Clathrochelates: Synthesis, Structure and Properties. Elsevier Lt., 2002.
46. *Novikov V.V., Ananyev I.V., Pavlov A.A. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. № 3. P. 496.
47. *Novikov V.V., Pavlov A.A., Nelyubina Y.V. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 31. P. 9792.
48. *Nehrkorn J., Veber S.L., Zhukas L.A. et al.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 24. P. 15330.
49. *Aleshin D.Y., Pavlov A.A., Belova S.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 12. P. 1532.
50. *Pavlov A.A., Nelyubina Y.V., Kats S.V. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2016. V. 7. № 20. P. 4111.
51. *Voloshin Y.Z., Belov A.S., Vologzhanina A.V. et al.* // Dalton Trans. 2012. V. 41. № 20. P. 6078.
52. *Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Novikov V.V. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. V. 2010. № 34. P. 5401.
53. *Aisin R.R., Belov A.S., Belova S.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 1. P. 52.
54. *Molnár G., Rat S., Salmon L. et al.* // Adv. Mater. 2018. V. 30. № 5. P. 1703862.
55. *Halcrow M.A.* // Chem. Lett. 2014. V. 43. № 8. P. 1178.
56. *Bousseksou A., Molnár G.* // Compt. Rend. Chim. 2003. V. 6. № 8. P. 1175.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ФАЗЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ: ИЗУЧЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В АНАЛИЗЕ¹

© 2023 г. Е. И. Моросанова*

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

*e-mail: emorosanova@gmail.com

Поступила в редакцию 13.07.2022 г.

После доработки 15.07.2022 г.

Принята к публикации 18.07.2022 г.

В обзоре обобщены полученные автором результаты изучения комплексообразования в фазе модифицированных ксерогелей, синтезированных с использованием золь-гель технологии для использования в качестве чувствительных материалов. Приведены и обсуждены результаты изучения комплексообразования (интервалы рН образования комплексов, максимумы светопоглощения, составы комплексов, константы равновесия) в 87 системах двух типов: иммобилизованный лиганд (органический аналитический реагент) – ион металла и иммобилизованный ион металла – органическое или неорганическое соединение. Описан предложенный автором подход для описания комплексообразования в фазе модифицированных ксерогелей. Приведены результаты применения модифицированных ксерогелей в качестве чувствительных материалов для определения ионов металлов, органических соединений, пероксида водорода, хлорид-, фторид- и оксалат-ионов для анализа пищевых и гигиенических продуктов, фармацевтических препаратов, биологических жидкостей и объектов окружающей среды.

Ключевые слова: золь-гель технология, допированные ксерогели на основе оксида кремния, кремний-титановые ксерогели, комплексообразование в гетерогенных системах, метод сдвига равновесия, чувствительные материалы

DOI: 10.31857/S0132344X22700098, EDN: PGVXIZ

Многие методы анализа основаны на осуществлении реакций комплексообразования. В спектрофотометрических методах анализа ионы металлов определяют после образования окрашенных комплексных соединений с органическими аналитическими реагентами, неорганические и органические соединения – после образования окрашенных комплексных соединений с ионами металлов, определение анионов часто основано на разрушении в их присутствии окрашенных соединений в результате конкурирующего комплексообразования. Осуществление реакций комплексообразования в гетерогенных системах при использовании чувствительных материалов, изменяющих свои

характеристики в присутствии аналитов, приводит к улучшению метрологических характеристик определений и, что очень важно, к удобству проведения определений во внелабораторных условиях. Разработка таких материалов представляет значительный интерес.

В результате наших исследований в практику химического анализа внедрены чувствительные материалы на основе оксидов кремния и титана, полученные с использованием золь-гель технологии – ксерогели, и на их основе разработаны способы определения ионов металлов, анионов и органических соединений в различных объектах.

В настоящем обзоре обобщены результаты изучения комплексообразования в фазе модифицированных ксерогелей и кратко продемонстрированы возможности аналитического использования этих материалов.

Схемы изученных нами гетерогенных реакций комплексообразования в фазе модифицированных ксерогелей приведены ниже: взаимодействие ионов металлов с иммобилизованными аналити-

¹ Благодарю Юрия Александровича Золотова за предложенные интересные и перспективные научные направления, за возможность работы под его руководством, советы и замечания. Золь-гель технология – одно из направлений, на которое Ю.А. Золотов обратил мое внимание. Настоящий обзор обобщает результаты исследований комплексообразования в фазе модифицированных ксерогелей, выполненных мною с сотрудниками, аспирантами и студентами химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

ческими реагентами (схема реакции 1, далее (1)) и органических и неорганических комплексообразователей с иммобилизованными ионами металлов (2):



Ксерогели, допированные лигандами – аналитическими реагентами, использованы для определения ионов металлов (1), иммобилизованные ионы металлов, входящие в состав ксерогелей, – для определения соединений, способных выступать в качестве лигандов (2), иммобилизованные лиганды, и ионы металлов в вариантах осуществления конкурирующего комплексообразования предложено использовать для определения анионов и катионных поверхностно-активных веществ.

СИНТЕЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ

На основе изучения влияния условий синтеза на характеристики материалов был разработан новый быстрый способ синтеза материалов с заданными физико-химическими характеристиками, основанный на гидролизе тетраэтоксисилана, гелеобразовании и высушивании влажных гелей в микроволновом (МВ) поле [1–4].

Общий вид ИК-спектров кремниевых ксерогелей – широкие, “скругленные” пики – свидетельствует об их аморфном состоянии и высоком содержании в них воды. В спектрах наблюдаются интенсивные линии при 478, 656 и 1000–1400 см⁻¹, отвечающие симметричным и несимметричным колебаниям связей кремний–кислород. Линия при 1620 см⁻¹, наблюдающаяся как в спектрах ксерогелей, высушенных нагреванием, так и в спектрах ксерогелей, полученных под воздействием МВ-излучения, указывает на наличие физически адсорбированной воды. Отсутствие в спектрах ксерогелей линий, отвечающих колебаниям групп Si–O–C, C–O, C–C, C–H свидетельствуют о том, что гидролиз в выбранных условиях проходит полностью, и при высушивании этанол полностью удаляется [1, 5].

С целью придания материалам важных аналитических свойств мы использовали:

– введение модификатора (аналитического реагента или иона металла) на стадии получения золя с целью получения материалов на основе оксида кремния, допированных аналитическими реагентами [1, 2, 4, 6–10], ионами металлов [1, 2, 11, 12];

– одновременное использование кремний- и титансодержащих прекурсоров с целью получе-

ния смешанных материалов на основе оксидов кремния и титана [2, 3, 13–20];

– комбинацию этих подходов – введение железа(III) на стадии получения золя из смеси кремний- и титансодержащих прекурсоров [5].

В ряде случаев синтезированные ксерогели дополнительно адсорбционно модифицировали нужным реагентом.

Были синтезированы ксерогели на основе оксида кремния, допированные аналитическими комплексообразующими реагентами разных классов (L): оксимами – диметилглиоксимом (ДМГ), фурилдиоксимом (ФД), бензоилоксимом (БД); азосоединениями – 4-(2-пиридилазо)резорцином (ПАР), 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН), бромбензтиазо (ББТ), цинконом (ЦНК), арсеназо I (АР1), люмогаллионом (ЛГ), сульфохлорфенолазорезорцином (СХФАР); гексаоксациклоазохромом (ГОЦАХ), реагентами трифенилметанового ряда – хромазуолом (ХАЗ), ксиленоловым оранжевым (КО), эриохромцианином (ЭХЦ), сульфохромом (СХ); 1,10-фенантролином (Фен), батофенантролином (БФен), 2,2-дипиридиллом (ДП), дифенилкарбазоном (ДФКон), кристаллическим фиолетовым (КФ), хромпиразолом I (ХП1) [1, 2, 6–10]. Для обозначения этих материалов далее будут использованы обозначение L-Si.

На основании изучения совместного закрепления L и поверхностно-активных веществ различных типов – катионных (цетилпиридиний хлорида (ЦПХ)), анионных (додецилсульфата натрия) и неионогенных (тритона X-100) – установлено, что для ДМГ, ряда азосоединений и реагентов трифенилметанового ряда наблюдается существенное влияние присутствия ЦПХ на свойства чувствительных материалов. Были синтезированы ксерогели, допированные смесями органический аналитический реагент и ЦПХ, а именно – ДМГ-ЦПХ-Si, ПАН-ЦПХ-Si, ПАР-ЦПХ-Si, ББТ-ЦПХ-Si, ЦНК-ЦПХ-Si, ХАЗ-ЦПХ-Si, ЭХЦ-ЦПХ-Si, СХ-ЦПХ-Si. Включение ЦПХ в кремниевые золь-гель материалы совместно с комплексообразующим реагентом, по-видимому, из-за образования ионных ассоциатов приводит к значительному повышению удерживания комплексообразующего реагента кремнеземной матрицей [8–10].

Были синтезированы ксерогели на основе оксида кремния, допированные медью(II) (Cu-Si), кобальтом(III) (Co-Si), железом(III) (Fe(III)-Si) и ванадием(V) (V(V)-Si) [1, 11, 12].

Для выяснения причин эффективного удерживания ксерогелями ионов металлов было проведено ИК-спектроскопическое исследование ксерогелей, допированных ионами кобальта и железа. В ИК-спектре допированного кобальтом ксерогеля (Co-Si) по сравнению с немодифицированным наблюдается ослабление полосы по-

глошения при 3749 см^{-1} , отвечающее колебаниям свободных силанольных групп, и появление интенсивной полосы при 955 см^{-1} , которая, вероятно, определяется колебаниями связи $\text{Co}-\text{O}$. Уменьшение интенсивности полосы с частотой 3749 см^{-1} , вероятно, может быть связано с протеканием в процессе созревания гелей ионообменных реакций [11]. В ИК-спектре кремниевого ксерогеля, допированного железом(III) (Fe(III)-Si), присутствует полоса при 800 см^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям связи кремний-кислород. Это позволяет предположить, что в ксерогелях ионы железа связаны с силанольными группами матрицы – оксида кремния [12].

В пользу предположения об удерживании ионов металлов за счет их взаимодействия с силанольными группами ксерогелей говорит и тот факт, что области гидролитической устойчивости ксерогелей, допированных медью(II), кобальтом(II) и железом(III), в кислой среде ограничивается рН 2. Это значение весьма близко к изоэлектрической точке силикагеля, после которой силанольные группы протонируются.

Разработан способ синтеза пленок и ксерогелей кремний-титановых золь-гель материалов (Si-Ti), основанный на совместном гидролизе титановых и кремниевых алкоксипроизводных и гелеобразовании [2, 3, 13–20].

В ИК-спектрах кремний-титановых ксерогелей наблюдаются полосы поглощения при частоте $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания связи $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$) и при частоте 1110 см^{-1} (колебания связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$). С увеличением содержания титана происходит уширение полос поглощения, соответствующих колебаниям связей титановой цепочки, и уменьшение пика, соответствующего колебаниям связи в кремниевой цепочке [13].

Были синтезированы кремний-титановые ксерогели, допированные железом(III) (Fe(III)-Si-Ti) [5].

Кремний-титановые ксерогели адсорбционно модифицировали пирокатехином (Si-Ti/ПК), кофейной кислотой (Si-Ti/КК), пирокатехиновым фиолетовым (Si-Ti/ПКФ) и эриохромцианином (Si-Ti/ЭХЦ) [17–20].

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ФАЗЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ

Все изученные системы для синтеза модифицированных ксерогелей были выбраны с целью их дальнейшего использования в анализе в качестве чувствительных материалов, изменяющих свои спектрофотометрические характеристики после взаимодействия с аналитами, а именно при взаимодействиях иммобилизованных лигандов с ионами металлов и иммобилизованных ионов металлов с потенциальными лигандами.

В тонких слоях (1–2 мм) синтезированные материалы оптически прозрачны, что позволило использовать твердофазную спектрофотометрию в качестве основного метода исследования комплексообразования в фазе модифицированных ксерогелей.

Для 87 систем с участием модифицированных ксерогелей определены максимумы светопоглощения комплексных соединений и оптимальные интервалы рН. Для определения составов комплексных соединений, образующихся в фазах модифицированных ксерогелей, и констант равновесия гетерогенных реакций нами был развит метод сдвига равновесия [1, 11–16, 19]. Проведенные исследования позволили выявить особенности протекания гетерогенных реакций комплексообразования с участием модифицированных ксерогелей. Результаты изучения комплексообразования в фазе модифицированных ксерогелей с участием иммобилизованных лигандов и иммобилизованных металлов приведены ниже.

Иммобилизованные аналитические реагенты (лиганды) (L-Si) реагируют с ионами металлов, находящимися в растворе, согласно схеме 1 [1, 2]. Константа равновесия этой гетерогенной реакции приведена ниже:

$$K_L = \frac{[\text{MeL}_n]}{[\text{Me}^{n+}][\text{L}]^n}. \quad (3)$$

Для 47 систем определены значения максимумов светопоглощения комплексов, образованных в фазе модифицированных ксерогелей (табл. 1). Для большинства изученных систем положения максимумов светопоглощения комплексов в фазе модифицированных ксерогелей практически совпадают с максимумами светопоглощения комплексов в растворе. Это, по-видимому, свидетельствует об образовании в фазах ксерогелей комплексов того же состава, что и с участием неиммобилизованных лигандов. Существенные коротковолновые сдвиги максимумов светопоглощения при комплексообразовании в фазе модифицированных ксерогелей (системы железо(II)–Фен-Si и железо(II)–БФен-Si, церий(IV)–Ох-Si и церий(IV)–ДБОх-Si) по сравнению с взаимодействием в растворах, наверное, связаны с другим составом комплексов, образующихся в фазе ксерогелей [1]. Следует отметить, что в присутствии ЦПХ комплексообразование в фазе модифицированных ксерогелей так же, как и в растворах, сопровождается значительным увеличением интенсивности светопоглощения. Для систем цинк–ПАР, кобальт–ПАР, медь–ББТ, медь–ХАЗ и железо–ХАЗ в присутствии ЦПХ выявлено повышение контрастности твердофазных фотометрических реакций [8–10].

На основании изучения кислотности среды на взаимодействие иммобилизованных лигандов с

Таблица 1. Значения максимумов светопоглощения комплексных соединений в фазе ксерогелей с иммобилизованными лигандами и в растворе [1–3, 6–10]*

Лиганд (L)	Металл	Значение λ_{max} , нм	
		раствор	ксерогель (L-Si)
Диметилглиоксим	Ni(II)	450	550
Диметилглиоксим + ЦПХ	Ni(II)		550
1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	Cu(II)	550	560
	Ni(II)	565	570
	Fe(III)	775	580, 750
	Mn(II)	564	580
1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол + ЦПХ	Ni(II)	570	575
4-(2-Пиридилазо)резорцин	Pb	536	540
	Co(II)	510	520
	Zn	520	515
	Cd	500	525
4-(2-Пиридилазо)резорцин + ЦПХ	Cd	520	535
	Co(II)	520	545
	Zn	515	540
Люмогаллион	Mo(VI)	510	515
Бромбензтиазо	Cd	560, 590	570, 620
	Cu(II)	580	590
Бромбензтиазо + ЦПХ	Cu(II)	630	625
Цинкон	Cu(II)	600	625
Цинкон + ЦПХ	Cu(II)	610	625
Хромазуrol	Fe(III)	580	610
	Al	540	530
	Cu(II)	580	580
Хромазуrol + ЦПХ	Fe(III)	635	675
	Al	630	525
	Cu(II)	615	635
Сульфохром	Fe(III)	540	590
	Al	540	535
	Cu(II)	540	600
Сульфохром + ЦПХ	Fe(III)	625	600
	Al	615	540
	Cu(II)	590	620
Эриохромцианин	Fe(III)	530	520
	Cu(II)	560	610
Эриохромцианин + ЦПХ	Fe(III)	635	535
	Cu(II)	630	620

Таблица 1. Окончание

Лиганд (L)	Металл	Значение λ_{\max} , нм	
		раствор	ксерогель (L-Si)
Ксиленоловый оранжевый	Fe(III)	550	555
	Al(III)	555	550
	Zr(VI)	535	550
Арсеназо I	Al(III)	600	580
Сульфохлорфенолазороданин	Ag(I)	510	505
Гексаоксациклоазохром	Pb	640, 720	640, 715
Дифенилкарбазон	Hg(II)	565	560
1,10-Фенантролин	Fe(II)	512	480
Батофенантролин	Fe(II)	533	505
8-Гидроксихинолин	Ce(IV)	495	475
5,7-Дибром-8-гидроксихинолин	Ce(IV)	505	480

* ЦПХ – цетилпиридиний хлорид.

ионами металлов сделано заключение о том, что условия образования комплексных соединений в ксерогелях и растворах, в целом, близки (табл. 2). Однако существует ряд легко просматривающихся отличий. Для большинства иммобилизованных реагентов нижняя граница оптимального интервала рН комплексообразования сдвинута в область больших значений рН по сравнению с взаимодействиями в растворах. Значительная разница в значениях оптимальной кислотности обнаружена при образовании ионных ассоциатов кристаллического фиолетового с CdI_4^{2-} и хромпиразола I с PbI_4^{2-} в ксерогелях и растворах. Большая концентрация кислоты при протекании реакций в ксерогелях, по-видимому, связана с тем, что часть ее расходуется на протонирование силанольных групп кремнеземной матрицы ксерогелей. Интересные результаты были получены для системы кадмий–ББТ–Si: в фазе ксерогелей комплексообразование протекает количественно уже при рН 9, в то время как в растворе взаимодействие проходит только при рН 11. По-видимому, основная причина состоит в значительном усилении кислотных свойств ББТ в результате включения реагента в ксерогели [1].

Для описания комплексообразования с участием иммобилизованных лигандов (1) было введено понятие коэффициента распределения иона металла (D_{Me}) [1]:

$$D_{\text{Me}} = \frac{[\text{MeL}_n]}{[\text{Me}^{n+}]}$$

С учетом этого (3) может быть представлено как:

$$K_L = \frac{D_{\text{Me}}}{[\text{L}]^n} \quad (4)$$

Значения D_{Me} находили экспериментально по разности между исходной концентрацией иона металла и остаточной его концентрацией после контакта с модифицированным ксерогелем. Равновесные концентрации ионов металлов определяли атомно-абсорбционно или экстракционно-фотометрически по заранее построенным градуировочным графикам. В нейтральных и слабощелочных средах ионы металлов переходят в фазу модифицированного ксерогеля не только за счет взаимодействия с иммобилизованным реагентом, но и в результате взаимодействия с силанольными группами кремнеземной матрицы. Вклад этих ионообменных взаимодействий в удерживание ионов металлов учитывали, определяя удерживание ионов металлов немодифицированными ксерогелями при тех или иных значениях рН. С учетом вышесказанного были определены значения D_{Me} для модифицированных ксерогелей с разным содержанием иммобилизованных лигандов, которые были специально синтезированы. Полученные экспериментальные данные в координатах $\lg D_{\text{Me}}$ от $\lg [\text{L}]$ были аппроксимированы прямыми, тангенсы углов наклона которых позволили определить составы образующихся комплексов (n), а точки пересечения с осью ординат – значения условных констант равновесия реакций.

Составы комплексных соединений (n), образованных в фазе модифицированных ксерогелей, приведены в табл. 3, условные константы равно-

Таблица 2. Интервалы pH образования комплексных соединений в фазе ксерогелей с иммобилизованными лигандами и в растворе [1–3, 6–10]*

Лиганд (L)	Металл	Диапазон pH	
		раствор	ксерогель (L-Si)
Диметилглиоксим	Ni(II)	8–9	8–10
Диметилглиоксим+ ЦПХ	Ni(II)		8–10
1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	Cu(II)	3–8	4.8–8.0
	Ni(II)	5–10	5.2–9.0
	Mn(II)	8–10	8.0–9.0
1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол+ ЦПХ	Ni(II)	5.5–9.0	5.0–9.0
4-(2-Пиридилазо)резорцин	Pb	8.0–10.0	8.5–9.2
	Co(II)	5–9	6.0–7.6
	Zn	5–6.5	8–9
	Cd	9.8–10.4	7.4–8.6
4-(2-Пиридилазо)резорцин	Cd	8.5–9.5	8–10
	Co(II)	6–9	5–10
	Zn	9–10	8–9
Люмогаллион	Mo(VI)	1–4	3–5.8
Бромбензтиазо	Cd	3% NaOH 9–10	8.8–9.2
	Cu(II)		8–10
Бромбензтиазо + ЦПХ	Cu(II)	7–9	7.0–9.5
Цинкон	Cu(II)	5.2	4.5–5.5
Цинкон + ЦПХ	Cu(II)		4.5–6.0
Хромазурол	Fe(III)	5–6	3.5–5.0
	Al	6.5	6–6.5
	Cu(II)	5–7	4–6
Хромазурол + ЦПХ	Fe(III)	5–6	3–4
	Al	6.5–7.0	6.5–8.0
	Cu(II)	4–7	4–5
Сульфохром	Fe(III)	4–5	3–4
	Al	7–8	7–8
	Cu(II)	4–6	3–4
Сульфохром+ ЦПХ	Fe(III)	5–6	2.5–4.0
	Al	7–8	7.5–8.5
	Cu(II)	3–6	3–4
Эриохромцианин	Fe(III)	7–8	7.5–8.0
	Cu(II)	5–6	4–5
Эриохромцианин + ЦПХ	Fe(III)	7.0–7.8	7.5–8.5
	Cu(II)	4	4–5
Ксиленоловый оранжевый	Fe(III)	1–8	1–4
Сульфохлорфенолазороданин	Ag(I)	1.0–7.0	2.0–7.0
1,10-Фенантролин	Fe(II)	2.0–8.0	2.0–7.4

* ЦПХ – цетилпиридиний хлорид.

Таблица 3. Составы комплексных соединений (M : L) в фазе ксерогель с иммобилизованными лигандами и в растворе [1, 2]*

Лиганд (L)	Металл	Состав комплексных соединений (M : L)	
		раствор	ксерогель (L-Si)
1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (ПАН)	Cu(II)	1 : 1	1 : 1
	Ni(II)	1 : 2	1 : 2
	Fe(III)	1 : 2	1 : 2
	Mn(II)	1 : 2	1 : 2
1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол ПАН + ЦПХ	Ni(II)	1 : 2	1 : 2
4-(2-Пиридилазо)резорцин	Pb	1 : 1	1 : 1
	Co(II)	1 : 2	1 : 2
	Zn	1 : 2	1 : 2
	Cd	1 : 2	1 : 2
4-(2-Пиридилазо)резорцин + ЦПХ	Cd	1 : 2	1 : 2
	Zn	1 : 2	1 : 2
Люмогаллион	Mo(VI)	1 : 1	1 : 1
Бромбензтиазо	Cd	1 : 2	1 : 2
Хромазурол	Fe(III)	1 : 1	1 : 1
	Al	1 : 1	1 : 1
	Cu(II)	1 : 1	1 : 1
Хромазурол + ЦПХ	Fe(III)	1 : 2	1 : 2
	Al	1 : 3	1 : 2
	Cu(II)	1 : 3	1 : 2
Сульфохром	Fe(III)	1 : 1	1 : 1
	Al	1 : 1	1 : 1
	Cu(II)	1 : 1	1 : 1
Сульфохром+ ЦПХ	Fe(III)	1 : 3	1 : 2
	Al	1 : 3	1 : 2
	Cu(II)	1 : 3	1 : 2
Эриохромцианин	Fe(III)	1 : 1	1 : 1
	Cu(II)	1 : 1	1 : 1
Эриохромцианин + ЦПХ	Fe(III)	1 : 3	1 : 2
	Cu(II)	1 : 2	1 : 2
Сульфохлорфенолазороданин	Ag(I)	1 : 0.5; 1 : 1; 1 : 2	1 : 1
Гексаоксацicloазохром	Pb	1 : 1	1 : 1
1,10-Фенантролин	Fe(II)	1 : 3	1 : 2
Батофенантролин	Fe(II)	1 : 3	1 : 2
8-Гидроксихинолин	Ce(IV)	1 : 4	1 : 3
5,7-Дибром-8-гидроксихинолин	Ce(IV)	1 : 4	1 : 3

* ЦПХ – цетилпиридиний хлорид.

веса гетерогенных реакций комплексообразования (K_f) для некоторых из них в табл. 4.

На примере 43 систем с участием иммобилизованных лигандов разных классов установлено, что для систем, для которых в растворе характерно образование комплексов состава 1 : 1 и 1 : 2, в иммобилизованном состоянии в ксерогелях из-

менения состава образующихся комплексов не наблюдается. Исключением является система СХФАР–серебро(I), видимо, из-за образования комплексных соединений разного состава. В тех системах, для которых в растворе характерно образование комплексов состава 1 : 3 и 1 : 4, число лигандов, координирующихся вокруг централь-

Таблица 4. Константы равновесия ($\lg K_L$) гетерогенных реакций комплексообразования с участием ксерогелей с иммобилизованными лигандами [1, 2]

Ксерогель (L-Si)	Металл	$\lg K_L$
1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	Cu(II)	1.5
	Ni(II)	4.2
	Fe(III)	4.4
	Mn(II)	4.5
4-(2-Пиридилазо)резорцин	Pb	2.7
	Co(II)	5.2
	Zn	6.1
Люмогаллион	Mo(VI)	3.4
Бромбензтиазо	Cd	5.5
Сульфохлорфенолазороданин	Ag(I)	4.5
Гексаоксациклоазохром	Pb	2.6
8-Гидроксихинолин	Ce(IV)	11.9
5,7-Дибром-8-гидроксихинолин	Ce(IV)	11.2

ного атома при комплексообразовании в ксерогелях, меньше. Эти результаты хорошо согласуются с приведенными выше данными о положениях максимумов поглощения комплексных соединений, образованных в фазе модифицированных ксерогелей [1].

Разработанный нами способ нековалентной иммобилизации в результате включения лигандов – органических аналитических реагентов – в ксерогели на основе оксида кремния обеспечивает их надежное закрепление и, при этом, что очень важно, сохраняет способность к образованию комплексов с ионами металлов. Ксерогели, допированные органическими аналитическими реагентами, использованы в качестве чувствительных материалов для определения ионов металлов.

Иммобилизованные ионы металлов в составе ксерогелей, допированных медью(II), кобальтом(III), железом(III), ванадием(V) и в виде смешанных кремний-титановых ксерогелей реагируют со способными к комплексообразованию неорганическим и органическими соединениями согласно схеме 2 [1, 11–16, 19]. Константа равновесия этой гетерогенной реакции приведена ниже:

$$K_{Me} = \frac{[MeL_n]}{[Me^{n+}][L]^n}. \quad (5)$$

На примере 40 систем установлено, что после контакта модифицированных ксерогелей с неорганическими или органическими соединениями – потенциальными лигандами – в фазах ксерогелей наблюдается образование окрашенных соединений [1, 11–16, 19]. Максимумы поглощения

окрашенных комплексов комплексообразования в фазах ксерогелей в сопоставлении с максимумами поглощения продуктов комплексообразования в растворах приведены в табл. 5. Для большинства изученных систем наблюдаются значительные гипсохромные сдвиги, что, по-видимому, связано с уменьшением числа координированных лигандов в ксерогелях из-за стерических затруднений.

В ИК-спектре ксерогеля на основе оксида кремния, допированного железом(III), после контакта с салицилгидроксамовой кислотой наблюдается полоса поглощения при 470 см^{-1} , которая соответствует связи Fe–N, характеризующей образование комплексов железа с гидроксамовыми кислотами [12].

На основании изучения кислотности среды на взаимодействие иммобилизованных ионов металлов с неорганическими и органическими соединениями сделано заключение о том, что условия образования комплексных соединений в ксерогелях и растворах в целом близки (табл. 6).

Для изучения комплексообразования с участием иммобилизованных ионов металлов (схема 2) было введено понятие степени закомплексованности иммобилизованного иона металла (Φ_{Me}), а именно [1]:

$$\Phi_{Me} = \frac{[MeL_n]}{[Me^{n+}]}.$$

С учетом этого (5) может быть представлено как

$$K_{Me} = \frac{\Phi_{Me}}{[L]^n}. \quad (6)$$

Таблица 5. Значения максимумов светопоглощения комплексных соединений в фазе ксерогелей с иммобилизованными ионами металлов и в растворе [1, 11–16, 19]

Иммобилизованный ион металла	Лиганд	Значение λ_{\max} , нм	
		раствор	ксерогель
Ксерогели, допированные ионами металлов (M-Si)			
Медь(II)	Аммиак	640	600
	Метиламин	690	640
	Диэтиламин	700	680
	Пиридин	630	605
	Пиколин	640	600
	Этилендиаминтетраацетат	740	735
	4-(2-Пиридилазо)резорцин	510	500
Кобальт(III)	Аммиак	650	615
	Метиламин	640	610
	Пиридин	550	495
	Пиколин	550	505
	Анилин	640	610
	1-Нитрозо-2нафтол	317, 410	320, 415
Железо(III)	Салицилгидроксамовая кислота	530	450
	Фенилгидроксамовая кислота	510	470
	Метилгидроксамовая кислота*	500	460
	Этилгидроксамовая кислота*	500	460
	Бутилгидроксамовая кислота*	510	430
	Изо-бутилгидроксамовая кислота*	510	460
	Бромметилгидроксамовая кислота*	495	450
	Тиофенилгидроксамовая кислота*	530	470
Железо(II)**	1,10-Фенантролин	505	510
Ванадий(V)	Салицилгидроксамовая кислота	620	550
Смешанные кремний-титановые ксерогели (Si-Ti)			
Титан(IV)	Пероксид водорода	410	420
	Аскорбиновая кислота	440	390
	Галловая кислота	370	400
	Кофейная кислота	380	410
	Рутин		450
	Кверцетин		500
	Дигидрокверцетин		530
	Пирокатехин		450
	Салицилат	400	410
	Салициламид		410
	Метилсалицилат		410
	Пирокатехиновый фиолетовый	600	640
	Пирокатехиновый фиолетовый + ЦПХ	620	670
	Эриохромцианин	485	570
	Эриохромцианин + ЦПХ	560	510
	Хромазуrol	485	550
	Хромазуrol + ЦПХ	565	505

* Получены *in situ* гидроксамацией соответствующих сложных эфиров.

