

Том 50, Номер 4

ISSN 0132-344X
Апрель 2024



КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ

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



НАУКА
— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 50, номер 4, 2024

Синтез и строение комплексов Cd(II) с редокс-активными индофенольными лигандами <i>Е. П. Ивахненко, Ю. Г. Витковская, Н. И. Мережко, П. А. Князев, Г. С. Бородкин, К. А. Лысенко, В. И. Минкин</i>	223
Влияние заместителей в пентафторбензоатном, 2,3,4,5- и 2,3,5,6-тетрафторбензоатных анионах на строение комплексов кадмия <i>М. А. Шмелев, Г. А. Разгоняева, Д. С. Ямбулатов, А. Г. Стариков, А. А. Сидоров, И. Л. Еременко</i>	231
Изучение влияния структуры элиминируемого лиганда на скорость восстановления комплексов кобальта(III) <i>И. А. Никовский, К. А. Спиридонов, А. А. Даньшина, Е. А. Хакина, Ю. В. Нелюбина</i>	251
Диамидофосфин как прекурсор иминофосфонамидинатного лиганда в комплексе иттрия <i>А. Ю. Конохова, М. Ю. Афонин, Т. С. Сухих, С. Н. Конченко</i>	261
Синтез, парообразование и термодинамические характеристики перфтортетрабензоата димolibдена и перфторциклогексаноата серебра <i>Д. Б. Каюмова, И. П. Малкерова, Д. С. Ямбулатов, А. А. Сидоров, И. Л. Еременко, А. С. Алиханян</i>	270
Синтез и строение аренсульфонатов алкилтрифенилфосфония <i>В. В. Шарутин, О. К. Шарутина, Е. С. Механошина</i>	278

УДК 547.022

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ Cd(II) С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ИНДОФЕНОЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

© 2024 г. Е. П. Ивахненко^{1, *}, Ю. Г. Витковская¹, Н. И. Мережко¹, П. А. Князев¹, Г. С. Бородкин¹, К. А. Лысенко², В. И. Минкин¹

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

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

*e-mail: ivakhnenko@sfned.ru

Поступила в редакцию 22.06.2023 г.

После доработки 08.08.2023 г.

Принята к публикации 12.09.2023 г.

Осуществлен синтез аддуктов I, II и III комплексов Cd(II) с редокс-амфотерными 2,6-ди-(*трет*-бутил)-4-((2-гидроксифенил)имино)циклогекса-2,5-диеноновыми лигандами L¹ и L². Строение координированных комплексов I, II и III установлено с помощью РСА (CCDC № 1838319 (II), 1838310 (III) и подтверждено данными ЯМР ¹H, ¹³C, ¹¹³Cd (для комплексов I и III) и ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: редокс-активные лиганды, индофенолы, комплексы кадмия(II), тетраэдрные комплексы кадмия(II), рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X24040017 EDN: NQECRK

Возрастающий интерес к изучению строения и свойств координационных соединений кадмия, отнесенных Всемирной организацией здравоохранения, наряду с соединениями свинца и ртути, к числу трех наиболее токсичных типов веществ [1], в значительной степени обусловливается тем, что в последние годы удалось обнаружить комплексы Cd(II) с органическими лигандами, проявившие высокую антимикробную резистентность [2, 3] и повышенную активность против пораженных раком стволовых клеток [4]. Лиганды, образующие комплексы этого типа, преимущественно представлены полидентатными хелатирующими структурами на основе гидрокси- и тиопроизводных оснований Шиффа и гидразонов [3–9]. При этом представляется интересным использование лигандов с рассредоточенными редокс-активными центрами, способными не только координироваться с атомом металла, но и участвовать в окислительно-восстановительных процессах в связанном виде. В настоящей работе нами осуществлен синтез и изучено кристаллическое и молекулярное строение новых гексакоординированных комплексов Cd(II) с редокс-амфотерными 2,6-ди-(*трет*-бутил)-4-((2-гидроксифенил)имино)циклогекса-2,5-диеноновыми лигандами (L¹ и L²), содержащими два активных ре-

докс-центра, фенольный и *n*-хиноноиминовый [10, 11] (схема 1).

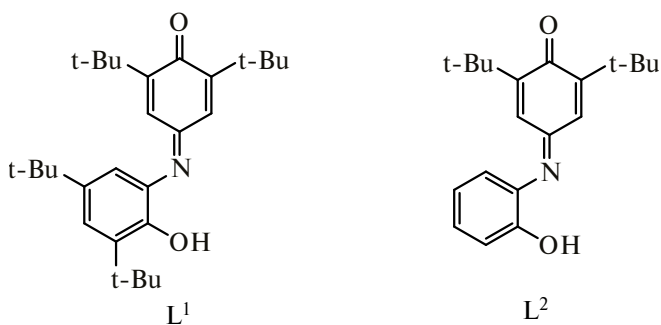


Схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реагенты и растворители были приобретены у коммерческих поставщиков (Aldrich) и использовались без дополнительной очистки. Используемые в синтезе *o*-индофенолы L¹ и L² получены по методике [11]. Соединения охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C и ¹¹³Cd. Спектры ЯМР были зарегистрированы на спектрометрах Varian UNITY-300 (300 МГц для ¹H) и Bruker AVANCE-600 (600 МГц для ¹H, 151 МГц для

^{13}C и ^{133}Cd) ЦКП ЮФУ “Молекулярная спектроскопия” в растворах CDCl_3 , DMSO-d_6 и acetone-d_6 , сигналы отнесены к сигналам остаточных протонов дейтерированных растворителей (7.24, 2.49 и 2.05 м.д. соответственно для ^1H и 77.0 м.д., 39.5, 206.3 и 29.8 м.д. для ^{13}C), ЯМР ^{113}Cd химические сдвиги приведены относительно эталонного соединения Me_2Cd ($\delta = 0$ м.д.). ИК-спектры поликристаллических образцов исследованных соединений снимали на спектрометрах Varian Excalibur 3100 FRT-IR и Bruker Vertex 70. Элементный анализ на C, H, N выполняли на приборе Carlo Erba Instruments TCM 480.

Синтез бис(2,6-ди-(*трет*-бутил)-4-((2-фенолято)имино)циклогекса-2,5-диенон)кадмия (I). Раствор 0.133 г (0.5 ммоль) дигидрата ацетата Cd(II) в 10 мл метанола добавляли к раствору 0.423 г (1.0 ммоль) *o*-индофенола L^1 . Реакционную смесь нагревали 30 мин, после охлаждения оставляли при комнатной температуре на 24 ч. Осадок отфильтровывали и сушили. Получили темно-зеленый кристаллический порошок. Выход – 68%. $T_{\text{пл}} = 224^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2953 (CH_3), 2906 (CH_3), 2866 (CH_3), 1631 (C=O), 1613 ($\text{C=N}_{\text{цикл}}$), 1477 ($\text{C=C}_{\text{ар}}$), 1455 ($\text{C=C}_{\text{ар}}$). Спектр ЯМР ^1H (acetone-d_6 ; δ , м.д.; $^3J_{\text{H-H}}$, Гц): 1.05 (с., 18H, 2(CH_3) $_3$), 1.21 (с., 18H, 2(CH_3) $_3$), 1.29 (с., 18H, 2(CH_3) $_3$), 1.45 (с., 18H, 2(CH_3) $_3$), 6.78 (с., 2H, $\text{H}_{\text{ар}}$), 7.24–7.41 (м., 6H, $\text{H}_{\text{ар}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (acetone-d_6 ; δ , м.д.): 31.31, 34.21, 35.31, 35.73, 54.07, 68.59, 68.72, 119.28, 124.47, 127.04, 128.50, 130.29, 134.15, 135.26, 136.49, 140.46, 150.66, 151.09, 152.24, 153.58, 165.80, 186.92, 197.48, 209.31, 209.34. Спектр ЯМР ^{113}Cd (acetone-d_6 ; δ , м.д.): –637.98.

Найдено, %: C 70.17; H 8.49; N 2.98.
Для $\text{C}_{56}\text{H}_{80}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cd}$
вычислено, %: C 70.23; H 8.42; N 2.93.

Синтез бис(2,6-ди-(*трет*-бутил)-4-((2-фенолято)имино)циклогекса-2,5-диенон)(2,2'-дипиридил)кадмия (II). Раствор 0.133 г (0.5 ммоль) дигидрата ацетата Cd(II) в 10 мл метанола добавляли к раствору 0.423 г (1.0 ммоль) *o*-индофенола L^1 и 0.078 г (0.5 ммоль) 2,2'-дипиридила в 30 мл метанола. Реакционную смесь нагревали 30 мин, после охлаждения оставляли при комнатной температуре на 24 ч. Осадок отфильтровывали и сушили. Получили темно-зеленый кристаллический порошок. Выход – 64%. $T_{\text{пл}} = 210^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2951 (CH_3), 2907 (CH_3), 2865 (CH_3), 1653 (C=O), 1607 ($\text{C=N}_{\text{цикл}}$), 1479 ($\text{C=C}_{\text{ар}}$), 1454 ($\text{C=C}_{\text{ар}}$).

Найдено, %: C 71.14; H 7.94; N 5.04.
Для $\text{C}_{66}\text{H}_{88}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cd}$
вычислено, %: C 71.17; H 7.96; N 5.03.

Синтез гекса(2,6-ди-(*трет*-бутил)-4-((2-фенолято)имино)циклогекса-2,5-диенон)бис(ацетато)тетракадмий (III). Раствор 0.133 г (0.5 ммоль) дигидрата ацетата Cd(II) в 10 мл метанола добавляли к раствору 0.423 г (1.0 ммоль) *o*-индофенола L^2 в 30 мл метанола. Реакционную смесь нагревали 30 мин, после охлаждения оставляли при комнатной температуре на 24 ч. Осадок отфильтровывали и сушили. Получили фиолетовый кристаллический порошок. Выход – 85%. $T_{\text{пл}} = 300^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2999 (CH_3), 2959 (CH_3), 2869 (CH_3), 1686 (C=O), 1624 ($\text{C=N}_{\text{цикл}}$), 1587 ($\text{C=N}_{\text{цикл}}$), 1482 ($\text{C=C}_{\text{ар}}$), 1455 ($\text{C=C}_{\text{ар}}$). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6 ; δ , м.д.; $^3J_{\text{H-H}}$, Гц): 0.84 (с., 36H, 4(CH_3) $_3$), 1.01 (с., 36H, 4(CH_3) $_3$), 1.03 (с., 18H, 2(CH_3) $_3$), 1.40 (с., 18H, 2(CH_3) $_3$), 2.14 (с., 6H, 2(CH_3) $_3$), 5.71 (д., 2H, $\text{H}_{\text{ар}}$, $^3J = 8.2$), 5.76 (т., 2H, $\text{H}_{\text{ар}}$, $^3J = 8.2$), 6.15 (т., 2H, $\text{H}_{\text{ар}}$, $^3J = 8.2$), 6.20 (д., 4H, $\text{H}_{\text{ар}}$, $^3J = 7.9$), 6.37 (д., 2H, $\text{H}_{\text{ар}}$, $^3J = 8.2$), 6.49 (т., 4H, $\text{H}_{\text{ар}}$, $^3J = 7.9$), 6.70 (д., 2H, $\text{H}_{\text{ар}}$, $^3J = 2.3$), 6.92 (д., 4H, $\text{H}_{\text{ар}}$, $^3J = 2.5$), 7.02 (д., 4H, $\text{H}_{\text{ар}}$, $^3J = 2.5$), 7.28 (т., 4H, $\text{H}_{\text{ар}}$, $^3J = 7.9$), 7.66 (д., 4H, $\text{H}_{\text{ар}}$, $^3J = 7.9$), 7.84 (д., 2H, $\text{H}_{\text{ар}}$, $^3J = 2.3$). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6 ; δ , м.д.): 29.13, 29.46, 29.55, 29.85, 35.52, 35.58, 35.87, 116.51, 116.70, 121.69, 122.02, 123.69, 124.73, 125.48, 125.69, 130.80, 131.88, 132.39, 132.96, 135.43, 135.99, 152.09, 153.41, 153.82, 153.94, 157.29, 159.24, 161.79, 180.64, 186.42, 188.12. Спектр ЯМР ^{113}Cd (DMSO-d_6 ; δ , м.д.): –622.53, –691.22.

Найдено, %: C 61.26; H 6.23; N 3.47.
Для $\text{C}_{124}\text{H}_{150}\text{N}_6\text{O}_{16}\text{Cd}_4$
вычислено, %: C 61.28; H 6.22; N 3.46.

РСА проведен на дифрактометре Bruker APEX II Duo (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Атомы водорода локализованы из разностных Фурье-синтезов электронной плотности и уточнены в изотропном приближении по модели “наездника”. Расшифровка и уточнение структур проведены по комплексу программ SHELXTL PLUS [12]. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для II, III приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для структур II и III

Параметр	Значение	
	II	III
Брутто-формула	$C_{69}H_{100}CdN_4O_7$	$C_{124}H_{150}Cd_4N_6O_{16}$
<i>M</i>	1209.92	2436.22
<i>T</i> , К	120(2)	120(2)
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
<i>Z</i>	4	1
<i>a</i> , Å	10.849(2)	12.950(5)
<i>b</i> , Å	27.151(5)	13.724(5)
<i>c</i> , Å	23.083(5)	17.225(6)
α , град	90	86.269(6)
β , град	91.74(3)	82.727(6)
γ , град	90	80.170(5)
<i>V</i> , Å ³	6796(2)	2989.1(19)
ρ (выч.), г/см ³	1.183	1.353
μ , см ⁻¹	0.373	0.766
<i>F</i> (000)	2584	1259
$2\theta_{max}$, град	50	50
Число измеренных отражений	86077	23865
Число независимых отражений	26958	13506
Число отражений с $I > 2\theta(I)$	19512	7541
Число уточняемых параметров	785	699
R_1, wR_2 ($I > 2\theta(I)$)	0.0427, 0.0991	0.0543, 0.0999
R_1, wR_2 (все данные)	0.0696, 0.1118	0.1198, 0.1238
GOOF	1.014	0.904
$\Delta\rho_{max}/\rho_{min}$, e Å ⁻³	0.008 / 0.000	0.001 / 0.000

Таблица 2. Основные длины связей (Å) и валентные углы (град) комплексов II и III

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
II			
Cd(1)–O(1A)	2.2548(12)	O(1A)–C(2A)	1.3157(18)
Cd(1)–O(1)	2.2734(11)	O(2)–C(10)	1.2494(19)
Cd(1)–N(1)	2.3550(14)	O(2A)–C(10A)	1.2499(19)
Cd(1)–N(1A)	2.3610(13)	N(1)–C(1)	1.4036(19)
Cd(1)–N(1B)	2.3650(14)	N(1)–C(7)	1.3188(19)
Cd(1)–N(2B)	2.3757(15)	N(1A)–C(1A)	1.3970(19)
O(1)–C(2)	1.3158(18)	N(1A)–C(7A)	1.3182(19)
III			
Cd(1)–O(1)	2.231(4)	O(1)–C(2)	1.336(6)
Cd(1)–O(1B)	2.253(3)	O(1A)–C(1A)	1.347(7)
Cd(1)–N(1B)	2.331(4)	O(1B)–C(1B)	1.342(6)
Cd(1)–O(1A)	2.341(4)	O(2)–C(10)	1.220(7)
Cd(1)–O(1A)	2.363(3)	O(2A)–C(10A)	1.227(6)
Cd(1)–N(1)	2.391(4)	O(2B)–C(10B)	1.218(6)
Cd(2)–O(1)	2.247(4)	N(1)–C(1)	1.408(7)
Cd(2)–O(1B)	2.275(4)	N(1)–C(7)	1.309(6)
Cd(2)–O(1S)	2.285(4)	N(1A)–C(2A)	1.406(7)
Cd(2)–N(1A)	2.337(5)	N(1A)–C(7A)	1.307(7)

Таблица 2. Окончание

Cd(2)–O(2S)	2.348(4)	N(1B)–C(2B)	1.419(6)
Cd(2)–O(1A)	2.372(4)	N(1B)–C(7B)	1.302(6)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
II			
O(1A)Cd(1)O(1)	176.69(4)	N(1)Cd(1)N(1B)	98.21(5)
O(1A)Cd(1)N(1)	105.77(5)	N(1A)Cd(1)N(1B)	162.62(5)
O(1)Cd(1)N(1)	71.15(4)	O(1A)Cd(1)N(2B)	87.33(5)
O(1A)Cd(1)N(1A)	71.71(4)	O(1)Cd(1)N(2B)	95.91(5)
O(1)Cd(1)N(1A)	107.14(4)	N(1)Cd(1)N(2B)	163.84(5)
N(1)Cd(1)N(1A)	96.03(5)	N(1A)Cd(1)N(2B)	97.09(5)
O(1A)Cd(1)N(1B)	94.76(5)	N(1B)Cd(1)N(2B)	70.79(5)
O(1)Cd(1)N(1B)	86.95(5)	–	–
III			
O(1)Cd(1)O(1B)	173.67(14)	O(1)Cd(2)O(1B)	103.83(13)
O(1)Cd(1)N(1B)	112.79(14)	O(1)Cd(2)O(1S)	103.84(14)
O(1B)Cd(1)N(1B)	72.83(14)	O(1B)Cd(2)O(1S)	102.49(15)
O(1)Cd(1)O(1A)	93.01(13)	O(1)Cd(2)N(1A)	143.01(15)
O(1B)Cd(1)O(1A)	81.67(13)	O(1B)Cd(2)N(1A)	85.78(15)
N(1B)Cd(1)O(1A)	153.81(13)	O(1S)Cd(2)N(1A)	108.82(15)
O(1)Cd(1)O(1A)	76.01(12)	O(1)Cd(2)O(2S)	93.22(15)
O(1B)Cd(1)O(1A)	106.15(13)	O(1B)Cd(2)O(2S)	156.51(15)
N(1B)Cd(1)O(1A)	102.11(14)	O(1S)Cd(2)O(2S)	57.07(17)
O(1A)Cd(1)O(1A)	79.02(14)	N(1A)Cd(2)O(2S)	90.25(16)
O(1)Cd(1)N(1)	72.11(14)	O(1)Cd(2)O(1A)	75.52(12)
O(1B)Cd(1)N(1)	104.78(14)	O(1B)Cd(2)O(1A)	80.57(12)
N(1B)Cd(1)N(1)	97.15(15)	O(1S)Cd(2)O(1A)	176.93(15)
O(1A)Cd(1)N(1)	95.00(14)	N(1A)Cd(2)O(1A)	70.93(14)
O(1A)Cd(1)N(1)	147.20(14)	O(2S)Cd(2)O(1A)	119.89(16)

Полные данные PCA для II, III доступны в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1838319 и 1838310; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция лиганда L¹, в котором *o*-гидроксильный центр пространственно-экранирован двумя объемными *трет*-бутильными группами с ацетатом кадмия, ведет к образованию тетраэдрического комплекса I (схема 2). Строение комплекса I установлено методами спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C и ¹¹³Cd (ЯМР ¹¹³Cd, acetone-d₆, $\delta = -637.98$ м.д.) и данными ИК-спектроскопии.

Реакция лиганда L¹ с ацетатом кадмия в присутствии эквимольного количества NN-хелатирующего 2,2'-дипиридила ведет к образованию октаэдрического комплекса II (схема 3) с выходом 64%. Строение комплекса II установлено ме-

тодами рентгеноструктурного анализа (рис. 1) и данными ИК-спектроскопии.

Исследование комплекса II методом PCA показало, что за счет присутствия 2,2'-дипиридила координационный узел существует в виде искаженного октаэдра, в котором атом кадмия координирован с двумя атомами кислорода (длины связей равны 2.2548(12) и 2.2734(11) Å) и четырьмя атомами азота (длины связей 2.3550(14)–2.3757(15) Å). Валентные углы C(1)N(1)C(7) в лигандах равны 123.76° и 124.30° соответственно. Длины связей C–O(1) и C–O(1A) координационного узла (1.3157(18)–1.3158(18) Å) соответствуют катехолатной редокс-форме лиганда [13].

В отличие от пространственно-экранированного лиганда L¹ его аналог с неэкранированной гидроксильной группой L² в реакции с ацетатом кадмия(II) (схема 4) образует тетраядерный комплекс с необычной молекулярной структурой III. В спектре ЯМР ¹¹³Cd III фиксируются сигналы

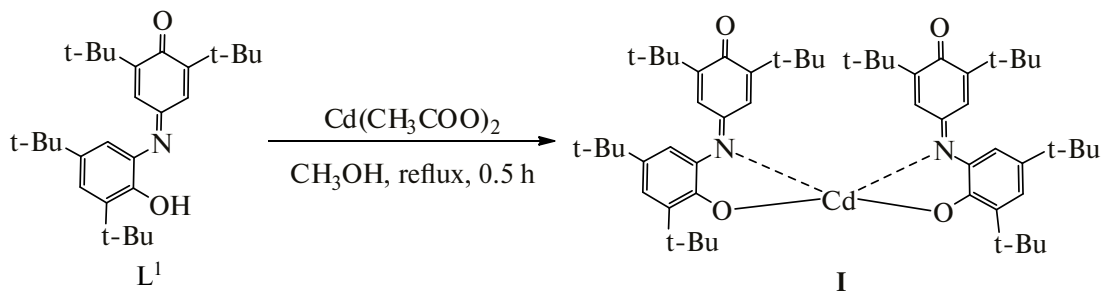


Схема 2.

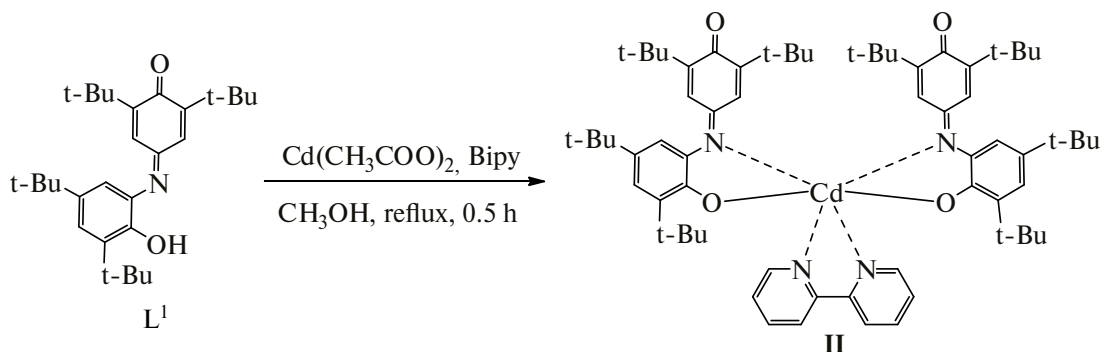


Схема 3.