** Получено восстановлением в присутствии антиоксидантов.

Таблица 6. Интервалы pH образования комплексных соединений в фазе ксерогелей с иммобилизованными ионами металлов и в растворе [1, 11–16, 19]

Иммобилизованный ион металла	Лиганд	Диапазон pH	
		раствор	ксерогель
Ксерогели, допированные ионами металлов (M-Si)			
Медь(II)	4-(2-Пиридилазо)резорцин	0.1–1 М H ₂ SO ₄	3–5
Кобальт(III)	1-Нитрозо-2нафтол	>4	5–9
Железо(III)	Салицилгидроксамовая кислота	0–2	1–4
	Фенилгидроксамовая кислота	1–7	2.5–5.5
Железо(II)*	1,10-Фенантролин	1–5	2–3
Ванадий(V)	Салицилгидроксамовая кислота	2–3.5	0.5–2
Смешанные кремний-титановые ксерогели (Si-Ti)			
Титан(IV)	Пероксид водорода	0.5–1 М	3–10
	Аскорбиновая кислота	H ₂ SO ₄	4–7
	Галловая кислота	3.5–6	4–7.5
	Кофейная кислота	3.3–5.8	4.5–7.5
	Рутин	3–5.5	6–8
	Кверцетин	3–8	6–8
	Дигидрокверцетин	3–6	4.5–7.5
	Салицилат	3.5–5.8	1.5–2.5
	Салициламид	<2.5	1.5–2.5
	Метилсалицилат		7–8
	Пирокатехиновый фиолетовый		6.5–7.5
	Эриохромцианин		1–2
	Хромазуrol		2–3.5

* Получено восстановлением в присутствии антиоксидантов.

Значения Φ_{Me} находили экспериментально, после выявления максимума поглощения комплекса, образующегося в фазе модифицированного ксерогеля и выбора оптимального значения pH образования комплексов в фазе модифицированных ксерогелей.

Для этого изучали зависимости оптической плотности модифицированных ксерогелей от концентраций неорганического или органического соединения – потенциального лиганда в растворе. Φ_{Me} рассчитывали, как

$$\Phi_{Me} = \frac{A_i}{A_{изб} - A_i},$$

где A_i – значение оптической плотности ксерогеля в максимуме светопоглощения продукта реакции после контакта с определенной концентрацией лиганда, а $A_{изб}$ – значение оптической плотности ксерогеля в максимуме светопоглощения

продукта реакции после контакта с избытком лиганда и, таким образом, содержащего полностью связанный в комплекс иммобилизованный ион металла. Равновесные концентрации лигандов ([L]) в растворах после контакта с ксерогелями, содержащими ионы металлов, определяли спектрофотометрически по заранее установленным градуировочным зависимостям.

С использованием метода наименьших квадратов полученные экспериментальные данные в координатах $\lg \Phi_{Me}$ от $\lg [L]$ были аппроксимированы прямыми, тангенсы углов наклона которых позволили определить составы образующихся комплексов, а точки пересечения с осью ординат – значения условных констант равновесия реакций.

Соотношения металл : лиганд в комплексных соединениях, образованных в фазе модифицированных ксерогелей, и условные константы равновесия

Таблица 7. Составы комплексных соединений (M : L) в фазе ксерогелей с иммобилизованными ионами металлов и в растворе и константы равновесия ($\lg K_{Me}$) гетерогенных реакций комплексообразования с участием ксерогелей с иммобилизованными ионами металлов [1, 11–16, 19]

Иммобилизованный катион	Лиганд	Состав комплексных соединений (M : L)		$\lg K_{Me}$
		раствор	ксерогель	
Ксерогели, допированные ионами металлов (M-Si)				
Медь(II)	4-(2-Пиридилазо)резорцин	1 : 1	1 : 1	2.2
Кобальт(III)	1-Нитрозо-2нафтол	1 : 3	1 : 3	11.8
Железо(III)	Салицилгидроксамовая кислота	1 : 3	1 : 1	2.7
	Фенилгидроксамовая кислота	1 : 2	1 : 2	6.8
Смешанные кремний-титановые ксерогели (Si-Ti)				
Титан(IV)	Пероксид водорода	1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4	1 : 1	3.4
	Аскорбиновая кислота		1 : 1	3.4
	Галловая кислота	1 : 1, 1 : 2, 1 : 3	1 : 1	3.7
	Кофейная кислота	1 : 2, 1 : 3	1 : 0.5	2.5
	Рутин	1 : 1	1 : 1	2.2
	Кверцетин	1 : 1	1 : 1	3.2
	Дигидрокверцетин	1 : 1, 1 : 2	1 : 1	4.3
	Пирокатехин		1 : 1	3.4
	Салицилат	1 : 1	1 : 0.5	2.0
	Салициламид		1 : 1	2.9
	Метилсалицилат		1 : 1	3.4
	Пирокатехиновый фиолетовый		1 : 1	4.1
	Эриохромцианин		1 : 1	3.1
Хромазуrol				

весия гетерогенных реакций комплексообразования приведены в табл. 7. На примере изученных 18 систем установлено, что для большинства из них в фазе модифицированных ксерогелей образуются комплексы с соотношением металл : лиганд 1 : 1, что может быть связано с пространственными затруднениями при образовании комплекса в фазе модифицированных ксерогелей [1, 11–16, 19]. Для систем салициловая кислота–Si–Ti и кофейная кислота–Si–Ti обнаружено образование комплексов другого состава взаимодействия сразу с двумя атомами титана, входящего в состав кремний-титановых ксерогелей [15].

Для полифенолов устойчивость комплексов уменьшается в следующем ряду: дигидрокверцетин > галловая кислота > пирокатехин > кверцетин > дофамин > кофейная кислота > рутин [13]. Устойчивость комплексов салициловой кислоты меньше, чем устойчивость комплексов ее производных. Для трифенилметановых красителей устойчивость комплексов уменьшается в следую-

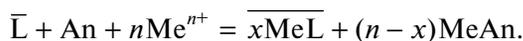
щем ряду: пирокатехиновый фиолетовый > хромазуrol > эриохромцианин (табл. 7) [19].

Разработанные нами способы нековалентной иммобилизации ионов металлов в результате их включения в ксерогели на основе оксида кремния и синтеза смешанных ксерогелей на основе оксидов кремния и титана обеспечивают надежное закрепление ионов металлов. При этом, что очень важно, иммобилизованные ионы металлов сохраняют способность к образованию комплексов с потенциальными лигандами. Ксерогели, модифицированные ионами металлов, использованы в качестве чувствительных материалов для определения пероксида водорода и органических соединений.

Конкурирующее комплексообразование изучено в системах на основе иммобилизованных аналитических реагентов (L-Si) и кремний-титановых ксерогелей (Si-Ti).

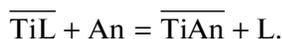
Изучено взаимодействие в следующих системах на основе иммобилизованных лигандов: AP1–Si–

цирконий(IV)–фторид, AP1–Si–алюминий–фторид, ализариновый красный–Si–цирконий(IV)–фторид, KO–Si–цирконий(IV)–фторид, KO–Si–алюминий–фторид, ДФКон–Si–ртуть(II)–хлорид. С увеличением концентрации галогенид-ионов (**An**) наблюдается ослабление окраски ксерогелей, в результате взаимодействия согласно приведенной ниже схеме:



Системы – ксерогели, допированные органическими реагентами – ион металла использованы для определения фторид- и хлорид-ионов [1–3, 7].

Кремний-титановые ксерогели, модифицированные пирокатехином (Si–Ti/ПК), кофейной кислотой (Si–Ti/КК), пирокатехиновым фиолетовым (Si–Ti/ПКФ), использованы для определения фторид-ионов [17, 18], кремний-титановый ксерогель, модифицированный эриохромцианином (Si–Ti/ЭХЦ) – для определения оксалат-ионов [19]. В присутствии этих анионов происходит разрушение заранее полученных окрашенных комплексов иммобилизованного титана(IV) согласно приведенной ниже схеме:



Добавление ЦПХ к кремний-титановым ксерогелям, модифицированным трифенилметановыми соединениями (Si–Ti/ПКФ, Si–Ti/ЭХЦ, Si–Ti/ХАЗ), приводит к значительному увеличению оптической плотности ксерогелей (гиперхромный эффект). Это, по-видимому, свидетельствует об образовании в фазе кремний-титановых ксерогелей тройных соединений TiLЦПХ. Этот эффект положен в основу определения катионных ПАВ [20].

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ

Ксерогели, допированные органическими аналитическими реагентами или содержащие способные к комплексообразованию ионы металлов, использованы в анализе в качестве чувствительных материалов для твердофазно-спектрофотометрических (ТФС), визуально-колориметрических определений (Виз) и в варианте индикаторных трубок (ИТ). Золь-гель пленки, модифицированные аналитическими реагентами, применены в качестве чувствительных зон печатных электродов для определения ионов металлов в варианте инверсионной вольтамперометрии [1–3, 5–22].

Критериями выбора систем для разработки ТФС-определений являлись высокий молярный коэффициент светопоглощения окрашенного соединения, образующегося в фазе модифицированного ксерогеля, достаточная селективность и высокая скорость достижения гетерогенного равно-

весия в системе чувствительный материал–анализируемый раствор. Одним из основных требований к индикаторным порошкам для Виз-определения являлась также высокая контрастность реакции [1–3, 5, 7–9, 11–20].

В основе метода ИТ лежит пропорциональность между длиной окрашенной зоны чувствительного материала, помещенного в индикаторную трубку, и концентрацией определяемого компонента. Основным достоинством этого подхода является возможность достоверного тест-определения содержания веществ не по степени изменения окраски или ее тона (как в большинстве тест-методов), а по легко измеряемой длине окрашенной зоны.

В результате наших исследований по изучению использования модифицированных ксерогелей в качестве индикаторных порошков метод ИТ развит в отношении анализа растворов. Сформулированы требования к гетерогенным реакциям: показано, что чувствительность определений зависит от содержания реагента в чувствительном материале, геометрических параметров индикаторных трубок и режима осуществления определения [1–3, 6, 7, 9, 10, 14, 21].

Ниже приведена краткая информация по использованию модифицированных ксерогелей для определения ионов металлов, неорганических и органических соединений в различных объектах.

Определение ионов металлов. В основу определений положены гетерогенные реакции комплексообразования с иммобилизованными аналитическими реагентами в фазе ксерогелей и золь-гель пленок на основе оксида кремния. На основании изучения влияния содержания иммобилизованных аналитических реагентов в модифицированных ксерогелях, условий проведения аналитических реакций и способа регистрации аналитического сигнала разработаны методики ТФС-, Виз- и ИТ-определений [1–3, 6–10, 21]. Золь-гель пленки, допированные Фен, ДП, ХАЗ и ЭХЦ, изучены в качестве индикаторных зон планарных электродов для инверсионных вольтамперометрических определений (ИВА) железа в разных объектах [22, 23].

Аналиты, чувствительные материалы и способ регистрации аналитического сигнала приведены в табл. 8 [1–3, 6–10, 21–23].

Определение органических соединений и пероксида водорода. В основу определений аскорбиновой кислоты, салициловой кислоты и ее производных, полифенолов, гидроксамовых кислот, пероксида водорода, а также нафтолов и сложных эфиров после дериватизации положены гетерогенные реакции комплексообразования с иммобилизованными ионами металлов [1–3, 5, 11–20]. Ксерогели, допированные кобальтом(III), использованы для определения нафтолов после нитрозирования [1, 11], железом(III) – для определения гидроксамо-

Таблица 8. Использование ксерогелей с иммобилизованными лигандами в качестве чувствительных материалов [1–3, 6–10, 21–23]

Аналит	Материал (дополнительные вещества)	Способ, диапазон определяемых содержаний
Ag	СХФАР-Si	ТФС, 0.5–8.0 мг/л
Cd	ББТ-Si	ТФС, 0.02–0.20 мг/л Виз, 0.001–0.050 мг/л ИТ, 0.1–3.0 мг/л
Mn	ПАН-Si	ТФС, 0.07–2.00 мг/л Виз, 0.5–5.0 мг/л
Mo(IV)	ЛГ-Si	ТФС, 0.2–6.0 мг/л
Pb	ХП1-Si (йодид-ионы)	ТФС, 0.01–4.0 мг/л
Ni	ПАН-ЦПХ-Si	ТФС, 0.1–2.0 мг/л ИТ, 0.1–30.0 мг/л
Zn	ПАР-ЦПХ-Si	ТФС, 0.1–4.5 мг/л
Fe	КО-Si ХАЗ-ЦПХ-Si	ИТ, 0.05–0.5; 0.5–5.0; 5–50 мг/л ТФС, 0.08–5.00 мг/л Виз, 0.1–4.0 мг/л ИТ, 0.3–25.0; 0.2–20.0 мг/л
	Фен-Si	ИВА, предел обнаружения 0.02 мг/л, концентрирование 60 с
Cu	ХАЗ-ЦПХ-Si	Виз, 0.05–4.00 мг/л
	ББТ-Si	Виз, 0.004–1.50 мг/л
	ПАН-Si	ИТ, 0.1–3.0; 3–30; 30–65 мг/л
	ЦНК-ЦПХ-Si	ИТ, 0.2–10.0 мг/л
	ЭХЦ-ЦПХ-Si	ИТ, 0.6–5.0; 0.3–3.0 мг/л
Co(II)	ПАР-ЦПХ-Si	ИТ, 0.1–10.0 мг/л
Хлорид-ионы	ДФКон-Si (ртуть(II))	ТФС, 1.0–30.0 мг/л Виз, 3–20 мг/л ИТ, 20.0–200.0 мг/л
Фторид-ионы	КО-Si (цирконий(IV))	ТФС, 0.5–10.0 мг/л Виз, 1–10 мг/л

вых кислот и сложных эфиров после гидроксамации [1, 12]. Реакции комплексообразования титана(IV), входящего в состав кремний-титановых ксерогелей, являются основой для определения пероксида водорода, полифенолов, салициловой кислоты и ее производных [13–16]. Кремний-титановые ксерогели, модифицированные ПКФ, использованы для определения ЦПХ [20]. Допированный железом(III) кремний-титановый ксерогель в присутствии 1,10-фенантролина предложен в качестве чувствительного материала для ТФС-определения общего содержания полифенолов в напитках. Определение основано на восстановлении железа(III) до железа(II) в фазе ксерогеля в присутствии полифенолов и последующем образовании интенсивно окрашенных комплексов в фазе модифицированных ксерогелей [5].

На основании изучения влияния содержания иммобилизованных ионов металлов в модифицированных ксерогелях, условий проведения аналитических реакций и способа регистрации аналитического сигнала разработаны методики ТФС-, Виз- и ИТ-определений. Аналиты, чувствительные материалы и способ регистрации аналитического сигнала приведены в табл. 9 [1–3, 5, 11–16].

Определение анионов. Для определения анионов использованы ксерогели, допированные аналитическими реагентами и кремний-титановые ксерогели [1–3, 7, 17, 18].

Изучив влияние содержания аналитических реагентов в чувствительных материалах, концентрации ионов металлов в анализируемом растворе (системы фторид-ионы–цирконий(IV)–КО–Si, хлорид-ионов–ртуть(II)–ДФКон–Si) и кислотно-

Таблица 9. Использование ксерогелей с иммобилизованными ионами металлов в качестве чувствительных материалов [1–3, 5, 11–20]

Аналит	Материал	Способ, диапазон определяемых содержаний
Нафтолы	Co(III)-Si	ТФС, 0.1–4.0 мг/л
Сложные эфиры	Fe(III)-Si	ТФС, 17–450 мг/л
Салицилгидроксамовая кислота	Fe(III)-Si	ТФС, $(2.7–150) \times 10^{-5}$ М
Пероксид водорода	Si-Ti	ТФС, 0.6–15.0 мг/л ИТ, 2–37, 10–60, 16–110 мг/л
Аскорбиновая кислота	Si-Ti	ТФС, 6–110 мг/л
Галловая кислота	Si-Ti	ТФС, 3–150 мг/л
	Fe(III)-Si-Фен	ТФС, $(1.6–50) \times 10^{-5}$ М
Кофейная кислота	Si-Ti	ТФС, 0.2–50.0 мг/л
Рутин	Si-Ti	ТФС, 36–500 мг/л
Кверцетин	Si-Ti	ТФС, 63–300 мг/л
Дигидрокверцетин	Si-Ti	ТФС, 1.2–200.0 мг/л
Пирокатехин	Si-Ti	ТФС, 1.5–330.0 мг/л
Дофамин	Si-Ti	ТФС, 1–150 мг/л
Пропилгаллат	Si-Ti	ТФС, 2.1–38.2 мг/л
Салицилат	Si-Ti	ТФС, 14–685 мг/л
Салициламид	Si-Ti	ТФС, 68–1370 мг/л
Метилсалицилат	Si-Ti	ТФС, 8–714 мг/л
КПАВ (в эквивалентах ЦПХ)	Si-Ti-ПКФ	ТФС, 0.01–0.56 мМ
Фторид-ионы	Si-Ti-КК Si-Ti-Пирокатехин Si-Ti-ПКФ	ТФС, 50–200 мг/л ТФС, 100–500 мг/л ТФС, 0.05–1.0; 5.0–90.0 мг/л
Оксалат-ионы	Si-Ti-ЭХЦ	ТФС, 35–900 мг/л

сти растворов, были разработаны методики твердофазно-спектрофотометрического и визуального определения хлорид- и фторид-ионов (табл. 8) [1–3, 7].

Для разработки методик определения фторид- и оксалат-ионов были выбраны условия разрушения окрашенных комплексов титана(IV), включенного в состав ксерогеля (табл. 9) [3, 17, 18].

Ксерогели, модифицированные полифенолами, были использованы для определения высоких концентраций фторид-ионов [17], а ксерогели, модифицированные ПКФ, – для определения низких концентраций фторид-ионов [18].

Интенсивно окрашенные кремний-титановые ксерогели, модифицированные эриохромцианином Si-Ti-ЭХЦ, в присутствии оксалат-ионов обесцвечиваются из-за образования неокрашенных комплексов оксалат-ионов с титаном(IV), входящим в состав чувствительных материалов. Выбраны условия твердофазно-спектрофотомет-

рического определения оксалат-ионов в овощах и зелени [19].

Результаты применения разработанных методик определения ионов металлов, неорганических и органических соединений в биологических жидкостях, фармацевтических препаратах, дезинфицирующих и гигиенических средствах, пищевых продуктах, объектах окружающей среды и технологических растворах приведены в табл. 10. Правильность определения проверена сравнением результатов анализа реальных объектов с данными, полученными при использовании других методов и методом введено–найденно [1–3, 5–22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании изучения комплексообразования в фазе модифицированных ксерогелей определены условия протекания 87 гетерогенных реакций комплексообразования и максимумы светопоглощения комплексов, образующихся в фазе моди-

Таблица 10. Примеры использования модифицированных ксерогелей в анализе биологических жидкостей, фармацевтических препаратов, дезинфицирующих и гигиенических средств, пищевых продуктов, объектов окружающей среды и технологических растворов [1–3, 5–22]

Аналит	Чувствительный материал (способ)	Объект анализа	Найдено	
			чувствительный материал	другим методом
Биологические жидкости				
Салицилат-ионы	Si-Ti (ТФС)	Сыворотка крови, мМ	0.97 ± 0.15	1.03 ± 0.05 ^а
		Моча, мМ	0.46 ± 0.07	0.42 ± 0.01 ^а
Салицилгидроксамовая кислота	Fe(III)-Si (ТФС)	Моча, мМ	0.49 ± 0.04	0.05 ^б
Фторид-ионы	Si-Ti/ПКФ (ТФС)	Слюна, мг/л	0.21 ± 0.06	0.2 ^б
Фармацевтические препараты, дезинфицирующие и гигиенические средства				
Ацетилсалициловая кислота	Si-Ti (ТФС)	Таблетки, мг/таб	510 ± 20	500 ^в
Аскорбиновая кислота	Si-Ti (ТФС)	Таблетки, мг/таб	264 ± 44	300 ^в
Дофамин	Si-Ti (ТФС)	Раствор, мг/л	4.8 ± 0.5	5.0
Метилсалицилат	Si-Ti (ТФС)	Мазь, мг/г	123 ± 8	128 ^в
Дигидрокверцетин	Si-Ti (ТФС)	Таблетки, мг/таб	28.9 ± 0.4	25 ^в
Пероксид водорода	Si-Ti (ИТ)	Дезинфицирующий раствор, г/л	50 ± 1	50 ^в
КПАВ (экв. ЦПХ)	Si-Ti/ПКФ (ТФС)	Дезинфицирующий раствор, %	0.050 ± 0.009	0.05 ^в
Фторид-ионы	Si-Ti/КК (ТФС)	Зубная паста, %	0.11 ± 0.01	0.1 ^в
		Ополаскиватель для рта, %	0.030 ± 0.001	0.03 ^в
Пищевые продукты				
Антиоксидантная активность (экв. Галловой кислоты)	Fe(III)-Si-Ti-Фен (ТФС)	Черный чай, мМ	0.16 ± 0.02	0.15 ± 0.01 ^а
Пропилгаллат	Si-Ti (ТФС)	Подсолнечное масло, мг/кг	183 ± 9	190 ± 3 ^г
		Печенье, мг/кг жира	46 ± 15	44 ± 2 ^г
Оксалат-ионы	Si-Ti/ПКФ (ТФС)	Щавель, мг/100 г	1079 ± 158	995 ± 24 ^г
		Петрушка, мг/100 г	782 ± 80	835 ± 17 ^г
Fe(III)	КО-Si (ИТ)	Молоко, мг/л	5.1 ± 0.4	4.7 ^а
	ХАЗ-ЦПХ-Si (ИТ)	Вода, мг/л	0.20 ± 0.02	0.21 ^а
Cu	ЦНК-ЦПХ-Si (ИТ)	Виноград, мг/кг	5.0 ± 0.5	4.4 ^д
Zn	ПАР-ЦПХ-Si (ТФС)	Горох, мг/кг	33 ± 2	35.7 ^д
		Говядина, мг/кг	60 ± 4	60.0 ^д
Объекты окружающей среды, технологические растворы				
Ni	ПАН-ЦПХ-Si (ТФС)	Технологический раствор, %	62 ± 3	65 ^д
Zn	ПАР-ЦПХ-Si (ТФС)	Почва, мг/кг	55 ± 2	53 ^е
Fe(III)	КО-Si (ТФС)	Природная вода, мг/л	5,1 ± 0,4	4.7 ^д
Cu	ПАН-Si (ТФС)	Удобрение, мг/л	50 ± 5	54 ^д

^а Найдено спектрофотометрически, ^б метод “введено-найденно”, ^в указано производителем, ^г найдено с использованием ВЭЖХ, ^д найдено с использованием пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии, ^е найдено с использованием инверсионной вольтамперометрии.

фицированных ксерогелей. Описан подход для определения состава образующихся в фазе модифицированных ксерогелей комплексов и соответствующих констант равновесия гетерогенных реакций. Возможности подхода продемонстрированы результатами изучения комплексообразования в б1 системе как с участием иммобилизованных лигандов, так и иммобилизованных ионов металлов. Установлено, что для систем, для которых в растворе характерно образование комплексов состава 1 : 1 и 1 : 2, в иммобилизованном состоянии в фазе модифицированных ксерогелей изменения состава образующихся комплексов не наблюдается. В тех системах, для которых в растворе характерно образование комплексов состава 1 : 3 и 1 : 4, в фазе модифицированных ксерогелей число лигандов, координирующихся вокруг центрального атома при комплексообразовании, уменьшается. Продемонстрирована перспективность использования модифицированных ксерогелей в качестве чувствительных материалов определения ионов металлов, неорганических и органических соединений, в биологических жидкостях, фармацевтических препаратах, дезинфицирующих и гигиенических средствах, пищевых продуктах, объектах окружающей среды и технологических растворах.

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моросанова Е.И. // Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М., 2001. 32 с.
2. Morosanova E.I. // Talanta. 2012. V. 102. P. 114.
3. Моросанова Е.И. // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 11. С. 818.
4. Моросанова Е.И., Великородный А.А., Золотов Ю.А. и др. // Журн. аналит. хим. 2000. Т. 55. № 12. С. 12650.
5. Morosanova M.A., Chaikun K.V., Morosanova E.I. // Materials. 2021. V. 14. № 8. P. 2019.
6. Моросанова Е.И., Великородный А.А., Никулин И.В. и др. // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 5. С. 539.
7. Моросанова Е.И., Великородный А.А., Мышлякова О.В. и др. // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 3. С. 320.
8. Моросанова Е.И., Азарова Ж.М., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 5. С. 499.
9. Азарова Ж.М., Золотов Ю.А., Моросанова Е.И. // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 7. С. 714.
10. Моросанова Е.И., Азарова Ж.М., Золотов Ю.А. // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2003. Т. 69. № 7. С. 3.
11. Великородный А.А., Моросанова Е.И. // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 8. С. 807.
12. Morosanova M.A., Kovalev V.A., Morosanova E.I. // Gels. 2021. V. 7. № 3. P. 143.
13. Моросанова Е.И., Беляков М.В., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 1. С. 17.
14. Моросанова Е.И., Беляков М.В., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 2. С. 186.
15. Morosanova M.A., Morosanova E.I. // Chem. Cent. J. 2015. V. 9. P. 64.
16. Morosanova M.A., Morosanova E.I. // Anal. Methods. 2016. V. 8. P. 8092.
17. Morosanova M.A., Morosanova E.I., Anisimov D.I. et al. // Curr. Anal. Chem. 2015. V. 11. P. 291.
18. Моросанова М.А., Самоделов З.В., Моросанова Е.И. // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 4. С. 357.
19. Morosanova M.A., Samodelov Z.V., Morosanova E.I. // Sensors. 2018. V. 18. P. 864.
20. Моросанова М.А., Моросанова Е.И. // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 1. С. 59.
21. Morosanova E.I., Kuz'min N.M., Zolotov Yu.A. // Fresenius J. Anal. Chem. 1997. V. 357. P. 853.
22. Моросанова Е.И., Стожко Н.Ю., Колядина Л.И. и др. // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 9. С. 960.
23. Стожко Н.Ю., Колядина Л.И., Моросанова Е.И. и др. // Зав. лаб. Диагностика материалов. 2005. Т. 71. № 3. С. 14.

ДВОЙНОЙ ПСЕВДОПОЛИМЕРНЫЙ КОМПЛЕКС СОСТАВА [Au{S₂CN(CH₂)₅}₂]₂[Ag₂Cl₄] · CH₂Cl₂: ПОЛУЧЕНИЕ, ПРИНЦИПЫ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ САМООРГАНИЗАЦИИ, ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В ОТНОШЕНИИ ШТАММА *MYCOLICIBACTERIUM SMEGMATIS*

© 2023 г. Е. В. Корнеева¹, И. А. Луценко², О. Б. Беккер³, К. Л. Исаковская^{4, 5}, А. В. Иванов^{1, *}

¹Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия

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

³Институт общей генетики им. Н.И. Вавилова РАН, Москва, Россия

⁴Институт элементарной органической химии им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

⁵Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*e-mail: alexander.v.ivanov@chemist.com

Поступила в редакцию 13.05.2022 г.

После доработки 06.07.2022 г.

Принята к публикации 06.07.2022 г.

Взаимодействием N,N-пентаметилендитиокарбамата серебра(I) с раствором Na[AuCl₄]/5.15 M NaCl получен двойной Au(III)–Ag(I) комплекс, закристаллизованный в сольватированной форме состава [Au{S₂CN(CH₂)₅}₂]₂[Ag₂Cl₄] · CH₂Cl₂ (I). По данным PCA (CIF file CCDC № 2062810) показано, что в качестве структурных единиц исследованное соединение включает неэквивалентные катионы [Au{S₂CN(CH₂)₅}₂]⁺ (нецентросимметричный A и центросимметричные B и C в соотношении 2 : 1 : 1), циклический тетрахлородиаргентат(I) анион [Ag₂Cl₄]²⁻ и сольватную молекулу CH₂Cl₂. Последняя удерживается в структуре за счет двух неэквивалентных водородных связей C–H···Cl, образуемых с циклическим анионом [Ag₂Cl₄]²⁻, при участии терминального Cl(1) и мостикового Cl(2) атомов хлора. В основе супрамолекулярной самоорганизации I лежит система множественных вторичных взаимодействий Ag···S и Cl···S, связывающих ионные структурные единицы комплекса в сложноорганизованный 2D-псевдополимерный слой. При изучении термического поведения I методом синхронного термического анализа установлены условия восстановления связанного золота(III) и серебра(I) с их количественной регенерацией. Для исследованного соединения Au(III)–Ag(I) выявлен высокий уровень биологической активности в отношении непатогенного штамма *M. smegmatis*.

Ключевые слова: двойные комплексы золота(III)–серебра(I), псевдополимерные соединения, супрамолекулярная самоорганизация, вторичные (Ag···S, Cl···S) взаимодействия и водородные связи C–H···Cl, термическое поведение, противотуберкулезная активность

DOI: 10.31857/S0132344X22600199, **EDN:** PGYWOS

Комплексы серебра(I) проявляют свойства ингибиторов коррозии [1] и катализаторов [2, 3], а также могут использоваться в качестве прекурсоров пленок и наночастиц акантита (α-Ag₂S) с полупроводниковыми свойствами [4, 5] и при создании хемосенсоров [6]. Кроме того, высокая биологическая активность серебра позволяет комбинировать его соединения с используемыми в медицинской практике препаратами (изониазид) для повышения эффективности действия последних против *Mycobacterium tuberculosis* [7]. Дитиокарбаматные комплексы серебра(I) формируют сложные супрамолекулярные структуры, стабилизированные различного рода вторичными

взаимодействиями [8–17]. При этом ранее нами была установлена способность диалкил(алкилен)дитиокарбаматов серебра(I) к эффективному концентрированию Au(III) из NaCl-растворов в твердую фазу с образованием псевдополимерных соединений Au(III)–Ag(I) ионного типа со сложноорганизованными супрамолекулярными структурами [16, 18–20]. Соединения такого рода являются потенциальными прекурсорами наночастиц Януса типа Ag₂S/Ag [21] и Ag₂S/Au [22]. В продолжение этих исследований в настоящей работе получен двойной Au(III)–Ag(I) дитиокарбаматно-хлоридный комплекс [Au{S₂CN(CH₂)₅}₂]₂[Ag₂Cl₄] · CH₂Cl₂ (I), состав, супрамолекулярная

архитектура и термическое поведение которого были изучены методами ИК-спектроскопии, РСА и синхронного термического анализа (СТА). Биологическая активность I исследована *in vitro* в отношении непатогенного *M. smegmatis*, являющегося модельным штаммом для *M. tuberculosis*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N,N-пентаметилендитиокарбамат натрия получали взаимодействием сероуглерода (Merck) с пентаметиленамином (Aldrich) в щелочной среде [23]. Исходный N,N-пентаметилендитиокарбамат серебра(I) получали осаждением ионов серебра(I) из раствора AgNO₃ водным раствором Na{S₂CN(CH₂)₅} · 2H₂O. Для получения 100 мг комплекса серебра(I) к раствору 0.082 г (0.373 ммоль) Na{S₂CN(CH₂)₅} · 2H₂O в 50 мл воды при перемешивании приливали раствор 0.063 г (0.373 ммоль) AgNO₃ в 50 мл воды. Индивидуальность исходной натриевой соли и препаративно выделенного комплекса серебра(I) подтверждена данными ИК-спектроскопии:

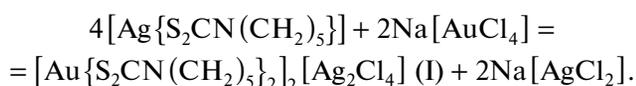
Na{S₂CN(CH₂)₅} · 2H₂O (НПВО; ν, см⁻¹): 3355 у.ср, 3189 у.ср, 2995 сл, 2931 у.ср, 2852 сл, 1623 ср, 1468 ср, 1418 с, 1355 сл, 1272 сл, 1217 о.с, 1107 ср, 1071 сл, 1004 сл, 962 о.с, 880 с, 854 о.сл, 613 ср, 514 о.с, 469 у.с.