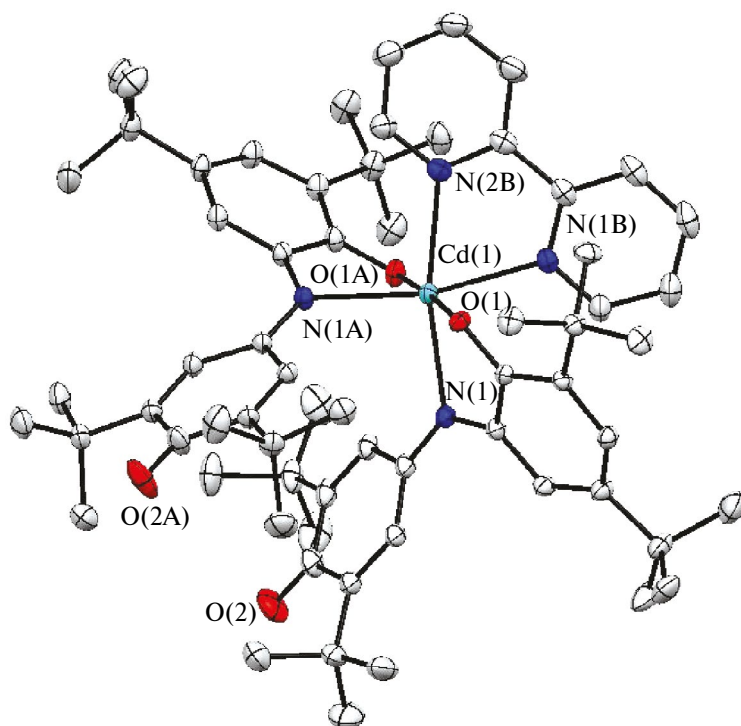


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса II (атомы водорода не показаны, остальные атомы представлены термическими эллипсоидами с 50%-ной вероятностью).

атомов кадмия двух разных структурных типов (рис. 2).

Как следует из данных рентгеноструктурного определения молекулярного строения комплекса III (рис. 3), шесть молекул лиганда L^2 коорди-

нированы четырьмя атомами кадмия двух типов и дополнительно двумя ацетатными фрагментами. Все четыре атома кадмия находятся в центре искаженных октаэдров. Атомы Cd(1) координируются двумя азотами (2.331 и 2.391 Å) и четырьмя кислородами четырех лигандов (2.230–

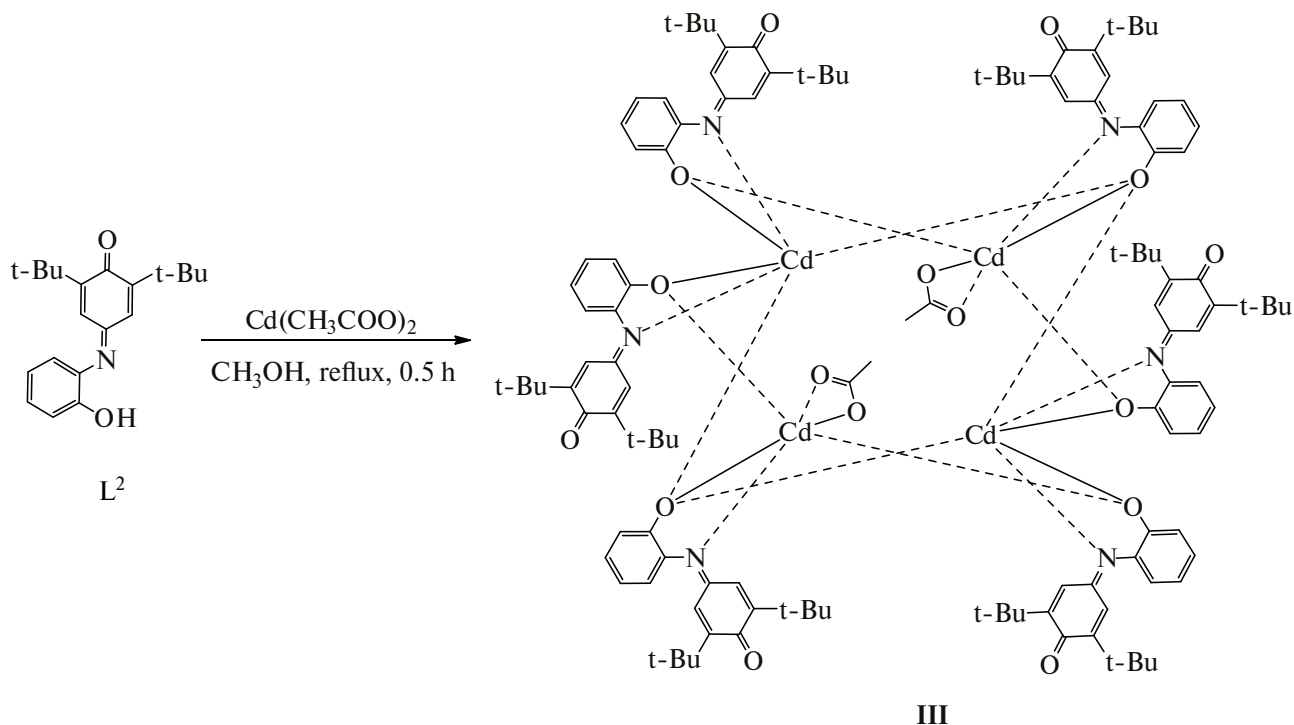
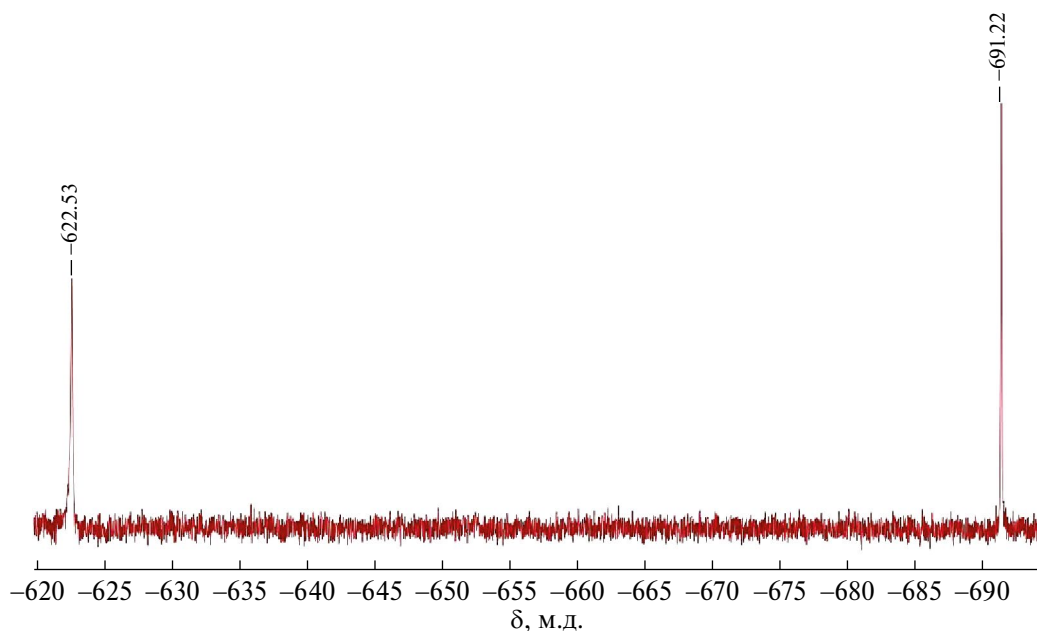


Схема 4.

Рис. 2. Спектр ЯМР ^{113}Cd комплекса III (CDCl_3 , 303 К).

2.362 Å), тогда как атомы Cd(2) координируются одним атомом азота (2.337 Å) и пятью атомами кислорода (2.247–2.372 Å) трех лигандов и одного ацетатного фрагмента. Необходимо отметить, что атомы O(1) и O(1B) одновременно координируют атом Cd(1) и атом Cd(2), тогда как атомы O(1A) одновременно координируют два

атома Cd(1) и один атом Cd(2). Валентные углы в лигандах C(2)N(1)C(7) равны 121.42°, 121.28° и 124.09° соответственно. Плоскости фенольного и циклогексадиенонового циклов лигандов развернуты друг относительно друга на 44.30°, 35.93° и 40.76° соответственно. Длины связей C–O координационного узла (1.336(6)–1.347(7)

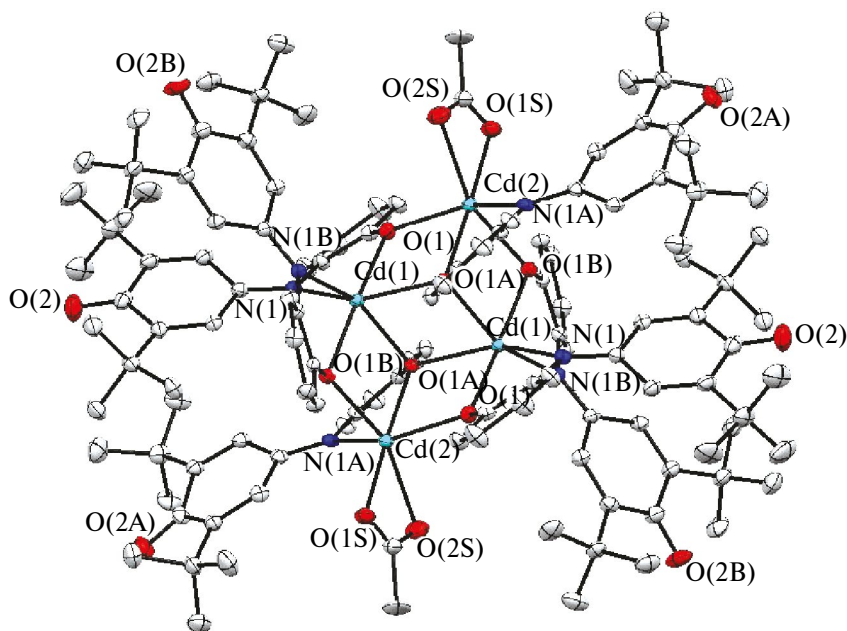


Рис. 3. Молекулярное строение комплекса III (атомы водорода не показаны, остальные атомы представлены термическими эллипсоидами с 50%-ной вероятностью).

А) соответствуют катехолатной редокс-форме лиганда [13].

Ранее были описаны карбоксилатные комплексы кадмия(II), которые образуют кубические полядерные структуры с четырьмя атомами кадмия и мостиковыми атомами кислорода [14–16], однако в случае комплекса III, вероятно, за счет стерического влияния индофенольных лигандов с объемными *трет*-бутильными формирование кубической структуры затруднено. При этом “внешние” атомы Cd(2) остаются координированными ацетатными группами [17].

Таким образом, взаимодействие *о*-индофенольных лигандов L¹ и L² с ацетатом кадмия(II) ведет к образованию комплексов различного состава. На примере лиганда L¹ с пространственно-экранированными двумя объемными *трет*-бутильными группами в индофенольном фрагменте показано образование комплекса с тетраэдрическим координационным узлом и возможность его докоординации NN-хелатирующими соединениями до комплекса с октаэдрическим координационным узлом. При этом отсутствие объемных *трет*-бутильных групп в индофенольном фрагменте лиганда L² снимают стерические ограничения, что ведет к образованию полядерных комплексов Cd(II).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ten Chemicals of Major Public Health Concern. World Health Organization Geneva (Switzerland), 2010. P. 1.
2. Kokanov S.B., Filipović N.R., Višnjevac A. et al. // Appl. Organometal. Chem. 2022. V. 37. № 1. P. 6942.
3. Irfan R.M., Shaheen M.A., Saleem M. et al. // Arabian J. Chem. V. 14. № 10. P. 103308.
4. Todorović R., Cvijetić I., Rodić M.V. et al. // J. Inorg. Biochem. V. 190. P. 45.
5. Mousavi S.A., Montazerzohori M., Naghiha R. et al. // Appl. Organometal. Chem. 2020. V. 34. № 4. P. e5550.
6. Kishore D., Kumar D. // J. Coord. Chem. 2011. V. 64. № 12. P. 2130.
7. Гусев А.Н., Шульгин В.Ф., Кискин М.А. и др. // Коорд. химия. 2011. Т. 37. № 2. С. 119 (Gusev A.N., Shul'gin V.F., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2011. V. 37. № 2. P. 117).
<https://doi.org/10.1134/S1070328411010052>
8. Saghatforoush L.A., Aminkhani A., Ershad S. et al. // Molecules. 2008. V. 13. P. 804.
9. Bjørklund G., Crisponi G., Nurchi V.M. et al. // Molecules. 2019. V. 24. № 18. P. 3247.

10. Олехнович Л.П., Ивахненко Е.П., Любченко С.Н. и др. // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48. № 1. С. 103.
11. Ивахненко Е.П., Витковская Ю.Г., Лысенко К.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2023. Т. 68. № 9.
12. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
13. Bhattacharya S., Gupta P., Basuli F. et al. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 5810.
14. Noth H., Thomann M. // Chem. Ber. 1995. V. 128. P. 923.
15. Кузнецова Г.Н., Ямбулатов Д.С., Кискин М.А. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 8. С. 493 (Kuznetsova G.N., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 8. P. 553). <https://doi.org/10.1134/S1070328420080047>
16. Tong M.-L., Zheng S.-L., Shi J.-X. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2002. V. 8. P. 1727.
17. Liles D.C., McPartlin M., Tasker P.A. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976. V. 14. P. 549.

Cadmium(II) Complexes with Redox-Active Indophenol

Ligands: Synthesis and Structures

**E. P. Ivakhnenko^{1,*}, Yu. G. Vitkovskaya¹, N. I. Merezko¹, P. A. Knyazev¹, G. S. Borodkin¹,
K. A. Lysenko², and V. I. Minkin¹**

¹Research Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

²Moscow State University, Moscow, Russia

*e-mail: ivakhnenko@srfedu.ru

The Cd(II) complexes with redox amphoteric 2,6-di-(*tert*-butyl)-4-((2-hydroxyphenyl) imino)cyclohexa-2,5-dienone ligands L1 and L2 (adducts **I**, **II**, and **III**) are synthesized. The structures of coordinated complexes **I**, **II**, and **III** are determined by X-ray diffraction (XRD) (CIF files CCDC nos. 1838319 (**II**) and 1838310 (**III**)) and confirmed by the ¹H, ¹³C, and ¹¹³Cd NMR spectroscopy (for complexes **I** and **III**) and IR spectroscopy data.

Keywords: redox-active ligands, indophenols, cadmium(II) complexes, tetranuclear cadmium(II) complexes, XRD

REFERENCES

1. Jungwirth, U., Kowol, C.R., Keppler, B.K., et al., Antioxid. Redox. Signaling, 2011, vol. 15, p. 1085.
2. Brown, J.M. and Wilson, W.R., Nat. Rev. Cancer, 2004, vol. 4, p. 437.
3. Denny, W.A., Cancer Invest., 2004, vol. 22, p. 604.
4. Graf, N. and Lippard, S.J., Adv. Drug. Deliv. Rev., 2012, vol. 64, p. 993.
5. Ware, D.C., Siim, B.G., Robinson, K.G., et al., Inorg. Chem., 1991, vol. 30, p. 3750.
6. Craig, P.R., Brothers, P.J., Clark, G.R., et al., Dalton Trans., 2004, vol. 4, p. 611.
7. Failes, T.W., Cullinane, C., Diakos, C.I., et al., Chem.-Eur. J., 2007, vol. 13, p. 2974.
8. Karnthaler-Benbakka, M.S.C., Groza, M.S.D., Kryeziu, M.K., et al., Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 2014, vol. 53, p. 12930.
9. Palmeira-Mello, M.V., Caballero, A.B., Ribeiro, J.M., et al., J. Inorg. Biochem., 2020, vol. 211, p. 111211.
10. Souza, I.S.A., Santana, S.S., Gomez, J.G., et al., Dalton Trans., 2020, vol. 49, p. 16425.
11. Khakina, E.A., Nikovskii, I.A., Babakina, D.A., et al., Russ. J. Coord. Chem., 2023, vol. 49, p. 24. <https://doi.org/10.1134/S1070328422700105>
12. Cioncoloni, G., Senn, H.M., Sproules, S., et al., Dalton Trans., 2016, vol. 45, p. 15575.
13. Vlcek, A.A., Inorg. Chem., 1967, vol. 6, p. 1425.
14. Ma, D.-L., Wu, C., Cheng, S.-S., et al., Int. J. Mol. Sci., 2019, vol. 20, p. 341.
15. Sheldrick, G.M., Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr., 2008, vol. 64, p. 112.
16. Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., et al., J. Appl. Crystallogr., 2009, vol. 42, p. 339.
17. Stamatatos, T.C., Bell, A., Cooper, P., et al., Inorg. Chem. Commun., 2005, vol. 8, p. 533.
18. Alvarez, S., Chem. Rev., 2015, vol. 115, p. 13447.

УДК 661.848; 541.49

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ПЕНТАФТОРБЕНЗОАТНОМ, 2,3,4,5- И 2,3,5,6-ТЕТРАФТОРБЕНЗОАТНЫХ АНИОНАХ НА СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ КАДМИЯ

© 2024 г. М. А. Шмелев¹, Г. А. Разгоняева¹, Д. С. Ямбулатов¹, А. Г. Стариков²,
А. А. Сидоров^{1,*}, И. Л. Еременко¹

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

²НИИ физической и органической химии Южного федерального университета Ростов-на-Дону, Россия

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

Поступила в редакцию 28.06.2023 г.

После доработки 13.11.2023 г.

Принята к публикации 20.11.2023 г.

Синтезированы новые 2,3,4,5-тетрафторбензоатные (6HTfb) и 2,3,5,6-тетрафторбензоатные (4HTfb) комплексы кадмия состава $[\text{Cd}(\text{6HTfb})(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot (\text{6HTfb}) \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Cd}_3(\text{Phen})_2(\text{6HTfb})_6]$ (II, Phen = 1,10-фенантролин), $[\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(\text{4HTfb})_4]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (III) и $[\text{Cd}(\text{Phen})_2(\text{4HTfb})_2]$ (IV). Анализ полученных нами результатов и литературных данных показал, что для формирования координационных полимеров со стопочной упаковкой чередующихся фторированных и нефторированных ароматических фрагментов неблагоприятным фактором является уменьшение количества фторных заместителей. Так, в случае 2,4,5-трифторбензоатного комплекса наблюдается формирование типичной “тривиальной” структуры биядерного комплекса кадмия с экранированным лигандами металлоостовом. Синтез 2,3,4,5- и 2,3,5,6-тетрафторбензоатных комплексов позволил зафиксировать пограничную ситуацию и показать, что на строение продуктов комплексообразования влияет не только количество, но и положение фторных заместителей. С использованием данных квантово-химических расчетов было показано, что для формирования координационных полимеров необходимо образование устойчивого в растворе молекулярного прекурсора со структурой “китайского фонарика”, а для формирования необычных “сплюснутых” биядерных комплексов с дополнительно координированными молекулами воды – образование двухмостиковых биядерных комплексов, способных переходить в конформацию с разблокированными координационно ненасыщенными металлоцентрами.

Ключевые слова: кадмий, тетрафторбензоаты, пентафторбензоаты, координационные полимеры, нековалентные взаимодействия, квантовохимические расчеты

DOI: 10.31857/S0132344X24040022 EDN: NQCTRL

Химическое поведение карбоксилатных комплексов 3d-металлов и кадмия имеет много общих черт. Отличия прежде всего связаны с большими координационными числами и большими длинами связей, которые ионы кадмия образуют с донорными атомами координационного окружения. Это, в свою очередь, отражается в заметно более выраженной по сравнению с 3d-металлами склонностью кадмия к образованию координационных полимеров [1–3]. Вклад различных нековалентных взаимодействий в стабилизацию полимерных структур может заметно усиливать эту тенденцию [4, 5], а появление стерических затруднений – ей препятствовать [6–10]. В качестве одного из типов нековалентных взаимодействий можно указать стэкинг-взаимодействия ареновых и перфторареновых

фрагментов. Эти взаимодействия были изучены на примере сокристаллизатов гексафторбензола с бензолом и других систем арен–перфторарен [11–13]. При одновременной координации гетероциклических ароматических N-донорных лигандов и пентафторбензоатных анионов к одному иону металла мы наблюдали формирование аналогичных нековалентных взаимодействий [14–17], как и в случае вышеупомянутых органических сокристаллизатов. При этом фиксация лигандов на металлоцентрах позволяет достичь большего структурного разнообразия по сравнению с сокристаллизатами свободных органических молекул, а сам процесс создания заданных сочетаний ароматических фрагментов разной природы становится в гораздо большей степени управляемым. Сочетание пентафторбензоатных

анионов и *N*-донорных ароматических лигандов в гомометаллических или гетерометаллических комплексах кадмия, как правило, приводит к сближению и параллельному, стопочному расположению ароматических фрагментов, что, в свою очередь, приводит к разблокированию металлоцентров и формированию координационных полимеров различного состава и строения [14–17]. Особенностью этих полимеров является то, что они сформированы из мономерных фрагментов, имеющих состав характерный для известных молекулярных комплексов [18–24]. Однако эти структурные блоки имеют совершенно иное строение и искажены так, чтобы лиганды не препятствовали формированию цепи координационного полимера, они как бы “сплющены” и предорганизованы для связывания в полимерную структуру. Совершенно очевидно, что такие “сплюснутые” фрагменты не могут существовать в форме соответствующих устойчивых молекулярных комплексов, поскольку металлоцентры в местах обрыва полимерной цепи окажутся координационно ненасыщенными. Показателен пример 2,3,4,5-тетрафторбензоатных (**6Htfb**) комплексов кадмия $[Cd_2(H_2O)_2(Phen)_2(6Htfb)_4]$ и $[Cd_2(H_2O)_2(Quin)_2(6Htfb)_4]$ (Phen = 1,10-фенантролин; Quin = хинолин), ароматические циклы лигандов ориентированы параллельно, а биядерные металлофрагменты $\{Cd_2(Hphen)_2(6Htfb)_4\}$ и $\{Cd_2(Quin)_2(6Htfb)_4\}$ имеют аналогичное строение, что и пентафторбензоатные фрагменты [14]. Но вместо образования координационных полимеров происходила координация молекул воды к разблокированным металлоцентрам, а также образование биядерных молекулярных комплексов.