[Ag{S₂CN(CH₂)₅}] (НПВО; ν, см⁻¹): 2996 о.сл, 2933 у.ср, 2850 у.ср, 1471 с, 1426 о.с, 1350 сл, 1274 сл, 1224 о.с, 1108 ср, 1074 о.сл, 1002 ср, 950 с, 878 с, 613 сл, 558 сл, 510 ср, 460 сл.

Двойной тетрахлородиаргентат(I) бис(N,N-пентаметилендитиокарбамато-S,S')золота(III) получали взаимодействием соответствующего свежесажденного дитиокарбамата серебра(I) с раствором AuCl₃/5.15 M NaCl (что близко к условиям насыщения при 20°C).

Синтез I. К 100 мг (0.373 ммоль) [Ag{S₂CN(CH₂)₅}] приливали 10 мл раствора Na[AuCl₄], содержащего 36.7 мг (0.186 ммоль) золота(III), и перемешивали в течение 1 ч при 60°C. При взаимодействии зеленовато-желтого осадка с раствором отмечается быстрое изменение его цвета на оранжевый и далее на желто-оранжевый с одновременным обесцвечиванием рабочего раствора. Степень связывания золота из раствора в твердую фазу составила 95.6%, что указывает на образование в исследуемой системе новых соединений. (Остаточное содержание золота в растворе после экстракции определяли на атомно-абсорбционном спектрометре I класса фирмы "Hitachi", модель 180–50.)

Реакция получения I может быть представлена следующим образом:



Полученный желто-оранжевый осадок отфильтровали, высушивали на фильтре, повторно промывали минимальным объемом воды от водорастворимых примесей. Для дифрактометрического эксперимента прозрачные оранжевые игольчатые кристаллы сольированной формы I получали из хлористого метилена, выход 70.7%.

Найдено, %: C 20.66; H 2.60; N 3.74.

Для C₂₅H₄₂N₄S₈Cl₆Ag₂Au₂

вычислено, %: C 20.32; H 2.86; N 3.79.

ИК (НПВО; ν, см⁻¹): 2943 у.ср, 2853 ср, 1543 о.с, 1435 о.с, 1353 ср, 1278 ср, 1260 с, 1229 о.с, 1132 ср, 1111 с, 1002 о.с, 945 ср, 883 с, 852 с, 722 о.с, 695 с, 625 ср, 550 ср, 508 ср, 463 сл, 452 сл, 429 о.сл, 414 о.с.

Элементный анализ выполняли на автоматическом C,H,N-анализаторе Carlo Erba EA 1108. ИК-спектры соединения регистрировали на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Perkin-Elmer Spectrum 65 методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 400–4000 см⁻¹.

РСА соединения I проводили при 120 K на дифрактометре Bruker ApexII DUO (CCD-детектор, MoK_α, λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор). Структура расшифрована с использованием программы ShelXT [24] и уточнена в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [25] в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в изотропном приближении в модели "наездника". Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1, основные длины связей и углы – в табл. 2.

Полный набор рентгеноструктурных параметров комплекса I депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2062810; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

Термическое поведение I изучали методом СТА, включающим одновременную регистрацию кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследование проводили на приборе STA 449C Jupiter (NETZSCH) в корундовых тиглях под крышкой с отверстием, обеспечивающим давление паров при термическом разложении образца в 1 атм. Скорость нагрева составляла 5°C/мин до 1100°C в атмосфере аргона. Масса навесок 1.833–11.143 мг. Точность измерения температуры ±0.9°C, изменения массы ±1 × 10⁻⁴ мг. При съемке кривых ТГ и ДСК использовали файл коррекции, а также калибровки по температуре и чувствительности для заданной температурной программы и скорости нагрева. Независимое определение тем-

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{25}H_{42}N_4S_8Cl_6Ag_2Au_2$
<i>M</i>	1477.48
Сингония	Триклинная
Пр. группа	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	9.8395(5)
<i>b</i> , Å	14.9780(7)
<i>c</i> , Å	16.2788(8)
α , град	67.1550(10)
β , град	85.0610(10)
γ , град	74.7090(10)
<i>V</i> , Å ³	2132.29(18)
<i>Z</i>	2
ρ (выч.), г/см ³	2.301
μ , (MoK α), см ⁻¹	85.58
<i>F</i> (000)	1404
Размер кристалла, мм	0.35 × 0.05 × 0.05
Область сбора данных по θ , град	2.146–26.999
Интервалы индексов отражений	$-12 \leq h \leq 12$, $-19 \leq k \leq 19$, $-20 \leq l \leq 20$
Измерено отражений	22959
Независимых отражений (<i>R</i> _{int})	9311 (0.0513)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	7481
Переменных уточнения	427
GOOF	0.891
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0340$ $wR_2 = 0.0722$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0476$ $wR_2 = 0.0788$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-1.25/1.22

пературы плавления проводили на приборе ПТП(М) (ОАО Химлаборприбор).

Биологическую активность I определяли в тест-системе *M. smegmatis mc² 155* методом бумажных дисков. Фиксировали величину зоны подавления роста штамма, засеянного газонем на агаризованной среде, вокруг бумажных дисков, содержащих вещество в различных концентрациях. Бактерии, смытые с чашек Петри со средой Триптон-соевый агар М-290 (HiMedia), выращивали в течение ночи в жидкой среде Lemco-TW (Lab Lemco' Powder 5 g L⁻¹ (Oxoid), Reptone special 5 g L⁻¹ (Oxoid), NaCl 5 g L⁻¹, Tween-80) при 37°C до среднелогарифмической фазы роста при оптической плотности OD₆₀₀ = 1.5, смешивали с расплавленной агаризованной сре-

дой М-290 в соотношении 1 : 9 : 10 (культура: Lemco-TW: М-290). Культуру инкубировали в течение 24 ч при 37°C. Минимальной ингибирующей концентрацией (**МИК**) считали концентрацию вещества, при которой зона подавления роста минимальна. Тест-система *M. smegmatis* проявляет более высокую степень устойчивости к антибиотикам и противотуберкулезным агентам, чем *M. tuberculosis*, поэтому критерием отбора является концентрация вещества <100 мкг/диск. Метод испытания включает количественную оценку диаметра зоны подавления роста культуры *M. smegmatis* вокруг бумажных дисков, пропитанных испытываемыми соединениями. Исследуемое соединение наносили на диски в разных концентрациях и, после инкубации культуры при 37°C, регистрировали диаметр halo

Таблица 2. Основные длины связей (d), валентные (ω) и торсионные (φ) углы в структуре I*

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Катион А			
Au(1)–S(1)	2.3379(1)	S(4)–C(7)	1.739(6)
Au(1)–S(2)	2.3448(1)	N(1)–C(1)	1.309(7)
Au(1)–S(3)	2.3448(1)	N(1)–C(2)	1.480(7)
Au(1)–S(4)	2.3451(1)	N(1)–C(6)	1.467(8)
S(1)–C(1)	1.745(6)	N(2)–C(7)	1.291(7)
S(2)–C(1)	1.737(6)	N(2)–C(8)	1.483(7)
S(3)–C(7)	1.743(6)	N(2)–C(12)	1.472(8)
Катион В		Катион С	
Au(2)–S(5)	2.3415(1)	Au(3)–S(7)	2.3428(1)
Au(2)–S(6)	2.3427(1)	Au(3)–S(8)	2.3367(1)
S(5)–C(13)	1.755(6)	S(7)–C(19)	1.732(6)
S(6)–C(13)	1.729(6)	S(8)–C(19)	1.742(6)
N(3)–C(13)	1.302(7)	N(4)–C(19)	1.299(7)
N(3)–C(14)	1.477(7)	N(4)–C(20)	1.481(8)
N(3)–C(18)	1.479(7)	N(4)–C(24)	1.479(8)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
Катион А			
S(1)Au(1)S(2)	75.18(5)	Au(1)S(1)C(1)	87.0(2)
S(1)Au(1)S(3)	104.38(5)	Au(1)S(2)C(1)	87.0(2)
S(1)Au(1)S(4)	177.47(5)	Au(1)S(3)C(7)	87.39(19)
S(2)Au(1)S(3)	179.56(6)	Au(1)S(4)C(7)	87.5(2)
S(2)Au(1)S(4)	105.46(5)	S(1)C(1)S(2)	110.3(3)
S(3)Au(1)S(4)	74.99(5)	S(3)C(7)S(4)	110.1(3)
Катион В		Катион С	
S(5)Au(2)S(6)	75.55(5)	S(7)Au(3)S(8)	75.41(5)
S(5)Au(2)S(6) ^a	104.45(5)	S(7)Au(3)S(8) ^b	104.59(5)
Au(2)S(5)C(13)	86.5(2)	Au(3)S(7)C(19)	86.8(2)
Au(2)S(6)C(13)	87.06(19)	Au(3)S(8)C(19)	86.8(2)
S(5)C(13)S(6)	110.9(3)	S(7)C(19)S(8)	110.9(3)
Угол	φ , град	Угол	φ , град
Катион А			
Au(1)S(1)S(2)C(1)	–171.7(4)	Au(1)S(3)S(4)C(7)	178.0(4)
S(1)Au(1)C(1)S(2)	–172.5(3)	S(3)Au(1)C(7)S(4)	178.2(3)
S(1)C(1)N(1)C(2)	–173.9(5)	S(3)C(7)N(2)C(8)	2.6(9)
S(1)C(1)N(1)C(6)	5.7(9)	S(3)C(7)N(2)C(12)	177.2(5)
S(2)C(1)N(1)C(2)	6.4(9)	S(4)C(7)N(2)C(8)	–177.0(5)
S(2)C(1)N(1)C(6)	–174.0(5)	S(4)C(7)N(2)C(12)	–2.4(9)
Катион В		Катион С	
Au(2)S(5)S(6)C(13)	179.4(4)	Au(3)S(7)S(8)C(19)	–176.5(4)
S(5)Au(2)C(13)S(6)	179.4(3)	S(7)Au(3)C(19)S(8)	–176.9(4)
S(5)C(13)N(3)C(14)	–176.6(5)	S(7)C(19)N(4)C(20)	–4.5(9)
S(5)C(13)N(3)C(18)	–0.2(8)	S(7)C(19)N(4)C(24)	179.4(5)
S(6)C(13)N(3)C(14)	5.7(9)	S(8)C(19)N(4)C(20)	175.9(5)
S(6)C(13)N(3)C(18)	–177.9(4)	S(8)C(19)N(4)C(24)	–0.2(9)

Таблица 2. Окончание

Анион			
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Ag(1)–Cl(1)	2.4175(17)	Ag(2)–Cl(4)	2.4140(16)
Ag(1)–Cl(2)	2.5293(16)	Ag(1)⋯Ag(2)	3.2187(7)
Ag(1)–Cl(3)	2.5710(16)	Ag(1)⋯S(1)	2.9456(15)
Ag(2)–Cl(2)	2.6204(17)	Ag(2)⋯S(2) ^c	3.1833(15)
Ag(2)–Cl(3)	2.5518(16)	Ag(2)⋯S(3)	3.0055(15)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
Cl(1)Ag(1)Cl(2)	129.40(6)	Ag(2)Cl(3)Ag(1)	77.85(5)
Cl(1)Ag(1)Cl(3)	124.88(6)	Cl(1)Ag(1)⋯Ag(2)	160.21(5)
Cl(2)Ag(1)Cl(3)	103.00(5)	Cl(4)Ag(2)⋯Ag(1)	169.26(4)
Cl(3)Ag(2)Cl(2)	101.01(5)	Cl(1)Ag(1)⋯S(1)	93.84(5)
Cl(4)Ag(2)Cl(2)	124.68(5)	Cl(2)Ag(1)⋯S(1)	113.22(5)
Cl(4)Ag(2)Cl(3)	134.07(6)	Cl(3)Ag(1)⋯S(1)	77.54(5)
Ag(1)Cl(2)Ag(2)	77.35(5)	Au(1)S(1)⋯Ag(1)	111.94(6)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
Ag(1)Cl(2)Cl(3)Ag(2)	–169.34(9)	Cl(2)Ag(1)Ag(2)Cl(3)	–171.40(7)

* Симметрические преобразования: ^a 1 – *x*, –*y*, 1 – *z*; ^b 1 – *x*, 2 – *y*, –*z*; ^c –1 + *x*, *y*, *z*.

Таблица 3. Геометрические характеристики халькоген-галогенных связей Cl⋯S–C в структуре I

Структурный фрагмент	Расстояние Cl⋯S, Å	Угол Cl⋯S–C, град
Cl(2)⋯S(5)–C(13)	3.259(2)	176.9(2)
Cl(2)⋯S(6) ^a –C(13) ^a	3.435(2)	179.0(2)
Cl(3)⋯S(1)–C(1)	3.467(3)	171.8(2)
Cl(3)⋯S(3)–C(7)	3.312(2)	169.8(2)
Cl(3)⋯S(7) ^b –C(19) ^b	3.515(3)	163.3(3)
Cl(3)⋯S(8)–C(19)	3.467(2)	166.8(2)
Cl(4)⋯S(2) ^c –C(1) ^c	3.271(2)	176.8(2)
Cl(4)⋯S(4) ^c –C(7) ^c	3.143(2)	173.6(2)

* Симметрические преобразования: ^a 1 – *x*, –*y*, 1 – *z*; ^b 1 – *x*, 2 – *y*, –*z*; ^c –1 + *x*, *y*, *z*.

(зона ингибирования роста). Активность соединения определялась относительно препарата первого ряда лечения туберкулеза рифампицина (**Rif**).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектре комплекса I следует отметить характеристически важную для лигандов Dtc полосу поглощения высокой интенсивности при 1543 см⁻¹, соответствующую валентным колебаниям связей N–C в Dtc-группах, ν(N–CS₂). В сравнении с исходным комплексом серебра(I) [Ag{S₂CN(CH₂)₅}] (1426 см⁻¹) и соответствующей натриевой солью Na(S₂CNPm) · 2H₂O (1418 см⁻¹)

обсуждаемая полоса смещена в высокочастотную область. Все приведенные значения лежат в диапазоне между частотами колебаний ординарных N–C (1350–1250 см⁻¹) и двойных N=C (1690–1640 см⁻¹) связей, отражая заметный вклад двоевязанности в формально ординарные связи N–C(S)S. Тем не менее, по данным ИК-спектроскопии, наибольший вклад ожидается в случае комплекса I.

Сильная полоса при 1111 см⁻¹ отвечает асимметричным валентным колебаниям ν_{ас}(C–S), тогда как высокоинтенсивную полосу при 1002 см⁻¹ следует отнести к симметричным колебаниям ν_с(C–S). Среднеинтенсивные полосы поглощения при 2943 и 2853 см⁻¹ обусловлены соответственно

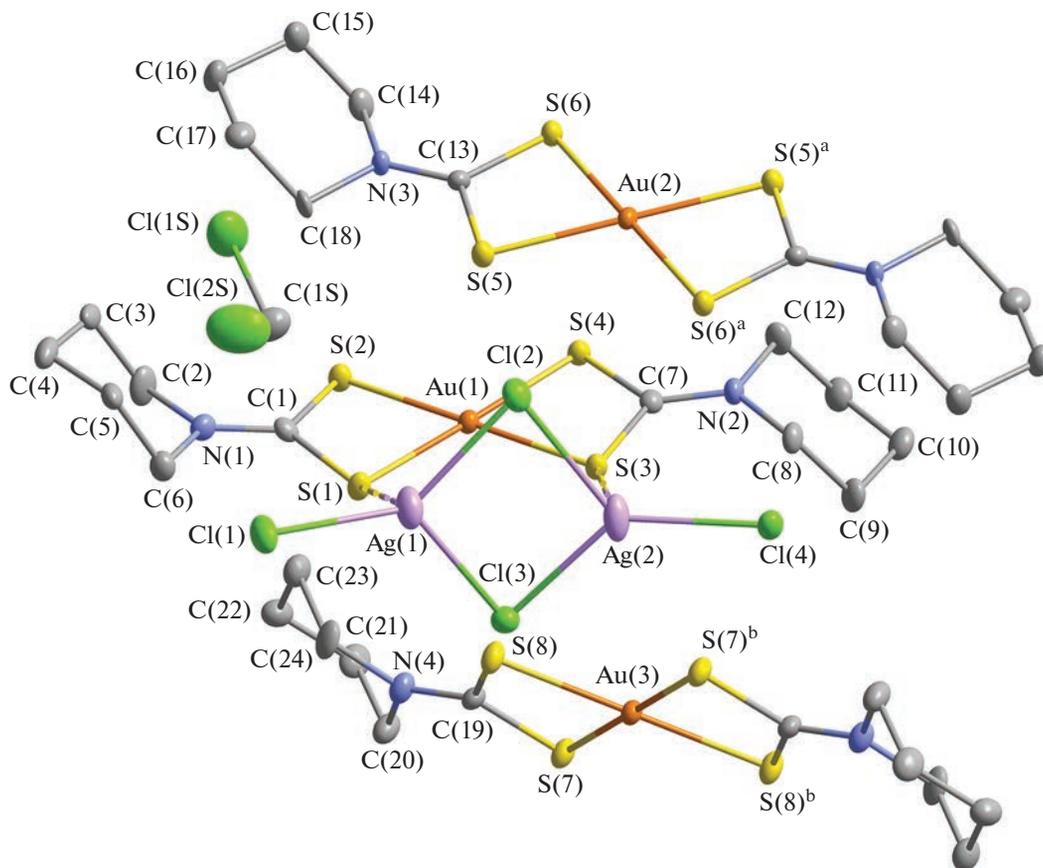


Рис. 1. Структурные единицы комплекса I: изомерные катионы *A* [Au(1)], *B* [Au(2)] и *C* [Au(3)] состава [Au(S₂CN-Pm)₂]⁺, циклический анион [Ag₂Cl₄]²⁻ и сольватная молекула CH₂Cl₂ (эллипсоиды 50%-ной вероятности). Симметрические преобразования: ^a 1 - *x*, -*y*, 1 - *z*; ^b 1 - *x*, 2 - *y*, -*z*.

валентными колебаниями $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ и $\nu_s(\text{CH}_2)$ в пиперидиновом гетероцикле; деформационным колебаниям δ_s групп $-\text{CH}_2-$ отвечает полоса поглощения при 1435 см^{-1} . Сольватные молекулы CH₂Cl₂ представлены в ИК-спектре полосами поглощения, связанными с валентными колебаниями связей C–Cl [26]: 722 см^{-1} $\nu_{as}(\text{C}-\text{Cl})$ и 695 см^{-1} $\nu_s(\text{C}-\text{Cl})$. В сравнении с индивидуальным хлористым метиленом [14] обе эти полосы смещены в низкочастотную область спектра, что можно объяснить участием сольватных молекул комплекса I в межмолекулярных взаимодействиях.

Элементарная ячейка сольватированного ионного соединения I включает две формульные единицы [Au{S₂CN(CH₂)₃]₂[Ag₂Cl₄] · CH₂Cl₂ (табл. 1). Структурными единицами комплекса являются катионы [Au{S₂CN(CH₂)₃]⁺, анионы [Ag₂Cl₄]²⁻ и сольватные молекулы CH₂Cl₂ (рис. 1). При этом катионная часть включает неэквивалентные комплексные ионы золота(III): нецентросимметричный *A* с атомом Au(1) и центросимметричные: *B* – Au(2) и *C* – Au(3) в соотношении 2 : 1 : 1. В каждом из обсуждаемых катионов координация пентаме-

тилендитиокарбаматных (**PmDtc**) лигандов, близкая к *S,S'*-изобидентатной (рис. 1, табл. 2), сопровождается образованием двух четырехчленных металлоциклов [Au₂S₂C], которые атом золота объединяет в бициклическую систему [CS₂Au₂S₂C]. Таким образом, комплексообразователь формирует четверное плоско-тетрагональное окружение атомов серы: диагональные углы SAuS в полигоне [AuS₄] составляют 180° (катионы *B* и *C*) или близки к этому значению (катион *A*: 179.56° и 177.47°), что указывает на низкоспиновое внутриорбитальное dsp^2 -гибридное состояние золота(III). Обсуждаемые неэквивалентные катионы, несмотря на значительное структурное подобие, обнаруживают достоверные различия в значениях ряда соответственных геометрических параметров, что позволяет рассматривать их как конформационные изомеры.

Межатомные расстояния Au–C (2.834–2.857 Å, что существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов: 3.36 Å [27, 28]), иллюстрируют малые размеры циклов, структурная стабилизация которых обусловлена делокализацией π -электронной плотности внутри циклов. В

свою очередь, торсионные углы AuSSC и SAuCS, близкие к 180°, указывают на копланарное расположение атомов в группировках [AuS₂C] (табл. 2). Исключение составляет только один из циклов катиона *A* [Au(1)S(1)S(2)C(1)], в котором отклонение соответствующих углов (от 180°) достигает 8.3° и 7.5°.

Для всех лигандов PmDtc обнаруживаются типичные структурные особенности: а) проявление двосвязанности в формально одинарных связях N—C(S)S (1.291–1.309 Å), которые существенно короче связей N—CH₂ (1.467–1.483 Å); б) практически плоские структурные фрагменты C₂NCS₂ (значения торсионных углов C—N—C—S близки к 0° или 180°, см. табл. 2). В комплексах катионах золота(III) гетероциклические фрагменты —N(CH₂)₅, стабилизированные в конформации “кресло” (длина связей C—C варьируется в диапазоне 1.501–1.543 Å), находятся в *транс*-ориентации относительно плоскости хромофора [AuS₄].

Анионная часть соединения *I* представлена биядерным тетрахлородиаргентат(I)-ионом [Ag₂Cl₄]²⁻, в котором неэквивалентные атомы серебра Ag(1) и Ag(2), связанные двумя мостиковыми атомами хлора Cl(2) и Cl(3), образуют четырехчленный металлоцикл [Ag₂Cl₂] (рис. 1). Взаимное расположение атомов, составляющих обсуждаемый циклический фрагмент, не вполне копланарное, так как торсионные углы AgClClAg (–169.34°) и ClAgAgCl (–171.40°) несколько отклоняются от 180° (табл. 2). Межатомное расстояние Ag—Ag в анионе (3.2187 Å)¹, заметно меньше удвоенного ван-дер-ваальсова радиуса атома серебра (3.44 Å) [28], что указывает на проявление аргентофильного взаимодействия [33], которое дополнительно стабилизирует металлоцикл. В пользу этого вывода свидетельствует также характер ромбического искажения цикла [Ag₂Cl₂], при котором расстояние между противоположными атомами серебра (см. выше) на 0.773 Å меньше такового между атомами хлора – 3.992(3) Å; углы при атомах серебра тупые (103.00° и 101.01°), а при атомах хлора острые (77.85° и 77.35°). Каждый атом серебра также образует связь с одним из терминальных атомов хлора: Cl(1) или Cl(4) (эти связи наиболее прочные, см. табл. 2), формируя тройное окружение в полигонах [AgCl₃]. При этом атомы Cl(1) и Cl(4) отклоняются относительно средней плоскости циклического фрагмента [Ag₂Cl₂]: углы Ag(2)Ag(1)Cl(1) 160.21° и Ag(1)Ag(2)Cl(4) 169.26°.

Супрамолекулярная самоорганизация комплекса *I* осуществляется за счет множественных

¹ Следует отметить, что в анионах [Ag₂Cl₄]²⁻ расстояние между атомами серебра варьируется в довольно широком интервале 3.211–3.659 Å [29–32], что может объясняться различным вкладом аргентофильного взаимодействия (или его отсутствием).

катион-анионных взаимодействий Ag…S и Cl…S невалентного типа (рис. 2). При этом роль своеобразных центров связывания выполняют биядерные тетрахлородиаргентат(I)-ионы, [Ag₂Cl₄]²⁻, каждый из которых взаимодействует со всеми другими структурными единицами – четырьмя изомерными катионами золота(III) состава [Au(S₂CNPm)₂]: *2A + B + C* и сольватной молекулой CH₂Cl₂. Наиболее прочное связывание достигается с одним из катионов *A* за счет парных вторичных связей: Ag(1)…S(1) 2.9456 Å и Ag(2)…S(3) 3.0055 Å (рис. 1) и дополнительно усиливается парой вторичных взаимодействий Cl(3)…S(3) 3.312 Å и Cl(3)…S(1) 3.465 Å (рис. 2); для сравнения суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих пар атомов: 3.52 и 3.55 Å [27, 28]. (Концепция вторичных связей была предложена для описания взаимодействий невалентного типа между атомами на расстояниях, сопоставимых с суммой их ван-дер-ваальсовых радиусов [34].) Со вторым катионом *A* анион [Ag₂Cl₄]²⁻ образует менее прочную вторичную связь Ag(2)…S(2)^c 3.1833 Å, дополняемую, однако, более сильными парными вторичными взаимодействиями (Cl(4)…S(2)^c 3.271 Å и Cl(4)…S(4)^c 3.143 Å)². Таким образом чередующиеся биядерные анионы серебра(I) и нецентросимметричные катионы золота(III) *A* выстраивают псевдополимерные цепи ([…[Ag₂Cl₄][…[Au(S₂CNPm)₂]]…)_n, ориентированные в направлении оси *x* (рис. 2). В обсуждаемых цепях атомы серебра за счет вторичных взаимодействий Ag…S достраивают свое ближайшее окружение до искаженных полиэдров со смещенными вершинами: тригональной пирамиды [Ag(1)Cl₃S] и тетраэдра [Ag(2)Cl₃S₂].

Центросимметричные изомерные катионы золота(III) *B* и *C*, в свою очередь, объединяют соседние супрамолекулярные катион-анионные цепи ([…[Ag₂Cl₄][…*A*][…])_n в 2D-псевдополимерный слой, выполняя роль двойных линкеров (рис. 2). При этом в связывании с одной из соседних цепей участвуют только катионы *B*, формируя с мостиковыми атомами Cl(2) анионов парные вторичные связи: S(5)^a…Cl(2)^a 3.259 Å, S(6)^a…Cl(2)^{a/} 3.435 Å (рис. 3). Со второй соседней цепью связь осуществляется только через катионы *C*, при участии мостиковых атомов Cl(3) и с образованием пар наименее прочных вторичных связей: S(7)^{b/}…Cl(3)^a 3.515 Å, S(8)^b…Cl(3)^a 3.467 Å. Рассмотрение совокупности этих взаимодействий

² Важно отметить, что во всех случаях длина выявленных вторичных связей S…Cl меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов серы и хлора, а значения углов C—S…Cl лежат в диапазоне 163.3°–179.0° (табл. 3). Поэтому, в соответствии с данными работ [35, 36], полученные структурные характеристики позволяют более определенно отнести обсуждаемые вторичные взаимодействия к халькогенным (халькоген-галогенным) связям.

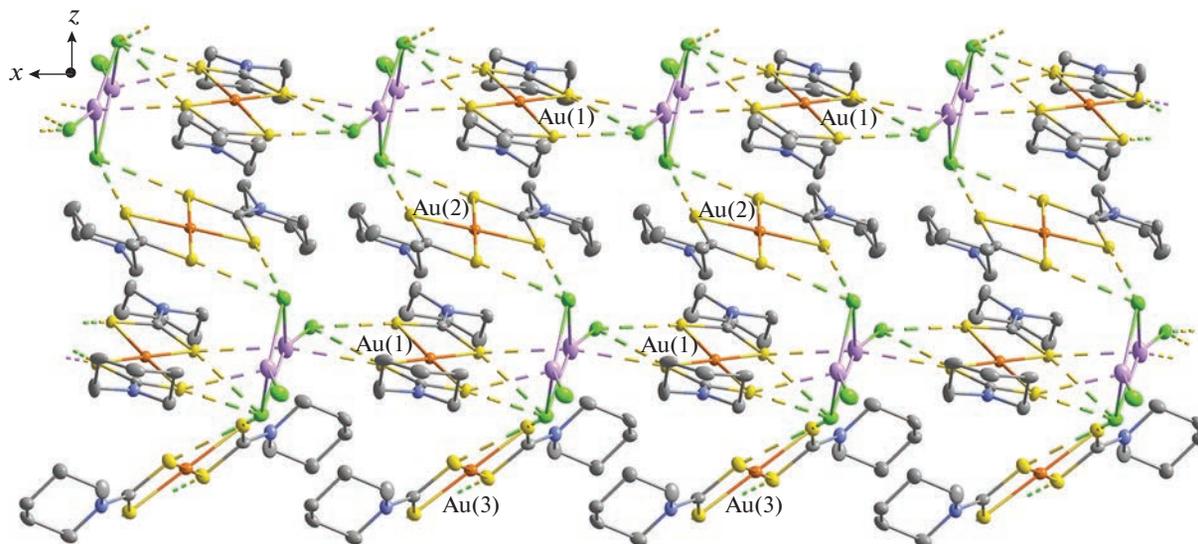


Рис. 2. Построение псевдополимерных цепей $(\cdots[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]\cdots A\cdots)_n$, ориентированных в направлении оси x , и 2D-супрамолекулярного слоя в структуре I: вторичные взаимодействия $\text{Ag}\cdots\text{S}$ и $\text{Cl}\cdots\text{S}$ между изомерными катионами золота(III) A [Au(1)], B [Au(2)], C [Au(3)] и анионами $[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ показаны пунктирными линиями.

$\text{S}\cdots\text{Cl}$ позволяет в обсуждаемой структуре выделить зигзагообразные псевдополимерные цепи второго типа $(\cdots[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]\cdots B\cdots[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]\cdots C\cdots)_n$, направленные вдоль оси z (рис. 3). И наконец, за счет других типов, более слабых, вторичных взаимодействий: $\text{S}\cdots\text{S}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{S}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ и $\text{H}\cdots\text{H}$ завершается общее связывание обсуждаемых 2D-слоев с формированием 3D-супрамолекулярной архитектуры.

Терминальный атом Cl(1) циклического аниона серебра(I), не участвующий в построении 2D-супрамолекулярных слоев, вместе с мостиковым атомом Cl(2) фиксирует сольватную молекулу CH_2Cl_2 в структуре I, образуя две неэквивалентные водородные связи $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$: $\text{H}\cdots\text{Cl}$ 2.55 и 2.75 Å; $\text{C}\cdots\text{Cl}$ 3.518(8) и 3.609(10) Å; $\angle\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ 165° и 145° соответственно (рис. 4).

Исследование термического поведения I проводили методом СТА с одновременной регистрацией кривых ТГ и ДСК (рис. 5). Ход кривой ТГ указывает на многостадийный процесс термодеструкции исследуемого соединения (рис. 5а). Дифференцирование кривой ТГ позволило установить границы первого участка кривой ТГ (65–194°C), связанного с двухстадийной десольватацией комплекса. Суммарная потеря массы на обсуждаемом участке составила 5.63%, что близко к значению, рассчитанному для молекулы CH_2Cl_2 (5.74%). Нужно отметить, что разделение процесса десольватации (при участии молекул CH_2Cl_2) на две стадии наблюдалось нами и ранее [14]. На кривой ДСК (рис. 5б) потеря сольватных молекул отображается двумя слабоинтенсивными эндоэффектами при 80.7 и 195.7°C.

Далее кривая ТГ комплекса I выходит на крутопадающий участок интенсивного термоллиза (~194–306°C) с основной потерей массы в 45.31% (рис. 5а). Столь существенная потеря массы и наличие точек перегиба (при 245.0 и 289.0°C) на обсуждаемом участке кривой ТГ свидетельствуют о сложном характере термоллиза комплекса I, который приводит к восстановлению золота(III) до элементарного состояния (по катиону) и высвобождению AgCl (по аниону) с расчетной потерей массы в 48.20%. Соответствующий участок кривой ДСК включает эндоэффект с экстремумом при 202.7°C (рис. 5б), который следует отнести к плавлению десольватированной формы I (экстраполированная $T_{\text{пл}}$ 198.9°C). Независимое определение температуры плавления несольватированной формы комплекса I в стеклянном капилляре подтвердило этот вывод: плавление с разложением (интенсивное газовыделение) установлено в диапазоне 200–202°C. Обсуждаемая область кривой ДСК включает еще два эндоэффекта при 237.0 и 276.0°C (экстраполированные температуры процессов 220.1 и 261.4°C), каждый из которых проецируется на соответствующий участок интенсивного термоллиза на кривой ТГ (рис. 5б, 5в).

Два последующих пологих участка потери массы (рис. 5а) обусловлены восстановлением серебра(I) до элементарного состояния (потеря массы 4.76%/расч. 4.79%) и плавной финальной десорбцией летучих продуктов термоллиза с потерей массы в 4.96%. Остаточная масса при 1100°C составляет 39.73%, что несколько меньше расчетного значения для восстановленного золота и серебра (41.26%). По завершению измерений на дне ко-

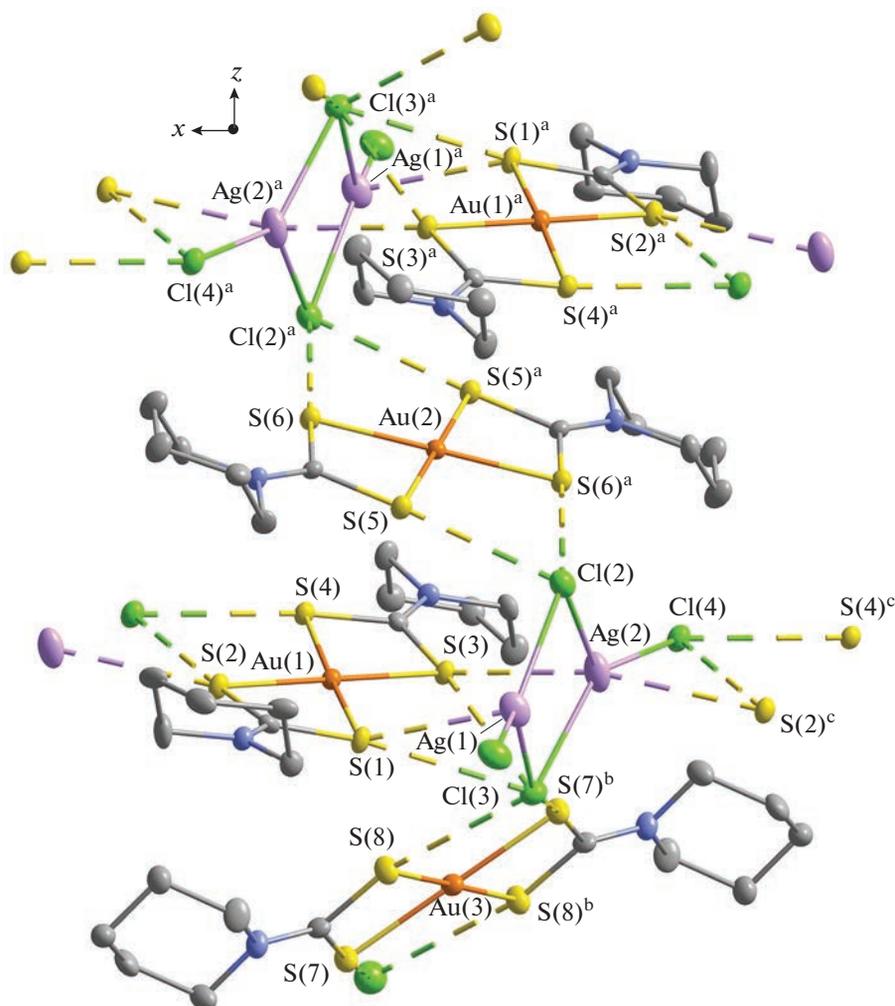


Рис. 3. Способ связывания соседних псевдополимерных цепей $(\cdots[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]\cdots A\cdots)_n$ при участии изомерных катионов золота(III) *B* и *C*; построение вдоль оси *z* зигзагообразной псевдополимерной цепи типа $(\cdots[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]\cdots B\cdots[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]\cdots C\cdots)_n$. Вторичные взаимодействия $\text{Cl}\cdots\text{S}$ и $\text{Ag}\cdots\text{S}$ показаны пунктирными линиями. Симметрические преобразования: ^a $1 - x, -y, 1 - z$; ^b $1 - x, 2 - y, -z$; ^c $-1 + x, y, z$.

рундового тигля обнаружены шарики светло-желтого цвета, представляющие собой золото-серебряный сплав (рис. 5а), экстраполированная $T_{\text{пл}}$ которого (1033.4°C) определена из высокотемпературного эндоэффекта при 1037.1°C (рис. 5б). Это значение хорошо соотносится с экстраполированными $T_{\text{пл}}$ сплавов Au–Ag, полученных из других комплексов: $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2][\text{AgCl}_2]$ 1031.8°C [18]; $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_2][\text{AgCl}_2]$ 1030.4°C [19]; $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Bu}_2)_2][\text{AgCl}_2]$ 1029.7°C [16], также характеризующихся соотношением металлов 1 : 1. Тогда как сплавы, приготовленные из комплексов с соотношением Au : Ag = 2 : 1, характеризуются заметно более высокими значениями экстраполированных $T_{\text{пл}}$: 1046.2°C ($[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]_2[\text{AgCl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)_n [18] и 1040.2°C $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2][\text{AgCl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{CHCl}_3$ [20].

Антибактериальная активность комплекса I была изучена в отношении непатогенного штамма

M. smegmatis. Известно, что устойчивость микобактерий к химиотерапевтическим агентам связана с низкой проницаемостью микобактериальной клеточной стенки за счет особенностей ее структуры. Быстрорастущие непатогенные бактерии *M. smegmatis* используются в качестве модельного организма для медленно растущих бактерий *M. tuberculosis*, а также для первичного скрининга потенциальных противотуберкулезных препаратов [37, 38]. Как следует из данных табл. 4, в сравнении с Rif – препаратом первого ряда лечения туберкулеза, двойной дитиокарбаматно-хлоридный комплекс Au(III)–Ag(I) проявляет значительно более высокую биологическую активность. Нужно отметить, что активность исходной натриевой соли NaPmDtc также достаточно высока и сопоставима с эффективностью Rif (табл. 4). Известно, что комплексообразование биоактивных веществ с катионами как жизненно важных (Cu^{2+} , Co^{3+} , Fe^{3+}),

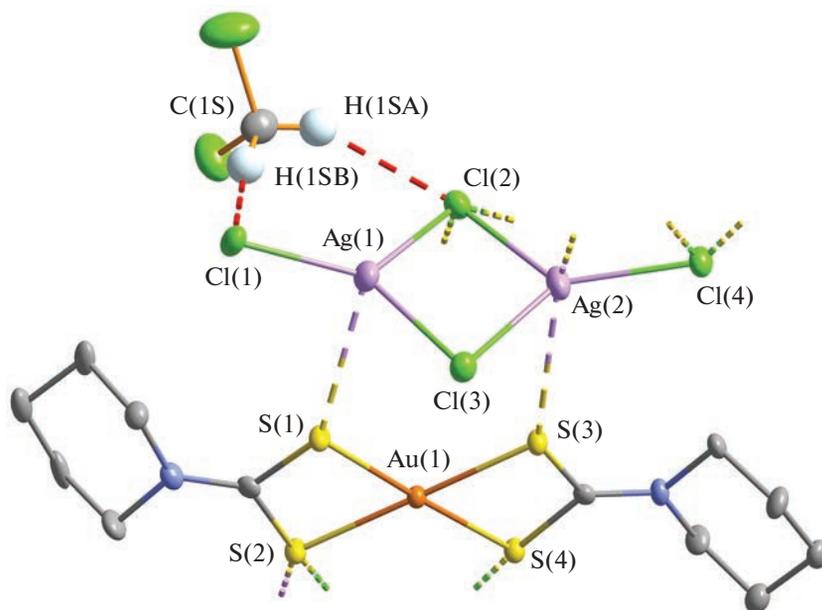


Рис. 4. Неэквивалентные водородные связи C—H...Cl, образуемые сольватной молекулой CH₂Cl₂ с анион-катионной парой {[Ag₂Cl₄]···A}[−]. Водородные связи и вторичные взаимодействия Ag...S и Cl...S показаны пунктиром.

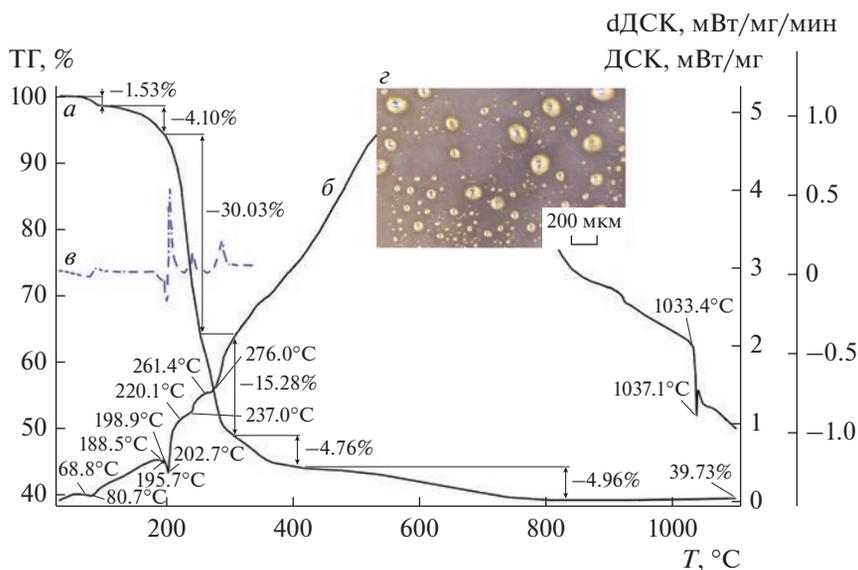


Рис. 5. Кривые ТГ (*a*), ДСК (*б*) и низкотемпературный фрагмент кривой дДСК (*в*) комплекса I. Снимок дна тигля с шариками Au–Ag сплава после завершения термоллиза (*z*).

так и благородных металлов (например, Ag⁺) способно значительно усилить подавление жизнеспособности микроорганизмов, в том числе и микобактерий [7, 39–46]. Для исследуемого соединения I обнаружено проявление именно такого эффекта – значение МИК почти в девяносто раз ниже, чем у исходной соли лиганда, и в сто раз ниже, чем у Rif (табл. 4). При этом важно отметить, что со временем зона ингибирования под действием комплекса I не зарастает (в отличие от

исходной соли лиганда), что указывает на пролонгированный бактериостатический эффект в отношении микобактериального штамма.

Таким образом, получен и детально охарактеризован методами РСА, ИК-спектроскопии и СТА новый двойной Au(III)-Ag(I) псевдополимерный комплекс состава [Au{S₂CN(CH₂)₅}₂]₂·[Ag₂Cl₄]·CH₂Cl₂. Показано, что соединение характеризуется сложной супрамолекулярной структурой

Таблица 4. Антибактериальная активность *in vitro* I в отношении *M. smegmatis**

Соединение	МИК, мкг/диск		Зона ингибирования, мм	
	24 ч		24 ч	120 ч
I	0.05		6.8 ± 0.3	6.4 ± 0.1
NaPmDtc	4.6		6.4 ± 0.1	6.1 ± 0.1**
Rif	5		7.2 ± 0.3	7.0 ± 0.0

* Диаметр бумажного диска равен 6 мм.

** Зона ингибирования роста *M. smegmatis* mc^2 155 зарастает.

рой, сформированной при участии множественных межмолекулярных вторичных взаимодействий (Au \cdots S, Cl \cdots S) и водородных связей C–H \cdots Cl. Выявлена *in vitro* высокая биологическая активность комплекса в отношении непатогенного штамма *M. smegmatis*, включающая долговременный бактериостатический эффект. При исследовании термического поведения I установлены условия количественной регенерации металлов (Au, Ag), входящих в состав комплекса.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ и ИК-спектроскопия выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Рентгенодифракционные исследования проведены в Центре исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Massoud A.A., Hefnawy A., Langer V. et al. // Polyhedron. 2009. V. 28. № 13. P. 2794.
2. Tang X., Qi C., He H. et al. // Adv. Synth. Catal. 2013. V. 355. № 10. P. 2019.
3. Trivedi M., Singh G., Kumar A., Rath N.P. // Inorg. Chim. Acta. 2015. V. 438. P. 255.
4. Ehsan M.A., Khaledi H., Tahir A.A. et al. // Thin Solid Films. 2013. V. 536. P. 124.
5. Mothes R., Jakob A., Waechter T. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. № 10. P. 1726.
6. Lutze O., Meruva R.K., Ramamurthy A.F.N. et al. // J. Anal. Chem. 1999. V. 364. P. 41.
7. Montelongo-Peralta L.Z., León-Buitimea A., Palma-Nicolás J.P. et al. // Sci. Rep. 2019. V. 9. Art. 5471.
8. Hesse R., Nilson L. // Acta Chem. Scand. 1969. V. 23. № 3. P. 825.
9. Jennische P., Hesse R. // Acta Chem. Scand. 1971. V. 25. № 2. P. 423.
10. Anacker-Eickhoff H., Hesse R., Jennische P., Wahlberg A. // Acta Chem. Scand. A. 1982. V. 36. № 3. P. 251.
11. Zhang W.-G., Zhong Y., Tan M.-Y. et al. // Chin. J. Chem. 2002. V. 20. № 5. P. 420.
12. Song Y.-W., Yu Z., Zhang Q.-F. // Acta Cryst. C. 2006. V. 62. № 5. P. m214.
13. Yin X., Xie M.-B., Zhang W.-G., Fan J. // Acta Cryst. E. 2007. V. 63. № 9. P. m2273.
14. Корнеева Е.В., Иванов А.В., Герасименко А.В. и др. // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. № 8. С. 1260 (Korneeva E.V., Ivanov A.V., Gerasimenko A.V. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. № 8. P. 1642). <https://doi.org/10.1134/S1070363219080152>
15. Ajibade P.A., Botha N.L. // J. Sulf. Chem. 2020. V. 41. № 6. P. 657.
16. Korneeva E.V., Smolentsev A.I., Antzutkin O.N., Ivanov A.V. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 525. Art. 120383.
17. Oladipo S.D., Omondi B. // Molbank. 2022. V. 2022. № 1. M1327.
18. Корнеева Е.В., Лосева О.В., Смоленцев А.И., Иванов А.В. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. № 8. С. 1361 (Korneeva E.V., Loseva O.V., Smolentsev A.I., Ivanov A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 8. P. 1680). <https://doi.org/10.1134/S1070363218080200>
19. Корнеева Е.В., Смоленцев А.И., Анцуткин О.Н., Иванов А.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 1. С. 40 (Korneeva E.V., Smolentsev A.I., Antzutkin O.N., Ivanov A.V. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2019. V. 68. № 1. P. 40). <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2413-7>
20. Корнеева Е.В., Новикова Е.В., Лосева О.В. и др. // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 11. С. 707 (Korneeva E.V., Novikova E.V., Loseva O.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 11. P. 769). <https://doi.org/10.1134/S1070328421090050>
21. Liu W., Zhang J., Peng Z. et al. // Coll. Surf. A. 2018. V. 544. P. 111.
22. Yang J., Ying J.Y. // Chem. Commun. 2009. № 22. P. 3187.
23. Бьрько В.М. Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. 341 с.
24. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
25. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. № 2. P. 339.
26. Гремлюх Г.У. Язык спектров. Введение в интерпретацию спектров органических соединений. М.: ООО "Брукер Оптик", 2002. 93 с.
27. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
28. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 9. P. 3006.
29. Helgesson G., Jagner S. // Dalton Trans. 1988. № 8. P. 2117.
30. Helgesson G., Jagner S. // Dalton Trans. 1990. № 8. P. 2413.

31. *Hassan A., Breeze S.R., Courtenay S. et al.* // *Organometallics*. 1996. V. 15. № 26. P. 5613.
32. *Aboukacem S., Tyrra W., Pantenburg I.* // *J. Chem. Cryst.* 2006. V. 36. № 2. P. 141.
33. *Schmidbaur H., Schier A.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2015. V. 54. № 3. P. 746.
34. *Alcock N.W.* // *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1972. V. 15. № 1. P. 1.
35. *Wang W., Ji B., Zhang Y.* // *J. Phys. Chem. A*. 2009. V. 113. № 28. P. 8132.
36. *Scilabra P., Terraneo G., Resnati G.* // *Acc. Chem. Res.* 2019. V. 52. № 5. P. 1313.
37. *Ramón-García S., Ng C., Anderson H. et al.* // *Antimicrob. Agents Chemother.* 2011. V. 55. № 8. P. 3861.
38. *Bekker O.B., Sokolov D.N., Luzina O.A. et al.* // *Med. Chem. Res.* 2015. V. 24. № 7. P. 2926.
39. *Луценко И.А., Баравиков Д.Е., Кискин М.А. и др.* // *Коорд. химия*. 2020. Т. 46. № 6. С. 366 (*Lutsenko I.A., Baravikov D.E., Kiskin M.A. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. № 6. P. 411). <https://doi.org/10.1134/S1070328420060056>
40. *Луценко И.А., Ямбулатов Д.С., Кискин М.А. и др.* // *Коорд. химия*. 2020. Т. 46. № 12. С. 715 (*Lutsenko I.A., Baravikov D.E., Kiskin M.A. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. № 12. P. 787). <https://doi.org/10.1134/S1070328420120040>
41. *Lutsenko I.A., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et al.* // *Chem. Select.* 2020. V. 5. № 38. P. 11837.
42. *Melnic S., Prodius D., Stoeckli-Evans H. et al.* // *Eur. J. Med. Chem.* 2010. V. 45. № 4. P. 1465.
43. *Луценко И.А., Кискин М.А., Кошенкова К.А. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2021. № 3. С. 463 (*Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Koshenskova K.A. et al.* // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2021. V. 70. № 3. P. 463). <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3109-3>
44. *Uvarova M.A., Lutsenko I.A., Kiskin M.A. et al.* // *Polyhedron*. 2021. V. 203. Art. 115241.
45. *Луценко И.А., Никифорова М.Е., Кошенкова К.А. и др.* // *Коорд. химия*. 2022. Т. 48. № 2. С. 83 (*Lutsenko I.A., Nikiforova M.E., Koshenskova K.A. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2021. V. 47. № 12. P. 881). <https://doi.org/10.1134/S1070328421350013>
46. *Lutsenko I.A., Baravikov D.E., Koshenskova K.A. et al.* // *RSC Adv.* 2022. V. 12. № 9. P. 5173.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С 2,6-ПИРИДИНДИМЕТИЛДИКАРБОКСИЛАТОМ

© 2023 г. И. Булхак¹, Д. Уреке¹, В. Кравцов², П. Боурош² *

¹Институт химии, Кишинев, Республика Молдова

²Институт прикладной физики, Кишинев, Республика Молдова

*e-mail: pavlina.bourosh@ifm.md

Поступила в редакцию 28.04.2022 г.

После доработки 23.08.2022 г.

Принята к публикации 25.08.2022 г.

Кипячением 2,6-пиридиндикарбонилдихлорида в метаноле синтезирован 2,6-пиридиндиметилдикарбоксилат (L), а его взаимодействие с солями Ca(II), Sr(II), Ba(II) и тиоцианатом кобальта(II) привело к образованию трех комплексных гетерометаллических соединений $[\text{CaL}_3][\text{Co}(\text{NCS})_4]$ (I), $[\text{SrL}_3][\text{Co}(\text{NCS})_4]$ (II) и $[\text{BaCoL}_3(\mu\text{-NCS})_2(\text{NCS-}\kappa\text{N})_2]$ (III). Состав и структура соединений I и II–III определены методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и PCA (CCDC № 2166019–2166022 соответственно). Установлено, что изоструктурные соединения Ca(II) и Sr(II) ионные и образованы комплексными катионами $[\text{CaL}_3]^{2+}$ и $[\text{SrL}_3]^{2+}$ и комплексными анионами $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$, а соединение Ba(II) – молекулярный комплекс, в котором фрагменты $[\text{BaL}_3]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ объединены между собой двумя мостиковыми лигандами $(\text{NCS})^-$ комплексных анионов. При этом во всех трех соединениях к щелочноземельным атомам координированы по три тридентатных лиганда L.

Ключевые слова: гетерометаллические комплексы Ca(II), Sr(II), Ba(II)/Co(II), 2,6-пиридиндиметилдикарбоксилат, ИК-спектры, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X2270013X, **EDN:** BNUUTJ

Фрагменты 2,6-пиридиндиалкилдикарбоксилата (L) присутствуют в структуре различных органических соединений, таких как циклические полиэферы, криптанты и макроциклические ионофоры, а также в их комплексах [1–6]. При этом они вовлечены в различных комплексах в качестве полидентатных лигандов с мостиковой функцией [7–9]. Координационные архитектуры моно-, би- и полиядерных соединений металлов зависят в основном от двух факторов: геометрии координационных полиэдров ионов металлов и характеристик самих лигандов [10–17]. 2,6-Пиридиндиалкилдикарбоксилат потенциально является пентадентатным лигандом, так как имеет один донорный атом азота пиридинового фрагмента и четыре атома кислорода двух карбоксилатных групп. Так как геометрические ограничения не могут позволить всем этим атомам координироваться к одному металлическому центру одновременно, то очень часто этот лиганд приводит к образованию комплексов различной размерности. Анализ Кембриджской базы структурных данных (КБСД) [18] показал, что, хотя координационная химия соединений, содержащих 2,6-пиридиндиалкилдикарбоксилатные лиганды, изучена сравнительно мало, этот лиганд может действовать как NO_2^- ,

NO - и N -донорный лиганд (O может быть как атомом кислорода карбонильной группы, так и атомом кислорода сложноэфирной группы). При этом структурные данные КБСД [18] показывают, что атом азота участвует во всех типах координации, а вероятность координации карбонильных атомов кислорода выше, чем у эфирной группы.

Так как 2,6-пиридиндиалкилдикарбоксилаты и лиганды на их основе сами содержат лишь протонно-донорные группы C–H, то чаще всего кристаллическая структура подобных соединений стабилизирована за счет слабых межмолекулярных водородных связей (BC) C–H \cdots O и $\pi\cdots\pi$ -взаимодействий между пиридиновыми кольцами [19, 20].

В настоящей работе представлены новая методика получения соединения L и синтез трех комплексных гетерометаллических соединений состава $[\text{CaL}_3][\text{Co}(\text{NCS})_4]$ (I), $[\text{SrL}_3][\text{Co}(\text{NCS})_4]$ (II) и $[\text{BaCoL}_3(\mu\text{-NCS})_2(\text{NCS-}\kappa\text{N})_2]$ (III) (L = 2,6-пиридиндиметилдикарбоксилат), образованных в результате взаимодействия различных солей Ca(II), Sr(II), Ba(II) с тиоцианатом кобальта(II) и 2,6-пиридиндикарбонилдихлоридом в метаноле, и результаты их исследования методами ИК-

спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе для синтеза использовали коммерческие реактивы и растворители “х.ч.” без дополнительной очистки. Исходными материалами были: 2,6-пиридиндикарбонилдихлорид, тиоцианат кальция тетрагидрата, тиоцианат кобальта тригидрата, хлорид стронция, аммоний роданистый, тиоцианат бария тригидрата и метанол (Sigma Aldrich). Хотя лиганд L известное соединение [21], мы получали его с использованием более простой методики — кипячением 2,6-пиридиндикарбонилдихлорида в метаноле (без его абсолютизации).

Синтез 2,6-пиридиндиметилдикарбоксилата (L). В 20 мл метанола растворяли 0.19 г (0.93 ммоль) 2,6-пиридиндикарбонилдихлорида, раствор кипятили в течение 2 ч, затем фильтровали и оставляли при комнатной температуре для кристаллизации. Через 2 сут получали белое вещество в виде крупных кристаллов. Выход 0.17 г (94%).

Найдено, %: C 56.15; H 5.05; N 7.26.
Для $C_9H_9NO_4$
вычислено, %: C 55.39; H 4.65; N 7.18.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3451 сл, 3088 сл, 3064 сл, 2972 ср, 2902 сл.ш, 2586 сл, 2351 сл, 1797 сл, 1739 о.с, 1731 пл, 1695 ср, 1571 ср, 1523 сл, 1497 сл, 1450 ср, 1444 ср, 1438 ср, 1426 ср, 1395 сл, 1318 сл, 1289 с, 1243 о.с, 1197 с, 1164 с, 1145 ср, 1081 ср, 1034 сл, 996 о.с, 952 ср, 862 сл, 853 ср, 812 ср, 794 сл, 756 о.с, 722 ср, 695 о.с, 646 ср, 521 сл, 463 ср, 434 ср.

Синтез $[Ca(L)_3][Co(NCS)_4]$ (I). Механическую смесь из 0.05 г (0.22 ммоль) тиоцианата кальция тетрагидрата, 0.06 г (0.26 ммоль) тиоцианата кобальта тригидрата и 0.15 г (0.74 ммоль) 2,6-пиридиндикарбонилдихлорида в молярном соотношении 1 : 1 : 3 суспендировали в 15 мл метанола и кипятили в течение 3 ч. После полного растворения всех компонентов раствор сине-фиолетого цвета отфильтровывали и оставляли при комнатной температуре на воздухе для кристаллизации. Через 24 ч в растворе образовались кристаллы синего цвета в виде призм, пригодные для РСА. Выход 0.11 г (47%).

Найдено, %: C 40.57; H 2.88; N 10.74; S 14.08; Ca 4.45; Co 6.45.
Для $C_{31}H_{27}N_7O_{12}S_4CaCo$
вычислено, %: C 40.61; H 2.97; N 10.70; S 13.99; Ca 4.37; Co 6.43.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3390 ср, 3088 сл, 2989 пл, 2958 ср, 2902 сл, 2057 о.с, 1708 о.с, 1588 с, 1489 сл, 1462 ср, 1435 с, 1423 ср, 1324 о.с, 1270 о.с, 1205 сл, 1180 ср, 1148 ср, 1082 ср, 1013 ср, 993 с, 951 ср, 870 ср,

846 ср, 826 ср, 795 о.сл, 756 с, 731 с, 693с, 658 ср, 540 сл, 497 пл, 485 пл, 478 ср, 429 ср, 404 ср.

Синтез $[Sr(L)_3][Co(NCS)_4]$ (II). В 10 мл метанола растворяли 0.16 г (1.01 ммоль) хлорида стронция, 0.23 г (1.00 ммоль) тиоцианата кобальта тригидрата и 0.16 г (2.10 ммоль) аммония роданистого (раствор 1). 2,6-Пиридиндикарбонилдихлорид массой 0.61 г (3.00 ммоль) растворяли в 12 мл метанола (раствор 2). При постоянном перемешивании раствор 1 прибавляли к раствору 2, после чего полученную реакцию смесь сине-фиолетого цвета кипятили с обратным холодильником в течение 3 ч. Полученный раствор отфильтровывали и оставляли при комнатной температуре на воздухе для кристаллизации. Через 24 ч в растворе образовались крупные кристаллы синего цвета в виде призм, пригодные для РСА. Выход 0.11 г (44%).