Анализ строения комплексов на основе данных рентгеноструктурного анализа позволяет исследовать геометрию молекулы в кристалле, но не всегда способен объяснить, почему наличие одинаковых структурных мотивов при очень близком составе соединений может приводить к формированию совершенно разного молекулярного строения. Квантовохимические расчеты дают возможность установить, какое строение могла бы иметь изолированная молекула, т.е. охарактеризовать другие ее возможные изомеры или конформации, некоторые из которых могут существовать, например, в растворах или газовой фазе. Выявление таких структур расчетными методами способно дать объяснение полученным экспериментальным данным. Поэтому квантовохимические расчеты, выполняемые параллельно с синтезом и исследова-

нием строения новых соединений, фактически выступают наравне с другими физическими методами исследования, позволяя увидеть те состояния молекул, которые не всегда удается зафиксировать экспериментально. Цель нашей работы – анализ экспериментальных данных и нахождение на основе результатов химических экспериментов и квантово-химических расчетов возможных причин формирования соединений аналогичных пентафторбензоатным координационным полимерам и объяснение различного строения пентафторбензоатных, 2,3,4,5-тетрафторбензоатных и 2,3,5,6-тетрафторбензоатных комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом комплексов **I**, **III**, **IV**, выполняли на воздухе с использованием дистиллированной воды и этанола (96%). Синтез и выделение продукта **II** проводили в безводной среде с использованием стандартной техники Шленка, толуол (“х.ч.”, “Химмед”) сушили над металлическим натрием и хранили над комплексом натрия с бензофеноном, отбирали конденсацией непосредственно перед синтезом. Для получения новых соединений использовали следующие реагенты: $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (99%, Acros organics), KOH (“ч.д.а.”), 2,3,4,5-тетрафторбензойная кислота (**H(6Htfb)**, 98%, P&M Invest), 2,3,5,6-тетрафторбензойная кислота (**H(4Htfb)**, 98%, P&M Invest), Phen (99%, Alfa Aesar). $Cd(OH)_2$ получали реакцией стехиометрических количеств KOH и $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ в воде.

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

Синтез $[Cd(6Htfb)(H_2O)_3]_n \cdot n(6Htfb) \cdot 2nH_2O$ (I). К суспензии 0.300 г (2.049 ммоль) свежесозданного $Cd(OH)_2$ в 30 мл воды добавляли 0.795 г (4.098 ммоль) **H(6Htfb)**. Реакционную смесь перемешивали до полного растворения $Cd(OH)_2$, после чего полученный раствор оставляли испаряться при комнатной температуре. Выпавшие через 2 сут бесцветные кристаллы отделяли от раствора фильтрованием на бумажном фильтре. Выход соединения **I** – 99.6% (1.017 г) в расчете на $Cd(OH)_2$.

Найдено, %: С 29.8; Н 2.0.
Для $C_{14}H_{10}O_8F_8Cd$
вычислено, %: С 29.5; Н 1.8.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 3405 ср, 1526 с, 1472 ср, 1400 с, 1270 ср, 1194 ср, 1106 ср, 1034 с, 924 ср, 880 ср, 780 с., 713 ср, 626 ср, 529 ср, 432 ср.

Синтез $[Cd_3(Phen)_2(6Htfb)_6]$ (II). Безводный 2,3,4,5-тетрафторбензоат кадмия получали из тетрафторбензоата кадмия I нагреванием при $100^\circ C$ в течение 10 ч в динамическом вакууме. В стеклянную ампулу помещали навески безводного 2,3,4,5-тетрафторбензоата кадмия (0.498 г, 1 ммоль) и 1,10-фенантролина (0.180 г, 1 ммоль), дегазировали в динамическом вакууме в течение 30 мин, конденсировали толуол (30 мл), ампулу запаивали и нагревали на масляной бане при температуре $120^\circ C$ до полного растворения реагентов (5 ч). Реакционную смесь охлаждали ($10^\circ C/ч$) до $90^\circ C$ и наблюдали образование кристаллов. Термостатирование (3 ч) и дальнейшее охлаждение реакционной смеси до комнатной температуры приводили к образованию бесцветных кристаллов в форме параллелепипедов. Выход соединения II – 0.495 г (80%) в расчете на безводный 2,3,4,5-тетрафторбензоат кадмия.

Найдено, %: С 42.6; Н 1.1; N 2.9.
Для $C_{66}H_{22}N_4O_{12}F_{24}Cd_3$
вычислено, %: С 42.7; Н 1.2; N 3.0.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 3079 сл, 3066 сл, 1639 сл, 1585 ср, 1520 с, 1476 ср, 1429 ср, 1396 ср, 1368 ср, 1349 ср, 1326 ср, 1286 сл, 1261 сл, 1255 ср, 1225 сл, 1207 сл, 1183 сл, 1144 ср, 1095 ср, 1026 с, 994 сл, 965 сл, 910 ср, 883 ср, 864 ср, 843 ср, 801 ср, 797 ср, 771 с, 753 с, 725 о.с, 704 с, 692 ср, 639 сл, 618 сл, 555 сл, 521 сл, 509 сл, 490 сл, 471 сл, 456 сл, 444 сл, 423 ср, 406 ср.

Синтез $[Cd_2(Phen)_2(4Htfb)_4]_n \cdot 2nH_2O$ (III). К суспензии $Cd(OH)_2$ (0.050 г, 0.342 ммоль) в 20 мл воды добавляли $H(4Htfb)$ (0.133 г, 0.685 ммоль) и перемешивали при $80^\circ C$ до полного растворения реагентов. Полученный бесцветный раствор упаривали досуха и образовавшийся осадок растворяли в 25 мл EtOH при $70^\circ C$. К полученному раствору добавляли Phen (0.062 г, 0.342 ммоль) и перемешивали 10 мин при $70^\circ C$. Бесцветный раствор выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении. Образовавшиеся через 5 сут бесцветные кристаллы, пригодные для PCA, отделяли декантацией, промывали холодным EtOH ($T \approx 5^\circ C$) и сушили на воздухе. Вы-

ход соединения III – 0.180 г (75.6%) в расчете на $Cd(OH)_2$.

Найдено, %: С 44.5; Н 1.8; N 3.8.
Для $C_{52}H_{24}N_4O_{10}F_{16}Cd_2$
вычислено, %: С 44.8; Н 1.7; N 4.0.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3080 сл, 1976 сл, 1582 с, 1518 с, 1473 с, 1429 с, 1396 с, 1361 с, 1322 ср, 1286 сл, 1255 с, 1224 сл, 1204 ср, 1184 сл, 1143 ср, 1096 ср, 1025 с, 909 ср, 883 ср, 864 ср, 844 с, 802 с, 795 с, 772 с, 754 с, 726 с, 704 с, 692 ср, 639 сл, 619 сл, 598 сл, 575 сл, 552 сл.

Синтез $[Cd(Phen)_2(4Htfb)_2]$ (IV) проводили по методу, аналогичному для III, с использованием 0.124 г Phen (0.685 ммоль). Бесцветный раствор выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении. Образовавшиеся через 2 сут бесцветные кристаллы, пригодные для PCA, отделяли декантацией, промывали холодным EtOH ($T \approx 5^\circ C$) и сушили на воздухе. Выход соединения IV – 0.202 г (68.9%) в расчете на $Cd(OH)_2$.

Найдено, %: С 53.3; Н 1.9; N 6.1.
Для $C_{76}H_{36}N_8O_8F_{16}Cd_2$
вычислено, %: С 53.1; Н 2.1; N 6.5.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3854 сл, 3838 сл, 3801 сл, 3674 сл, 2987 ср, 2971 ср, 2900 ср, 2360 сл, 2341 сл, 2161 ср, 1978 сл, 1741 сл, 1717 сл, 1588 с, 1519 ср, 1470 с, 1420 с, 1392 с, 1376 с, 1262 ср, 1222 ср, 1142 ср, 1093 с, 1077 ср, 1065 с, 1049 с, 1026 сл, 907 ср, 881 ср, 862 ср, 845 с, 799 сл, 769 ср, 727 с, 692 ср, 636 с, 620 ср, 576 сл, 566 сл, 556 ср.

PCA монокристаллов соединений I–IV выполнен на дифрактометре Bruker Apex II или Bruker D8 Venture, оборудованном CCD-детектором (MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) [25]. Для всех соединений введена полуэмпирическая поправка на поглощение по программе SADABS [26]. Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода при атомах углерода органических лигандов генерированы геометрически и уточнены в модели “наездника”, атомы водорода OH-групп локализованы из разностных Фурье-синтезов. Расчеты проведены по комплексу программ SHELX [27] с использованием OLEX2 [28]. Геометрию полиэдров определяли по значению коэффициента Cshm с использованием программы SHAPE 2.1 [29]. Коэффициент Cshm показывает отклонение координат атомов в коор-

динационном окружении иона металла от вершин идеальных многогранников. Полное соответствие геометрии полиэдра с идеальными многогранниками достигается при значении C_{shm} , равном 0. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур I–IV приведены в табл. 1, основные расстояния и углы внутри- и межмолекулярных взаимодействий – в табл. 2–4, их основные расстояния и углы – в табл. 5.

Координаты атомов и другие параметры соединений I–IV депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2090783, 2090788, 2090778, 2090782 соответственно; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Квантово-химические расчеты выполнены с помощью программы Гауссиан 16 [30] методом

теории функционала плотности (DFT) [31] с использованием функционала B3LYP [32], хорошо зарекомендовавшего себя при изучении аналогичных биядерных карбоксилатных комплексов металлов [33–35], и валентно-расщепленного базиса с включением поляризаационные и диффузные функций Def2-TZVP, обеспечивающего разумный компромисс между уровнем приближения и временем проведения расчетов. Вследствие высокой стереохимической нежесткости исследуемых комплексов для моделирования эффектов упаковки использовались эмпирические поправки Гримме D3BJ [36], функционал CAM-B3LYP [37], позволяющий описывать дальнедействующие взаимодействия, а также комбинация этих подходов. Обсуждаемые в статье структуры комплексов вычислены посредством полной оптимизации геометрии без наложения симметричных ограничений с проверкой

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур I–IV

Параметр	I	II	III	IV
Брутто-формула	$C_{14}H_{10}CdF_8O_8$	$C_{66}H_{22}Cd_3F_{24}N_4O_{12}$	$C_{26}H_{12}CdF_8N_2O_5$	$C_{38}H_{18}CdF_8N_4O_4$
M	570.62	1856.07	696.78	858.96
T , К	100(2)	150(2)	296(2)	100(2)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$C2/c$	$C2/c$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
a , Å	37.387(3)	21.6817(10)	7.081(3)	12.916(3)
b , Å	6.5416(6)	20.8869(9)	13.396(3)	14.6722(17)
c , Å	14.2292(12)	14.4460(7)	14.016(5)	17.805(3)
α , град	90	90	108.103(11)	90
β , град	103.242(4)	94.028(2)	102.634(18)	91.588(8)
γ , град	90	90	99.993(16)	90
V , Å ³	3387.5(5)	6525.9(5)	1190.7(8)	3372.9(9)
Z	8	4	2	4
ρ (выч.), г/см ³	2.238	1.889	1.943	1.692
μ , мм ⁻¹	1.422	1.104	1.025	0.741
θ_{max} , град	24.403	25.996	24.407	25.998
T_{min} / T_{max}	0.5456 / 0.7461	0.689 / 0.782	0.749 / 0.904	0.5549 / 0.7453
Число измеренных рефлексов	11601	25864	6336	24299
Число независимых рефлексов	2771	6383	3790	6546
Число рефлексов с $I > 2\sigma I$	2349	5916	3140	4242
R_{int}	0.0555	0.0215	0.0384	0.1064
Число уточняемых параметров	691	989	6135	667
GOOF	1.049	1.042	1.077	0.965
$R_1 (I > 2\sigma(I))$	0.0360	0.0233	0.0566	0.0526
$wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0901	0.0591	0.1381	0.1505
$\Delta\rho_{min} / \Delta\rho_{max}$, e Å ⁻³	–0.835/1.672	–0.394/0.478	–0.846/1.141	–0.822/0.884

Таблица 2. Параметры водородных связей в кристалле комплексов I–IV

Водородная связь	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	Процент от суммы ВДВ радиусов D и A	Угол DNA, град
I					
O(5)–H(5A)···O(4)	0.88	1.97	2.730(4)	89.8	144
O(5)–H(5B)···O(3)	0.88	1.97	2.771(4)	91.1	150
O(6)–H(6A)···O(5)	0.83	1.98	2.778(5)	91.4	162
O(6)–H(6B)···O(3)	0.83	1.80	2.620(5)	86.2	170
O(7)–H(7A)···O(2)	0.87	1.90	2.712(4)	89.1	154
O(7)–H(7B)···O(1)	0.88	1.93	2.775(4)	91.1	160
O(8)–H(8)···O(4)	0.82	1.94	2.738(4)	90.0	166
O(9)–H(9)···O(4)	0.72	2.09	2.790(5)	91.7	165
C(14)–H(14)···O(3)	0.95	2.41	2.734(6)	84.7	100
II					
C(21B)–H(21B)···O(6)	0.95	2.34	2.688(5)	83.2	101
C(22)–H(22)···O(1)	0.95	2.59	3.146(3)	97.5	117
C(23)–H(23)···F(17B)	0.95	2.53	3.010(4)	94.9	112
III					
O(5)–H(5A)···O(4)	0.85	1.90	2.746(9)	90.3	173
C(12)–H(12)···O(5)	0.93	2.28	3.188(9)	99.0	165
IV					
C(17)–H(17)···O(4)	0.95	2.41	3.099(6)	95.9	129
C(32)–H(32)···F(3)	0.95	2.40	2.960(6)	93.3	117

Таблица 3. Таблица π··π-взаимодействий в кристаллической упаковке комплексов I–IV*

Взаимодействие	Cg...Cg, Å	Cg...Perp, Å	α, град	β, град	γ, град
I					
6Htfb···6Htfb	3.659(3)	3.200(2)	3.9(3)	25.6	29.0
II					
Phen···Phen	3.405(1)	3.404(1)	0.0(1)	1.4	1.4
Phen···Phen	3.535(7)	3.287(5)	3.0(6)	21.6	21.6
6Htfb···6Htfb	3.599(1)	3.388(1)	0.8(1)	18.9	17.7
6Htfb···6Htfb	3.530(1)	3.423(1)	1.1(1)	14.1	14.1
III					
Phen···4Htfb	3.484(5)	3.386(3)	6.3(4)	17.5	13.6
Phen···4Htfb	3.622(5)	3.384(3)	6.3(4)	26.0	20.9
IV					
Phen···Phen	3.553(3)	3.294(2)	9.5(2)	18.2	22.0
Phen···Phen	3.543(3)	3.378(2)	1.3(2)	18.9	17.6

*Cg – центроид ароматических колец; Perp – перпендикуляр к плоскости кольца; α – двугранный угол между плоскостями I и J; β – вектор угла Cg(I) → Cg(J) или Cg(I) → Me и нормаль к плоскости I; γ – вектор угла Cg(I) → Cg(J) и нормаль к плоскости J.

Таблица 4. Таблица C–F··π-взаимодействий в кристаллической упаковке комплексов I–IV

Взаимодействие	F...Cg, Å	F...Perp, Å	γ, град	CFCg, град	C...Cg, Å
I					
C(11)–F(11)···Cg(1)	3.319(4)	3.077	21.97	100.8(3)	3.808(6)
C(28)–H(28B)···Cg(2)	3.262(8)	3.066	19.98	99.0(4)	3.746(6)
II					
C(14)–F(10B)···Cg(3)	3.392(2)	3.327	11.18	143.6(1)	4.527(3)

Таблица 4. Окончание

Взаимодействие	F...Cg, Å	F...Perp, Å	γ, град	CFCg, град	C...Cg, Å
C(13)–F(13)···Cg(4)	3.292(2)	3.194	13.98	91.2(1)	3.583(3)
C(20B)–F(20B)···Cg(2)	3.464(6)	3.082	27.16	171.3(5)	4.822(5)
C(20A)–F(20A)···Cg(6)	3.609(10)	3.323	22.96	66.8(6)	3.319(12)
III					
C(6)–F(6)···Cg(6)	3.465(6)	3.210	22.14	84.0(4)	3.585(9)
C(7)–F(7)···Cg(6)	3.363(6)	3.076	23.82	85.1(4)	3.515(9)
C(14)–F(14)···Cg(2)	3.475(6)	3.264	20.05	134.6(5)	4.516(9)
IV					
C(3)–F(3)···Cg(4)	3.406(4)	3.345	10.88	95.7(3)	3.786(6)
C(4)–F(4)···Cg(8)	3.332(5)	3.312	6.31	125.4(3)	4.264(6)
C(11)–F(11)···Cg(7)	3.247(4)	2.982	23.33	106.0(3)	3.847(6)
C(14)–F(14)···Cg(6)	3.563(4)	3.359	19.51	101.1(3)	4.050(6)

Таблица 5. Основные геометрические характеристики комплексов I–IV

Связь	d, Å			
	I	II	III	IV
Cd–N (Phen)	–	2.294(2), 2.351(2)	2.298(6), 2.333(6)	2.338(4)–2.382(4)
Cd–O (H ₂ O)	2.296(3)–2.559(3)	–	–	–
Cd–O (RCOO [–])	2.305(3), 2.549(3)	2.220(1)–2.651(2)	2.203(5)–2.558(5)	2.258(3), 2.279(4)
Cd···Cd	3.845	3.538	4.213	8.903
Угол	ω, град			
CdCdCd	142.37	180.00	120.86	–

устойчивости волновой функции. На предварительном этапе расчеты были выполнены в базисе Def2-SVP, рассчитанные структуры получены с использованием валентно-расщепленного базиса Def2-TZVP. Графические изображения молекулярных структур получали с помощью программы ChemCraft [38].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами было показано, что строение фрагмента $\{Cd_2(Phen)_2(6Htfb)_4\}$ в 2,3,4,5-тетрафторбензойном комплексе $[Cd_2(H_2O)_2(Phen)_2(6Htfb)_4]$ практически такое же, как у биядерного фрагмента пентафторбензоатного координационного полимера $\{Cd_2(Phen)_2(Pfb)_4\}_n$ [14]. Представлялось интересным выяснить, приведет ли отсутствие воды в реакционной смеси к выделению соединения аналогичного пентафторбензоатному полимеру. Нами были предприняты попытки получения 2,3,4,5-тетрафторбензоатного комплекса кадмия с 1,10-фенантролином из безводной соли, обезвоженного ацетонитрила и в инертной атмосфере. Безводный 2,3,4,5-тетрафторбензоат кадмия получали из соли $[Cd(6Htfb)(H_2O)_3]_n \cdot n(6Htfb)$

$\cdot 2nH_2O$ (I) нагреванием при 100°C в течение 10 ч в динамическом вакууме. Однако удаление молекул воды из реакционной смеси привело к формированию молекулярного трехядерного комплекса $[Cd_3(Phen)_2(6Htfb)_6]$ (II).

Исследуемые нами системы, формирующиеся под влиянием стэкинг-взаимодействий арен–перфторарен, очень чувствительны к любым изменениям в строении фторпроизводного бензойной кислоты и N-донорного лиганда. Согласно литературным данным структурообразующие эффекты нековалентных взаимодействий типа арен–перфторарен уменьшаются при уменьшении количества атомов фторов в ароматическом фрагменте. Введение атомов фтора приводит к уменьшению π-плотности в кольце, в результате чего очень выгодными становятся стекинг-взаимодействия с π-насыщенными системами, не содержащими акцепторных заместителей либо содержащими донорные. Так, 2,4,5-трифторбензоатный [39], 2-фторбензоатный [40] имеют уже типичное для таких соединений двухмостиковое биядерное строение $[Cd_2(Phen)_2(\mu-OOCR)_2(OOCR)_2]$, как и бензо-

атный комплекс [41]. Очевидно, что уменьшение количества атомов фтора в карбоксилатном анионе уменьшает силу нековалентных взаимодействий между фторированными и незамещенными ароматическими фрагментами. Эти взаимодействия уже не могут обеспечить параллельного расположения координированных молекул 1,10-фенатролина и ароматических заместителей карбоксилатных анионов в комплексах $[\text{Cd}_2(\text{L})_2(\text{OOCR})_4]$, и эффекты, связанные с формированием полимерных структур, уже не проявляются. С этой точки зрения 2,3,4,5-тетрафторбензоатные комплексы иллюстрируют граничные условия проявления специфичных структурообразующих эффектов. Однако можно было ожидать, что на строение образующихся соединений будет влиять не только количество фторных заместителей, но и их положение. Поэтому было целесообразно получить и комплексы с другим, 2,3,5,6-тетрафторбензоатным (4Htfb), изомером аниона, в котором атом водорода находится в положении пара, а не орто. В отличие от 6Htfb в реакции с Phen при соотношения $\text{Cd} : \text{Phen} = 1 : 1$ формируется координационный полимер $[\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(4\text{Htfb})_4]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (III), который не является аналогом пентафторбензоатного (Pfb) полимера $[\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(\text{Pfb})_4]_n$ [14]. При соотношении $\text{Cd} : \text{Phen} = 1 : 2$ был получен молекулярный комплекс $[\text{Cd}(\text{Phen})_2(4\text{Htfb})_2]$ (IV), имеющий такое же строение, что и известный пентафторбензоат $[\text{Cd}(\text{Phen})_2(\text{Pfb})_2]$ [14].

По данным рентгеноструктурного анализа ионное соединение $[\text{Cd}(6\text{Htfb})(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n(6\text{Htfb}) \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (I) образовано катионным цепочным 1D-координационным полимером $\{\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4(6\text{Htfb})\}_n^+$, в структуре которого соседние ионы кадмия связаны друг с другом двумя мостиковыми молекулами воды. Ионы кадмия достраивают свое окружение до квадратной антипризмы (CdO_8 , CShM = 1.445) координацией хелатно связанного аниона 6Htfb и двух монодентатно связанных молекул воды. Компенсация положительного заряда катионной цепочки происходит за счет не участвующего в координации к иону металла аниона 6Htfb, который связан водородными связями с координированными к ионам кадмия молекулами воды (см. табл. 2). Координированные и сольватные молекулы воды, а также атомы кислорода и фтора анионов 6Htfb задействованы в водородном связывании с формированием супрамолекулярного 2D-слоя (см. табл. 2, рис. 1). Также полимерная цепь дополнительно стабилизирована за счет C—F \cdots л-взаимодействий (см. табл. 4, рис. 2) и л \cdots л-взаимодей-

ствий между парами 6Htfb анионов. Основные длины связей и расстояния приведены в табл. 5.