Найдено, %: C 38.68; H 2.89; N 10.23; S 13.39; Co 6.19; Sr 9.13.
Для $C_{31}H_{27}N_7O_{12}S_4CoSr$
вычислено, %: C 38.61; H 2.82; N 10.17; S 13.30; Co 6.11; Sr 9.09.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3388 сл, 3073 сл, 2958 ср, 2095 сл, 2056 о.с, 1709 о.с, 1587 ср, 1460 ср, 1436 ср, 1426 ср, 1321 о.с, 1268 о.с, 1225 ср, 1203 ср, 1178 ср, 1155 ср, 1148 ср, 1084 ср, 1010 ср, 993 с, 951 ср, 871 ср, 847 ср, 839 сл, 826 ср, 796 сл, 756 с, 730 ср, 693 с, 657 ср, 537 сл, 485 сл, 478 ср, 428 ср.

Синтез $[BaCoL_3(\mu-NCS)_2(NCS-\kappa N)_2]$ (III). В 7 мл метанола растворяли 0.08 г (0.28 ммоль) тиоцианата бария тригидрата и 0.06 г (0.26 ммоль) тиоцианат кобальта тригидрата (раствор 1). 2,6-Пиридиндикарбонилдихлорид массой 0.016 г (0.078 ммоль) растворяли в 15 мл метанола (раствор 2). При постоянном перемешивании раствор 1 прибавляли к раствору 2, после чего полученную реакцию смесь сиреневого цвета кипятили с обратным холодильником в течении 3 ч (молярное соотношение $Ba^{2+} : Co^{2+} : 2,6\text{-пиридиндикарбонилдихлорид} = 1 : 1 : 3$). После этого раствор отфильтровывали и оставляли при комнатной температуре на воздухе для кристаллизации. На второй день в растворе образовались кристаллы в виде призм синего цвета, пригодные для РСА. Выход 0.11 г (43%).

Найдено, %: C 36.75; H 2.76; N 9.74; S 12.67; Co 5.84; Ba 13.51.
Для $C_{31}H_{27}N_7O_{12}S_4CoBa$
вычислено, %: C 36.72; H 2.68; N 9.67; S 12.65; Co 5.81; Ba 13.54.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3408 сл.ш, 3178 сл, 3088 сл, 2956 ср, 2292 сл.ш, 2069 с, 2032 с, 1715 о.с, 1584 ср, 1454 ср, 1435 ср, 1428 пл, 1349 сл, 1311 о.с, 1261 о.с, 1222 пл, 1200 ср, 1174 ср, 1149 сл, 1084 ср, 1067 пл, 1058 сл, 1028 о.сл, 1001 пл, 990 с, 948 ср, 870 ср, 848 ср, 838 сл, 824 ср, 796 сл, 756 с, 728 ср, 695 с, 654 сл, 533 сл.шир, 499 ср, 480 ср, 429 ср.

Таблица 1. Основные частоты в ИК-спектрах соединений L и I–III

Соединение	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ [21]	$\nu(\text{C}=\text{O})$ [21]	$\nu_{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ [22, 23]	$\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ [22, 23]	$\delta_{\text{пл}}(\text{CH})_{\text{аром}}$ [24]	$\delta_{\text{непл.}}(\text{CH})_{\text{аром}}$ [24]	$\nu(\text{CS})$ [21]	$\delta(\text{NCS})$ [21]	$\nu(\text{M}-\text{N})$ [25]
L		1739	1243	1034	1164, 1081, 996	756, 722			
I	2057	1708	1270	1013	1180, 1082, 993	756, 731	826	485	540
II	2056	1709	1268	1010	1178, 1084, 993	756, 730	826	485	537
III	2069, 2032	1715	1261	1001	1174, 1084, 990	756, 728	824	499	533

Основные и самые интенсивные полосы поглощения в спектрах соединений L и I–III приведены в табл. 1.

Состав соединений L и I–III установили на основе элементного анализа и ИК-спектроскопии, строение – на основе РСА на монокристаллах. ИК-спектры снимали на приборе FT-IR Perkin-Elmer Spectrum 100 в вазелиновом масле в области 4000–400 см^{-1} и АТР в области 4000–650 см^{-1} .

РСА. Экспериментальные данные для L и I–III получены при комнатной температуре на дифрактометре Xcalibur E, излучение $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), графитовый монохроматор и ω -сканирование. Параметры элементарных ячеек уточнены с учетом всех измеренных рефлексов. Кристаллические структуры решены прямыми методами и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном полноматричном варианте для неводородных атомов (SHELX-97) [22]. Позиции атомов водорода определены из разностных Фурье-синтезов и уточнены изотропно в модели “жесткого тела”. Кристаллографические данные и характеристики эксперимента для L, I–III приведены в табл. 2, межатомные расстояния и валентные углы в координационных полиэдрах – в табл. 3, геометрические параметры водородных связей – в табл. 4.

Позиционные и тепловые параметры для L и I–III депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2166019–2166022 соответственно; deposit@ccdc.cam.ac.uk, <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии 2,6-пиридиндикарбонилдихлорида с метанолом получен 2,6-пиридиндиметилдикарбоксилат (L), а их взаимодействие с различными солями Ca(II), Sr(II), Ba(II) и тиоцианатом кобальта(II) привело к образованию трех комплексных гетерометаллических соединения с формулами $[\text{CaL}_3][\text{Co}(\text{NCS})_4]$ (I), $[\text{SrL}_3][\text{Co}(\text{NCS})_4]$ (II) и $[\text{BaCoL}_3(\mu\text{-NCS})_2(\text{NCS}-\kappa\text{N})_2]$ (III).

Основные и самые интенсивные полосы поглощения в спектрах соединений L и I–III обусловлены валентными колебаниями $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu_{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ и $\delta_{\text{непл.}}(\text{CH})_{\text{аром}}$ (табл. 1). Полоса поглощения, отвечающая колебаниям $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, проявляется при 2057 (I), 2056 (II) и 2069, 2032 (III) см^{-1} . Такие значения частот характерны для групп NCS^- , координированных к металлу через атомы азота [23]. В спектре соединения III, в отличие от спектров I и II, наблюдаются две полосы поглощения $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ при 2069 и 2032 см^{-1} примерно одинаковой интенсивности. При этом полоса поглощения более высокой частоты относится к NCS^- с мостиковыми функциями [23]. Эти данные полностью согласуются с результатами РСА, которые показывают что все четыре группы NCS^- координируются к атому кобальта(II), а две из них дополнительно координируются в виде мостиков и к атому бария. В спектрах соединений L и I–III наблюдаются интенсивные полосы поглощения $\nu(\text{C}=\text{O})$: 1739 (L), 1708 (I), 1709 (II) и 1715 (III) см^{-1} . Более заниженные частоты полос поглощения $\nu(\text{C}=\text{O})$ в спектрах координационных соединений по сравнению с соединением L связано с координацией карбонильных групп к атомам щелочноземельного металла.

Для соединений из класса эфиров или координационных соединений с метильными эфирами важную информацию представляет полоса поглощения при $\sim 1250 \text{ см}^{-1}$, отвечающая колебаниям эфирной группировки $\nu_{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, известная еще как “полоса 1250”, а также полоса поглощения в интервале 1060–1000 см^{-1} , соответствующая колебаниям $\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ [24, 25]. Из табл. 1 видно, что для изученных соединений наблюдаются полосы при 1243 (L), 1270 (I), 1268 (II) и 1261 (III) см^{-1} $\nu_{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ и при 1034 (L), 1013 (I), 1010 (II) и 1001 см^{-1} (III) $\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{C})$. Полученная информация относительно полос поглощения, обусловленных колебаниями $\delta_{\text{пл}}(\text{CH})_{\text{аром}}$ и особенно $\delta_{\text{непл.}}(\text{CH})_{\text{аром}}$, важна для определения типа замещения в ароматических кольцах, в данном случае для 1,2,3-замещения (три смежных неза-

Таблица 2. Кристаллографические данные и характеристики эксперимента для структуры L и I–III

Параметр	Значение			
	L	I	II	III
Брутто-формула	C ₉ H ₉ NO ₄	C ₃₁ H ₂₇ N ₇ O ₁₂ S ₄ CaCo	C ₃₁ H ₂₇ N ₇ O ₁₂ S ₄ SrCo	C ₃₁ H ₂₇ N ₇ O ₁₂ S ₄ CoBa
<i>M</i>	195.17	916.84	964.38	1014.10
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	13.307(6)	15.7908(90)	16.0759(6)	10.6515(5)
<i>b</i> , Å	6.7994(10)	15.6777(10)	15.4392(12)	11.0221(5)
<i>c</i> , Å	12.616(5)	17.157(2)	17.1841(8)	18.1814(8)
α , град	90	90	90	85.125(4)
β , град	129.57(7)	102.172(9)	99.516(4)	83.249(4)
γ , град	90	90	90	82.707(4)
<i>V</i> , Å ³	879.9(9)	4152.0(6)	4206.4(4)	2097.27(16)
<i>Z</i>	4	4	4	2
ρ (выч.), г/см ³	1.473	1.467	1.523	1.606
μ , мм ⁻¹	0.118	0.802	1.925	1.591
<i>F</i> (000)	408	1876	1948	1010
Размеры кристалла, мм	0.12 × 0.11 × 0.05	0.34 × 0.20 × 0.07	0.40 × 0.20 × 0.20	0.44 × 0.42 × 0.10
Область θ , град	3.47–25.50	2.87–24.99	3.19–25.50	3.03–25.49
Интервалы индексов отражений	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -5 ≤ <i>k</i> ≤ 8, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Число измеренных/независимых рефлексов (<i>R</i> _{int})	1708/818 (0.0188)	7275/3651 (0.0524)	7731/3908 (0.0385)	13971/7780 (0.0273)
Заполнение, %	100	99.6	99.5	99.7
Число рефлексов с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	592	1720	2604	6710
Число уточняемых параметров	66	258	256	511
GOOF	1.002	1.000	1.003	1.001
<i>R</i> фактор (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0488, <i>wR</i> ₂ = 0.1319	<i>R</i> ₁ = 0.0656, <i>wR</i> ₂ = 0.1016	<i>R</i> ₁ = 0.0592, <i>wR</i> ₂ = 0.1216	<i>R</i> ₁ = 0.0353, <i>wR</i> ₂ = 0.0805
<i>R</i> фактор (по всему массиву)	<i>R</i> ₁ = 0.0683, <i>wR</i> ₂ = 0.1505	<i>R</i> ₁ = 0.1501, <i>wR</i> ₂ = 0.1259	<i>R</i> ₁ = 0.1013, <i>wR</i> ₂ = 0.1373	<i>R</i> ₁ = 0.0443, <i>wR</i> ₂ = 0.0847
$\Delta\rho_{\max}/\rho_{\min}$, e Å ⁻³	0.196/–0.250	0.376/–0.327	0.551/–0.415	0.527/–0.663

мешенных атомов водорода). Полосы поглощения при 1164, 1081, 996 (L), 1180, 1082, 993 (I), 1178, 1084, 993 (II) и 1174, 1084, 990 (III) см⁻¹ обусловлены колебаниями $\delta_{\text{пл}}(\text{CH})_{\text{аром}}$ [26]. Полосы поглощения, характерные колебаниям $\delta_{\text{непл}}(\text{CH})_{\text{аром}}$, являются очень интенсивными и наблюдаются в интервале 810–750 см⁻¹: 756 и 722 (L), 756 и 731 (I), 756 и 730 (II), 756 и 728 (III) см⁻¹ [26]. Способ координации группы NCS⁻ (через атом азота или

серы) сказывается на положении полос поглощения, характерных для колебаний $\nu(\text{CS})$ и $\delta(\text{NCS})$. В спектрах координационных соединений I–III наблюдаются полосы поглощения при 826/485 (I), 826/485 (II) и 824/499 (III) см⁻¹, соответствующие колебаниям $\nu(\text{CS})/\delta(\text{NCS})$, что согласуется с координацией анионов NCS⁻ к атомам металлов через атом азота. Колебания, соответствующие связям M–N и M–O, обычно проявляются ниже

Таблица 3. Некоторые межатомные расстояния и валентные углы в структурах I–III*

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$
I			
Ca(1)–N(1)	2.542(3)	N(1)Ca(1)N(2)	112.01(8)
Ca(1)–N(2)	2.544(6)	N(1)Ca(1)N(1) ^{#1}	136.0(2)
Ca(1)–O(1)	2.513(3)	N(1)Ca(1)O(1)	60.52(11)
Ca(1)–O(3)	2.549(3)	N(1)Ca(1)O(3)	63.11(11)
Ca(2)–O(5)	2.522(4)	O(1)Ca(1)O(3)	126.10(10)
Co(1)–N(3)	1.952(5)	N(2)Ca(1)O(5)	63.21(8)
Co(1)–N(4)	1.934(5)	O(5)Ca(1)O(5) ^{#1}	126.4(2)
		N(3)Co(1)N(4)	106.2(2)
		N(3)Co(1)N(3) ^{#2}	116.3(3)
		N(3)Co(1)N(4) ^{#2}	110.6(2)
		N(4)Co(1)N(4) ^{#2}	106.7(3)
II			
Sr(1)–N(1)	2.710(3)	N(1)Sr(1)N(2)	108.15(8)
Sr(1)–N(2)	2.717(7)	N(1)Sr(1)N(1) ^{#1}	143.7(2)
Sr(1)–O(1)	2.623(3)	N(1)Sr(1)O(1)	60.25(9)
Sr(1)–O(3)	2.659(3)	N(1)Sr(1)O(3)	59.71(10)
Sr(1)–O(5)	2.643(4)	O(1)Sr(1)O(3)	119.75(9)
Co(1)–N(3)	1.937(5)	N(2)Sr(1)O(5)	60.09(10)
Co(1)–N(4)	1.944(5)	O(5)Sr(1)O(5) ^{#1}	120.2(2)
		N(3)Co(1)N(4)	105.9(2)
		N(3)Co(1)N(3) ^{#2}	116.1(3)
		N(3)Co(1)N(4) ^{#2}	110.8(2)
		N(4)Co(1)N(4) ^{#2}	107.2(3)
III			
Ba(1)–N(1)	2.979(2)	N(1)Ba(1)N(2)	99.77(7)
Ba(1)–N(2)	2.984(3)	N(1)Ba(1)N(3)	168.71(7)
Ba(1)–N(3)	2.946(2)	N(1)Ba(1)N(4)	106.99(7)
Ba(1)–N(4)	3.325(3)	N(1)Ba(1)N(5)	64.54(7)
Ba(1)–N(5)	3.220(3)	N(2)Ba(1)N(3)	90.45(7)
Ba(1)–O(1)	2.786(2)	N(2)Ba(1)N(4)	148.56(7)
Ba(1)–O(3)	2.835(2)	N(2)Ba(1)N(5)	151.02(7)
Ba(1)–O(5)	2.810(2)	N(3)Ba(1)N(4)	61.86(7)
Ba(1)–O(7)	2.877(3)	N(3)Ba(1)N(5)	108.09(7)
Ba(1)–O(9)	2.833(2)	N(4)Ba(1)N(5)	59.18(7)
Ba(1)–O(11)	2.833(2)	N(1)Ba(1)O(1)	55.52(7)
Co(1)–N(4)	1.956(3)	N(1)Ba(1)O(3)	55.21(7)
Co(1)–N(5)	1.976(3)	O(1)Ba(1)O(3)	110.67(7)
Co(1)–N(6)	1.957(4)	N(2)Ba(1)O(5)	56.07(8)
Co(1)–N(7)	1.964(3)	N(2)Ba(1)O(7)	54.69(7)
		O(5)Ba(1)O(7)	110.54(8)
		N(3)Ba(1)O(9)	55.71(6)
		N(3)Ba(1)O(11)	56.24(6)
		O(9)Ba(1)O(11)	111.80(6)

Таблица 3. Окончание

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	ω , град
		N(4)Co(1)N(5)	110.6(1)
		N(4)Co(1)N(6)	104.9(1)
		N(4)Co(1)N(7)	115.5(1)
		N(5)Co(1)N(6)	111.2(1)
		N(5)Co(1)N(7)	107.0(1)
		N(6)Co(1)N(7)	107.7(2)

* Коды симметрии: $\#^1 -x + 2, y, -z + 1/2$; $\#^2 -x + 1, y, -z - 1/2$ (I); $\#^1 -x, y, -z + 1/2$; $\#^2 -x + 1, y, -z + 3/2$ (II).

Таблица 4. Геометрические параметры водородных связей в I–III

D–H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град	Симметрическое преобразование для A
	D–H	H...A	D...A		
I					
C(3)–H...S(2)	0.93	2.92	3.539(5)	125	x, y, z
C(4)–H...S(2)	0.93	2.90	3.534(6)	127	x, y, z
II					
C(3)–H...S(2)	0.93	2.92	3.545(5)	125	x, y, z
C(4)–H...S(2)	0.93	2.93	3.549(5)	125	x, y, z
III					
C(22)–H...S(4)	0.93	2.88	3.568(4)	132	$-x + 1, -y, -z + 1$
C(27)–H(B)...O(3)	0.96	2.47	3.303(5)	145	$-x + 1, -y + 1, -z + 1$

400 cm^{-1} . Можно предположить, что к $\nu(\text{M}–\text{N})$ можно отнести полосы поглощения при 540 (I), 537 (II) и 533 (III) cm^{-1} [27].

Рентгеноструктурный анализ подтвердил, что кипячение 2,6-пиридиндикарбонилдихлорида в метаноле приводит к образованию 2,6-пиридиндиметилдикарбоксилата с симметрией C_2 , полученного ранее более сложным способом, используя в качестве исходного соединения 2,6-пиридинди-

карбоксильную кислоту, которая взаимодействует с тионил хлоридом, а впоследствии с соответствующим спиртом [21] (рис. 1). Соединение L кристаллизуется в моноклинной $C2/c$ группе (табл. 2) и параметры его элементарной ячейки согласуются с опубликованными ранее данными.

Изоструктурные соединения I и II кристаллизуются в моноклинной пространственной группе $C2/c$, III – в триклинной пространственной группе

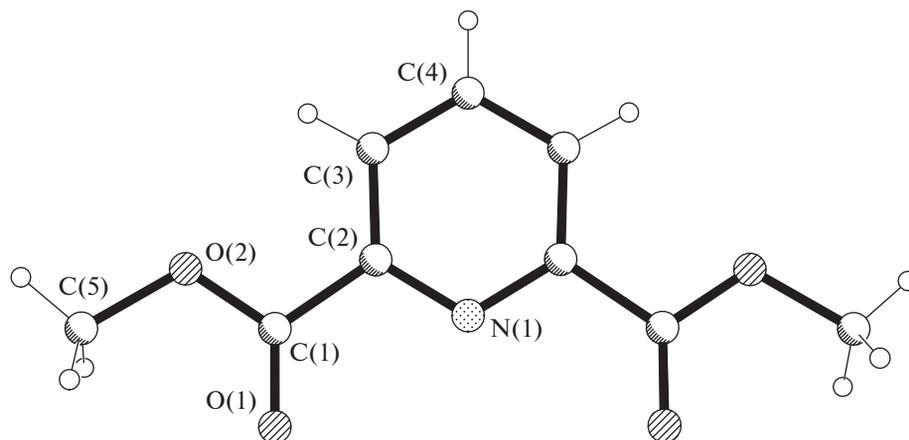


Рис. 1. Строение соединения L с нотацией кристаллографически независимых атомов.

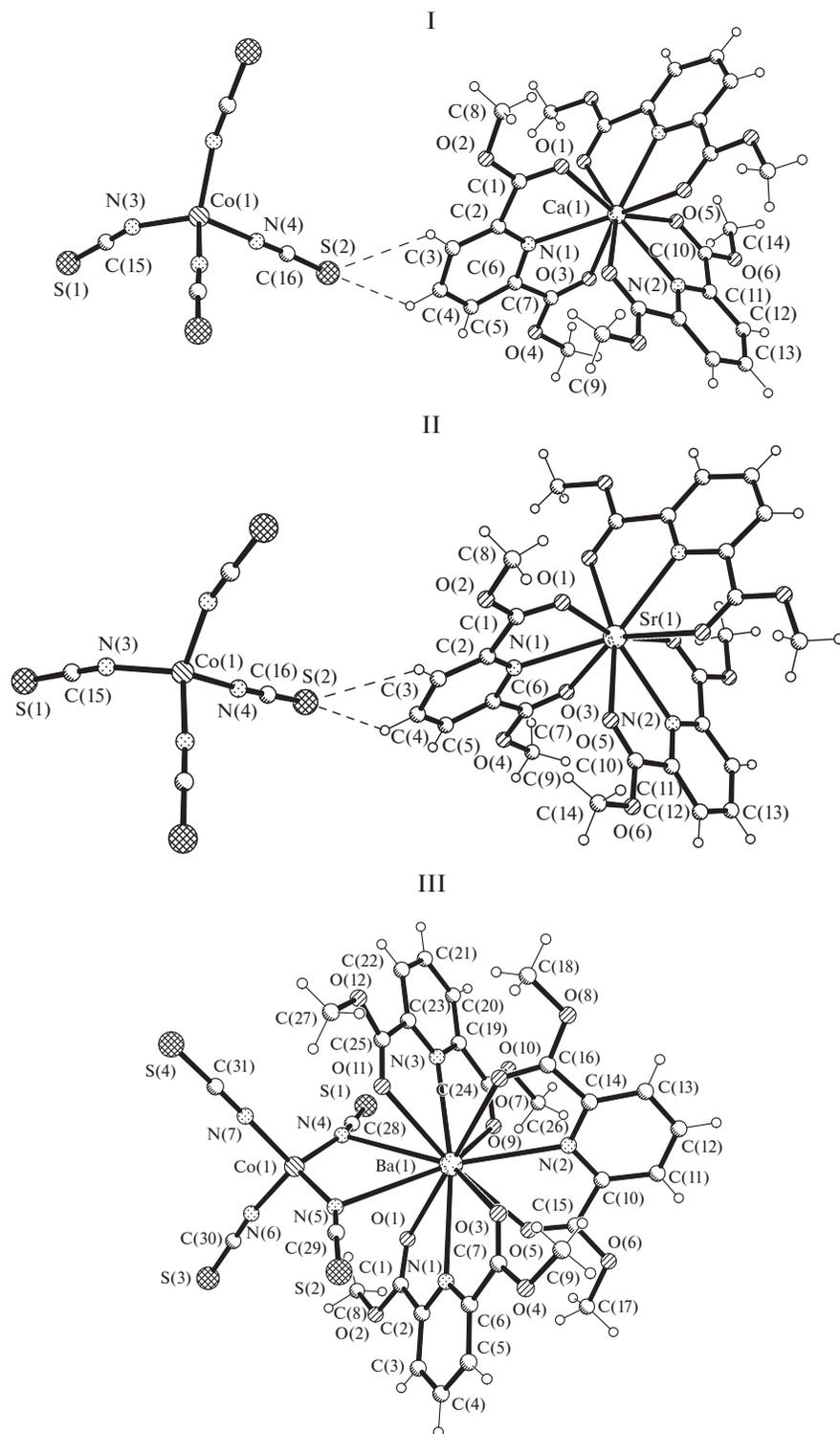


Рис. 2. Структура соединений I–III с нотацией кристаллографически независимых атомов.

$P\bar{1}$ (табл. 2). Установлено, что соединения, содержащие Ca(II) и Sr(II) ионные и образованы комплексными катионами $[CaL_3]^{2+}$ и $[SrL_3]^{2+}$ соответственно и комплексными анионами $[Co(NCS)_4]^{2-}$, а соединение с Ba(II) – молекулярное комплекс-

ное соединение, в котором фрагменты $[BaL_3]^{2+}$ и $[Co(NCS)_4]^{2-}$ объединены между собой двумя атомами азота двух мостиковых лигандов (NCS)⁻ (рис. 2). Координационное окружение Co(II) во всех трех соединениях представляет собой тетра-

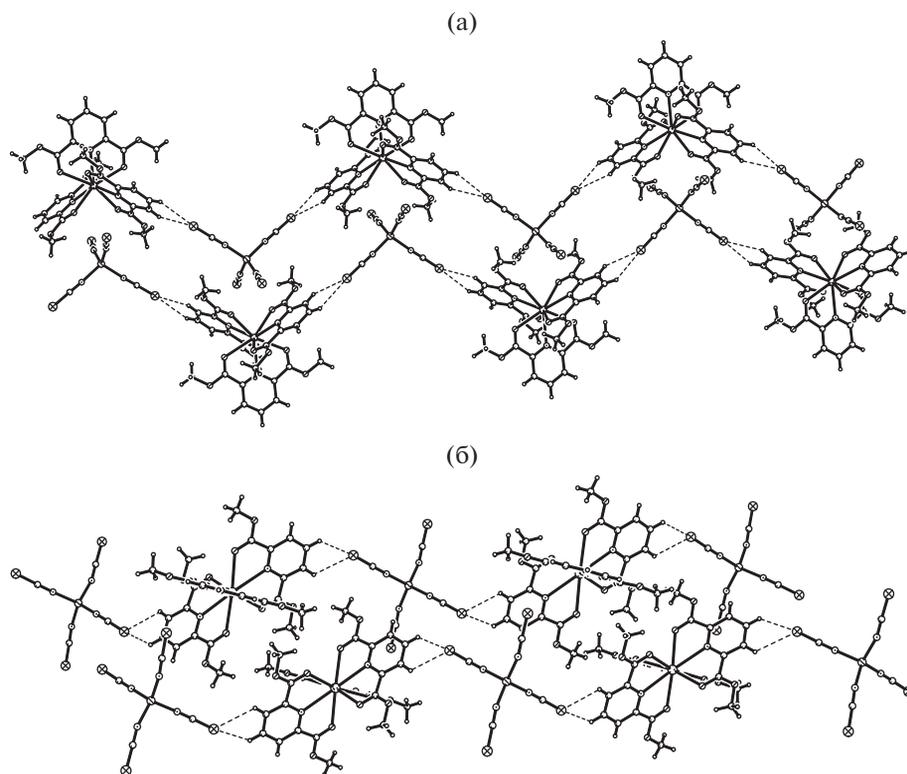


Рис. 3. Образование цепочек в кристаллических структурах I (а) и II (б).

эдр, образованный набором донорных атомов N_4 , которые принадлежат четырем анионам $(NCS)^-$, а полиэдры щелочноземельных металлов отличаются. Так, координационные номера первых двух равны 9, а последнего – 11. В I и II оба комплексных компонента расположены в частной позиции на двойной оси, а в III – молекулярный комплекс находится в общем положении. Межатомные расстояния $Co-N$ в полиэдрах $Co(II)$ находятся в интервале 1.934(5)–1.976(3) Å (табл. 3) и согласуются с данными для соединений с лигандами, производными диацетилпиридина с подобным анионом [28]. При этом в комплексных катионах I и II или в молекулярном комплексном соединении III к ионам $Ca(II)$, $Sr(II)$, $Ba(II)$ координируются, соответственно, по три органических нейтральных тридентатных лиганда L, каждый образуя по два сочлененных пятичленных металлоцикла. Межатомные расстояния в координационных полиэдрах ионов щелочноземельных металлов в I–III равны: $Ca-N$ 2.542(2), 2.544(6), $Ca-O$ 2.513(3)–2.549(3) (I); $Sr-N$ 2.710(3), 2.717(7), $Sr-O$ 2.23(3)–2.659(3) (II); $Ba-N$ 2.946(2)–2.984(3), $Ba-O$ 2.786(2)–2.877(3), $Ba-N(NCS)$ 3.220(3), 3.325(3) Å (III) (табл. 3). Эти данные согласуются с полученными ранее расстояниями в соединениях этих металлов с различными подобными органическими лигандами [29–34]. Анализ торсионных углов в L, а также в I–III показывает, что

конформация координированных лигандов L не отличается практически от найденной в структуре органической молекулы L.

В кристаллах комплексные катионы и анионы в I и II и молекулярные нейтральные комплексы в III объединены в основном слабыми ВС $C-H\cdots S$, образованными донорными группами СН лигандов L с атомами серы $[Co(NCS)_4]^{2-}$. При этом в I–III можно выделить цепочки из чередующихся комплексных катионов и анионов, образованные ВС $C-H\cdots S$ (табл. 4, рис. 3а, 3б), параметры которых согласуются с литературными данными [35–37]. В III, так же как и в I и II, можно выделить цепочки их молекулярных комплексов, но образованные уже ВС $C-H\cdots O$, которые впоследствии объединены между собой ВС $C-H\cdots S$ (табл. 4, рис. 4).

Таким образом, в результате взаимодействия различных солей $Ca(II)$, $Sr(II)$, $Ba(II)$ с тиоцианатом кобальта(II) и 2,6-пиридиндикабонилдихлоридом в метаноле были получены три комплексных гетерометаллических соединения $[CaL_3]-[Co(NCS)_4]$ (I), $[SrL_3][Co(NCS)_4]$ (II) и $[BaCoL_3(\mu-NCS)_2(NCS-\kappa N)_2]$ (III) (L = 2,6-пиридиндиметилдикарбоксилат). Несмотря на то что в I–III к щелочноземельным атомам металла координированы одинаково по три тридентатных лиганда L, соединения I, II ионные и образованы комплексными катионами $[CaL_3]^{2+}$ или $[SrL_3]^{2+}$ соответ-

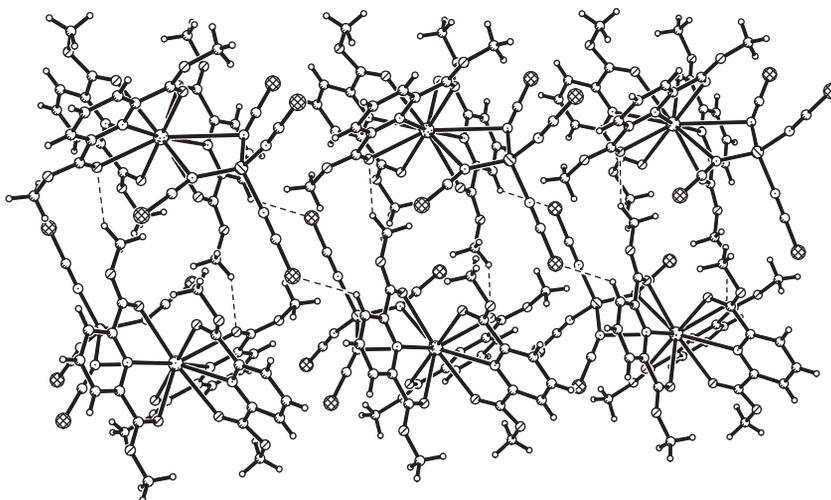


Рис. 4. Ассоциация молекулярных комплексов в слое в III посредством ВС C—H...O и C—H...S.

ственно и комплексными анионами $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$, а III — молекулярное комплексное соединение, в котором компоненты $[\text{BaL}_3]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ объединены между собой двумя мостиковыми лигандами NCS^- фрагмента $[\text{Co}(\text{NCS})_4]$.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках проектов Государственных программ 20.80009.5007.15 и 20.80009.5007.28 Национального агентства исследований и развития Республики Молдова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Larson S.B., Dalley N.K. // *Acta Crystallogr. B*. 1980. V. 36. P. 1201.
- Newkome G.R., Fronczek A.L., Slebodnick C. et al. // *Acta Crystallogr. B*. 1981. V. 37. P. 2114.
- Huang F., Rheingold F.R., Kohli D.K. // *Tetrahedron*. 2005. V. 61. P. 10242.
- Kumar S., Hundal G., Kaur N. et al. // *Tetrahedron Lett.* 1997. V. 38. P. 131.
- Kumar S., Hundal M.S., Hundal G. et al. // *Tetrahedron*. 1997. V. 53. P. 10841.
- Brown A., Mennie K.M., Mason O. et al. // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. P. 13376.
- Boudalis A.K., Raptopoulou C.P., Psycharis V. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008. P. 3796.
- Kaboub L., Fabre J.-M., Vendier L., Legros J.-P. // *Acta Crystallogr. C*. 2010. V. 66. P. o049.
- Renaud F., Piguet C., Bernardinelli G. et al. // *Chem. — Eur. J.* 1997. V. 3. P. 1660.
- Banfi S., Carlucci L., Caruso E. et al. // *Dalton Trans.* 2002. P. 2714.
- Georgopoulou A.N., Adam R., Raptopoulou C.P. et al. // *Dalton Trans.* 2010. V. 39. P. 5020.
- Georgopoulou A.N., Raptopoulou C.P., Psycharis V. et al. // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. P. 3167.
- Hakimi M., Moeini K., Mardani Z. et al. // *J. Coord. Chem.* 2013. V. 66. P. 1129.
- Hakimi M., Mardani Z., Moeini K., Mohr F. // *Polyhedron*. 2015. V. 102. P. 569.
- Pointillart F., Bourdolle A., Cauchy T. et al. // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 978.
- 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. Struc. Chem.* 2019. V. 60. № 6. P. 855).
<https://doi.org/10.1134/S0022476619060015>
- Sidorov A.A., Gogoleva N.V., Bazhina E.S. et al. // *Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92. P. 1093.
- Allen F.H. // *Acta Crystallogr. B*. 2002. V. 58. P. 380.
- Ranganathan D., Haridas V., Gilardi R., Karle I.L. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. P. 10793.
- Grossel M.C., Golden Ch.A., Gomm J.R. et al. // *Cryst-EngComm*. 2001. V. 42. P. 1.
- Huang J.-Yi., Xu W. // *Acta Crystallogr. E*. 2006. V. 62. P. o2653.
- Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A*. 2008. 64. № 1. P. 112.
- Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / Под ред. Пентина Ю.А. М.: Мир, 1991. 536 с.
- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Под ред. Пентина Ю.А. М.: ИЛ, 1963. 592 с.
- Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. 54 с.
- Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / Под ред. Мальцева А.А. М.: Мир, 1965. 216 с.

27. *Adams D.M.* Metal-Ligand and Related Vibrations: A Critical Survey of the Infrared and Raman Spectra of Metallic and Organometallic Compounds. Edward Arnold (Publishers) Ltd. London, 1967. 379 p.
28. Булхак И., Данилеску О., Рижса А. и др. // Коорд. химия. 2017. V. 43. №1. P. 23. (*Bulhac I., Danilescu O., Rija A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 1. P. 21.)
<https://doi.org/10.1134/S1070328417010018>
29. *Ghadermazi M., Derikvand Z., Mahmoudiazar Z. et al.* // J. Coord. Chem. 2015. V. 68. P. 3982.
30. *Aghabozorg H., Daneshvar S., Nemati A.* // Acta Crystallogr. E. 2008. V. 64. P. m1063.
31. *Le C.D., Pham Ch.Th., Nguyen H.H.* // Polyhedron. 2019. V. 173. P. 114143.
32. *Soleimannejad J., Aghabozorg H., Hooshmand S., Adams H.* // Acta Crystallogr. E. 2007. V. 63. P. m3089.
33. *Zhong W.W., Di You-Ying, Dou J.M.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 115. P. 2527.
34. *Saalfrank R.W., Seitz V., Heinemann F.W. et al.* // Dalton Trans. 2001. P. 599.
35. *Han S., Dai Shu-L., Chen W.-Q. et al.* // J. Coord. Chem. 2012. V. 65. № 15. P. 2751.
36. *Semenaka V.V., Nesterova O.V., Kokozay V.N. et al.* // Acta Crystallogr. E. 2011. V. 67. P. m1021.
37. *Laachir A., Rhoufal F., Guesmi S. et al.* // J. Mol. Struct. 2020. V. 1208. P. 127892.

УДК 541.49+548.736+537.622

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II) И МЕДИ(II) С НОВЫМ ДИТОПНЫМ ЛИГАНДОМ – 5-(2-(1H-ТЕТРАЗОЛ-1-ИЛ)ФЕНИЛ)-1H-ТЕТРАЗОЛОМ

© 2023 г. Л. Г. Лавренова^{1, *}, Е. Ю. Григорьев², В. Ю. Комаров¹, Л. А. Глинская¹, А. Н. Лавров^{1, 3}, Ю. В. Григорьев²

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

²НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

³Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

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

Поступила в редакцию 06.07.2022 г.

После доработки 30.08.2022 г.

Принята к публикации 08.09.2022 г.

Разработана методика синтеза нового дитопного лиганда, сочетающего в своей структуре 1- и 5-замещенные тетразолильные циклы, 5-(2-(1H-тетразол-1-ил)фенил)-1H-тетразола (HL). На его основе получены координационные соединения галогенидов Co(II) и Cu(II) состава [Co(HL)₂Cl₂], [Cu(HL)₂Cl₂], [Cu(HL)₂Br₂], [CuL₂(H₂O)]_n. Комплексы изучены методами элементного анализа, электронной (спектры диффузного отражения) и ИК-спектроскопии, РФА, статической магнитной восприимчивости. Методом РСА определена кристаллическая структура молекулярного координационного полимера [CuL₂(H₂O)]_n (CCDC № 2127210). Изучение температурных и полевых зависимостей намагниченности показало, что в синтезированных комплексах Cu(II) магнитные свойства определяются обменными взаимодействиями в одномерных цепочках ионов меди ($S = 1/2$), причем в комплексе [Cu(HL)₂Br₂] параметры смещены в сторону усиления антиферромагнитного взаимодействия по сравнению с его аналогом, содержащим хлорид-ион.

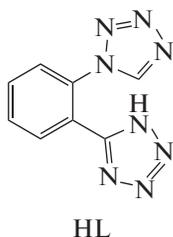
Ключевые слова: синтез, 5-(2-(1H-тетразол-1-ил)фенил)-1H-тетразол, комплексы кобальта(II) и меди(II), РСА, РФА, спектроскопия диффузного отражения, ИК-спектроскопия, магнитная активность

DOI: 10.31857/S0132344X2260028X, **EDN:** BNQVZK

Последние десятилетия отмечены возросшим количеством научных статей, посвященных синтезу, исследованию строения, свойств и перспектив использования комплексных соединений производных тетразола, чему способствуют синтетическая доступность последних, а также развитие современных высокоточных физико-химических и вычислительных методов исследования. Производные тетразола благодаря наличию в тетразольном цикле четырех координационно активных атомов азота позволяют получать широкий круг комплексов металлов, обладающих рядом специфических свойств. Такие комплексы представляют интерес в качестве энергетических материалов [1], хемосенсоров [2, 3], сорбентов газов [4], катализаторов [5], элементов для нелинейной оптики [6], светоизлучающих [7–9] и диэлектрических устройств [10]. В настоящее время установлено и описано строение свыше 1500 кристаллических структур соединений этого ряда, включенных в

Кембриджский банк структурных данных. Отдельные аспекты координационной химии тетразолов рассмотрены в обзорах [11–16]. Наиболее изученной является координационная химия 1- и 5-замещенных тетразолов с солями 3d-металлов. Однако сведения о комплексных соединениях производных тетразола, имеющих в своей структуре одновременно как 1-, так и 5-замещенные тетразолильные фрагменты, в литературе отсутствуют.

В продолжение наших исследований в области синтетической и координационной химии производных тетразола [17–22] в рамках настоящей работы синтезирован первый представитель дитопных тетразолсодержащих лигандов, сочетающий в своей структуре 1- и 5-замещенные тетразолильные циклы – 5-(2-(1H-тетразол-1-ил)фенил)-1H-тетразол (HL) – и на его основе синтезированы комплексы кобальта(II) и меди(II).



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтетических целей использовали коммерчески доступные растворители и реагенты без дополнительной очистки.

Синтез 5-(2-(1H-тетразол-1-ил)фенил)-1H-тетразола (HL). 1. К перемешиваемой смеси 0.12 моль (7.8 г) NaN_3 и 0.12 моль (16.5 г) $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ в 100 мл толуола при комнатной температуре добавляли 0.1 моль (11.8 г) 2-аминобензонитрила. Реакционную смесь перемешивали при 100°C в течение 30 ч. По окончании процесса реакционную смесь упаривали в вакууме, остаток растворяли в 100 мл H_2O , добавляли 0.15 моль (6 г) NaOH и полученный раствор упаривали в вакууме. Остаток растворяли в 150 мл H_2O , отфильтровывали и фильтрат подкисляли HCl до $\text{pH} \sim 5-6$. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой и сушили при комнатной температуре в вакууме. Получили 16.2 г 2-(1H-тетразол-5-ил)анилина в виде желтого аморфного порошка с $T_{\text{пл}} \sim 125^\circ\text{C}$. После перекристаллизации из воды выход HL в виде желтых игольчатых кристаллов составил 14.5 г (90%) с $T_{\text{пл}} = 143-145^\circ\text{C}$.

Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6 ; δ , м.д.): 3.36 с. (2H, NH_2), 6.66–7.72 м. (4H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 104.5, 115.5, 116.3, 127.9, 131.8, 147.4, 154.8 (Tz). ИК (ν , cm^{-1}): 3403 с, 3123 с, 3060 с, 3032 с, 2992 с, 2912 с, 2854 с, 2790 с, 2767 с, 2655 с, 2567 с, 2509 с, 1959 с, 1928 с, 1844 с, 1809 с, 1648 с, 1608 с, 1555 с, 1492 с, 1464 с, 1411 с, 1370 с, 1328 с, 1300 с, 1252 с, 1152 с, 1105 с, 1088 с, 1064 с, 1041 с, 991 с, 953 с, 925 с, 864 с, 839 с, 780 с, 749 с, 697 с, 665 с, 571 с, 494 с, 469 с.

Найдено, %: C 52.1; H 4.3; N 43.1.

Для $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_5$ ($M = 161.2$)

вычислено, %: C 52.2; H 4.4; N 43.5.

2. Смесь 0.02 моль (3.22 г) 2-(1H-тетразол-5-ил)анилина, 0.06 моль (9.66 г) триэтилортоформата и 0.022 моль (1.43 г) NaN_3 в 0.18 моль (10.8 г) ледяной уксусной кислоты перемешивали при 100°C в течение 3 ч. По окончании процесса реакционную смесь выливали при перемешивании в

150 мл H_2O , добавляли 5 мл концентрированной HCl и отфильтровывали образовавшийся осадок. Продукт промывали на фильтре водой и сушили при 70°C в вакууме. Выход HL в виде бесцветного аморфного порошка 3.3 г (77.1%) с $T_{\text{пл}} = 162-165^\circ\text{C}$ (с разл.). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6 ; δ , м.д.): 7.86–8.15 м. (4H, Ph), 9.79 с. (1H, CH_{Tz}). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 128.1, 130.3, 131.5, 131.6, 131.9, 145.0, 149.6. (ν , cm^{-1}): 3435 с, 3364 с, 3300 с, 3257 с, 3108 с, 3079 с, 1980 с, 1943 с, 1798 с, 1750 с, 1696 с, 1673 с, 1615 с, 1573 с, 1502 с, 1473 с, 1428 с, 1402 с, 1376 с, 1309 с, 1279 с, 1244 с, 1208 с, 1173 с, 1156 с, 1121 с, 1083 с, 1044 с, 1026 с, 977 с, 901 с, 789 с, 751 с, 713 с, 672 с, 645 с, 585 с, 533 с, 473 с, 446 с.

Найдено, %: C 44.5; H 2.8; N 52.0.

Для $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_8$ ($M = 214.2$)

вычислено, %: C 44.9; H 2.8; N 52.3.

Синтез $[\text{Co}(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$ (I). Навески 0.5 ммоль (0.12 г) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 1 ммоль (0.21 г) HL растворяли отдельно при нагревании в 6 мл этанола, полученные растворы смешивали. Мелкокристаллический осадок комплекса зеленого цвета выпадал после удаления избытка растворителя и охлаждения раствора в кристаллизаторе со льдом. Осадок отфильтровывали, промывали 2 раза небольшими порциями этанола и высушивали на воздухе. Выход 0.28 г (57%).

Найдено, %: C 34.2; H 2.4; N 39.1.

Для $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_{16}\text{Cl}_2\text{Co}$

вычислено, %: C 34.4; H 2.2; N 40.1.

Синтез $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$ (II). Навески 0.5 ммоль (0.09 г) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 1.5 ммоль (0.32 г) HL растворяли при нагревании в 15 мл этанола и смешивали полученные растворы. Образовавшийся голубой раствор упаривали до 1/3 первоначального объема и охлаждали в кристаллизаторе со льдом до выпадения голубого осадка. Осадок отфильтровывали, промывали 2 раза небольшими порциями этанола и высушивали на воздухе. Выход 0.26 г (92%).

Найдено, %: C 34.2; H 2.5; N 39.4.

Для $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_{16}\text{Cl}_2\text{Cu}$

вычислено, %: C 34.1; H 2.2; N 39.8.

Синтез $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Br}_2]$ (III). Навески 0.5 ммоль (0.11 г) CuBr_2 и 1 ммоль (0.21 г) HL растворяли при нагревании в 6 мл этанола и затем смешивали полу-

ченные растворы. Коричневый осадок комплекса выпадал после удаления избытка растворителя и охлаждения раствора в кристаллизаторе со льдом. Осадок отфильтровывали, промывали 2 раза небольшими порциями этанола и высушивали на воздухе. Выход 0.17 г (52%).

Найдено, %: C 29.7; H 1.7; N 33.9.
Для $C_{16}H_{12}N_{16}Br_2Cu$
вычислено, %: C 29.5; H 1.9; N 34.4.

Синтез $[CuL_2(H_2O)]_n$ (IV). Монокристаллы комплекса $[CuL_2(H_2O)]_n$, пригодные для РСА, получали в H-образной трубке при взаимодействии этанольных растворов $CuCl_2$ и HL в стехиометрическом соотношении.

Элементный анализ выполняли в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН на приборе EUROEA 3000 фирмы EuroVector (Италия).

Дифрактометрическое исследование поликристаллических образцов выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 (CuK_{α} -излучение, Ni-фильтр, КМОП-детектор Mythen2 R 1K) при комнатной температуре. Образцы растирали в гептане и наносили на полированную сторону стеклянной кюветы, либо без растирания набивали в углубление низкофоновой монокристаллической Si кюветы. Съемку проводили в режиме высокой точности в диапазоне углов 5° – 60° с шагом интегрирования 0.014° и полным временем накопления не менее 20 с/точку. Полученные дифрактограммы показывают отсутствие в образцах фазы L и наблюдаемых примесей фаз с отличным содержанием L.

РСА выполнен по стандартной методике на автоматическом трехкружном дифрактометре Bruker D8 Venture (MoK_{α} , $I_{\mu}S3.0$ с фокусировкой многослойными зеркалами Монтея Incoates HELIOS, двухкоординатный КМОП-детектор PHOTON III, азотный термостат 150 K). Интегрирование и учет поглощения по интенсивностям эквивалентных отражений проведено с использованием пакета программ APEX3 [23]. Структура IV расшифрована с помощью программы SHELXT [24] и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов в SHELXL [25] с использованием графической оболочки OLEX2 [26]. Атомы водорода лиганда локализованы из разностного синтеза Фурье и уточнены по модели “наездника” в изотропном приближении с фиксированными значениями $U_{\text{изо}}(H)$ равными $1.5U_{\text{экр}}(O)$ и $1.2U_{\text{экр}}(C)$ соответственно. Корректность позиций атомов водорода молекул воды подтверждается их расположением вблизи линий водо-

родных связей. Основные кристаллографические данные и детали уточнения приведены в табл. 1, основные межатомные расстояния и валентные углы для $[CuL_2(H_2O)]_n$ – в табл. 2.

Координаты атомов и величины тепловых параметров комплекса $[CuL_2(H_2O)]_n$ депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2127210; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance 500 при рабочих частотах 500 МГц (1H) и 150 МГц (^{13}C), в качестве растворителя использовали $(CD_3)_2SO_4$.

ИК-спектры поглощения в области частот 4000 – 400 cm^{-1} снимали на спектрометре IR Thermo Avatar 330 фирмы Nicolet для лиганда и на спектрометрах Scimitar FTS 2000 и Vertex 80 в области 4000 – 100 cm^{-1} для комплексов. Образцы комплексов готовили в виде суспензий в вазелиновом и фторированном маслах и полиэтилене. Спектры диффузного отражения Кубелки–Мунка регистрировали на сканирующем спектрофотометре UV-3101 PC фирмы Shimadzu при комнатной температуре.

Магнитные свойства поликристаллических образцов изучали на SQUID-магнетометре MPMS-XL фирмы Quantum Design в интервале температур 1.77 – 300 K и магнитных полей $H = 0$ – 10 кЭ. Для определения парамагнитной составляющей молярной магнитной восприимчивости $\chi_p(T)$ из измеренных значений полной молярной восприимчивости $\chi = M/H$ (M – намагниченность) вычитали вклады ларморовского диамагнетизма (χ_d) и ферромагнетизма микропримесей (χ_F): $\chi_p(T, H) = \chi(T, H) - \chi_d - \chi_F(T, H)$. Температурно-независимый вклад χ_d вычисляли согласно аддитивной схеме Паскаля, а для определения ферромагнитного вклада χ_F проводили измерения полевых зависимостей $M(H)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что удобным способом получения C-замещенных тетразолов является реакция 3 + 2-циклоприсоединения азид-иона к алкил- или арилцианидам [27], а N(1)-замещенные тетразолы с хорошим выходом могут быть получены реакцией гетероциклизации первичных аминов с триэтилортоформиатом и азидом натрия [28, 29]. Эти подходы были реализованы нами для синтеза 5-(2-(1H-тетразол-1-ил)фенил)-1H-тетразола (схема 1).

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, детали эксперимента и уточнения структуры комплекса $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$

Параметр	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_{16}\text{OCu}$
M	507.96
Сингония	Ромбическая
Пр. группа	$Pna2_1$
$a, \text{Å}$	9.4669(4)
$b, \text{Å}$	9.3012(3)
$c, \text{Å}$	22.8230(9)
$V, \text{Å}^3$	2009.65(13)
$Z; \rho(\text{выч.}), \text{мг/см}^3$	4; 1.679
$\mu, \text{мм}^{-1}$	1.138
Размеры кристалла, мм	$0.1 \times 0.03 \times 0.03$
Область сканирования по θ , град	4.73–52.74
Число измеренных отражений	19360
Число независимых отражений	4099
R_{int}	0.075
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	3375
Число уточняемых параметров	308
GOOF по F^2	1.029
R -фактор, $I > 2\sigma(I)$	
R_1	0.0421
wR_2	0.0828
R -фактор (по всем I_{hkl})	
R_1	0.0580
wR_2	0.0904
Остаточная электронная плотность (max/min) $e/\text{Å}^3$	0.40/–0.40
Абсолютный структурный параметр	–0.004(12)

Таблица 2. Основные межатомные расстояния (Å) и валентные углы (град) в структуре комплекса $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ *

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Cu(1)–O(1)	1.988(5)	N(17)–N(16)	1.311(6)
Cu(1)–N(26)	1.962(5)	N(15)–C(18)	1.345(7)
Cu(1)–N(16)	1.975(5)	N(15)–N(16)	1.336(7)
Cu(1)–N(18) ¹	2.065(5)	N(26)–N(27)	1.325(7)
Cu(1)–N(22) ²	2.157(5)	N(27)–N(28)	1.355(7)
N(18)–N(17)	1.337(6)	N(28)–C(28)	1.331(8)
N(18)–C(18)	1.327(7)	N(25)–C(28)	1.339(7)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
O(1)Cu(1)N(18) ¹	131.4(2)	N(26)Cu(1)N(16)	177.2(2)
N(26)Cu(1)N(18) ¹	89.8(2)	N(22) ² Cu(1)N(18) ¹	102.7(2)
N(26)Cu(1)O(1)	89.5(2)	N(22) ² Cu(1)O(1)	125.9(2)
N(16)Cu(1)N(18) ¹	92.8(2)	N(22) ² Cu(1)N(26)	91.2(2)
N(16)Cu(1)O(1)	89.3(2)	N(22) ² Cu(1)N(16)	87.5(2)

* Коды симметрии: ¹ $1/2 + x, 1/2 - y, z$; ² $-1/2 + x, 1/2 - y, z$.

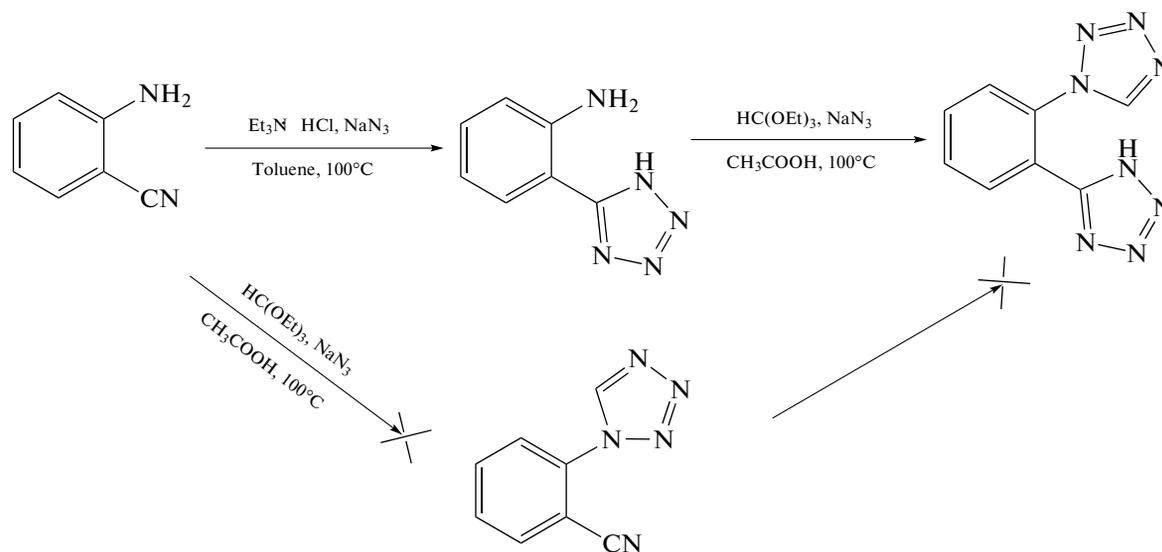


Схема 1.

Получить лиганд HL путем первоначального проведения реакции гетероциклизации аминогруппы 2-аминобензонитрила с образованием промежуточного 2-(1H-тетразол-1-ил)бензонитрила не удалось, поскольку в результате проведения этой реакции образуется трудноразделимая смесь тетразолсодержащих продуктов, выделить из которой в индивидуальном состоянии 2-(1H-тетразол-1-ил)бензонитрил со сколь-либо приемлемым выходом не представляется возможным.

Комплексы I–III выделяли из водно-этанольных растворов при различных соотношениях металла и лиганда. Соотношения были подобраны экспериментально для получения фазы определенного состава. Данные РФА показали, что полученные комплексы I–III кристаллические, однако среди них нет изоструктурных. В процессе кристаллизации комплекса II при комнатной температуре лиганд HL теряет ион водорода, в результате чего образуются кристаллы комплекса IV, пригодные для РСА. Все синтезированные фазы устойчивы на воздухе в течение длительного времени.

Кристаллическая структура $[CuL_2(H_2O)]_n$ (IV) составлена из одномерных цепочек молекулярного координационного полимера (рис. 1). Два соседних иона меди(II) соединены двумя бидентатно-мостиковыми лигандами L, которые выполняют различные лигандные функции. Один из лигандов координируется атомами азота разных тетразольных циклов (структурная нумерация атомов: N(16), N(18A)), а второй – атомами азота тетразольного цикла, связанного с фенильным фрагментом атомом С (структурная нумерация атомов: N(22), N(26A) соответственно). Дополнительно к каждому иону меди(II) координируется атом кислорода молекулы воды. Координаци-

онный полиэдр иона меди(II) – тригональная бипирамида $\{CuN_4O\}$ с атомами N(18A), N(22B), O(1) и N(18C), N(22), O(1A) (длины связей 2.065(5), 2.157(5) и 1.988(4) Å) в экваториальной плоскости (отклонение иона Cu(1) от экваториальной плоскости 0.004 Å) и атомами N(16) и N(26) (длины связей 1.975(5) и 1.962(5) Å) в апикальных позициях. Углы связей Cu(1)–N(16) и Cu(1)–N(26) с экваториальной плоскостью составляют $\sim 90^\circ$.

На рис. 2 представлены полимерные цепочки, тянущиеся вдоль оси *a*. На элементарную ячейку приходится две такие цепочки. В направлении [001] цепочки имеют зигзагообразный характер (рис. 3). Расстояние между двумя ближайшими ионами Cu(II) в цепочке равно 5.686(1) Å, угол Cu(1)Cu(1)'Cu(1)'' равен 112.8° . Интересно отметить, что каждая координированная молекула воды образует как межцепочечную H-связь с атомом N(28) (O(1)...N(28) 2.686(1) Å, угол O(1)H(1B)N(28) 166.5° , так и внутрицепочечную H-связь с атомом N(12) некоординированного тетразольного кольца ((O(1)...N(12) 2.742(1) Å, O(1)H(1A)N(12) 133.8°) (рис. 3). Циклы L развернуты друг к другу почти под $\sim 90^\circ$ (88.7°). Угол N(16)Cu(1)N(18) равен 92.8° .

В табл. 3 приведены основные полосы поглощения и соответствующие им колебательные частоты лиганда HL и комплексов I–III. В области $3400\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ спектров наблюдаются полосы, характерные колебаниям $\nu(NH)$, а в диапазоне $3100\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ – колебаниям $\nu(CN)$. В интервале $1630\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ присутствуют полосы, отвечающие валентным и деформационным колебаниям колец тетразола и фенила. При комплексообразовании в диапазоне колебаний кольца в спектрах наблюдается изменение числа и положения полос,

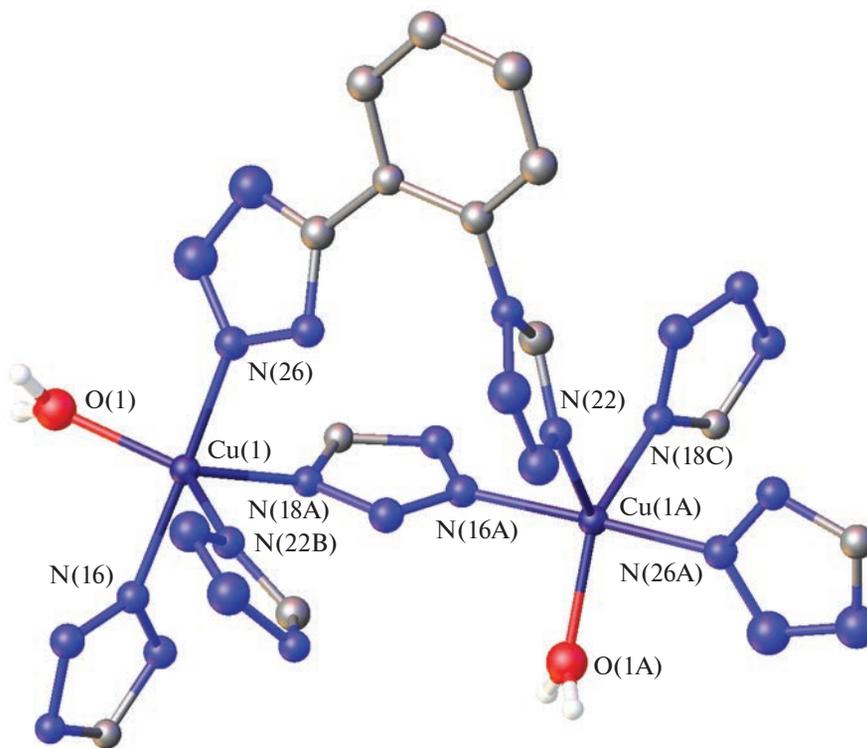


Рис. 1. Строение молекулы комплекса $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$. Атомы водорода и часть тетразольных и фенильных циклов опущены для ясности.

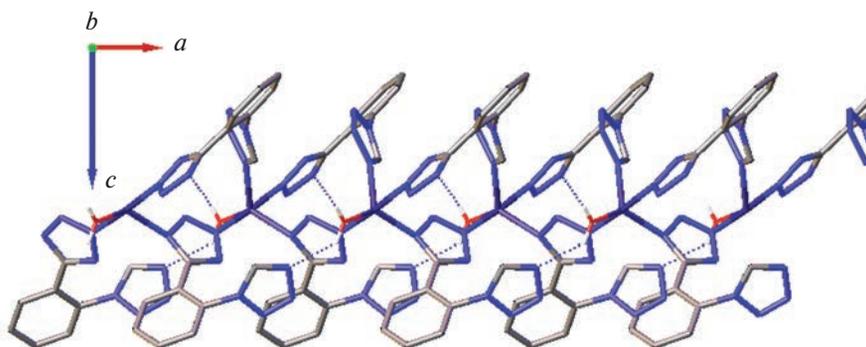


Рис. 2. Полимерные цепочки молекул комплекса $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ в кристаллической структуре в проекции на плоскость (010).

что свидетельствует о координации атомов азота циклов тетразола к ионам металла. В низкочастотной области спектров проявляются полосы валентных колебаний $\nu(\text{M}-\text{N})$ и $\nu(\text{M}-\text{Hal})$ (табл. 3). Это указывает на координацию лигандов к ионам металла атомами азота тетразольного кольца и галогенид-ионов.