Аналогичные по составу ионные соединения были получены в случае пентафторбензоата [41] и тетрафтортерефталата [42] кадмия. При сравнении идентичных по составу пентафторбензоата (Pfb) $[\text{Cd}(\text{Pfb})(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n(\text{Pfb}) \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ и 2,3,4,5-тетрафторбензоата кадмия I было выявлено, что замена Pfb аниона на 6Htfb приводит к сокращению длин связей Cd—O в среднем на 0.1 Å, а также расстояний Cd...Cd в полимерной цепи на 0.05 Å. Также наблюдается большее перекрытие и значительное сокращение расстояний между плоскостями ароматических фрагментов в случае соединения I по сравнению с пентафторбензоатным комплексом (расстояние между центроидами составляет 3.659(3) Å в случае комплекса I и 4.192(4) Å в случае комплекса $[\text{Cd}(\text{Pfb})(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n(\text{Pfb}) \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$). При этом каких-то очевидных выводов об отличии в поведении пентафторбензоатных и 2,3,4,5-тетрафторбензоатных комплексов на основании строения исходных аквадикарбоксилатов сделать нельзя.

Комплекс II кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $C2/c$ с центром инверсии на центральном ионе кадмия. В структуре II каждый концевой ион кадмия связан с центральным ионом металла двумя хелатно-мостиковыми и одним мостиковым 6Htfb анионами (рис. 3) с формированием линейного трехъядерного металлоостова (угол Cd—Cd—Cd составляет 180°). Концевые атомы кадмия достраивают свое окружение до одношапочной тригональной призмы координацией хелатно-связанной молекулы Phen (CdO_5N_2 , CShM = 4.483). Геометрия центрального иона Cd соответствует октаэдру (CdO_6 , CShM = 0.213). Основные длины связей и углы представлены в табл. 5.

В упаковке соединения II наблюдается формирование межмолекулярных л \cdots л-взаимодействий между парами молекул Phen и 6Htfb (см. табл. 3, рис. 4), что приводит к образованию супрамолекулярных стопок, направленных вдоль оси *a* (Phen \cdots Phen) и вдоль оси *c* (6Htfb \cdots 6Htfb). Также кристаллическая упаковка II дополнительно стабилизирована рядом взаимодействий C—F \cdots л, C—F \cdots H и C—H \cdots O с формированием супрамолекулярной каркасной структуры (см. табл. 2, 4).

По данным КБСД для комплексов кадмия с анионами монокарбоновых кислот и 1,10-фена-

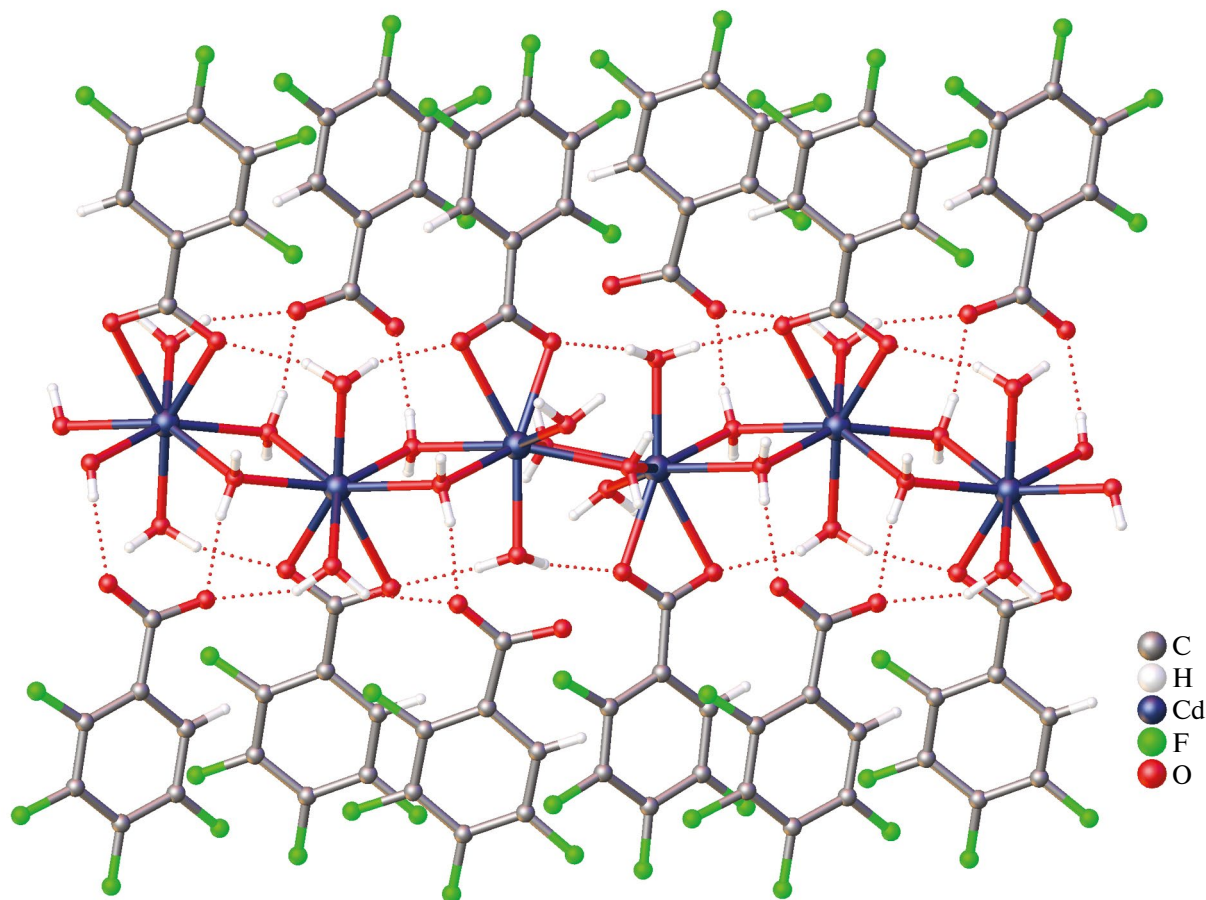


Рис. 1. Фрагмент полимерной цепи соединения I. Сольватные молекулы воды не показаны. Пунктирными линиями показаны водородные связи.

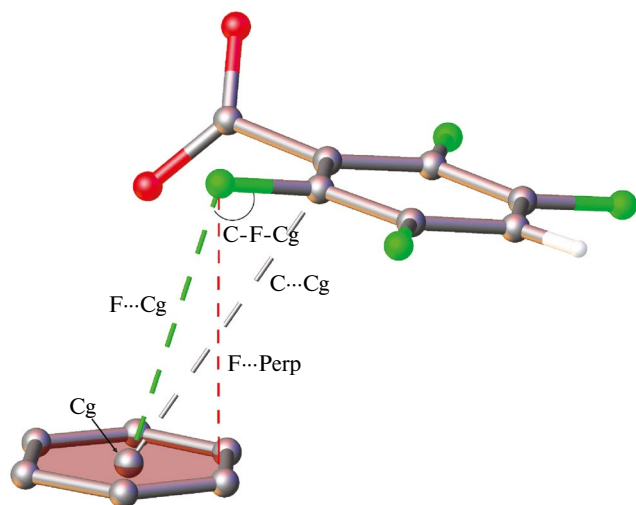


Рис. 2. Иллюстрация рассматриваемых углов и расстояний в табл. 4.

тролином или его производными формирование трехъядерных комплексов не очень типично, как и для $3d$ -металлов. Ранее был описан только один

пример трехъядерного комплекса с производным 1,10-фенантролина $[\text{Cd}_3(\text{L})_2(3,5\text{-NO}_2\text{bz})_6]$ ($3,5\text{-NO}_2\text{bz}$ = анион 3,5-динитробензойной кислоты, L = 2-(3-пиридил)имидазо[4,5-*f*]-1,10-фенантролин) [43]), также известны трехъядерные комплексы $[\text{Cd}_3(\text{L})_2(\text{OOCR})_6]$ (OOCR^- = анион 9-антраценкарбоновой кислоты, L = метанол или этанол), в которых атомы кадмия достраивают свое окружение за счет координации молекул метанола или этанола [44].

Следует указать, что трехстиковая структура практически всегда формируется в случае карбоксилатных комплексов кадмия или $3d$ -металлов, если центральную позицию в линейном трехъядерном металлоостове занимает ион магния или щелочноземельного металла [8, 45–48].

Координационный полимер III кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$. Полимерная цепь III построена из моноядерных фрагментов $\{\text{Cd}(\text{4Htfb})_2(\text{Phen})\}$, связанных между собой $\mu_3\text{-}\eta^2$: η^2 -4Htfb-анионами (рис. 5).

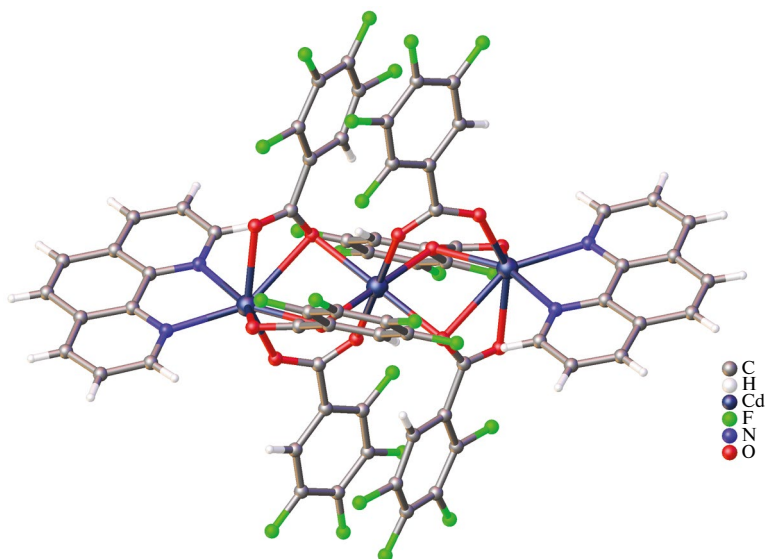


Рис. 3. Строение молекулы II.

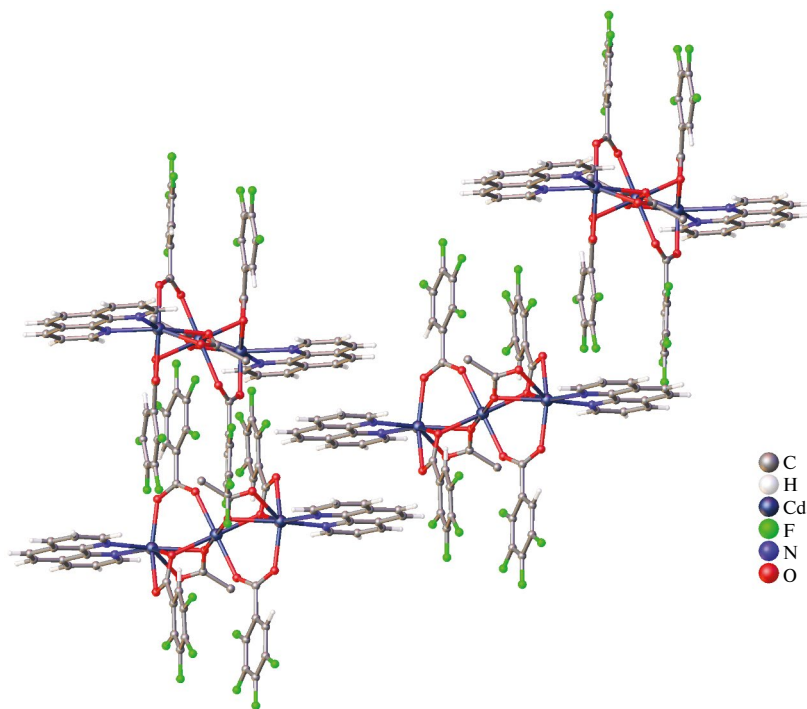


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса II. Показаны только ароматические фрагменты, задействованные в $\pi \cdots \pi$ -взаимодействиях.

Каждый ион кадмия достраивает свое окружение до незначительно искаженной одношапочной тригональной призмы (CdN_2O_5 , $\text{CShM} = 4.485$) за счет координации молекулы Phen и η^1 -4Htfb-аниона.

Значительный вклад в стабилизацию полимерной цепи вносят $\pi \cdots \pi$ - и $\text{C}-\text{F} \cdots \pi$ - взаимодействия между анионами 4Htfb и молекулами

Phen, направленные вдоль оси a (см. табл. 2–4). По-видимому, данные взаимодействия способствуют стабилизации структуры координационного полимера. Основные расстояния и углы для комплекса III представлены в табл. 5. Атомы водорода молекулы Phen задействованы в ряде нековалентных межмолекулярных взаимодействий $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ и $\text{C}-\text{H} \cdots \text{F}$, что приводит к формированию супрамолекулярной слоистой структуры

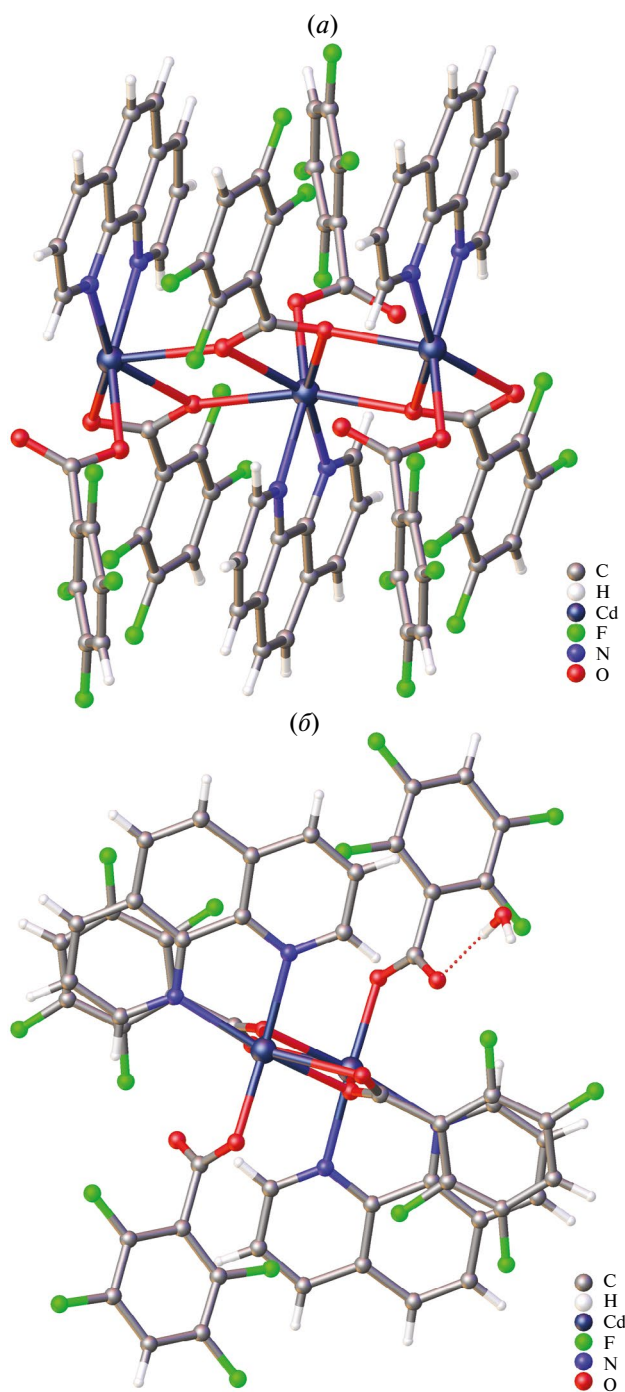


Рис. 5. Фрагмент полимерной цепи комплекса III. Показаны проекции вдоль осей b (а) и a (б).

(см. табл. 2). Сольватная молекула воды задействована в водородном связывании с атомами водорода 2,3,5,6-тетрафторфенильных заместителей и атомом кислорода η^1 -4Htfb-аниона, не участвующего в координации (см. табл. 2).

При сравнении ранее синтезированного пентафторбензоатного полимера $[\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(\text{Pfb})_4]_n$

и 2,3,5,6-тетрафторбензоатного полимера III наблюдается довольно сильное изменение геометрии полимерной цепи. Так, если в случае пентафторбензоатного полимера все анионы Pfb задействованы в формировании полимерной цепи, а каждый ион кадмия связан с соседними ионами металлов четырьмя μ_2 - η^2 : η^1 -Pfb анионами, то в случае полимерной цепи III только половина анионов участвует в формировании полимерной цепи, а каждый ион кадмия связан в полимерную цепь тремя μ_3 - η^2 : η^2 -4Htfb-анионами. Также при переходе от пентафторбензоатного к 2,3,5,6-тетрафторбензоатному полимеру наблюдается сокращение расстояния Cd...Cd (расстояние Cd...Cd составляет 3.925(2) Å для комплекса III и 4.008(1) Å для полимера $[\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(\text{Pfb})_4]_n$), а также уменьшение угла Cd–Cd–Cd с 120.90(4) для комплекса III до 136.48(1) для комплекса $[\text{Cd}_2(\text{Pphen})_2(\text{Pfb})_4]_n$. В случае 2,3,5,6-тетрафторбензоатного полимера III по сравнению с соединением $[\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(\text{Pfb})_4]_n$ расположение ароматических лигандов приводит к значительному увеличению площади перекрывания фторбензоатных анионов и молекул Phen и сокращению расстояний между центроидами ароматических лигандов на 0.3 Å до 3.484 Å, что может свидетельствовать о наличии более сильных π ... π -взаимодействий. Похожее строение полимерной цепи мы зафиксировали при замене половины пентафторбензоатных анионов на компактные нитратные в гетероанионном координационном полимере $[\text{Cd}(\text{Phen})(\text{Pfb})(\text{NO}_3)]_n$ [17]. Водородная связь протона сольватной молекулы воды стабилизирует структуру полимерной цепи, в которой половина 2,3,5,6-тетрафторфенильных заместителей выведена в сторону из стопки, в которой чередуются координированные молекулы 1,10-фенантролина и ароматические заместители карбоксилатного аниона. Это, вероятно, создает более выгодные условия для реализации стэкинга арен–перфторарен, что отражается в сокращении расстояний между центроидами ароматических фрагментов и в более сильном их перекрывании по сравнению с пентафторбензоатным полимером $[\text{Cd}(\text{Phen})(\text{Pfb})_2]_n$ [14].

Действие еще одним молекул 1,10-фенантролина на соединение III или использование в синтезе соотношения Cd : Phen = 1 : 2 приводит к образованию моноядерного комплекса $[\text{Cd}(\text{Phen})_2(4\text{Htfb})_2]$ (IV, рис. 6). Аналогичные превращения наблюдались нами и в случае пентафторбензоатов кадмия [14]. Такие “три-

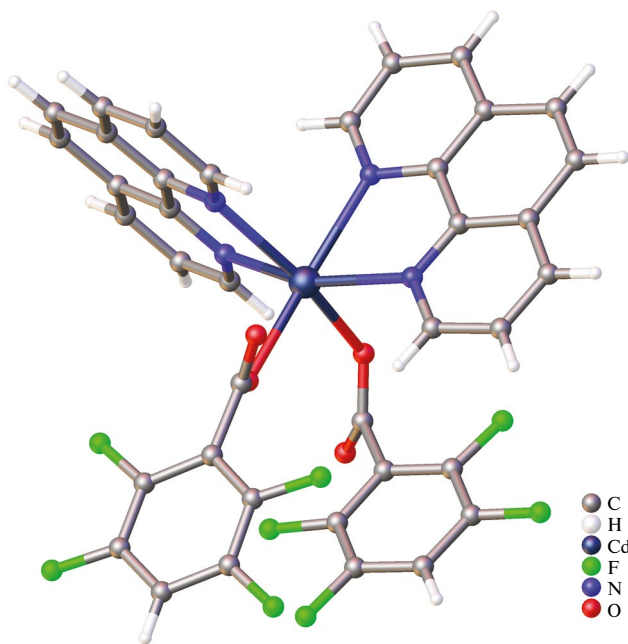


Рис. 6. Строение молекулы IV.

виальные” соединения аналогичного состава и строения образуют ионы Cd^{II} , Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} и Zn^{II} со многими анионами монокарбоновых кислот [49–54]. В данном случае образование таких соединений демонстрирует относительно небольшую прочность координационных полимеров, которые легко разрушаются стехиометрическим количеством хелатирующего лиганда.

В структуре комплекса IV ион Cd достраивает свое окружение до искаженного октаэдра координацией четырех атомов N двух молекул Phen и двух монодентатно связанных η^1 -4Htfb-анионов (см. рис. 6, CdO_2N_4 , $\text{CShM} = 2.962$). Основные расстояния и углы комплекса IV представлены в табл. 5. Координированные молекулы Phen участвуют в стэкинг-взаимодействиях с двумя ароматическими фрагментами Phen двух соседних молекул комплекса, тогда как анионы 4Htfb не задействованы в формировании $\pi \cdots \pi$ -взаимодействий (см. табл. 3). Кристаллическая упаковка комплекса дополнительно стабилизирована рядом нековалентных взаимодействий $\text{C} \cdots \text{F}$, $\text{C} \cdots \text{H}$ и $\text{C} \cdots \text{O}$, что приводит к стабилизации супрамолекулярной каркасной структуры (см. табл. 2, 4). Введение в координационное окружение иона кадмия второй молекулы Phen приводит к формированию неблагоприятной геометрии для образования полиядерных или полимерных структур, что, по-видимому, связано с уменьшением возможности разблокирования

металлоцентра.

Для получения координационных полимеров, имеющих состав $\{\text{Cd}_2(\text{L})_2(\text{OOCR})_4\}_n$ (RCOO^- = анион монокарбоновой кислоты; L = 1,10-фенантролин или другие хелатирующие N-донорные лиганды), необходимы определенные условия, например отсутствие стерических затруднений, которые могли бы препятствовать сближению и взаимодействию существующих в растворе низкомолекулярных форм. На данный момент описано только четыре примера координационных полимеров кадмия с анионами 2,4-динитробензойной [55], 3-(2-фурил)акриловой [56], 2,4,6-триметилбензойной [57], пентафторбензойной [14] кислот, в которых все карбоксилатные анионы мостиковые и задействованы в формировании полимерной цепочки. В этих полимерных структурах наблюдаются внутримолекулярные стэкинг-взаимодействия между ароматическими заместителями карбоксилатных анионов и молекулами 1,10-фенантролина. Вероятно, данные нековалентные взаимодействия играют важную роль в формировании и стабилизации полимерных цепочек. Следует подчеркнуть, что, несмотря на участие в мостиковом связывании только половины анионов, соединение III имеет столь же плотное строение, что и пентафторбензоатный полимер.