Спектр диффузного отражения комплекса $[\text{Co}(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$ содержит три полосы $d-d$ -переходов: полоса 20000 см^{-1} (ν_3), расщепленная полоса $16807, 15873, 15152 \text{ см}^{-1}$ (ν_2) и 7692 см^{-1} (ν_1). Число и положение полос $d-d$ -переходов в комплек-

се $\text{Co}(\text{HL})_2\text{Cl}_2$ свидетельствует о том, что соединение имеет октаэдрическое строение координационного полиэдра. Из условия $\nu_1 = 8.8 \text{ Dq}$ рассчитан параметр расщепления 10 Dq для данного комплекса, который равен 8740 см^{-1} . Полученное значение параметра расщепления свидетельствует о координации к иону $\text{Co}(\text{II})$, наряду с атомами азота лигандов, хлорид-ионов. Спектры диффузного отражения комплексов меди(II) содержат одну широкую полосу, отнесение которой затруднительно.

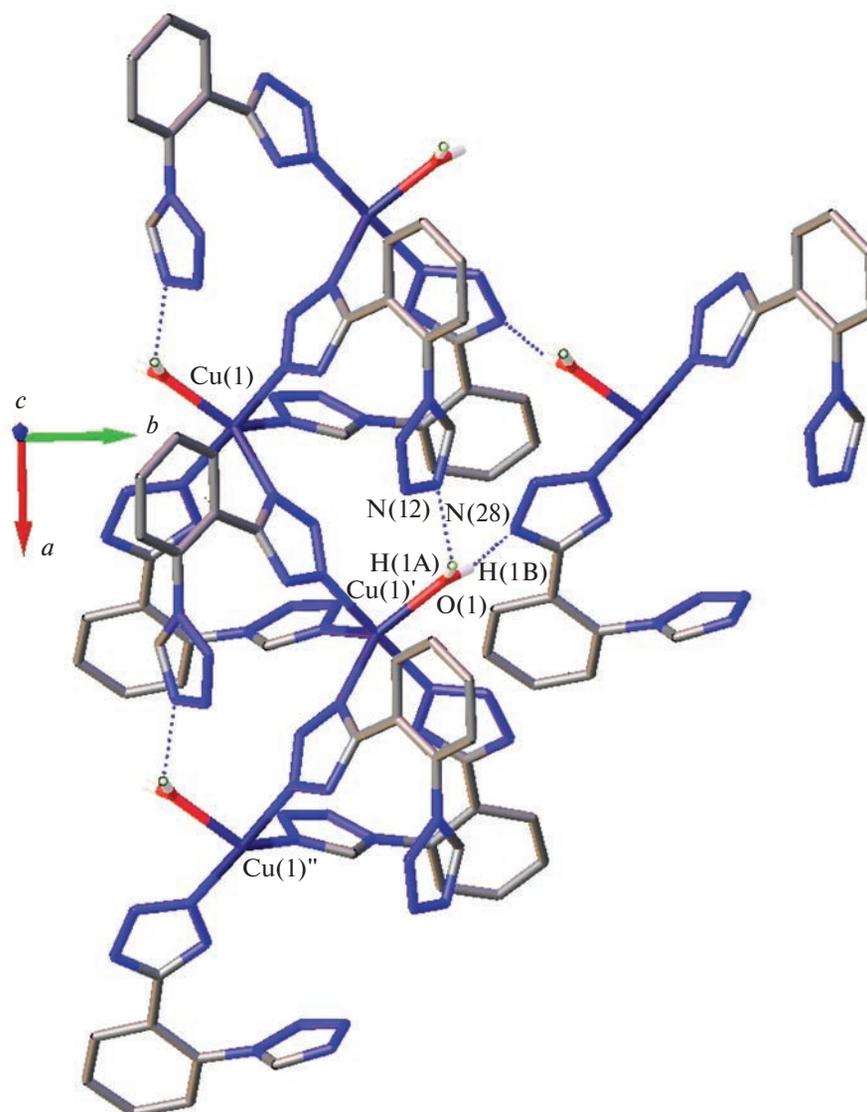


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры комплекса $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ в проекции вдоль направления $[001]$.

Измеренная магнитная восприимчивость комплекса $[\text{Co}(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$ демонстрирует плавный парамагнитный рост при охлаждении во всем интервале температур от 300 до 1.77 К (рис. 4а). Формально, температурная зависимости $\chi_p(T)$ в интервале 50–300 К может быть описана формулой Кюри–Вейсса $\chi_p(T) = N_A \mu_{\text{эфф}}^2 / 3k_B(T - \theta)$, где N_A и k_B – число Авогадро и постоянная Больцмана, со значениями эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}} \approx 5.61 \mu_B$ и константы Вейсса $\theta \approx -19$ К (рис. 4б). Однако отсутствие каких-либо следов антиферромагнитного (АФМ) упорядочения вплоть до $T = 1.77$ К говорит о том, что полученное при такой формальной обработке большое отрицательное значение θ в основном не связано с обменными взаимодействиями, а вызвано тем-

пературной зависимостью $\mu_{\text{эфф}}(T)$. Представленная на рис. 4б температурная зависимость эффективного момента $\mu_{\text{эфф}}$, рассчитанная для комплекса $[\text{Co}(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$ в приближении невзаимодействующих моментов ($\theta = 0$), типична для комплексных соединений $\text{Co}(\text{II})$ ($S = 3/2$), $\mu_{\text{эфф}}$ которых снижается при понижении температуры в результате расщепления уровней мультиплета в нулевом поле, а g -фактор ($g \approx \mu_{\text{эфф}}/1.94$) существенно превышает 2 [30]. Безусловно, уменьшение $\mu_{\text{эфф}}$ при низких температурах может быть вызвано также АФМ обменными взаимодействиями между ионами Co^{2+} , но сложно достоверно определить величину этого вклада, существенно более слабого, чем расщепление уровней в нулевом поле.

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

HL	[Co(HL) ₂ Cl ₂]	[Cu(HL) ₂ Cl ₂]	[Cu(HL) ₂ Br ₂]	Отнесение
3264 ш	3406 ш	3204 3147	3459 ш 3135	$\nu(\text{NH})$
3107 3078	3135 3075	3095 3076	3010 2990	$\nu(\text{CH})$
1617 1576 1559 1506	1612 1558 1507	1611 1554 1505	1613 1583 1529 1490	$R_{\text{кольца}}$
	253	250 230	281 247	$\nu(\text{M-N})$
	325	294	216	$\nu(\text{M-Hal})$

Магнитное поведение комплексов [Cu(HL)₂Cl₂] и [Cu(HL)₂Br₂] оказалось нетривиальным. Магнитная восприимчивость комплекса [Cu(HL)₂Cl₂] имеет парамагнитный характер (рис. 5а) и в высокотемпературной области 30–300 К может быть формально описана зависимостью Кюри–Вейсса со значениями $\mu_{\text{эфф}} \approx 1.87 \mu_{\text{B}}$ и $\theta \approx -5.8 \text{ К}$ (рис. 5б). Величина эффективного момента соответствует ожидаемым значениям для ионов Cu^{2+} ($S = 1/2$), превышая чисто спиновое значение $1.73 \mu_{\text{B}}$ благодаря вкладу орбитальных моментов ($g \approx 2.16$). Полученное значение θ указывает на наличие суще-

ственных АФМ обменных взаимодействий. Более подходящее описание для цепочечной кристаллической структуры комплексов можно получить с использованием зависимости Бонне–Фишера [31], предложенной для АФМ цепочек ионов с $S = 1/2$, взаимодействие которых выражается гамильтонианом $H = J \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1}$. Данные $\chi_p(T)$ в высокотемпературной области 30–300 К действительно прекрасно описываются зависимостью Бонне–Фишера с параметрами $J/k_{\text{B}} \approx 9 \text{ К}$, $g \approx 2.16$ (оранжевая пунктирная линия на рис. 5а, 5б). Однако при низких температурах не наблюдается ни

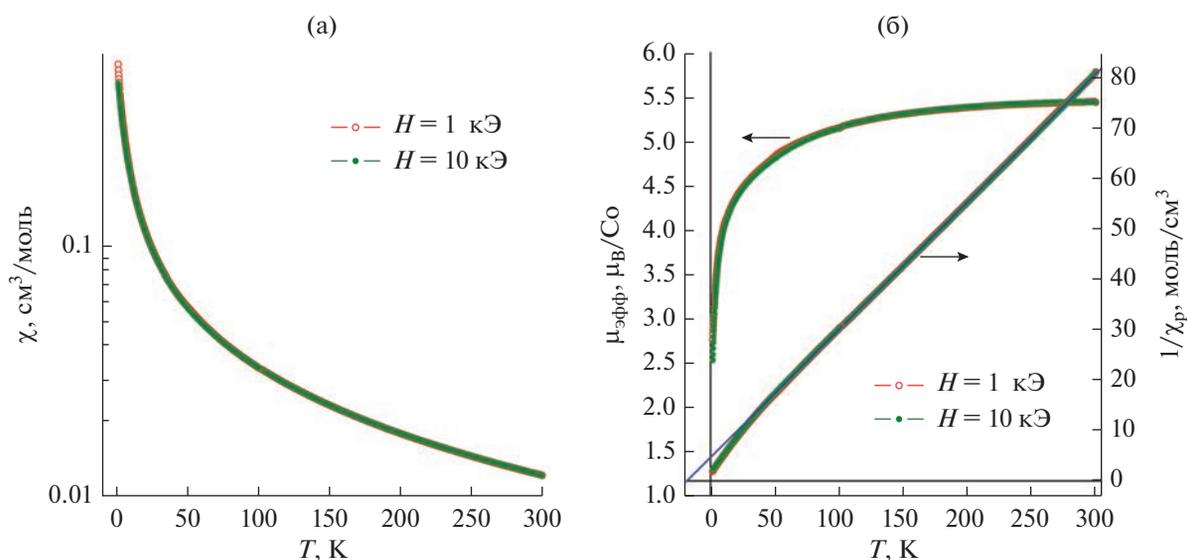


Рис. 4. Магнитные свойства комплекса [Co(HL)₂Cl₂]: (а) – температурные зависимости магнитной восприимчивости χ , измеренные в магнитном поле $H = 1$ и 10 кЭ ; (б) – парамагнитная часть восприимчивости в координатах $1/\chi_p$ от температуры и температурная зависимость $\mu_{\text{эфф}}$, рассчитанного в приближении невзаимодействующих моментов ($\theta = 0$; сплошная линия показывает результат обработки высокотемпературной части данных $1/\chi_p$ согласно зависимости Кюри–Вейсса при $\mu_{\text{эфф}} = 5.61 \mu_{\text{B}}$, $\theta = -19 \text{ К}$).

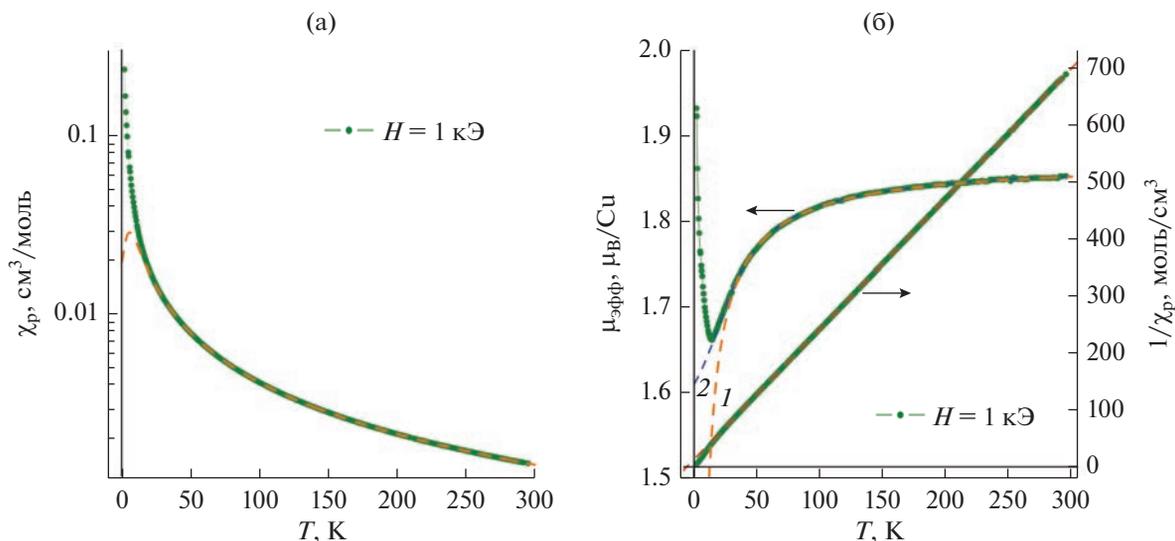


Рис. 5. Магнитные свойства комплекса $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$: (а) – температурная зависимость магнитной восприимчивости χ_p , измеренная в магнитном поле $H = 1$ кЭ (для сравнения штриховой линией показана зависимость Бонне–Фишера [31] для цепочек антиферромагнитно связанных магнитных моментов $S = 1/2$ ($J/k_B = 9$ К, $g = 2.16$)); (б) – температурная зависимость $1/\chi_p$ (красной штриховой линией показан результат обработки высокотемпературной части данных $1/\chi_p$ согласно зависимости Кюри–Вейсса при $\mu_{\text{эфф}} = 1.87 \mu_B$, $\theta = -5.8$ К) и температурная зависимость $\mu_{\text{эфф}}$, рассчитанного в приближении невзаимодействующих моментов ($\theta = 0$; оранжевая (1) и синяя (2) штриховые линии – варианты описания $\mu_{\text{эфф}}$ на основе АФМ цепочек, см. текст).

АФМ перехода, ожидаемого для трехмерной сетки обменных взаимодействий, ни плавного максимума в зависимости $\chi_p(T)$, ожидаемого для АФМ цепочек, а магнитная восприимчивость, наоборот, демонстрирует быстрый рост вплоть до минимальной достижимой температуры 1.77 К (рис. 5а). Температурная зависимость эффективного момента $\mu_{\text{эфф}}$, рассчитанного для комплекса $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$ в приближении $\theta = 0$ (рис. 5б) показывает ярко выраженный перегиб при ~ 14 К, где падение $\mu_{\text{эфф}}$ сменяется быстрым ростом.

При наличии конкурирующих взаимодействий, смена видимого в магнитных свойствах знака взаимодействия с ферромагнитного (ФМ) при высоких температурах на АФМ при низких является весьма частым явлением: более сильное ФМ взаимодействие в магнитных подрешетках и слабое АФМ взаимодействие между подрешетками завершается установлением АФМ-порядка. Обратное возможно лишь в виде слабого ферромагнетизма при нескомпенсированности или неколинеарности АФМ-подрешеток. Чтобы проверить, не является ли низкотемпературный рост эффективного момента проявлением слабого ферромагнетизма, можно проанализировать полевую зависимость намагниченности, которая описывается выражением, где $B_S(x)$ – функция Бриллюэна. Анализ экспериментальных данных $M(H)$ показывает (рис. 6), что намагниченность при $H = 10$ кЭ достигает $0.36 \mu_B$ на ион меди, а функциональная зависимость ближе всего к поведению магнитных моментов $S = 2$. Это означает, что в намагничива-

нии при низкой температуре участвуют не антиферромагнитно взаимодействующие моменты, а наоборот, ферромагнитно упорядоченные кластеры, включающие в среднем четыре иона Cu^{2+} . Экстраполяция кривой $M(H)$ в область высоких полей дает намагниченность насыщения $M \sim 0.7 \mu_B/\text{Cu}$. Это, с учетом квантовых флуктуаций, означает, что не менее $\sim 75\%$ ионов меди задействованы в ФМ-корреляциях. Данная оценка исключает интерпретации на основе неколинеарных АФМ и ферромагнитных типов магнитного упорядочения, общим свойством которых являются малые величины намагниченности.

Приведенное на рис. 5б немонотонное поведение зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ может быть объяснено двумя способами. Во-первых, при понижении температуры может происходить изменение величины обменных взаимодействий в цепочках из-за изменения углов связи, в результате чего АФМ-взаимодействие между ионами Cu^{2+} с $J/k_B \approx 9$ К при высоких температурах плавно переходит в ФМ-взаимодействие с $J/k_B \approx -0.8$ К при низких температурах. Во-вторых, АФМ- и ФМ-полимерные цепочки могут сосуществовать в структуре образца при всех температурах. Высокотемпературное поведение $\mu_{\text{эфф}}(T)$ можно прекрасно описать уменьшенным (вплоть до $\approx 25\text{--}26\%$) количеством АФМ-цепочек, одновременно увеличив обменное взаимодействие в них до $J/k_B \approx 45$ К (синяя пунктирная линия на рис. 5б). Такое количество АФМ-цепочек не противоречит данным о наличии $\sim 75\%$ ФМ-цепочек при $T = 2$ К.

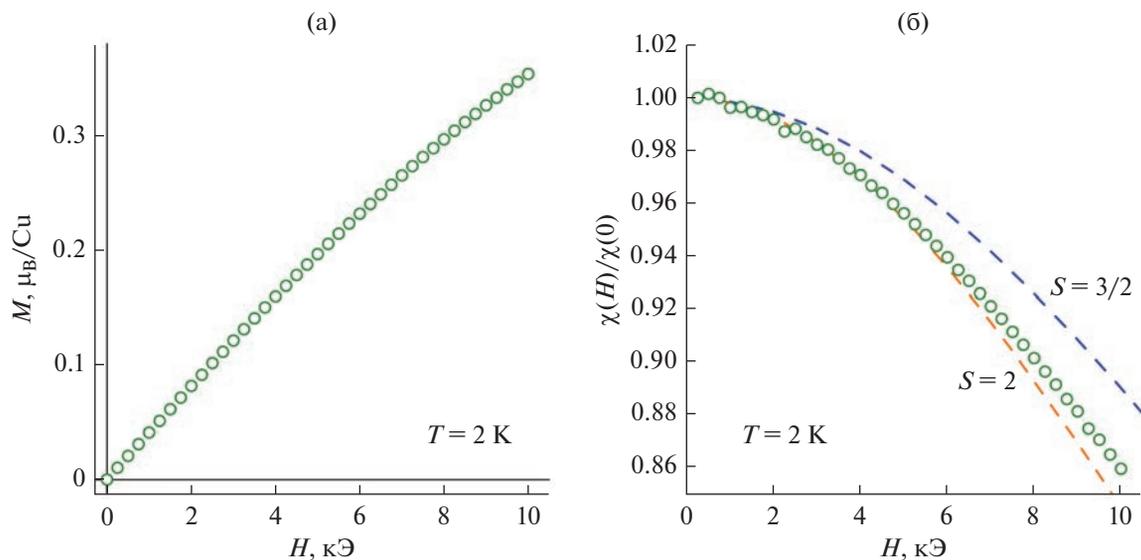


Рис. 6. Полевые зависимости намагниченности M (а) и магнитной восприимчивости $\chi = M/H$ (б) для комплекса $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. На рис. (а) штриховыми линиями показаны теоретические зависимости на основе функции Бриллюэна для магнитных моментов $S = 3/2$ и $S = 2$.

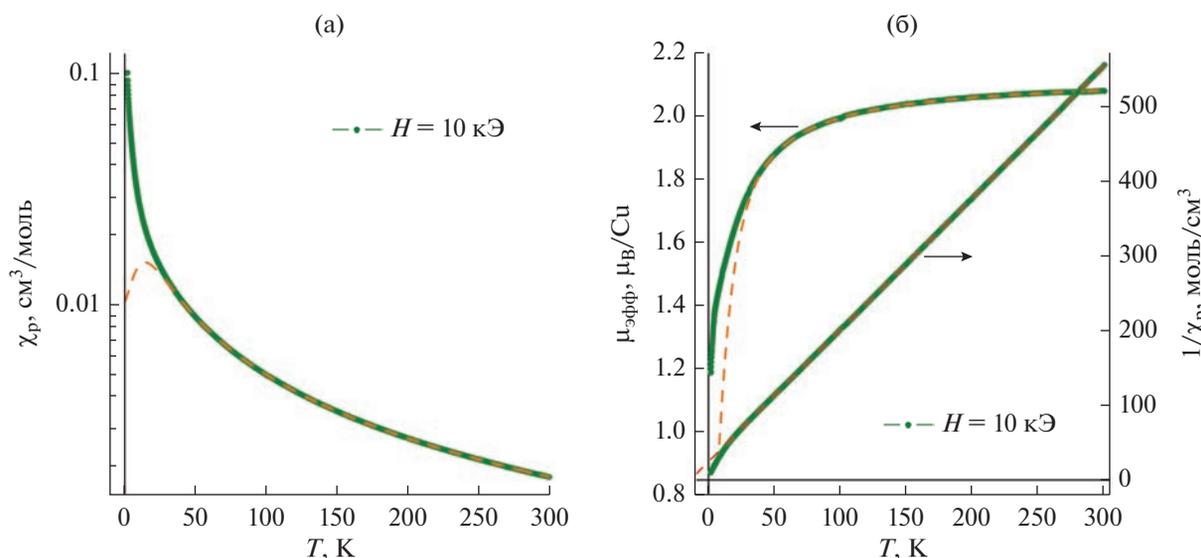


Рис. 7. Магнитные свойства комплекса $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Br}_2]$: (а) – температурная зависимость магнитной восприимчивости χ_p , измеренная в магнитном поле $H = 10$ кЭ (штриховой линией показана зависимость Бонне–Фишера для АФМ цепочек при $J/k_B = 22$ К, $g = 2.46$); (б) – парамагнитная часть восприимчивости в координатах $1/\chi_p$ от температуры и температурная зависимость $\mu_{\text{эфф}}$, рассчитанного в приближении невзаимодействующих моментов ($\theta = 0$; красной штриховой линией показан результат обработки высокотемпературной части данных $1/\chi_p$ согласно зависимости Кюри–Вейсса при $\mu_{\text{эфф}} = 2.13$ μ_B , $\theta = -14.5$ К и оранжевая штриховая линия – описание на основе АФМ цепочек, см. текст).

Наблюдаемые особенности магнитного поведения воспроизводятся и для комплекса $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Br}_2]$ с тем отличием, что g -фактор в этом комплексе имеет существенно большую, чем у его хлоридсодержащего аналога, величину $g \approx 2.46$, и все взаимодействия смещены в сторону усиления антиферромагнетизма. В высокотемпературной области 50–300 К магнитная восприимчивость $\chi_p(T)$

может быть описана зависимостью Бонне–Фишера для АФМ-цепочек с параметрами $J/k_B \approx 22$ К, $g \approx 2.46$ (оранжевые пунктирные линии на рис. 7а, 7б). В области низких температур обменное взаимодействие, оставаясь антиферромагнитным, ослабевает до $J/k_B \approx 2.3$ К. Аналогично $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$ в комплексе $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{Br}_2]$ сложно исключить возможность сосуществования двух типов цепочек,

различающихся величиной внутрицепочечного АФМ-обменного взаимодействия.

Анализ всех полученных данных позволяет сделать вывод, что синтезированные комплексы I–III являются полядными за счет координации двух лигандов HL атомами азота двух тетраэдрических циклов к соседним ионам металла. Координация дополняется до октаэдрической галогенид-ионами, координационные узлы MN_4Hal_2 (Hal = Cl⁻, Br⁻).

Таким образом, синтезированы и исследованы координационные соединения Co(II) и Cu(II) с новым лигандом, 5-(2-(1H-тетразол-1-ил)фенил)-1H-тетразолом. Методом РСА определена кристаллическая структура полядного комплекса меди(II) с 5-(2-(1H-тетразол-1-ил)фенил)-1H-тетразолом состава $[CuL_2(H_2O)]_n$. Магнитные исследования показали, что в случае комплекса Co(II) магнитные свойства определяются в основном сильным расщеплением уровней в нулевом поле. Магнитную восприимчивость комплексов меди(II) можно описать в терминах одномерных цепочек ионов Cu^{2+} , величина обменного взаимодействия J/k_B в которых изменяется с понижением температуры от $\approx +9$ К (АФМ) до ≈ -0.8 К (ФМ) для $[Cu(HL)_2Cl_2]$ и от $\approx +22$ К до $+2.3$ К для комплекса $[Cu(HL)_2Br_2]$. Альтернативной версией описания является сосуществование в комплексах меди двух типов цепочек, различающихся величиной обменного взаимодействия.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят А.О. Матвееву за съемку дифрактограмм, А.С. Сухих – за проведение монокристалльного рентгенодифракционного эксперимента, Л.А. Шелудякову – за съемку ИК-спектров и И.В. Юшину – за съемку спектров диффузного отражения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 20-63-46026, магнитные свойства) и Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проекты № 121031700313-8, 21031700314-5; синтез и структура).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang G.W., Zhang Y.T., Wu Q. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2016. V. 450. P. 364.
2. Wright P.J., Kolanowski J.L., Filipek W.K. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. P. 5260.
3. Kaleeswaran P., Azath I.A., Tharmaraj V. et al. // ChemPlusChem. 2014. V. 79. P. 1361.
4. Xing G., Zhang Y., Cao X. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1146. P. 793.
5. Nasani R., Saha M., Mobin S.M. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 9944.
6. Wang F., Zhang J., Yu R. et al. // CrystEngComm. 2010. V. 12. P. 671.
7. Tao P., Zhang Y., Wang J. et al. // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. P. 9306.
8. Umamahesh B., Karthikeyan N.S., Sathiyarayanan K.I. et al. // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. P. 10053.
9. Colombo A., Dragonetti C., Magni M. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 11788.
10. Xu R.-J., Fu D.-W., Dai J. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2011. V. 14. P. 1093.
11. Гапоник П.Н., Войтехович С.В., Ивашкевич О.А. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 6. С. 569 (Gaponik P.N., Voitekhovich S.V., Ivashkevich O.A. // Russ. Chem. Rev. 2006. V. 75. № 6. P. 507). <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n06ABEH003601>
12. Zhao H., Qu Z.-R., Ye H.-Y. et al. // Chem Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 84.
13. Ouellette W., Jones S., Zubieta J. // CrystEngComm. 2011. V. 13. P. 4457.
14. Kang X.-M., Tang M.-H., Yang G.-L. et al. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 422. P. 213424.
15. Chi Y., Tong B., Chou P.-T. // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 281. P. 1.
16. Massi M., Stagni S., Ogden M.I. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 375. P. 164.
17. Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Куратьева Н.В. и др. // Журн. структур. химии. 2017. Т. 58. № 5. С. 958 (Shakirova O.G., Lavrenova L.G., Kuratieva N.V. et al. // J. Struct. Chem. 2017. V. 58. № 5. P. 919). <https://doi.org/10.1134/S0022476617050092>
18. Grigorieva I.M., Serebryanskaya T.V., Grigoriev Y.V. et al. // Polyhedron. 2018. V. 151. P. 74.
19. Voitekhovich S.V., Grigoriev Yu.V., Lyakhov A.S. et al. // Polyhedron. 2020. V. 176. P. 114299.
20. Ivanova A.D., Grigoriev Yu.V., Komarov V.Yu. et al. // Polyhedron. 2020. V. 189. P. 114750.
21. Ivanova A.D., Grigoriev Yu.V., Komarov V.Yu. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 524. P. 120452.
22. Voitekhovich S.V., Grigoriev Yu.V., Lyakhov A.S. et al. // Polyhedron. 2021. V. 194. P. 114907.
23. Bruker APEX3 Software Suite (APEX3 v.2019.1-0, SADABS v.2016/2, SAINT v.8.40a), Madison (WI, USA): Bruker Nonius (2003–2004), Bruker AXS (2005–2018), Bruker Nano (2019).
24. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
25. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
26. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
27. Butler R.N. // Comprehensive Heterocyclic Chemistry / Eds. Katritzky A.R., Rees C.W. Oxford.: Pergamon Press, 1984. V. 5. P. 791.
28. Gaponik P.N., Karavai V.P., Grigoriev Yu.V. // Chem. Heterocycl. Compd. 1985. V. 21. № 11. P. 1255.
29. Григорьев Ю.В., Войтехович С.В., Каравай В.П. и др. // Химия гетероцикл. соед. 2017. Т. 53. № 6–7. С. 670 (Grigoriev Yu.V., Voitekhovich S.V., Karavai V.P. et al. // Chem. Heterocycl. Compd. 2017. V. 53. № 6–7. P. 670). <https://doi.org/10.1007/s10593-017-2108-7>
30. Boča R. // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248. P. 757.
31. Bonner J.C., Fisher M.E. // Phys. Rev. 1964. V. 135. P. A640.

УДК 541.49,541.6,544.02,546.05,546.47

БИОСОВМЕСТИМЫЙ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЙ КООРДИНАЦИОННЫЙ ПОЛИМЕР ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ УПАКОВКИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

© 2023 г. А. М. Пак^{1, 2}, Е. Н. Захарченко^{1, 2}, Е. А. Майорова², В. В. Новиков^{1, 2, 3, *}

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

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия

³Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

*e-mail: novikov84@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 14.05.2022 г.

После доработки 20.07.2022 г.

Принята к публикации 27.07.2022 г.

Биосовместимый металл-органический координационный полимер $[Zn_4(GA)_4(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ ($H_2GA =$ = глутаминовая кислота) протестирован в качестве “контейнера”, содержащего биоактивные гидрофобные компоненты эфирного масла жасмина, для создания функциональных композитных материалов на основе гидроколлоидной матрицы, включающей каппа-каррагинан и гидроксипропилметилцеллюлозу. Полученные композитные пленочные покрытия проявили высокую антимикробную и антиоксидантную активность в модельном эксперименте с долговременным хранением фруктов, что указывает на широкие перспективы практического применения данных материалов в качестве активной упаковки пищевых продуктов.

Ключевые слова: биосовместимый металл-органический координационный полимер, функциональная упаковка, гидроколлоиды, композитные материалы, рентгеновская дифракция

DOI: 10.31857/S0132344X22700141, **EDN:** BNYFOB

Создание активной упаковки пищевых продуктов [1] представляет собой инновационный подход к продлению срока хранения продуктов питания, основанный на ингибировании процессов, связанных с порчей пищевых продуктов, путем прямого или косвенного взаимодействия с продуктом активных агентов в составе композитной упаковки [2]. В последние три десятилетия ведутся интенсивные исследования по получению таких композитных материалов на основе природных гидроколлоидов [3] – водорастворимых биополимеров, широко используемых в пищевой индустрии в качестве эмульсификаторов [4], загустителей [5], стабилизаторов [6] и желеобразующих агентов [7]. Способность ряда гидроколлоидов к формированию трехмерной сетки геля в водных или спиртовых растворах позволяет получать прочные пленочные покрытия, имеющие возможность стать экологичной альтернативой упаковочным материалам из традиционных синтетических полимеров [8].