Неожиданным и требующим объяснения оказалось поведение упомянутых выше 2,3,4,5-тетрафторбензоатных комплексов кадмия. Вместо координационного полимера наблюдается образование молекулярных комплексов необычного состава и строения. Нетипичность их строения можно проиллюстрировать тем, что среди огромного количества биядерных карбоксилатных комплексов, в состав которых входят 1,10-фенантролин и вода, известно всего несколько таких примеров: $[\text{M}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Phen})_2(\text{OOCR})_4]$ с анионами 2-фенилхинолин-4-карбоновой кислоты ($\text{M} = \text{Mn}$ [57], Zn [58], Cd [59]) и 2,4-дигидроксибензоатный комплекс кадмия [7]. Как правило, присоединение молекулы воды к $[\text{M}_2(\text{Phen})_2(\mu\text{-OOCR})_2(\text{OOCR})_2]$ приводит к образованию трехмостиковых комплексов $[\text{M}_2(\text{Phen})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu\text{-OOCR})_2(\text{OOCR})_2]$ [60–67], а присоединение второй молекулы сопровождается мономеризацией с образованием $[\text{M}(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})(\text{OOCR})_2]$ [19, 68–73].

При дальнейшем обсуждении нами использованы данные предыдущей работы, посвя-

ценные анализу строения изомеров биядерных карбоксилатных комплексов кадмия с анионами монокарбоновых кислот и N-донорными гетероциклическими лигандами [74]. В этих системах существует равновесие между биядерными двухмостиковыми комплексами и четырехмостиковыми со структурой “китайского фонарика”. Можно предположить, что образование пентафторбензоатных координационных полимеров или биядерных 2,3,4,5-тетрафторбензоатных комплексов $[Cd_2(H_2O)_2(Phen)_2(6Htfb)_4]$ и $[Cd_2(H_2O)_2(Quin)_2(6Htfb)_4]$ является дальнейшей трансформацией указанных типов биядерных соединений.

Квантовохимические расчеты показали, что для ранее рассмотренных биядерных пивалатных комплексов $[Cd_2L_2(Piv)_4]$ (Piv^- = анион пивалиновой кислоты, L = 2,4-лутидин, 2,3-циклододеценопиридин, 2,2'-дипиридил) и пентафторфенилацетатного (Pfaa) комплекса $[Cd_2(Phen)_2(\mu-Pfaa)_4]$ [74] энергия стабилизации одной формы относительно другой не превышала 10 ккал/моль. При этом строение вещества в кристалле может не совпадать с наиболее выгодным изомером для свободной молекулы.

Похожий результат расчетов получился и для гипотетического димера $[Cd_2(Phen)_2(\mu-Pfb)_4]$ с пентафторбензоатными лигандами, но предсказанная разность энергий оказалась заметно ниже, чем в случае пентафторфенилацетата $[Cd_2(Phen)_2(\mu-Pfaa)_4]$ (табл. 6).

В то же время при использовании в расчетах дисперсионных поправок D3BJ 2,3,4,5-тетрафторбензоатный [14] и известный [39] 2,4,5-трифторбензоатный (3,6-Htfb) комплексы демонстрируют хоть и незначительную, но большую устойчивость изомеров с двумя мостиковыми лигандами, причем 2,4,5-трифторбензоатный комплекс именно в такой форме был выделен и структурно охарактеризован. Таким образом, на основании приведенных результатов расчетов можно сделать вывод о том, что расчеты с

использованием дисперсионных поправок, моделирующих эффекты упаковки, указывают на смещение равновесия между двумя изомерами при изменении количества атомов фтора в лигандах, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Хотя мы не можем детально описать механизм формирования конечных соединений, структуры которых были установлены экспериментально, можно предположить, что конформационно подвижные двухмостиковые молекулы с анионами 2,3,4,5-тетрафторбензойной кислоты “сплющиваются” под действием внутримолекулярных стэкинг-взаимодействий, а разблокированные в результате этого металлоцентры достраиваются молекулами воды. В итоге двухмостиковые комплексы $[Cd_2(Phen)_2(6Htfb)_4]$ и $[Cd_2(Quin)_2(6Htfb)_4]$ выводятся из равновесия с четырехмостиковой формой, а образование активированных форм $[Cd_2(H_2O)_2(Phen)_2(6Htfb)_4]$ и $[Cd_2(H_2O)_2(Quin)_2(6Htfb)_4]$ становится количественным. Интересно, что подобные “сплющенные” молекулы в определенных условиях могут быть устойчивы. Такое строение имеют комплексы меди $[Cu_2(Phen)_2(OOCR)_4]$ (OOCR = пентафторбензоат, 2-нитробензоат и 3,5-динитробензоат) [35, 75, 76]. Ничем не экранированный ион металла оказывается координационно насыщенным из-за тетрагонально-пирамидального окружения.

Уменьшение количества фторных заместителей до трех уже не обеспечивает, по-видимому, необходимой энергии внутримолекулярных нековалентных взаимодействий для “сплющивания” структуры, и двухмостиковая молекула $[Cd_2(Phen)_2(3,6-Htfb)_4]$ имеет обычное строение, обеспечивающее экранирование металлоцентров лигандами.

Следует обратить внимание на проблему корректного воспроизведения геометрии 2,3,4,5-тетрафторбензоатного комплекса различными приближениями (рис. 7). Наиболее близкие к

Таблица 6. Разница энергий, ккал/моль, между изомерами комплексов кадмия (“китайский фонарик” и два мостиковых лиганда), вычисленные методом DFT в базе Def2-TZVP

RCOO ⁻	B3LYP	CAM-B3LYP	B3LYP + D3BJ	CAM-B3LYP + D3BJ
Пентафторфенилацетат	6.5	9.8	9.4	5.8
Пентафторбензоат	5.3	7.6	3.8	2.0
2,3,4,5-тетрафторбензоат	6.1	7.7	-3.3	-1.1
2,4,5-трифторбензоат	5.2	10.7	-3.2	-1.2

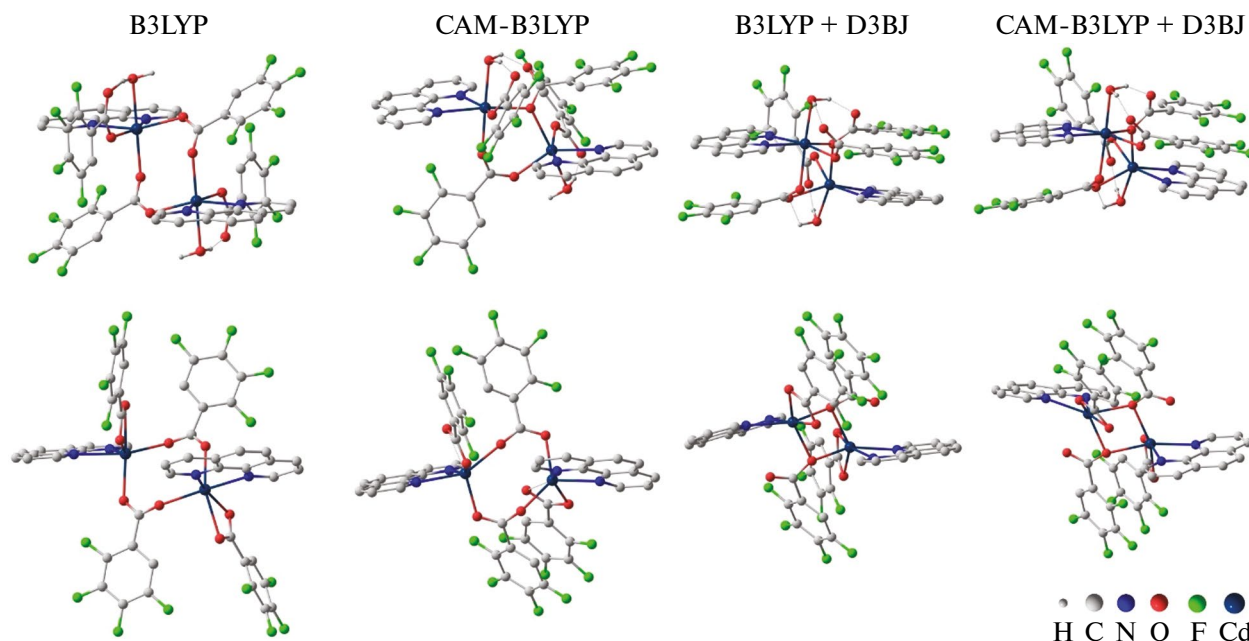


Рис. 7. Пространственное строение димерного 2,3,4,5-тетрафторбензоатного комплекса кадмия с 1,10-фенантролином и его бис-аквакомплекса по данным DFT-расчетов в различных приближениях. Атомы водорода показаны только в молекулах воды.

данным рентгеноструктурного эксперимента результаты получены посредством использования комбинации функционала CAM-B3LYP с включением дисперсионных поправок Гримме D3BJ и триплетно-расщепленного базиса Def2-TZVP. Как можно заметить, неучет близко- и дальнедействующих дисперсионных взаимодействий также приводит к структурам с координированными молекулами воды, в то же время одновременное включение поправок D3BJ и использование CAM-B3LYP приводит к резкому сжатию (упрочнению) комплекса в результате формирования молекулами воды дополнительных водородных связей. Вероятно, наблюдаемая геометрия комплекса в значительной степени формируется при взаимодействии с молекулами растворителя.

В нижней части рис. 7 показано возможное строение этого комплекса после удаления молекул воды. Здесь дисперсионные поправки также играют существенную роль, их неучет приводит к изменению положения фторированных фенильных групп. В этом случае одновременное включение поправок D3BJ и CAM также приводит к резкому сжатию комплекса. Атом кадмия в таком комплексе будет координационно ненасыщен и доступен для дополнительной координации, т.е. получится биядерный комплекс, имеющий строение вышеупомянутого фрагмента. Подобная

структура может быть стабилизирована только будучи изолированной. При наличии донорных молекул, например воды в растворителе, будет происходить образование $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Phen})_2(6\text{Htfb})_4]$ или $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Quin})_2(6\text{Htfb})_4]$, накопление их в растворе и кристаллизация. Таким образом, объяснение причин образования этих 2,3,4,5-тетрафторбензоатных комплексов получается достаточно простым и соответствует данным расчетов и эксперимента.

На рис. 8 показаны некоторые геометрические характеристики биядерных комплексов по данным квантово-химических расчетов. Это комплекс $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Phen})_2(\mu\text{-}6\text{Htfb})_2(\mu\text{-}6\text{Htfb})_2]$ и гипотетические молекулы пентафторбензоатного комплекса со структурой “китайского фонарика” $[\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(\mu\text{-Pfb})_4]$, а также биядерный двухмостиковый 2,3,4,5-тетрафторбензоатный комплекс – $[\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(\mu\text{-}6\text{Htfb})_2(6\text{Htfb})_2]$. Хотя существование биядерного комплекса кадмия $[\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(\mu\text{-}6\text{Htfb})_2(6\text{Htfb})_2]$ с разблокированными металлоцентрами в реальных системах практически исключено, однако можно допустить, что в случае создания каких-то стерических затруднений, например за счет заместителей в положениях 2 и 9 у молекулы 1,10-фенантролина, подобная молекула может быть стабилизирована. Существование условий, в которых мож-

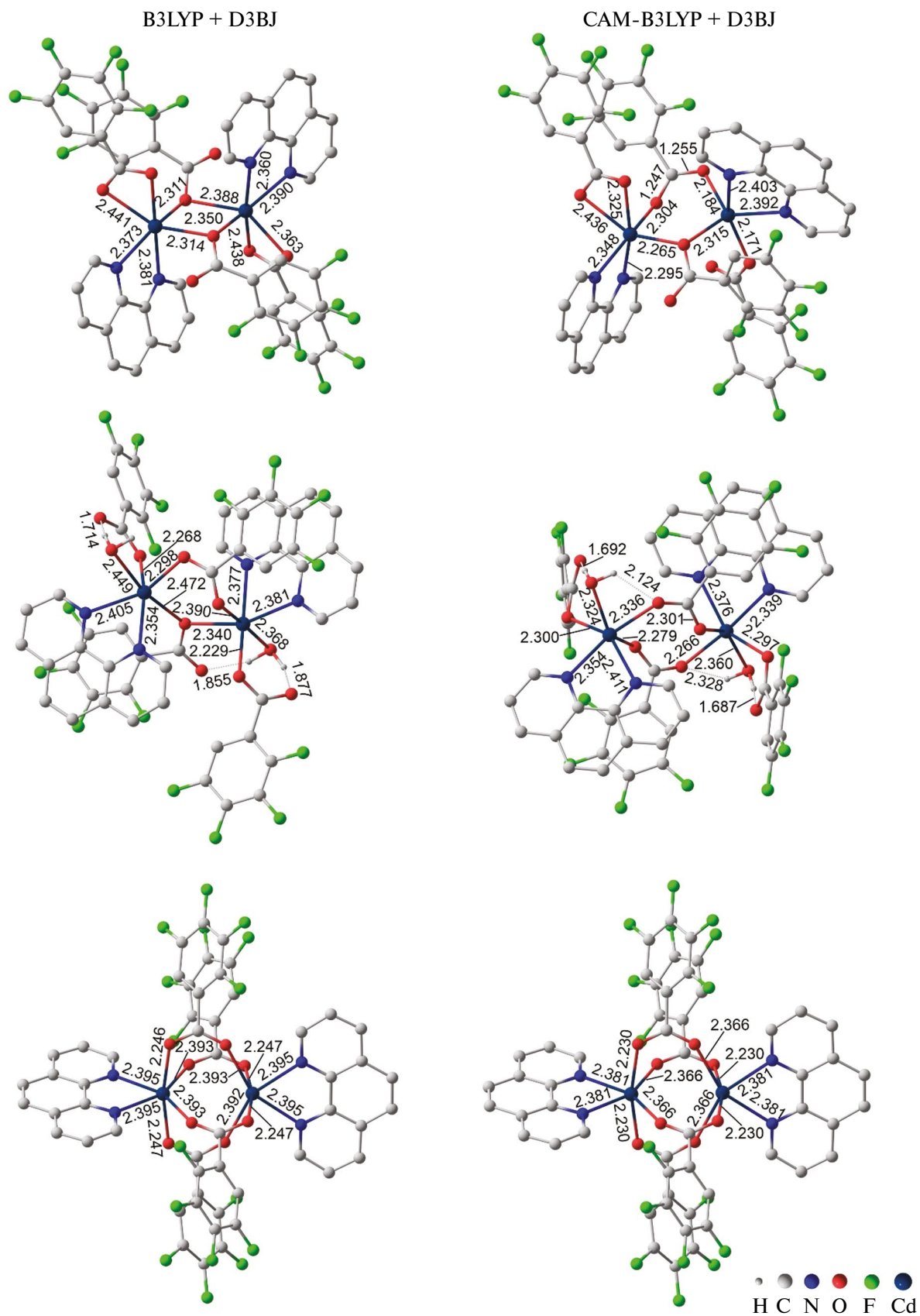


Рис. 8. Некоторые длины связей в комплексах кадмия по данным квантово-химических расчетов: $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Phen})_2(\mu\text{-6Htfb})_2(6\text{Htfb})_2]$ (a), $[\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(\mu\text{-6Htfb})_2(6\text{Htfb})_2]$ (б), $[\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(\mu\text{-Pfb})_4]$ (в).

но будет выделить комплекс со структурой “китайского фонарика”, вполне можно допустить. В пользу этого в какой-то степени свидетельствует получение нами молекулярного комплекса $[Cd_2Tb_2(Phen)_2(Pfb)_{10}]$ и координационного полимера $\{Cd_2Tb_2(Phen)_2(Pfb)_{10}\}_n$ на основе такого же по составу фрагмента [16].

В приближениях B3LYP/Def2-TZVP + D3BJ и SAM-B3LYP/Def2-TZVP + D3BJ для гипотетического безводного 2,3,4,5-тетрафторбензоатного комплекса $[Cd_2(Phen)_2(6Htfb)_4]$ более выгодна двухмостиковая структура, для которой можно ожидать конформационного превращения, приводящего к “сплюсненному” строению. Чтобы установить возможность такого процесса в реальном реакционном растворе, как было показано выше, мы осуществили синтез 2,3,4,5-тетрафторбензоатного комплекса кадмия с 1,10-фенантролином в обезвоженном ацетонитриле и получили линейный трехъядерный комплекс $[Cd_3(Phen)_2(6Htfb)_6]$ (II). На первый взгляд, этот экспериментальный результат никак не соотносится с выводом о том, что более выгодной оказывается двухмостиковая структура. Однако следует учитывать, что расчетами охарактеризована изолированная молекула. При возникновении неизолированных молекул в такой конформации металлоцентры будут достраивать свое координационное окружение за счет взаимодействия с какими-либо донорными молекулами, не исключая взаимодействия между собой. Вероятно, именно это и приводит к наблюдаемому результату.

Несколько сложнее объяснить формирование ранее полученного нами пентафторбензоатного координационного полимера $[Cd_2(Phen)_2(Pfb)_{4n}]_n$. Как было уже указано выше, в случае гипотетического пентафторбензоатного комплекса $[Cd_2(Phen)_2(Pfb)_4]$, независимо от используемого приближения, термодинамически более выгодной оказывается четырехмостиковая структура “китайского фонарика”, однако данные рентгеноструктурного анализа показали, что соединение является координационным полимером на основе двухмостиковых фрагментов $[Cd_2(Phen)_2(Pfb)_{4n}]_n$ [14]. Вероятно, образование двухмостикового изомера, его “сплющивание” с формированием полимерной цепи происходит на стадии формирования твердой фазы. С чем-то подобным мы столкнулись при проведении квантовохимических расчетов для биядерных пивалатов кадмия [74]. Данные показали, что при примерно таких же, как в случае обсужда-

емого пентафторбензоата, значениях энергии дестабилизации двухмостиковых структур относительно четырехмостиковых в кристалле мы наблюдаем кристаллизацию двухмостиковых пивалатов кадмия даже с 2,4-лутидином и фенантридином, которые используются в химии карбоксилатов как “классические” α -замещенные пиридины для получения четырехмостиковых комплексов со структурой “китайского фонарика”. Подобный переход четырехмостикового изомера в двухмостиковый можно допустить и при кристаллизации координационного полимера $[Cd_2(Phen)_2(Pfb)_{4n}]_n$.

Таким образом, если в рассматриваемых системах в равновесии в растворе находятся двухмостиковый и четырехмостиковый изомеры биядерных комплексов, то смещение равновесия в сторону двухмостиковой формы может приводить к образованию и последующей кристаллизации известных “тривиальных” соединений с экранированным металлоостовом. В качестве подобных примеров мы указывали выше трифторбензоат, монофторбензоат и бензоат [19].

Смещение равновесия в сторону четырехмостиковых комплексов со структурой “китайского фонарика” при небольшой энергии стабилизации относительно двухмостикового изомера может приводить также к кристаллизации двухмостикового изомера, как это наблюдалось в случае пивалатных комплексов кадмия с 2,4-лутидином и фенантридином [30]. Однако при большей выгоды “сплюснутой” конформации двухмостикового комплекса можно ожидать при кристаллизации молекул-интермедиатов, которые будут собираться в полимерную цепь. Такой тип превращений можно предположить для пентафторбензоатов. При увеличении энергии стабилизации четырехмостикового изомера будет наблюдаться кристаллизация в форме этого изомера, как это наблюдается в случае пивалатного комплекса кадмия с 2,3-циклододеценопиридином [77] или пентафторфенилацетатного комплекса кадмия с 1,10-фенантролином [14].

Следует подчеркнуть условность объяснения, при котором мы говорим о формировании “сплюсненных” биядерных фрагментов в рассматриваемых процессах. В случае кристаллизации координационных полимеров это, скорее, соответствует только тому, что относительно устойчивое в растворе соединение перестраивает свою геометрию при формировании твердой фазы.

Если такое превращение происходит в растворе, то речь, по-видимому, должна идти о формировании какого-то интермедиата, способного к присоединению молекул воды или другого растворителя.

Различное строение пентафторбензоатного и 2,3,5,6-тетрафторбензоатного полимеров показывает, насколько чувствительны к любым изменениям рассматриваемые системы, стабилизированные множественными слабыми нековалентными взаимодействиями. Так, включение в систему нековалентных взаимодействий сольватных молекул воды привело к формированию иной по сравнению с пентафторбензоатом структуры. Легкость разрушения координационных полимеров стехиометрическим количеством хелатирующего лиганда также показывает небольшую величину энергий стабилизации рассмотренных координационных полимеров.

Мы попытались дать объяснение тому, почему в одних случаях стэкинг-взаимодействия типа арен-перфторарен приводят к формированию имеющих специфичное строение соединений, которые в одних случаях являются координационными полимерами, а в других – молекулярными комплексами. По-видимому, именно существование в растворе достаточно устойчивого соединения с экранированным лигандами металлоостовом, как в случае четырехмостикового комплекса со структурой “китайского фонарика”, является необходимым условием для самосборки полимеров, а формирование таких фрагментов происходит на стадии образования кристаллической фазы. Формирование в растворе конформационно подвижных структур, способных принимать сплюснутую конформацию, будет приводить, как для 2,3,4,5-тетрафторбензоатов, к координации дополнительных молекул и стабилизации биядерных комплексов. Таким образом, в случае проявления структурообразующих эффектов стэкинг-взаимодействий координированных анионов фторпроизводных бензойной кислоты и молекул 1,10-фенантролина вместо “тривиального” равновесия между двумостиковой и четырехмостиковой формой биядерных комплексов могут наблюдаться более глубокие превращения карбоксилатных комплексов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА, РФА, ИК-спектроскопия и элементный

анализ комплексов выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Комплексы I, III получены и исследованы в рамках гранта Президента Российской Федерации МК-94.2022.1.3, комплекс II, IV – государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saxena P., Thirupathi N. // *Polyhedron*. 2015. V. 98. № 1. P. 238.
2. Pryma O.V., Petrusenko S.R., Kokozay V.N. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* 2003. V. 6. № 7. P. 896.
3. Zhao Q.-H., Ma Y.-P., Wang Q.-H., Fang R.-B. // *Chin. J. Struct. Chem.* 2002. V. 21. P. 513.
4. Shmelev M.A., Kuznetsova G.N., Gogoleva N.V. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2021. V. 70. № 5. P. 830 (Шмелев М.А., Кузнецова Г.Н., Гоголева Н.В. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2021. Т. 70. № 5. С. 830).
5. Shmelev M.A., Chistyakov A.S., Razgonyaeva G.A. et al. // *Crystals*. 2022. V. 12. P. 508.
6. Yang Y.-Q., Li C.-H., Li W., Kuang Y.-F. // *Chin. J. Inorg. Chem.* 2009. V. 25. P. 1120.
7. Nie J.-J., Pan T.-T., Su J.-R., Xu D.-J. // *Acta Crystallogr. E*. 2010. V. 66. P. m760.
8. Gogoleva N.V., Shmelev M.A., Evstifeev I.S. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2016. V. 65. P. 181 (Гоголева Н.В., Шмелев М.А., Евстифеев И.С. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. V. 65. № 1. P. 171).
9. Li W., Li C.-H., Yang Y.-Q., Li Y.-L. // *Chin. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 26. P. 166.
10. Кузнецова Г.Н., Ямбулатов Д.С., Кускин М.А. и др. // *Коорд. химия*. 2020. V. 46. № 8. P. 493 (Kuznetsova G.N., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. P. 553). <https://doi.org/10.1134/S1070328420080047>
11. Itoh T., Kondo M., Kanaike M., Masaoka S. // *CrystEngComm*. 2013. V. 15. P. 6122.
12. Cockcroft J.K., Rosu-Finsen A., Fitch A.N., Williams J.H. // *CrystEngComm*. 2018. V. 20. P. 6677.
13. Lee G.Y., Hu E., Rheingold A.L., Houk K.N., Sletten E.M. // *J. Org. Chem.* 2021. V. 86. P. 8425.
14. Шмелев М.А., Кузнецова Г.Н., Долгушин Ф.М. и др. // *Коорд. химия*. 2021. Т. 47. № 2. С. 92 (Shmelev M.A., Kuznetsova G.N., Dolgushin F.M. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2021. V. 47. P. 127). <https://doi.org/10.1134/S1070328421020068>
15. Shmelev M.A., Voronina J.K., Evtukhin M.A. et al. // *Inorganics*. 2022. V. 10. P. 194.