Растительные эфирные масла и экстракты широко используются в качестве компонентов нетоксичных функциональных композитных материалов для упаковки пищевых продуктов [9–12]. Эфирные масла представляют собой смесь раз-

личных органических соединений, обладающих широким спектром активных свойств, включая антимикробную [13], антиоксидантную [14] и противораковую [15] активность. Однако прямая функционализация гидроколлоидной матрицы эфирными маслами сопряжена с рядом трудностей [16, 17], самой важной из которых является их высокая гидрофобность, ведущая к фазовой сепарации компонентов в процессе сушки композитных материалов [18].

Для решения данной проблемы ранее было предложено инкапсулировать гидрофобные активные агенты в порах металл-органических координационных полимеров (МОКП) [19] – представителей уникального класса кристаллических материалов с периодической трехмерной структурой [20]. МОКП, состоящие из металл-содержащих узлов и органических линкеров, в последние годы активно применяются в различных областях науки и техники благодаря своей огромной удельной поверхности и контролируемой структуре пор, определяемой природой структурных компонентов [21]. Так, биосовместимые МОКП используются в катализе [22], для разделения смесей газов [23] и оптически-активных соединений [24], адресной доставки лекарств [25] и биомедицинской

визуализации [26]. Помимо отсутствия токсичности как самого МОКП, так и продуктов его разложения [27] важной характеристикой МОКП, используемых в качестве “контейнеров” для активных компонентов в биологических системах, является их гидролитическая стабильность в водных условиях [28], приближенной к биологическим. Наиболее перспективными МОКП в биомедицине или пищевом производстве являются материалы на основе биомолекул, содержащихся в человеческом организме, таких как аминокислоты, нуклеиновые основания и многоосновные карбоновые кислоты [29].

Глутамат цинка $[Zn_4(GA)_4(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ ($H_2GA =$ = глутаминовая кислота, **ZnGlu**) относится к классу МОКП, содержащих конформационно подвижные линкеры, способные к изменению размеров образованных ими пор и каналов в зависимости от находящегося там содержимого [30]. По литературным данным [31] трехмерная структура ZnGlu образована ионами цинка, соединенными глутаматными линкерами (1 : 1), которые формируют каналы размером $\sim 5 \times 10 \text{ \AA}^2$, заполненные молекулами воды. В ранее опубликованных исследованиях по инкапсуляции биоактивных молекул в каналы ZnGlu [31, 32] успешно использовался подход “сборки” МОКП вокруг молекулы гостя в реакционной смеси, облегчающий инкапсуляцию гостевых молекул в каналах МОКП.

В настоящей работе нами получены материалы для функциональной упаковки пищевых продуктов на основе биосовместимого МОКП ZnGlu, содержащего гидрофобные активные компоненты эфирного масла жасмина и распределенного в гидроколлоидной матрице из каппа-каррагинана и гидроксипропилметилцеллюлозы. Полученные материалы продемонстрировали хорошую защиту по отношению к росту патогенных микроорганизмов и ферментативному окислению полифенолов в модельном эксперименте со свеженарезанными яблоками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом МОКП и получением композитных пленок, выполняли на воздухе при использовании коммерчески доступных реагентов и растворителей. Анализ на углерод и водород проводили на микроанализаторе CarloErba, модель 1106.

Синтез ZnGlu (проведен согласно адаптированному ранее опубликованному протоколу [33]). К раствору L-глутаминовой кислоты (50 ммоль, 7.36 г) и гидроксида натрия (100 ммоль, 4 г) в дистиллированной воде (100 мл) при перемешивании по каплям добавляли раствор гексагидрата нитрата цинка (50 ммоль, 14.86 г) в воде (100 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнат-

ной температуре в течение 30 мин. Полученный осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили при комнатной температуре. Выход 13.568 г (97%).

Найдено, %: C 24.43; H 4.68; N 5.64.
Для $C_{24}H_{12}O_{13}Zn_4$
вычислено, %: C 24.36; H 4.51; N 5.68.

Синтез ZnGlu-JEO. Инкапсуляцию активных компонентов эфирного масла жасмина (англ. *jasmine essential oil*, JEO) на стадии самосборки МОКП проводили согласно методике получения ZnGlu с прибавлением спиртового раствора JEO (1 мл на 10 мл EtOH) по каплям. Полученный осадок дополнительно промывали спиртом.

Получение композитных пленок. Порошки ZnGlu или JEO-ZnGlu добавляли в различных количествах (5, 15, 30 и 50 мас. % от общей массы гидроколлоидов) к раствору глицерина (0.8 г) и KOH (0.02 г) в дистиллированной воде (100 мл). Смесь перемешивали при помощи ультразвуковой бани в течение 3 мин, нагревали до 80°C и наносили в нее каппа-каррагинан (1.6 г) и гидроксипропилметилцеллюлозу (0.4 г) при перемешивании. Полученную в результате однородную суспензию охлаждали при перемешивании до 50°C. Раствор выливали на стекло, подогретое до температуры 50°C, разравнивали при помощи ножевого устройства с высотой ножа 3 мм и оставляли на подогреваемой подложке до полного высыхания. Полученную пленку отделяли от стекла и хранили в сухом месте при комнатной температуре.

Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для пленок, помещенных на 25-миллиметровый алюминиевый столик и закрепленных проводящей углеродной лентой, получали в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ и режиме среднего вакуума на настольном электронном микроскопе Hitachi TM4000Plus. Толщину пленок измеряли микрометром в 10 случайных местах.

Паропроницаемость (water vapor permeability, WVP) измеряли гравиметрическим методом по стандарту ASTM E96-80 [34]. Образец пленки плотно закрепляли на стеклянной вiale, заполненной сухим силикагелем для поддержания 0%-ной относительной влажности, ячейку помещали в эксикатор с насыщенным раствором NaCl для поддержания 75%-ной относительной влажности и оставляли при комнатной температуре (25°C) на 2 ч. Массу паров воды, прошедших через пленку, определяли по изменению массы вials с силикагелем. Взвешивание проводили каждые 2 ч в течение 10 ч. WVP измеряли по формуле:

$$WVP = \frac{A \Delta x}{(p_1 - p_2) S t}$$

где A (г/ч) – наклон линейной регрессии массы от времени; Δx (мм) – толщина пленки; $(p_1 - p_2)$ (кПа) – разница парциальных давлений внутри и снаружи ячейки; S (м²) – площадь поверхности пленки.

Исследования методом рентгеновской дифракции выполняли на дифрактометре Proto AXRD θ – 2θ с медным анодом, никелевым K_{β} -фильтром ($\lambda(\text{Cu}K_{\alpha}) = 1.541874 \text{ \AA}$) и 1D-детектором Dectris Mythen 1 K в геометрии Брэгга–Брентано в угловом диапазоне 5° – 60° с шагом 0.02° по углу 2θ .

Для определения вхождения компонентов эфирного масла жасмина в ZnGlu-JEO 100 мг порошка ZnGlu-JEO помещали в раствор 1 М HCl (2 мл) и разбавляли дистиллированной водой (8 мл). После полного растворения осадка водную фазу экстрагировали хлористым метиленом (10 мл), органическую фракцию отделяли и исследовали при помощи газового хромато-масс-спектрометра GCMS-QP2020 (Shimadzu, Япония) с квадрупольным детектором. Условия анализа: объем пробы – 1 мкл, температура инжектора – 250°C , колонка – SH-RTx-5MS (30 м, 0.25 мм, 0.25 μm), температурный режим термостата – 40°C , 1 мин: нагрев до 290°C со скоростью $30^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, 2 мин: 290°C , газ-носитель – гелий, скорость потока через колонку – 1 мл/мин, температура источника ионов – 200°C , температура интерфейса – 250°C . Детектирование проводили в режиме отслеживания тока выбранного иона (m/z 108, молекулярный ион бензилового спирта).

Для тестирования композитных пленок свеженарезанные спелые яблоки сорта “Голден Делишес” размером $5 \times 5 \times 5$ мм тщательно промокали от влаги, надевали на иглу и окунали в пленкообразующий раствор. Давали излишку стечь и, постоянно переворачивая, подсушивали на игле. После застывания геля яблоки переносили в чашки Петри и оставляли на воздухе до полного высыхания пленки. Далее все образцы выдерживали в среде повышенной влажности (50%) при комнатной температуре в течение 7 сут.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза ZnGlu использован ранее опубликованный экологичный подход прямого осаждения из водного раствора соли цинка и глутамата натрия в соотношении 1 : 1, не требующий применения органических растворителей. Синтез проводили при комнатной температуре в течение 3 ч. Образовавшийся кристаллический продукт промывали дистиллированной водой, отфильтровывали и сушили при комнатной температуре. Внедрение в поры данного МОКП активных компонентов эфирного масла жасмина проводили аналогичным образом при одновременном добавлении спиртового раствора эфирного масла по каплям. При этом МОКП сохранял свою структуру, что подтвер-

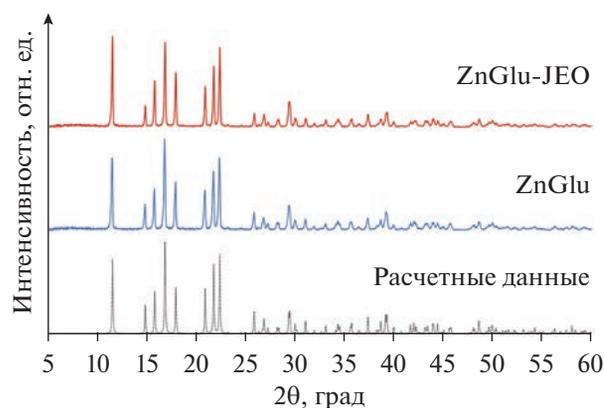


Рис. 1. Данные порошковой рентгеновской дифракции для образцов ZnGlu и ZnGlu-JEO в сравнении с теоретически рассчитанной дифрактограммой для чистого ZnGlu.

ждали данные рентгеновской дифракции для порошков ZnGlu и ZnGlu-JEO (рис. 1), которые совпадали с теоретически рассчитанными для чистого ZnGlu. Хотя инкапсуляция молекул гостя не приводила к изменению положений дифракционных максимумов у ZnGlu-JEO, изменение их относительной интенсивности косвенно указывало на конформационное изменение структуры каналов при изменении содержимого.

Для подтверждения инкапсуляции активных компонентов полученный порошок ZnGlu-JEO вымачивали в хлористом метиле при интенсивном перемешивании в течение 24 ч, после чего раствор центрифугировали и анализировали при помощи масс-спектрометрии. К сожалению, низкая концентрация активных компонентов не позволила оценить их содержание в растворе. В связи с этим порошок ZnGlu-JEO помещали в раствор HCl до полного разрушения МОКП, после чего водную фазу экстрагировали хлористым метиленом. Органическую фракцию затем анализировали при помощи масс-спектрометрии. В данном случае определение проводили в режиме отслеживания тока молекулярного иона, соответствующего бензиловому спирту, поскольку основные активные компоненты JEO (бензилацетат и бензилбензоат) в условиях кислотного разрушения МОКП также подвержены кислотному гидролизу до бензилового спирта. В ходе эксперимента в масс-спектре был обнаружен сигнал молекулярного иона бензилового спирта, однако его низкая концентрация затрудняет количественную оценку его содержания в пробе.

В качестве гидроколлоидной матрицы для создания композитных пленок на основе ZnGlu и ZnGlu-JEO мы выбрали смесь каппа-каррагинана и гидроксипропилметилцеллюлозы в соотношении 4 : 1 [35], которую формовали методом

Таблица 1. Барьерные свойства композитных пленок

Параметры пленки	КсНм	ZnGlu				ZnGlu-JEO			
		%							
		5	15	30	50	5	15	30	50
Толщина пленки, мкм	51	59	69	82	107	55	63	81	93
WVP, г мм/кПа ч м ²	0.723	0.832	0.967	1.229	1.524	0.816	0.931	1.122	1.302

“doctor blade” с использованием мембрано-наливочной машины ножевого типа [36]. Для улучшения механических свойств пленок в пленкообразующий раствор добавляли в качестве пластификатора глицерин (40 мас. % от общей массы гидроколлоидов) и КОН (1 мас. % от общей массы гидроколлоидов) в качестве источника ионов калия, снижающих отталкивание между сульфатными группами каппа-каррагинана для создания эластичного геля [37]. Равномерность распределения частиц МОКП обеспечивали ультразвуковым перемешиванием суспензии ZnGlu или ZnGlu-JEO в водном растворе в течение 3 мин перед добавлением указанной смеси гидроколлоидов. В качестве контрольного образца выступала гидроколлоидная пленка (КсНм), которая не содержала частиц МОКП.

Изготовленные композитные пленки (рис. 2а, 2г) обладали высокой прозрачностью и эластичностью. Добавление МОКП в композицию приводило к снижению данных параметров и появлению текстурных изменений верхней стороны пленок, связанных с агрегацией частиц МОКП, нарушающих монолитность гидроколлоидной матрицы, что следовало из данных СЭМ (рис. 2б, 2в, 2д, 2е). Даже при минимальной изученной концентрации МОКП (5%) наблюдаемые агрегаты, состоящие из частиц размером 200–500 нм, имеют размер 5–40 мкм. Анализ дифрактограмм (рис. 3) образцов композитных пленок подтвердил наличие в них кристаллической фазы, отвечающей ZnGlu (кроме контрольного образца). Заметное смещение положений сигналов и их уширение для образцов с высоким содержанием ZnGlu (30 и 50%) обусловлено неровной поверхностью пленок, связанной с агрегацией частиц МОКП, ведущей к неравномерному сжиманию композиции в процессе сушки.

Легкость проникновения влаги через полученные композитные пленки оценивали при измерении WVP. Помимо увеличения толщины этих пленок с ростом концентрации частиц МОКП также наблюдалось увеличение значения WVP (табл. 1), связанное с нарушением монолитности компо-

зитной пленки при агрегации частиц МОКП. Кроме того, молекулы воды могут перемещаться по каналам МОКП, повышая эффективность процесса переноса водяного пара через композитные пленки. При этом при одинаковых концентрациях МОКП образцы пленок, содержащие ZnGlu-JEO, обладают меньшей паропрооницаемостью, чем образцы, содержащие ZnGlu, что вызвано гидрофобным содержимым каналов в ZnGlu-JEO.

В ходе модельного эксперимента (рис. 4) для оценки практического потенциала полученных композитных пленок в качестве материала для активной упаковки пищевых продуктов ими были покрыты образцы свеженарезанных яблок, которые далее хранились в камере с повышенной влажностью (RH = 50%) при комнатной температуре в течение 7 сут. Гидроколлоидные покрытия в чистом виде являются прекрасной питательной средой для развития потенциально патогенных микроорганизмов. Образцы яблок, покрытые гидроколлоидным составом без МОКП, проявили первые признаки заражения микроорганизмами на 2 сут, а введение ZnGlu увеличило срок хранения до 4 (для 5 и 15%) и 5 сут (для 30%). На образцах яблок с 50% ZnGlu и всеми концентрациями ZnGlu-JEO за время проведения эксперимента не было выявлено признаков роста патогенов. При этом заметно менее выраженным было и потемнение поверхности образцов в связи с ингибированием процессов энзиматического окисления. Антимикробная активность композитных покрытий с ZnGlu, не содержащего активные агенты жасминовых масел, обусловлена двумя факторами. Во-первых, частицы МОКП могут выступать физическим барьером для проникновения патогенов на поверхность пищевого продукта. Во-вторых, за антимикробную активность могут отвечать ионы цинка [38], медленно вымываемые с поверхности частиц МОКП.

Таким образом, мы изучили композитные пленки на основе гидроколлоидной матрицы из смеси каппа-каррагинана и гидроксипропилметилцеллюлозы, содержащие частицы МОКП ZnGlu с внедренными в его каналы активными компонентами эфирного масла жасмина. Полученные материа-

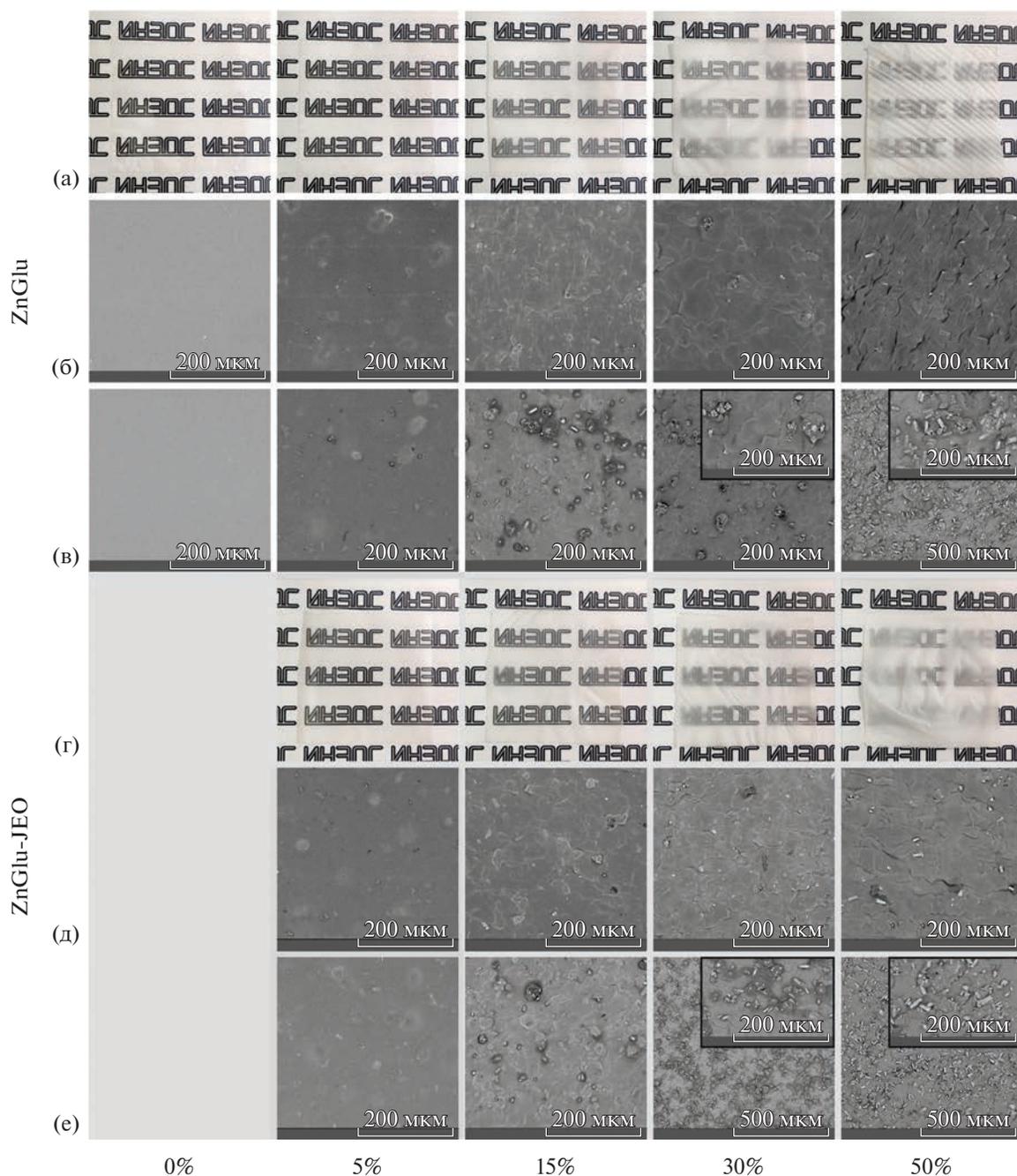


Рис. 2. Фотографии композитных пленок на основе ZnGlu (а) и ZnGlu-JEO (г). Изображения фрагментов поверхности с двух сторон (б, в, д, е), по данным СЭМ, композитных пленок различного состава получены сразу после изготовления пленок.

лы охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Обнаруженная в ходе модельного эксперимента с яблоками антимицробная и антиоксидантная активность данных композитных материалов, проявляющиеся даже при минимальной изученной концентрации ZnGlu-JEO (5%), указывают на перспективу применения МОКП в качестве “контейнеров” или другого рода носителей актив-

ных агентов в функциональных материалах для активной упаковки пищевых продуктов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ проводили с использованием оборудования Центра исследования строения молекул

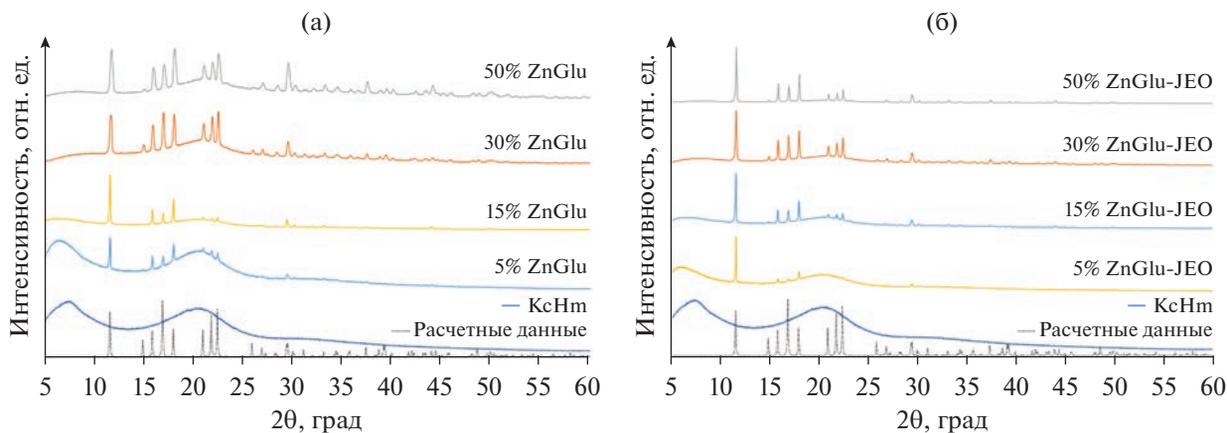


Рис. 3. Данные порошковой рентгеновской дифракции для образцов композитных пленок на основе ZnGlu (а) и ZnGlu-JEO (б) в сравнении с теоретически рассчитанной дифрактограммой ZnGlu.

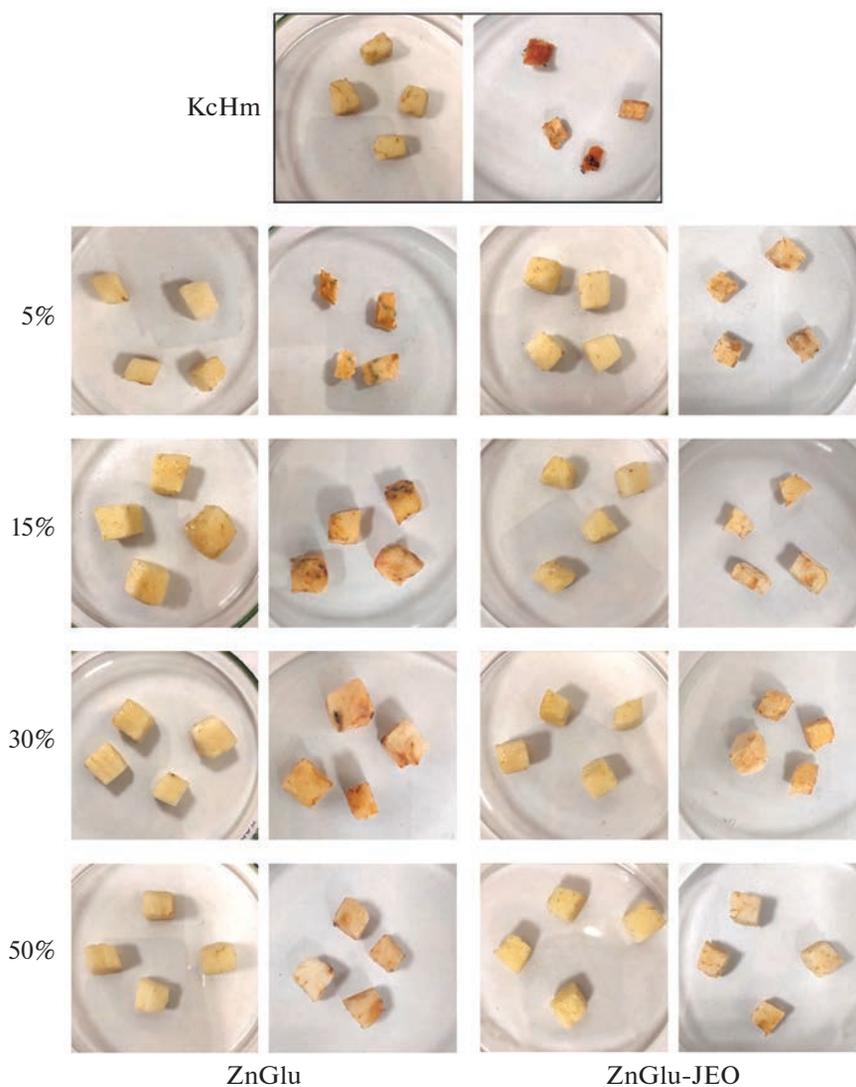


Рис. 4. Фотографии образцов свеженарезанных яблок, покрытых композитными пленочными материалами до и после 7 сут выдерживания во влажной среде.

ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-73-10200).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ozdemir M., Floros J.D. // Crit. Rev. Food Sci. 2004. V. 44. № 3. P. 185.
2. Yildirim S., Röcker B., Pettersen M.K. et al. // Compr. Rev. Food Sci. Food Saf. 2018. V. 17. № 1. P. 165.
3. Siracusa V., Rocculi P., Romani S. et al. // Trends Food Sci. Technol. 2008. V. 19. № 12. P. 634643.
4. Dickinson E. // Food Hydrocoll. 2009. V. 23. № 6. P. 1473.
5. Saha D., Bhattacharya S. // J. Food Sci. Technol. 2010. V. 47. № 6. P. 587.
6. Krempel M., Griffin K., Houryieh H. // Preservatives and Preservation Approaches in Beverages / Ed. Grumezescu A.M., Holban A.M. Academic Press, 2019. P. 427465.
7. Vries J. de // Conf. "CoGums and Stabilisers for the Food Industry – 12". 2004. P. 2331.
8. Jiménez A., Requena R., Vargas M. et al. // Role Mater. Sci. Food Bioengineering / Ed. Grumezescu A.M., Holban A.M. Academic Press, 2018. P. 263299.
9. Carpena M., Nuñez-Estevez B., Soria-Lopez A. et al. // Resources. 2021. V. 10. № 1. P. 7.
10. Sharma S., Barkauskaite S., Jaiswal A.K. et al. // Food Chem. 2021. V. 343. P. 128403.
11. Kykkidou S., Giatrakou V., Papavergou A. et al. // Food Chem. 2009. V. 115. № 1. P. 169.
12. Ayala-Zavala J.F., Silva-Espinoza B.A., Cruz-Valenzuela M.R. et al. // Flavour Fragr. J. 2013. V. 28. № 1. P. 39.
13. Chouhan S., Sharma K., Guleria S. // Medicines. 2017. V. 4. № 3. P. 58.
14. Torres-Martínez R., García-Rodríguez Y.M., Ríos-Chávez P. et al. // Phcog. Mag. 2017. V. 13. Suppl. 4. P. S875.
15. Angelini P., Tirillini B., Akhtar M.S. et al. // Anticancer Plants: Natural Products and Biotechnological Implementations. V. 2 / Ed. Akhtar M.S., Swamy M.K. Singapore: Springer, 2018. P. 207.
16. Sánchez-González L., Chiralt A., González-Martínez C. et al. // J. Food Eng. 2011. V. 105. № 2. P. 246.
17. Perdonés Á., Vargas M., Atarés L. et al. // Food Hydrocoll. 2014. V. 36. P. 256.
18. Acosta S., Chiralt A., Santamarina P. et al. // Food Hydrocoll. 2016. V. 61. P. 233.
19. Zhao J., Wei F., Xu W. et al. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 510. P. 145418.
20. Eddaoudi M., Li H., Yaghi O.M. // J. Am. Chem. Soc., 2000. V. 122. № 7. P. 1391.
21. Huang L., Wang H., Chen J. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2003. V. 58. № 2. P. 105.
22. McKinlay A.C., Morris R.E., Horcajada P. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. № 36. P. 6260.
23. Li J.-R., Sculley J., Zhou H.-C. // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 2. P. 869.
24. Dybtsev D.N., Nuzhdin A.L., Chun H. et al. // Angew. Chem. 2006. V. 118. № 6. P. 930.
25. Horcajada P., Chalati T., Serre C. et al. // Nat. Mater. 2010. V. 9. № 2. P. 172.
26. Wang H.-S. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 349. P. 139155.
27. Horcajada P., Gref R., Baati T. et al. // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 2. P. 1232.
28. Tibbetts I., Kostakis G.E. // Molecules. 2020. V. 25. № 6. P. 1291.
29. Miller S.R., Heurtaux D., Baati T. et al. // Chem. Commun. 2010. V. 46. № 25. P. 4526.
30. Schneemann A., Bon V., Schwedler I. et al. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 16. P. 6062.
31. Lin W., Cui Y., Yang Y. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 44. P. 15882.
32. Noorian S.A., Hemmatinejad N., Navarro J.A.R. // J. Inorg. Biochem. 2019. V. 201. P. 110818.
33. Kathalikkattil A.C., Roshan R., Tharun J. et al. // Chem. Commun. 2016. V. 52. № 2. P. 280.
34. McHugh T.H., Avena-Bustillos R., Krochta J.M. // J. Food Sci. 1993. V. 58. № 4. P. 899.
35. Pak A.M., Zakharchenko E.N., Korlyukov A.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 4. P. 195.
36. Cherrington R., Liang J. Materials and Deposition Processes for Multifunctionality. Oxford: William Andrew Publishing, 2016.
37. Rhein-Knudsen N., Ale M.T., Meyer A.S. // Mar. Drugs. 2015. V. 13. № 6. P. 3340.
38. Riduan S.N., Zhang Y. // Chem. Asian J. 2021. V. 16. № 18. P. 2588.