16. *Shmelev M.A., Kiskin M.A., Voronina J.K. et al.* // *Materials*. 2020. V. 13. № 24. P. 5689.
17. *Voronina J.K., Yambulatov D.S., Chistyakov A.S. et al.* // *Crystals*. 2023. V. 13. P. 678.
18. *Li J.-X., Du Z.-X.* // *J. Cluster Sci.* 2020. V. 31. P. 507.
19. *Wu W.P., Wang J., Lu L., Xie B., Wu Y., Kumar A.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2016. V. 42. P. 71.
20. *Corradi A.B., Menabue L., Saladini M., Sola M., Battaglia L.P.* // *Dalton Trans.* 1992. P. 2623.
21. *Nikolaevskii S.A., Evstifeev I.S., Kiskin M.A. et al.* // *Polyhedron*. 2018. V. 152. P. 61.
22. *Шмелев М.А., Гоголева Н.В., Долгушин Ф.М. и др.* // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 7. С. 437 (*Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Dolgushin F.M. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. № 7. P. 493).
<https://doi.org/10.1134/S1070328420070076>
23. *Yang Y.-Q., Li C.-H., Li W., Kuang Y.-F.* // *Chin. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 26. P. 1890.
24. *Zha M.-Q., Li X., Bing Y.* // *Acta Crystallogr. E*. 2010. V. 67. P. m8.
25. SMART (control) and SAINT (integration). Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
26. *Sheldrick G.M.* // *SADABS*. Madison (WI, USA): BrukerAXSInc., 1997.
27. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. C*. 2015. V. 71. P. 3.
28. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H.* // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339.
29. *Casanova D., Llunell M., Alemany P., Alvarez S.* // *Chem. Eur. J.* 2005. V. 11. P. 1479.
30. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* // *Gaussian 16*. Revision A. 03, Wallingford: Gaussian, 2016.
31. *Kohn W., Sham L.J.* // *Phys. Rev. A*. 1965. V. 140. P. 1133.
32. *Becke A.D.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648.
33. *Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A., Starikova A.A. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2016. V. 65. P. 2812.
34. *Николаевский С.А., Кискин М.А., Стариков А.Г. и др.* // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 4. С. 219 (*Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A., Starikov A.G. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2019. V. 45. № 4. P. 273).
<https://doi.org/10.1134/S1070328419040067>
35. *Гоголева Н.В., Шмелев М.А., Кискин М.А. и др.* // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 4. С. 226 (*Gogoleva N.V., Shmelev M.A., Kiskin M.A. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2021. V. 47. № 4. P. 261).
<https://doi.org/10.1134/S1070328421040035>
36. *Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L.L.* // *J. Comp. Chem.* 2011. V. 32. P. 1456.
37. *Yanai T., Tew D., Handy N.* // *Chem. Phys. Lett.* 2004. V. 393. P. 51.
38. Chemcraft – Graphical Software for Visualization of Quantum Chemistry Computations. Version 1.8. Build 682. <https://www.chemcraftprog.com>
39. *Ge C.-H., Zhang R., Fan P., Zhang X.-D. et al.* // *Chin. Chem. Lett.* 2013. V. 24. P. 73.
40. *Lou Q.-Z.* // *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.* 2007. V. 222. P. 105.
41. *Шмелев М.А., Гоголева Н.В., Кузнецова Г.Н. и др.* // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 8. С. 497 (*Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Kuznetsova G.N. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. № 8. P. 557).
<https://doi.org/10.31857/S0132344X2008006X>
42. *Dankhar S.S., Nagaraja C.M.* // *J. Solid State Chem.* 2020. V. 290. P. 121560.
43. *Wang X.L., Zhang J.X., Liu G.C. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2010. V. 36. P. 662.
44. *Bu X.-H., Tong M.-L., Li J.-R. et al.* // *Cryst. Eng. Comm.* 2005. V. 7. P. 411.
45. *Clegg W., Little I.R., Straughan B.P.* // *Inorg. Chem.* 1988. V. 27. P. 1916.
46. *Clegg W., Harbron D.R., Straughan B.P.* // *Acta Crystallogr. C*. 1991. V. 47. P. 267.
47. *Escobedo-Martinez C., Lozada M.C., Gnecco D.* // *J. Chem. Cryst.* 2012. V. 42. P. 794.
48. *Pramanik A., Fronczek F.R., Venkatraman R., Hossain M.A.* // *Acta Crystallogr. E*. 2013. V. 69. P. m643.
49. *Necefoglu H., Clegg W., Scott A.J.* // *Acta Crystallogr. E*. 2002. V. 58. P. m123.
50. *Jin Z.-N., Zhang B.-S.* // *Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct.* 2018. V. 233. P. 179.
51. *Carballo R., Covelo B., Fernandez-Hermida N. et al.* // *J. Chem. Cryst.* 2011. V. 41. P. 1949.
52. *Tunsrichon S., Sukpattanacharoen C., Escudero D. et al.* // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. P. 6176.
53. *Carballo R., Covelo B., Garcia-Martinez E. et al.* // *Appl. Organomet. Chem.* 2004. V. 18. P. 201.
54. *Sen S., Saha M.K., Kundu P. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1999. V. 288. P. 118.
55. *Roy S., Bauza A., Frontera A. et al.* // *CrystEngComm.* 2015. V. 17. P. 3912.
56. *Bai H., Gao H., Hu M.* // *Adv. Mater. Res.* 2014. V. 997. P. 140.
57. *Li W., Li C.-H., Yang Y.-Q., Li D.-P.* // *Chin. J. Inorg. Chem.* 2008. V. 24. P. 2060.
58. *Li W., Li C.-H., Yang Y.-Q. et al.* // *Chin. J. Inorg. Chem.* 2007. V. 23. P. 2013.
59. *Li W.-W., Bing Y., Zha M.-Q. et al.* // *Acta Crystallogr. E*. 2011. V. 67. P. m1464.
60. *Bing Y., Li X., Zha M.-Q., Wang D.-J.* // *Nano-Met. Chem.* 2011. V. 41. P. 798.
61. *Zha M.-Q., Li X., Bing Y.* // *J. Coord. Chem.* 2011. V. 64. P. 473.
62. *Pruchnik F.P., Dawid U., Kochel A.* // *Polyhedron*. 2006. V. 25. P. 3647.
63. *Liu C.-S., Sanudo E.C., Yan L.-F. et al.* // *Transition Met. Chem.* 2009. V. 34. P. 51.
64. *Song W.-D., Yan J.-B., Hao X.-M.* // *Acta Crystallogr. E*. 2008. V. 64. P. m919.
65. *Liu G.-C., Qu Y., Wang X.-L., Zhang J.-W. et al.* //

- Z. Anorg. Allg. Chem. 2014. V. 640. P. 1696.
66. Feng S. // Acta Crystallogr. E. 2008. V. 64. P. m817.
67. Uvarova M.A., Kushan E.V., Andreev M.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. P. 1314.
68. Gomez V., Corbella M. // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. P. 4471.
69. Kruszynski R., Malinowska A., Czakis-Sulikowska D., Lamparska A. // J. Coord. Chem. 2009. V. 62. P. 911.
70. Shao C.-Y., Song S., Song M. et al. // Chin. Chem. Res. 2011. V. 22. P. 29.
71. Deng Z.-P., Gao S., Huo L.-H., Zhao H. // Acta Crystallogr. E. 2007. V. 63. P. m2694.
72. Li W., Li C.-h., Yang Y.-Q. et al. // Chin. J. Inorg. Chem. 2008. V. 24. P. 1360.
73. Yang Y.-Q., Li C.-H., Li W. et al. // Chin. J. Struct. Chem. 2006. V. 25. P. 1409.
74. Tabrizi L., McArdle P., Ektefan M., Chiniforoshan H. // Inorg. Chim. Acta. 2016. V. 439. P. 138.
75. Ge C., Zhang X., Yin J., Zhang R. // Chin. J. Chem. 2010. V. 28. P. 2083.
76. Torres J.F., Bello-Vieda N.J., Macias M.A et al. // Acta Crystallogr. B. 2020. V. 76. P. 166.
77. Baur A., Bustin K.A., Aguilera E. et al. // Org. Chem. Front. 2017. V. 4. P. 519.
78. Gogoleva N.V., Shmelev M.A., Kiskin M.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. P. 1198. (Гоголева Н.В., Шме-

лев М.А., Кискин М.А. и др. // Изв. АН. Сер. ХИМ. 2016. Т. 5. С. 1198).

Effect of Substituents in the Pentafluorobenzoate and 2,3,4,5- and 2,3,5,6-Tetrafluorobenzoate Anions on the Structure of Cadmium Complexes

M. A. Shmelev¹, G. A. Razgonyaeva¹, D. S. Yambulatov¹, A. G. Starikov²,
A. A. Sidorov^{1, *}, and I. L. Eremenko¹

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

²Research Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

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

New cadmium 2,3,4,5-tetrafluorobenzoate (6HTfb) and 2,3,5,6-tetrafluorobenzoate (4Htfb) complexes, [Cd(6HTfb)(H₂O)₃]_n(6HTfb)·2nH₂O (I), [Cd₂(Phen)₂(6HTfb)₆] (II, Phen = 1,10-phenanthroline), [Cd₂(Phen)₂(4Htfb)₄]_n·2nH₂O (III), and [Cd(Phen)₂(4Htfb)₂] (IV), were synthesized. Analysis of the obtained results and published data demonstrated that a decrease in the number of fluorine substituents is unfavorable for the formation of coordination polymers comprising stacked alternating fluorinated and nonfluorinated aromatic moieties. In the case of 2,4,5-trifluorobenzoate complex, a typical trival structure of the binuclear cadmium complex with ligand-shielded metal core is formed. The synthesis of 2,3,4,5- and 2,3,5,6-tetrafluorobenzoate complexes produced an intermediate situation and demonstrated that the structure of complex formation products is affected by not only the number, but also the positions of fluorine substituents. Using quantum chemical calculations, it was shown that the formation of coordination polymers requires a molecular precursor with a Chinese lantern structure stable in solutions, while the formation of unusual flattened binuclear complexes with additionally coordinated water molecules requires doubly bridged binuclear complexes able to switch to a conformation with exposed coordinatively unsaturated metal centers.

Keywords: cadmium, tetrafluorobenzoates, pentafluorobenzoates, coordination polymers, non-covalent interactions, quantum chemical calculations

REFERENCES

- Saxena, P. and Thirupathi, N., Polyhedron, 2015, vol. 98, no. 1, p. 238.
- Pryma, O.V., Petrusenko, S.R., Kokozay, V.N., et al., Inorg. Chem. Commun., 2003, vol. 6, no. 7, p. 896.
- Zhao, Q.-H., Ma, Y.-P., Wang, Q.-H., and Fang, R.-B., Chin. J. Struct. Chem., 2002, vol. 21, p. 513.
- Shmelev, M.A., Kuznetsova, G.N., Gogoleva, N.V., et al., Russ. Chem. Bull., 2021, vol. 70, no. 5, p. 830.
- Shmelev, M.A., Chistyakov, A.S., Razgonyaeva, G.A., et al., Crystals, 2022, vol. 12, p. 508.
- Yang, Y.-Q., Li, C.-H., Li, W., and Kuang, Y.-F., Chin. J. Inorg. Chem., 2009, vol. 25, p. 1120.
- Nie, J.-J., Pan, T.-T., Su, J.-R., and Xu, D.-J., Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online, 2010, vol. 66, p. m760.
- Gogoleva, N.V., Shmelev, M.A., Evstifeev, I.S., et al., Russ. Chem. Bull., 2016, vol. 65, p. 181.
- Li, W., Li, C.-H., Yang, Y.-Q., and Li, Y.-L., Chin. J. Inorg. Chem., 2010, vol. 26, p. 166.
- Kuznetsova, G.N., Yambulatov, D.S., Kiskin, M.A., et al., Russ. J. Coord. Chem., 2020, vol. 46, p. 553. <https://doi.org/10.1134/S1070328420080047>
- Itoh, T., Kondo, M., Kanaïke, M., and Masaoka, S., CrystEngComm, 2013, vol. 15, p. 6122.
- Cockcroft, J.K., Rosu-Finsen, A., Fitch, A.N., and Williams, J.H., CrystEngComm, 2018, vol. 20, p. 6677.

13. Lee, G.Y., Hu, E., Rheingold, A.L., Houk, K.N., and Sletten, E.M., *Org. Chem.*, 2021, vol. 86, p. 8425.
14. Shmelev, M.A., Kuznetsova, G.N., Dolgushin, F.M., et al., *Russ. J. Coord. Chem.*, 2021, vol. 47, p. 127. <https://doi.org/10.1134/S1070328421020068>
15. Shmelev, M.A., Voronina, J.K., Evtyukhin, M.A., et al., *Inorganics*, 2022, vol. 10, p. 194.
16. Shmelev, M.A., Kiskin, M.A., Voronina, J.K., et al., *Materials*, 2020, vol. 13, no. 24, p. 5689.
17. Voronina, J.K., Yambulatov, D.S., Chistyakov, A.S., et al., *Crystals*, 2023, vol. 13, p. 678.
18. Li, J.-X. and Du, Z.-X., *J. Cluster Sci.*, 2020, vol. 31, p. 507.
19. Wu, W.P., Wang, J., Lu, L., Xie, B., Wu, Y., and Kumar, A., *Russ. J. Coord. Chem.*, 2016, vol. 42, p. 71.
20. Corradi, A.B., Menabue, L., Saladini, M., Sola, M., and Battaglia, L.P., *Dalton Trans.*, 1992, p. 2623.
21. Nikolaevskii, S.A., Evstifeev, I.S., and Kiskin, M.A., et al., *Polyhedron*, 2018, vol. 152, p. 61.
22. Shmelev, M.A., Gogoleva, N.V., Dolgushin, F.M., et al., *Russ. J. Coord. Chem.*, 2020, vol. 46, no. 7, p. 493. <https://doi.org/10.1134/S1070328420070076>
23. Yang, Y.-Q., Li, C.-H., Li, W., and Kuang, Y.-F., *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2010, vol. 26, p. 1890.
24. Zha, M.-Q., Li, X., and Bing, Y., *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2010, vol. 67, p. m8.
25. SMART (control) and SAINT (integration). Software. Version 5.0, Madison: Bruker AXS Inc., 1997.
26. Sheldrick, G.M., SADABS, Madison: Bruker AXS Inc., 1997.
27. Sheldrick, G.M., *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 2015, vol. 71, p. 3.
28. Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., Howard, J.A.K., and Puschmann, H., *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, vol. 42, p. 339.
29. Casanova, D., Llundell, M., Alemany, P., and Alvarez, S., *Chem.-Eur. J.*, 2005, vol. 11, p. 1479.
30. Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., et al., *Gaussian 16. Revision A. 03*, Wallingford: Gaussian, 2016.
31. Kohn, W. and Sham, L.J., *Phys. Rev. A*, 1965, vol. 140, p. 1133.
32. Becke, A.D., *J. Chem. Phys.*, 1993, vol. 98, p. 5648.
33. Nikolaevskii, S.A., Kiskin, M.A., Starikova, A.A., et al., *Russ. Chem. Bull.*, 2016, vol. 65, p. 2812.
34. Nikolaevskii, S.A., Kiskin, M.A., Starikov, A.G., et al., *Russ. J. Coord. Chem.*, 2019, vol. 45, no. 4, p. 273. <https://doi.org/10.1134/S1070328419040067>
35. Gogoleva, N.V., Shmelev, M.A., Kiskin, M.A., et al., *Russ. J. Coord. Chem.*, 2021, vol. 47, no. 4, p. 261. <https://doi.org/10.1134/S1070328421040035>
36. Grimme, S., Ehrlich, S., and Goerigk, L.L., *J. Comput. Chem.*, 2011, vol. 32, p. 1456.
37. Yanai, T., Tew, D., and Handy, N., *Chem. Phys. Lett.*, 2004, vol. 393, p. 51.
38. Chemcraft—Graphical Software for Visualization of Quantum Chemistry Computations. Version 1.8. Build 682, <https://www.chemcraftprog.com>.
39. Ge, C.-H., Zhang, R., Fan, P., Zhang, X.-D., et al., *Chin. Chem. Lett.*, 2013, vol. 24, p. 73.
40. Lou, Q.-Z., *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, 2007, vol. 222, p. 105.
41. Shmelev, M.A., Gogoleva, N.V., Kuznetsova, G.N., et al., *Russ. J. Coord. Chem.*, 2020, vol. 46, no. 8, p. 557. <https://doi.org/10.31857/S0132344X2008006X>
42. Dankhar, S.S. and Nagaraja, C.M., *J. Solid State Chem.*, 2020, vol. 290, p. 121560.
43. Wang, X.L., Zhang, J.X., Liu, G.C., et al., *Russ. J. Coord. Chem.*, 2010, vol. 36, p. 662.
44. Bu, X.-H., Tong, M.-L., Li, J.-R., et al., *Cryst. Eng. Comm.*, 2005, vol. 7, p. 411.
45. Clegg, W., Little, I.R., and Straughan, B.P., *Inorg. Chem.*, 1988, vol. 27, p. 1916.
46. Clegg, W., Harbron, D.R., and Straughan, B.P., *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 1991, vol. 47, p. 267.
47. Escobedo-Martinez, C., Lozada, M.C., and Gnecco, D., *J. Chem. Cryst.*, 2012, vol. 42, p. 794.
48. Pramanik, A., Fronczek, F.R., Venkatraman, R., and Hossain, M.A., *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2013, vol. 69, p. m643.
49. Necefoglu, H., Clegg, W., and Scott, A.J., *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2002, vol. 58, p. m123.
50. Jin, Z.-N. and Zhang, B.-S., *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, 2018, vol. 233, p. 179.
51. Carballo, R., Covelo, B., Fernandez-Hermida, N., et al., *J. Chem. Cryst.*, 2011, vol. 41, p. 1949.
52. Tunsrichon, S., Sukpattanacharoen, C., Escudero, D., et al., *Inorg. Chem.*, 2020, vol. 59, p. 6176.
53. Carballo, R., Covelo, B., Garcia-Martinez, E., et al., *Appl. Organomet. Chem.*, 2004, vol. 18, p. 201.
54. Sen, S., Saha, M.K., Kundu, P., et al., *Inorg. Chim. Acta*, 1999, vol. 288, p. 118.
55. Roy, S., Bauza, A., Frontera, A., et al., *CrystEngComm*, 2015, vol. 17, p. 3912.
56. Bai, H., Gao, H., and Hu, M., *Adv. Mater. Res.*, 2014, vol. 997, p. 140.
57. Li, W., Li, C.-H., Yang, Y.-Q., and Li, D.-P., *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2008, vol. 24, p. 2060.
58. Li, W., Li, C.-H., Yang, Y.-Q., et al., *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2007, vol. 23, p. 2013.
59. Li, W.-W., Bing, Y., Zha, M.-Q., et al., *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2011, vol. 67, p. m1464.
60. Bing, Y., Li, X., Zha, M.-Q., and Wang, D.-J., *Nano-Met. Chem.*, 2011, vol. 41, p. 798.
61. Zha, M.-Q., Li, X., and Bing, Y., *J. Coord. Chem.*, 2011, vol. 64, p. 473.
62. Pruchnik, F.P., Dawid, U., and Kochel, A., *Polyhedron*,

- 2006, vol. 25, p. 3647.
63. Liu, C.-S., Sanudo, E.C., Yan, L.-F., *et al.*, *Transition Met. Chem.*, 2009, vol. 34, p. 51.
64. Song, W.-D., Yan, J.-B., and Hao, X.-M., *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2008, vol. 64, p. m919.
65. Liu, G.-C., Qu, Y., Wang, X.-L., Zhang, J.-W., *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2014, vol. 640, p. 1696.
66. Feng, S., *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2008, vol. 64, p. m817.
67. Uvarova, M.A., Kushan, E.V., Andreev, M.V., *et al.*, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2012, vol. 57, p. 1314.
68. Gomez, V. and Corbella, M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, p. 4471.
69. Kruszynski, R., Malinowska, A., Czakis-Sulikowska, D., and Lamparska, A., *J. Coord. Chem.*, 2009, vol. 62, p. 911.
70. Shao, C.-Y., Song, S., Song, M., *et al.*, *Chin. Chem. Res.*, 2011, vol. 22, p. 29.
71. Deng, Z.-P., Gao, S., Huo, L.-H., and Zhao, H., *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2007, vol. 63, p. m2694.
72. Li Zuo, Li Zuohong, Yang Yingqun, Chen Zhimin, and Wang Ying, *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2008, vol. 24, p. 1360.
73. Yang, Y.-Q., Li, C.-H., Li, W., *et al.*, *Chin. J. Struct. Chem.*, 2006, vol. 25, p. 1409.
74. Tabrizi, L., McArdle, P., Ektefan, M., and Chini-foroshan, H., *Inorg. Chim. Acta*, 2016, vol. 439, p. 138.
75. Ge, C., Zhang, X., Yin, J., and Zhang, R., *Chin. J. Chem.*, 2010, vol. 28, p. 2083.
76. Torres, J.F., Bello-Vieda, N.J., Macias, M.A., *et al.*, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.*, 2020, vol. 76, p. 166.
77. Baur, A., Bustin, K.A., Aguilera, E., *et al.*, *Org. Chem. Front.*, 2017, vol. 4, p. 519.
78. Gogoleva, N.V., Shmelev, M.A., Kiskin, M.A., *et al.*, *Russ. Chem. Bull.*, 2016, vol. 65, p. 1198.

УДК 541.6; 541.49; 54.057; 544.176

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ ЭЛИМИНИРУЕМОГО ЛИГАНДА НА СКОРОСТЬ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(III)

© 2024 г. И. А. Никовский¹, К. А. Спиридонов^{1,2}, А. А. Даньшина^{1,3}, Е. А. Хакина^{1,*}, Ю. В. Нелюбина¹

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

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

³Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия

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

Поступила в редакцию 11.05.2023 г.

После доработки 30.06.2023 г.

Принята к публикации 06.07.2023 г.

С помощью спектроскопии ЯМР *in situ* исследовано восстановление гетеролептических комплексов кобальта(III) с бипиридиновыми лигандами, различающихся структурой молекулы модельного лекарственного препарата. Показано, что природа элиминируемого в процессе восстановления лиганда оказывает существенное влияние на скорость данного восстановления, что указывает на необходимость подбора оптимального комплекса кобальта для редокс-активируемой доставки конкретного лекарственного препарата.

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

DOI: 10.31857/S0132344X24040039 EDN: NPVTSR

В условиях гипоксии в тканях так называемых твердых опухолей повышается концентрация биогенных восстановителей, таких как восстановленный никотинамид аденин динуклеотид фосфат (NADPH) или глутатион и аскорбат [1]. Низкая концентрация кислорода и повышенный уровень восстановителей делают эти опухоли устойчивыми по отношению к химио- и радиотерапии [2]. Однако дифференциация пораженных раком и здоровых тканей по уровню кислорода позволила разработать стратегию редокс-активируемых препаратов на основе комплексов кобальта(III), действующих избирательно на опухолевые клетки [3].

Ион кобальта(III) способен координировать и инактивировать цитотоксичные лиганды с образованием инертных комплексов, которые могут циркулировать в организме человека по кровеносным сосудам без повреждения здоровых тканей. Однако, попадая в клетки опухолей с повышенным содержанием восстановителей и низким уровнем кислорода, комплексы кобальта(III) восстанавливаются до соответствующих комплексов кобальта(II) с диссоциацией, в результате которой происходит высвобождение лекарственного препарата, выполнявшего роль

органического лиганда. Селективность действия данного препарата в тканях с низким уровнем кислорода обеспечивается быстрым обратным окислением иона кобальта(II) до иона кобальта(III) в здоровых тканях с нормальной концентрацией кислорода [4]. К настоящему моменту получен ряд комплексов кобальта(III) с некоторыми лекарственными препаратами и их предшественниками из класса алкилирующих противораковых препаратов, являющихся аналогами азотистого иприта [5, 6], ингибитором матричной металлопротеиназы широкого спектра действия маримастатом [7], ингибиторами рецептора эпидермального фактора роста [8], эскулетином (производным кумарина, потенциально обладающим противораковой активностью) [9] и фенилаланином (являющимся модельным соединением противоракового препарата мелфалана) [10].

Для перехода разработанной стратегии редокс-активации в стадию клинических испытаний необходимо преодолеть множество ограничений. Одна из основных проблем заключается в том, что многие результаты, полученные *in vitro*, не удалось воспроизвести *in vivo*. Это делает необходимым дальнейшую оптимизацию свойств

комплексов кобальта для использования в качестве молекулярной платформы в целях редокс-активируемой доставки лекарственных препаратов. Кроме того, большинство исследований в этой области посвящено выбору лигандов для дизайна редокс-активных комплексов кобальта. Однако влияние структуры самих высвобождаемых компонентов на процесс их высвобождения не изучалось, хотя это может оказаться важным фактором при выборе оптимальной платформы для доставки. К тому же высвобождаемые молекулы могут сами являться восстановителями по отношению к комплексам кобальта и ускорять процесс восстановления.

Ранее нами был предложен подход, позволяющий отслеживать процессы редокс-активации лекарственных препаратов в комплексах кобальта(III) *in situ* с помощью спектроскопии ЯМР. Это позволило нам изучить восстановление аскорбиновой кислотой гетеролептических комплексов кобальта(III), содержащих в качестве лигандов 2,2'-бипиридин или 1,10-фенантролин и 2-оксо-2*H*-хромен-6,7-диолат дианион [11], и обнаружить, что комплекс с фенантролином восстанавливается значительно быстрее.

В настоящей работе с использованием предложенного подхода мы исследовали зависимость скорости редокс-активируемого высвобождения модельных лекарственных препаратов комплексами кобальта от молекулярной структуры высвобождаемых препаратов. В качестве объектов исследования выбраны редокс-активные комплексы кобальта(III) $[\text{Co}(\text{Bipy})_2(\text{coumarin-diolate})]\text{ClO}_4$ (I) и $[\text{Co}(\text{Bipy})_2(\text{catecholate})]\text{ClO}_4$ (II) [9, 12], содержащие в качестве лигандов бипиридин и дианион 2-оксо-2*H*-хромен-6,7-диолат или катехолат (схема 1). Выбор комплекса I обусловлен его перспективными биологическими свойствами. Так, ранее была продемонстрирована цитотоксичность комплекса I по отношению

к клеткам рака кишечника в условиях гипоксии [9]. Комплекс II выбран для удобства сравнения. Пирокатехин, дианион которого входит в состав II, содержит структурный фрагмент, аналогичный фрагменту, входящему в состав 6,7-дигидроксикумарина. К тому же пирокатехиновый фрагмент входит в состав многих биологически активных препаратов – антиоксидантов, адренина и др.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез I и II проводили по литературным методикам [9, 12]. В качестве предшественников использовали комплекс кобальта(III) $[\text{Co}(\text{Bipy})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, полученный при окислении соответствующего комплекса кобальта(II) газообразным хлором [13]. Хлор получали при взаимодействии перманганата калия с концентрированной соляной кислотой и осушали пропусканием через концентрированную серную кислоту [14]. 2,2'-Бипиридин (99%, Sigma-Aldrich), хлорид кобальта(II) (98%, безводный, Sigma-Aldrich), 6,7-дигидроксикумарин (98%, Sigma-Aldrich), пирокатехин (99%, Sigma-Aldrich), перхлорат лития (98%, Alfa Aesar), триэтиламин (99%, Sigma-Aldrich) использовали без предварительной очистки.

Общая процедура синтеза комплексов $[\text{Co}(\text{Bipy})_2(\text{coumarin-diolate})]\text{ClO}_4$ (I) и $[\text{Co}(\text{Bipy})_2(\text{catecholate})]\text{ClO}_4$ (II). К раствору $[\text{Co}(\text{Bipy})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (0.5 ммоль, 221.1 мг) в 15 мл метанола добавляли раствор триэтиламина (1 ммоль, 101.2 мг, 139 мкл) и соответствующего дигидроксисоединения (6,7-дигидроксикумарина (0.5 ммоль, 89 мг) или пирокатехина (0.5 ммоль, 55 мг)) в 10 мл метанола. Полученную смесь кипятили в течение 3 ч, затем охлаждали до комнатной температуры, добавляли раствор перхлората лития (1.25 ммоль, 133 мг) в 5 мл метанола и перемешивали 30 мин при охлаждении

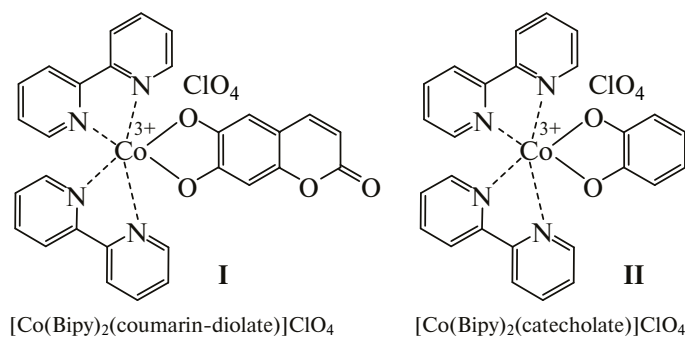


Схема 1.

на водяной бане для кристаллизации целевых комплексов. Образовавшийся зеленый осадок отделяли фильтрованием, промывали изопропанолом и диэтиловым эфиром и высушивали при пониженном давлении.

I. Выход 258 мг (80%). ЯМР ^1H (300 МГц; D_2O ; δ , м.д.): 5.92 (д., $J = 9.3$ Гц, 1H, CHCHCOO), 6.50 (с., 1H, CH), 6.70 (с., 1H, CH), 7.42–7.45 (м., 4H, CH), 7.61 (д., $J = 9.4$ Гц, 1H, CHCHCOO), 7.74–7.80 (м., 2H, CH), 8.19–8.25 (м., 2H, CH), 8.36–8.42 (м., 2H, CH), 8.52 (д., $J = 8.0$ Гц, 2H, CH), 8.62 (д., $J = 8.1$ Гц, 2H, CH), 8.69 (д., $J = 5.7$ Гц, 1H, CH), 8.76 (д., $J = 5.7$ Гц, 1H, CH). Масс-спектр (ESI), m/z : $[\text{Co}(\text{Bipy})_2(\text{coumarin-diolate})]^+$, рассчитано – 547.08, найдено – 547.1.

II. Выход 269 мг (93%). ЯМР ^1H (400 МГц; CD_3CN ; δ , м.д.): 6.23–6.27 (м., 2H, CH), 6.43–6.47 (м., 2H, CH), 7.44–7.49 (м., 4H, CH), 7.83 (т., $J = 6.6$ Гц, 2H, CH), 8.21 (т., $J = 7.7$ Гц, 2H, CH), 8.57 (д., $J = 8.0$ Гц, 2H, CH), 8.64 (д., $J = 8.0$ Гц, 2H, CH), 8.88 (д., $J = 5.5$ Гц, 2H, CH). Масс-спектр (ESI), m/z : $[\text{Co}(\text{Bipy})_2(\text{catecholate})]^+$, рассчитано – 479.1, найдено – 479.2.

Спектры ЯМР ^1H комплексов кобальта регистрировали для растворов в дейтерированных ацетонитриле и воде с использованием спектрометров ЯМР Bruker Avance 300 и Bruker Avance 400 с рабочей частотой для протонов 300.15 и 400.13 МГц соответственно. Значения химических сдвигов определяли относительно сигналов остаточных протонов растворителей (^1H 1.94 м.д. – для ацетонитрила- d_3 ; ^1H 4.79 м.д. – для D_2O).

Масс-спектрометрический анализ комплексов кобальта и продуктов их восстановления выполняли с использованием жидкостного хромато-масс-спектрометра модели LCMS-2020 (Shimadzu, Япония) с ионизацией электрораспылением и квадрупольным детектором (регистрация положительных и отрицательных ионов с m/z в диапазоне 502000). Напряжение электрораспыления составляло 4.5 кВ, а температуры линии десольватирования и нагревательного блока – 250 и 400°C соответственно. В качестве распылительного и осушающего газа использовали азот (99.5%), подвижная фаза – ацетонитрил (99.9 + %, Chem-Lab) со скоростью потока 0.4 мл/мин. Объем анализируемой пробы – 0.5 мкл.

РСА монокристаллов комплекса II провели на дифрактометре Bruker Quest D8 CMOS

(MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование) при $T = 100$ К. Структура расшифрована с использованием программы ShelXT [15] и уточнена в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [16] в анизотропном приближении по F^2_{hkl} . Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в изотропном приближении по модели наездника. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1.

Кристаллографические параметры для комплекса II депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2262269; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

In situ спектроскопия ЯМР. В ампулу для спектроскопии ЯМР с завинчивающейся крышкой и септой помещали 10 мкмоль соответствующего комплекса кобальта I (6.4 мг) или II (5.8 мг), аскорбиновую кислоту (20 мкмоль, 3.6 мг), 550 мкл CD_3CN и 3 мкл дибромметана (внутренний стандарт). Далее ампулу замораживали в жидком азоте, вакуумировали и заполняли аргоном.

Для исходной смеси регистрировали спектр ЯМР ^1H при температуре 40°C на спектрометре Bruker Avance 300 с рабочей частотой для протонов 300.15 МГц. Значения химических сдвигов (δ , м.д.) определяли относительно остаточного сигнала растворителя (^1H 1.94 м.д. для CD_3CN). Использовали следующие параметры регистрации: диапазон спектра – 150 м.д., время регистрации – 0.2 с, длительность релаксационной задержки – 0.6 с, длительность импульса – 9.5 мкс, количество накоплений – 32. Полученные спады свободной индукции обрабатывали для увеличения соотношения сигнал/шум с помощью экспоненциального взвешивания с коэффициентом до 1. Затем через септу с помощью шприца добавляли 150 мкл D_2O , смесь встряхивали до полного растворения аскорбиновой кислоты. Дальнейшую регистрацию спектров ЯМР проводили каждые 2 мин в течение 40 мин при температуре 40°C с использованием параметров, как при регистрации спектра исходной смеси. Скорость конверсии оценивали по расходованию исходного комплекса. Содержание комплекса в смеси (в % от исходного) рассчитывали по отношению интегральной интенсивности сигнала протонов дибромметана (5.09 м.д.) к интегральной интенсивности дублетов со значением химических сдвигов 8.84 м.д. (для I) и 8.88 м.д. (для II), выбранных из-за удоб-

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

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{26}H_{20}N_4O_6ClCo$
M	578.8
T , К	100
Кристаллическая система	Моноклинная
Пространственная группа	$C2/c$
Z	4
a , Å	11.9072(3)
b , Å	14.1760(3)
c , Å	14.7894(3)
α , град	90
β , град	105.3100(10)
γ , град	90
V , Å ³	2407.80(9)
ρ (выч.), г/см ³	1.597
μ , см ⁻¹	8.76
$F(000)$	1184
$2\theta_{\max}$, град	58
Число измеренных отражений	15754
Число независимых отражений	3188
Число отражений с $I > 3\sigma(I)$	3026
Количество уточняемых параметров	194
R_1	0.0379
wR_2	0.0999
GOOF	1.237
Остаточная электронная плотность (d_{\max}/d_{\min}), e Å ⁻³	0.846/−0.639

ства интегрирования, поскольку они наблюдались на всем протяжении восстановления и не перекрывались другими сигналами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбранные комплексы кобальта(III) $[Co(Viру)_2(\text{coumarin-diolate})]ClO_4$ (I) и $[Co(Viру)_2(\text{catecholate})]ClO_4$ (II) были синтезированы по ранее описанным методикам [9, 12] при взаимодействии $[Co(Viру)_2Cl_2]Cl$ с 6,7-дигидроксикумарином и пирокатехином соответственно в присутствии триэтиламина и перхлората лития. Комплексы выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы с помощью масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР. Строение комплекса II также было подтверждено с помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 1). Согласно полученным таким образом данным ион кобальта(III), занимающий в кристалле частное положение (ось второго порядка, проходящая через ион металла и центр линии O...O дианиона катехолата), находится в низкоспиновом состоя-

нии, на что однозначно указывают длины связей $Co-N < 1.95$ Å [17]. Его координационное окружение, образованное четырьмя атомами азота двух симметрически-эквивалентных бипиридиновых лигандов ($Co-N$ 1.9323(14) и 1.9452(14) Å) и двумя симметрически-эквивалентными атомами кислорода дианиона катехолата ($Co-O$ 1.8804(12) Å), имеет форму, близкую к октаэдрической. Количественно это можно подтвердить с помощью “меры симметрии” [18], описывающей отклонение координационного полиэдра CoX_6 ($X=O, N$) от идеального октаэдра. Чем это значение меньше, тем лучше форма полиэдра описывается соответствующим многогранником. В комплексе II соответствующая величина, оцененная на основе рентгенодифракционных данных с помощью программы Shape 2.1 [18], составляет всего 0.365. Для сравнения, “мера симметрии”, описывающая отклонение координационного полиэдра от идеальной тригональной призмы, принимает заметно более высокое значение, равное 14.913. Симметрически-эквивалентные бипиридиновые лиганды в кристалле данного

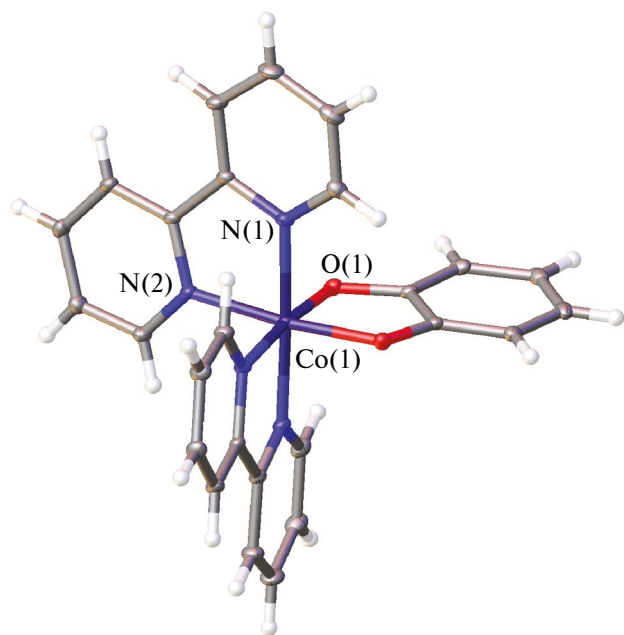


Рис. 1. Общий вид комплекса II, иллюстрирующий координационное окружение иона кобальта(II). Здесь и далее перхлорат-анионы не показаны, а неводородные атомы представлены в виде эллипсоидов тепловых колебаний ($p = 30\%$). Нумерация приведена только для иона металла и симметрически-независимых гетероатомов.

комплекса образуют стекнинг-взаимодействие с расстоянием между центроидами пиридиновых колец и углом между ними, равным $3.3986(17)$ и $3.4713(17)$ Å и $3.90(6)^\circ$ соответственно, которые объединяют катионы $[\text{Co}(\text{Bipy})_2(\text{catecholate})]^+$ в 1D-цепи вдоль кристаллографической оси с (рис. 2).

Восстановление комплексов кобальта(III) I и II исследовали *in situ* с помощью спектроскопии ЯМР с использованием разработанного нами ранее подхода [11] с небольшими модифика-

циями. Ампулу с завинчивающейся крышкой и септой, содержащую раствор соответствующего комплекса в ацетонитриле- d_3 с 2 эквивалентами аскорбиновой кислоты и 3 мкл дибромметана, выступающего в роли внутреннего стандарта, замораживали в жидком азоте, вакуумировали и заполняли аргоном. Для полученной смеси регистрировали спектр ЯМР ^1H при температуре 40°C . Затем в ампулу через септу добавляли дейтерированную воду для растворения аскорбиновой кислоты с последующей регистрацией спектров ЯМР ^1H при 40°C .

Восстановление гетеролептических комплексов кобальта(III) (схема 2) приводило к изоструктурным комплексам кобальта(II), которые быстро элиминировали дианион 2-оксо-2*H*-хромен-6,7-диолат или катехолат, что сопровождалось образованием комплекса кобальта(II) $[\text{Co}(\text{Bipy})_2(\text{Solv})_2]^{2+}$. Последний в растворе вступал в реакцию обмена лигандами с аналогичными комплексными ионами, в результате чего образовались комплекс $[\text{Co}(\text{Bipy})_3]^{2+}$ и сольватированные ионы кобальта [9, 11].

На рис. 3 приведены спектры ЯМР ^1H , иллюстрирующие динамику процесса восстановления комплекса II аскорбиновой кислотой в атмосфере аргона. Данный процесс приводил к образованию комплексов, содержащих парамагнитный ион Co^{2+} , в связи с чем в спектрах ЯМР ^1H можно было выделить диамагнитную (от 0 до 10 м.д.) и парамагнитную (от 15 до 120 м.д.) области. Первая содержала сигналы исходного комплекса, аскорбиновой кислоты, продукта ее окисления и свободного пирокатехина, а вторая – сигналы образующихся комплексов кобальта(II). Видно, что по мере протекания реакции интенсивность сигналов в диамагнитной области уменьшается, а

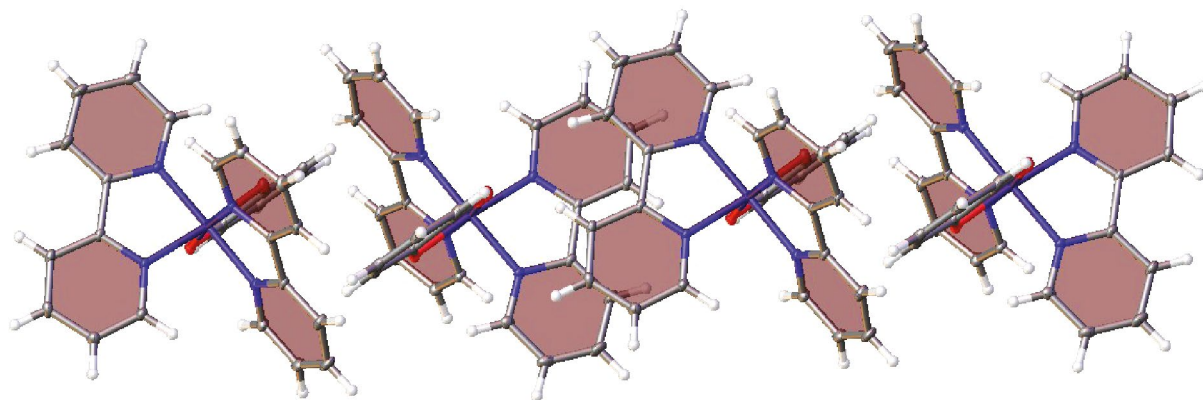


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса II, иллюстрирующий образование 1D-цепей за счет стекнинг-взаимодействия между бипиридиновыми лигандами (выделены розовым цветом).

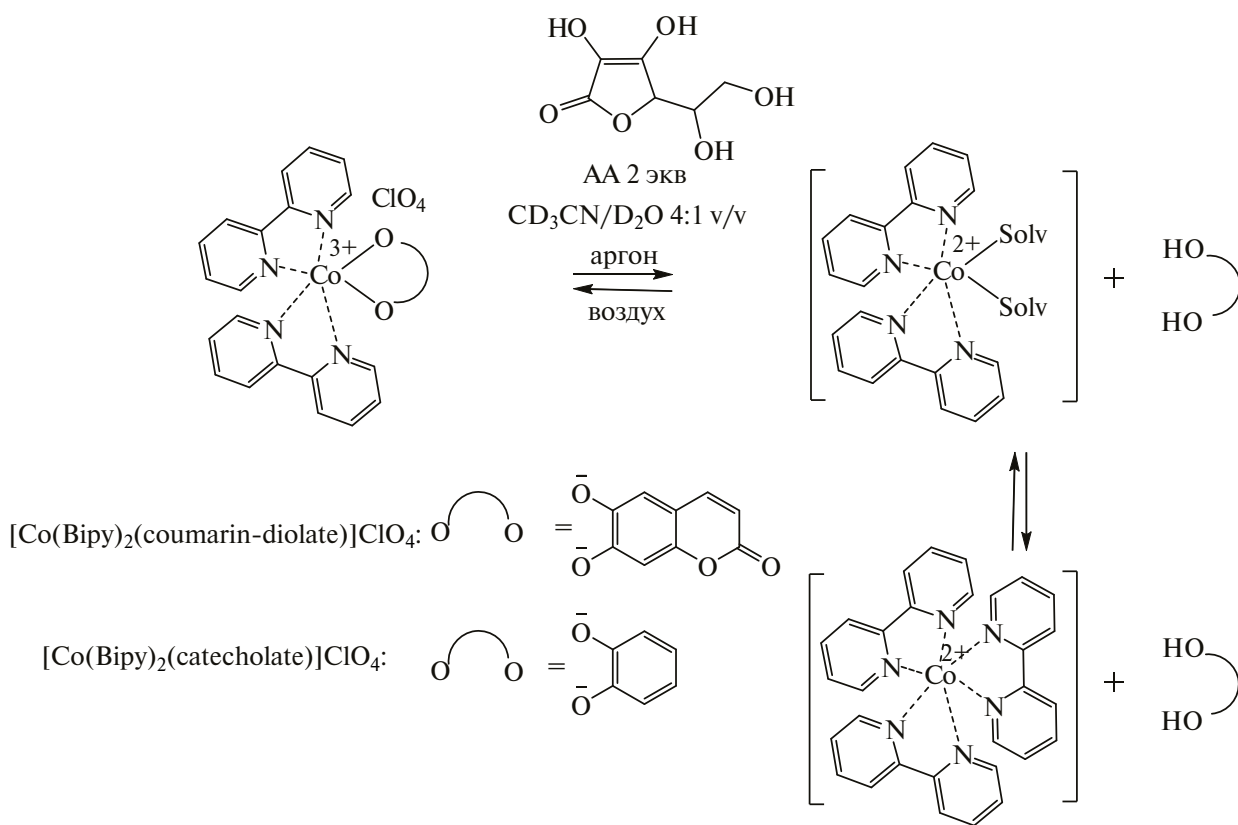


Схема 2.

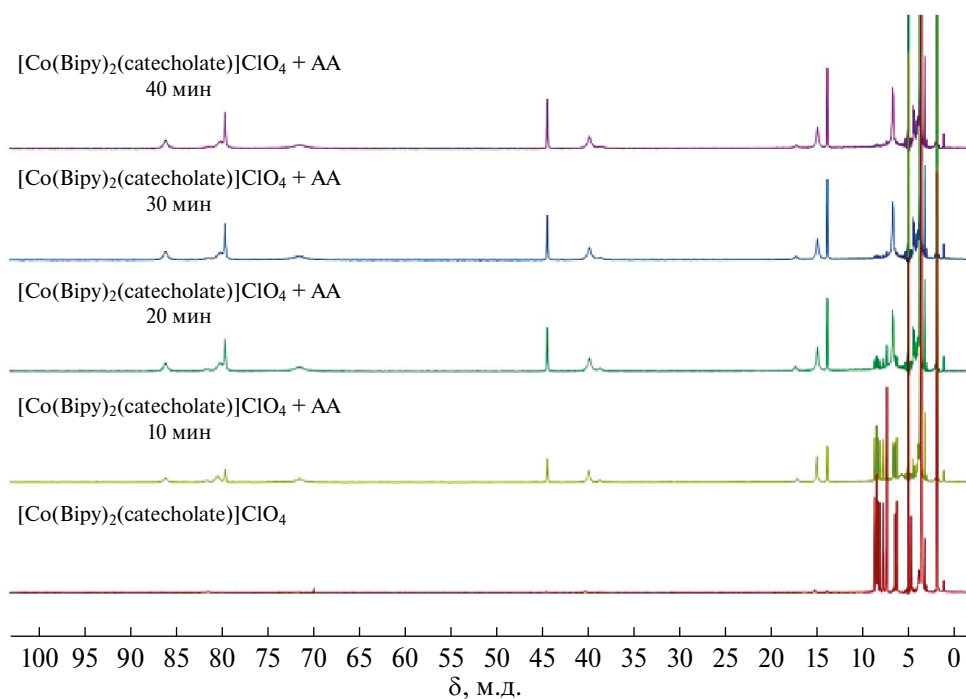


Рис. 3. Динамика изменения спектра ЯМР 1H с течением времени при восстановлении комплекса II аскорбиновой кислотой в атмосфере аргона (спектр зарегистрирован в смеси ацетонитрила- d_3 и дейтерированной воды, 4 : 1 об.).

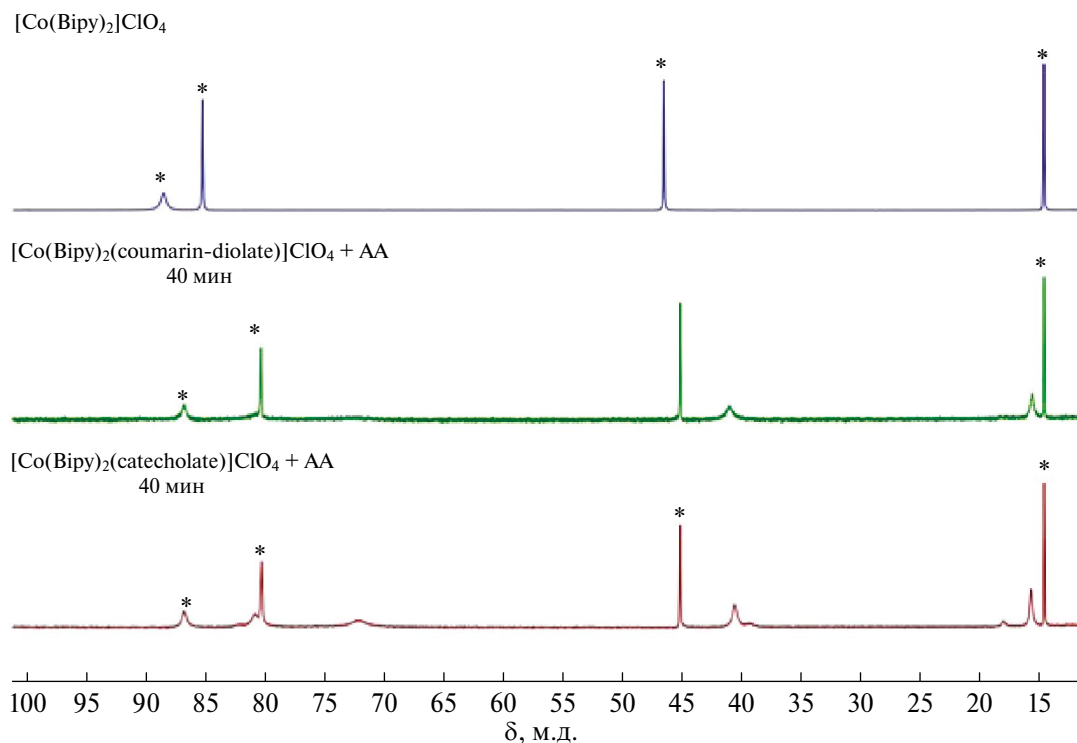


Рис. 4. Сравнение парамагнитных областей спектров ЯМР комплекса $[\text{Co}(\text{ViPy})_3]\text{ClO}_4$ (сверху) и продуктов восстановления I (по центру) и II (снизу).

в парамагнитной, наоборот, увеличивается. При этом количество наблюдаемых сигналов в парамагнитной области спектра оставалось постоянным в процессе восстановления, а менялась только их относительная интенсивность. Отметим, что парамагнитные области спектров ЯМР, зарегистрированных спустя 40 мин после иницирования реакции восстановления комплексов кобальта(III) I и II, содержали восемь сигналов, значения химических сдвигов для которых совпадали (рис. 4). В спектре продуктов восстановления комплекса II обнаружено три дополнительных сигнала с низкой интенсивностью. Однако такие же сигналы появлялись и в спектрах смеси I с аскорбиновой кислотой спустя несколько часов после начала реакции. Совпадение значений химических сдвигов для сигналов в парамагнитной области указывало на то, что комплексы кобальта(II) состава $[\text{Co}(\text{ViPy})_2(\text{L})]^{2+}\text{A}^-_2$, где L – дианион 2-оксо-2H-хромен-6,7-диолат или катехолат, а A^- – противоион, не накапливаются в реакционной смеси. Из сравнения полученных спектров со спектром комплекса кобальта(III) $[\text{Co}(\text{ViPy})_3](\text{ClO}_4)_2$, зарегистрированным в ацетонитриле- d_3 , видно, что наиболее интенсивные сигналы совпадают с сигналами в спектре указанного комплекса (см. рис. 4, отмечены *). Из анализа полученных данных можно

сделать вывод, что восстановление комплексов кобальта(III) I и II аскорбиновой кислотой сопровождается образованием комплекса кобальта(II) $[\text{Co}(\text{ViPy})_3](\text{ClO}_4)_2$ в качестве основного продукта. Масс-спектры реакционных смесей (рис. 5) наряду с сигналами, соответствующими исходным комплексным ионам $[\text{Co}(\text{ViPy})_2(\text{L})]^+$, содержали сигналы с m/z 263.6, 405.9 и 470.2, относящиеся к ионам $[\text{Co}(\text{ViPy})_3]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{ViPy})_2\text{Cl}]^+$ $[\text{Co}(\text{ViPy})_2(\text{ClO}_4)]^+$. Появление в масс-спектре аддуктов с хлорид-анионом может быть связано с неполной заменой хлорид-иона на перхлорат при синтезе исследованных комплексов из $[\text{Co}(\text{ViPy})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$. Данные спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии подтверждают механизм восстановления, представленный на схеме 2.

В дополнение к информации о составе реакционной смеси, полученной при восстановлении комплексов кобальта(III) I и II аскорбиновой кислотой в атмосфере аргона, анализ данных *in situ* спектроскопии ЯМР позволил сравнить скорость реакции для двух комплексов, определить порядок реакции и константу скорости. На рис. 6 представлено сравнение кинетических кривых расходования комплексов I и II в процессе их восстановления аскорбиновой кислотой в атмосфере аргона. Из рис. 6 видно, что комплекс,

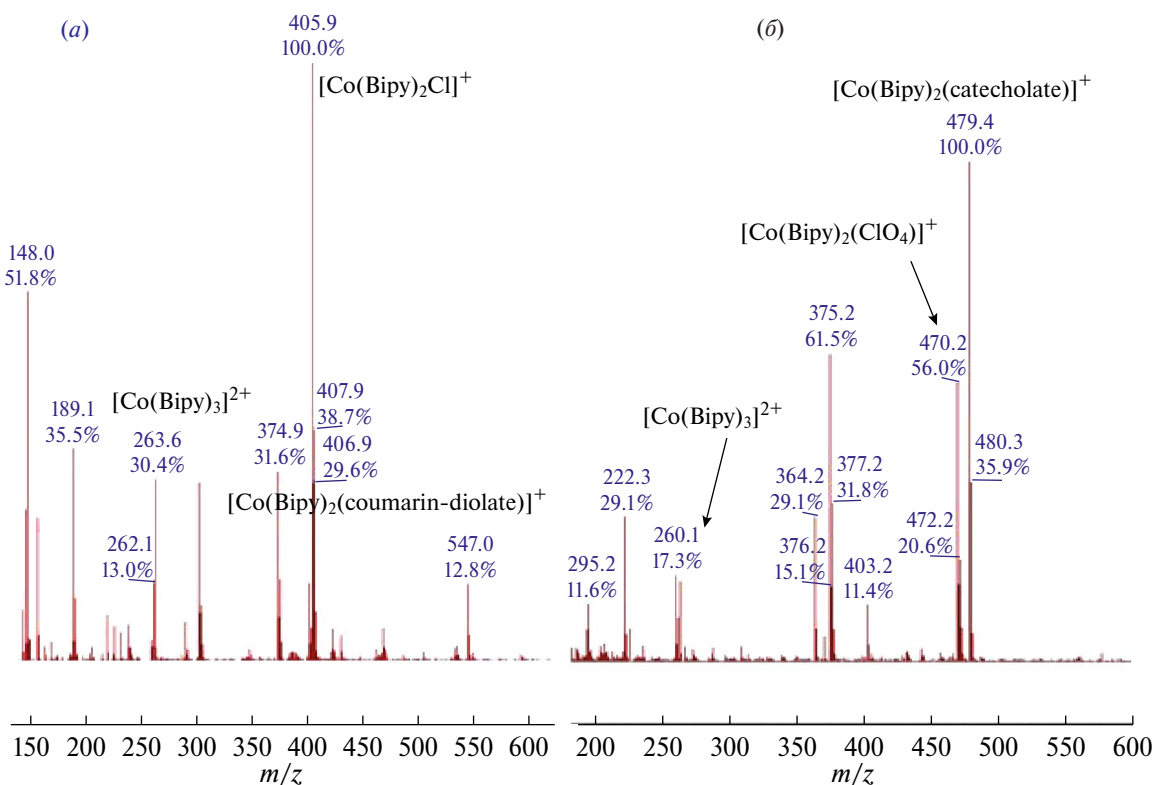


Рис. 5. Сравнение масс-спектров продуктов восстановления комплексов I (а) и II (б).

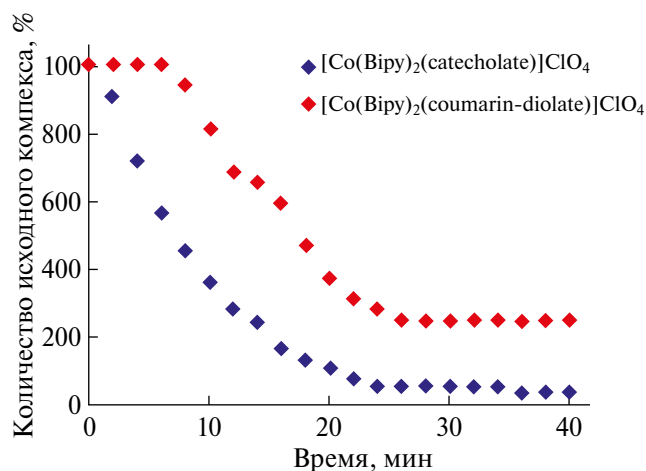


Рис. 6. Кинетические кривые расходования комплексов I и II при восстановлении аскорбиновой кислотой в атмосфере аргона.

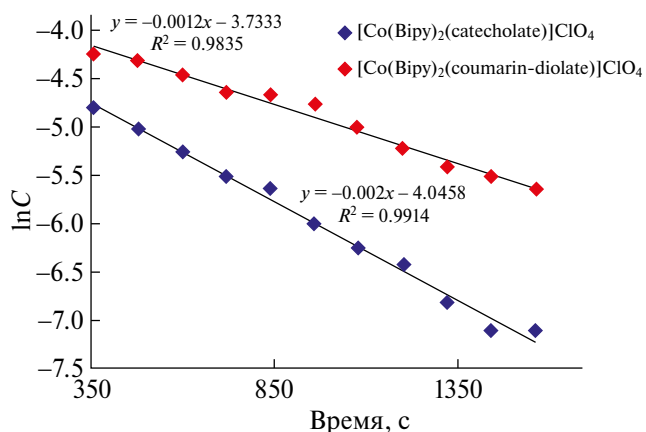


Рис. 7. Зависимость логарифмов концентрации $\ln[C]$ комплексов I и II от времени реакции при восстановлении аскорбиновой кислотой в атмосфере аргона.

содержащий дианион катехолат, восстанавливается в ~ 2 раза быстрее. Периоды полупревращения для комплексов II и I составили 9 и 19 мин соответственно. Зависимость натурального логарифма концентрации исходных комплексов от времени аппроксимировалась прямой с коэффициентом достоверности, близким к единице (рис. 7). Линейная аппроксимация свидетель-

ствовала о первом порядке по исходному реагенту для процесса восстановления исследованных комплексов. По тангенсу угла наклона прямых, изображенных на рис. 7, оценена константа скорости процесса восстановления комплексов кобальта(III) II и I аскорбиновой кислотой в инертной атмосфере при 40°C , которая составила 2.0×10^{-3} и $1.2 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ соответственно. Увели-

чение скорости восстановления комплекса при замене 6,7-дигидроксикумарина на пирокатехин может быть связано с уменьшением электронной плотности на ионе кобальта за счет уменьшения размера сопряженной π -системы при переходе от 6,7-дигидроксикумарина к пирокатехину.

Таким образом, с помощью спектроскопии ЯМР *in situ* нами было изучено восстановление комплексов кобальта(III) II и I, отличающихся только лигандом, выступающим в роли модельного лекарственного препарата. Было показано, что комплекс II, содержащий дианион катехолат, восстанавливается аскорбиновой кислотой в ~2 раза быстрее в сравнении с комплексом, содержащим дианион 2-оксо-2*H*-хромен-6,7-диолат, и определены константы скорости процессов восстановления. Зависимость скорости редокс-активации комплекса кобальта от структуры модельного лекарственного препарата, входящего в его состав, указывает на необходимость молекулярного дизайна оптимального комплекса для адресной доставки определенного лекарственного препарата.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Данные спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии получены с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание № 075-03-2023-642).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-00155).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jungwirth U., Kowol C.R., Keppler B.K. *et al.* // *Antioxid. Redox. Signal.* 2011. V. 15. P. 1085.
2. Brown J.M., Wilson W.R. // *Nat. Rev. Cancer.* 2004. V. 4. P. 437.
3. Denny W.A. // *Cancer Invest.* 2004. V. 22. P. 604.
4. Graf N., Lippard S.J. // *Adv. Drug. Deliv. Rev.* 2012. V. 64 P. 993.
5. Ware D.C., Siim B.G., Robinson K.G. *et al.* // *Inorg. Chem.* 1991. V. 30. P. 3750.
6. Craig P.R., Brothers P.J., Clark G.R. *et al.* // *Dalton Trans.* 2004. V. 4. P. 611.
7. Failes T.W., Cullinane C., Diakos C.I. *et al.* // *Chem. Eur. J.* 2007. V. 13. P. 2974.
8. Karnthaler-Benbakka M.S.C., Groza M.S.D., Kryeziu M.K. *et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. P. 12930.
9. Palmeira-Mello M.V., Caballero A.B., Ribeiro J.M. *et al.* // *J. Inorg. Biochem.* 2020. V. 211. P. 111211.
10. Souza I.S.A., Santana S.S., Gomez J.G. *et al.* // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. P. 16425.
11. Хакина Е.А., Никовский И.А., Бабакина Д.А. и др. // *Коорд. химия.* 2023. Т. 49. С. 27 (Khakina E.A., Nikovskii I.A., Babakina D.A. *et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2023. V. 49. P. 24).
<https://doi.org/10.1134/S1070328422700105>
12. Cioncoloni G., Senn H.M., Sproules S. *et al.* // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 15575.
13. Vlcek A.A. // *Inorg. Chem.* 1967. V. 6. P. 1425.
14. Ma D.-L., Wu C., Cheng S.-S. *et al.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2019. V. 20. P. 341.
15. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A.* 2008. V. 64. P. 112.
16. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. *et al.* // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339.
17. Stamatas T.C., Bell A., Cooper P. *et al.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2005. V. 8. P. 533.
18. Alvarez S. // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. P. 13447.

Influence of the Eliminated Ligand Structure on the Reduction Rate of the Cobalt(III) Complexes

I. A. Nikovskii¹, K. A. Spiridonov^{1,2}, A. A. Dan'shina^{1,3}, E. A. Khakina¹, * and Yu. V. Nelyubina¹

¹*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*Moscow State University, Moscow, Russia*

³*Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudnyi, Moscow oblast, Russia*

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

The reduction of the heteroleptic cobalt(III) complexes with bipyridine ligands of different structures of the model drug molecule is studied by in situ NMR spectroscopy. The nature of the ligand eliminated during reduction is shown to exert a substantial effect on the reduction rate, which indicates that an optimum amount of cobalt should be chosen for the redox-activated delivery of a certain drug.

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

REFERENCES

1. Jungwirth, U., Kowol, C.R., Keppler, B.K., et al., *Antioxid. Redox. Signaling*, 2011, vol. 15, p. 1085.
2. Brown, J.M. and Wilson, W.R., *Nat. Rev. Cancer*, 2004, vol. 4, p. 437.
3. Denny, W.A., *Cancer Invest.*, 2004, vol. 22, p. 604.
4. Graf, N. and Lippard, S.J., *Adv. Drug. Deliv. Rev.*, 2012, vol. 64, p. 993.
5. Ware, D.C., Siim, B.G., Robinson, K.G., et al., *Inorg. Chem.*, 1991, vol. 30, p. 3750.
6. Craig, P.R., Brothers, P.J., Clark, G.R., et al., *Dalton Trans.*, 2004, vol. 4, p. 611.
7. Failes, T.W., Cullinane, C., Diakos, C.I., et al., *Chem.-Eur. J.*, 2007, vol. 13, p. 2974.
8. Karnthaler-Benbakka, M.S.C., Groza, M.S.D., Kryeziu, M.K., et al., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2014, vol. 53, p. 12930.
9. Palmeira-Mello, M.V., Caballero, A.B., Ribeiro, J.M., et al., *J. Inorg. Biochem.*, 2020, vol. 211, p. 111211.
10. Souza, I.S.A., Santana, S.S., Gomez, J.G., et al., *Dalton Trans.*, 2020, vol. 49, p. 16425.
11. Khakina, E.A., Nikovskii, I.A., Babakina, D.A., et al., *Russ. J. Coord. Chem.*, 2023, vol. 49, p. 24. <https://doi.org/10.1134/S1070328422700105>
12. Cioncoloni, G., Senn, H.M., Sproules, S., et al., *Dalton Trans.*, 2016, vol. 45, p. 15575.
13. Vlcek, A.A., *Inorg. Chem.*, 1967, vol. 6, p. 1425.
14. Ma, D.-L., Wu, C., Cheng, S.-S., et al., *Int. J. Mol. Sci.*, 2019, vol. 20, p. 341.
15. Sheldrick, G.M., *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2008, vol. 64, p. 112.
16. Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., et al., *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, vol. 42, p. 339.
17. Stamataatos, T.C., Bell, A., Cooper, P., et al., *Inorg. Chem. Commun.*, 2005, vol. 8, p. 533.
18. Alvarez, S., *Chem. Rev.*, 2015, vol. 115, p. 13447.

УДК 546.64:546.16

ДИАМИДОФОСФИН КАК ПРЕКУРСОР ИМИНОФОСФОНАМИДИНАТНОГО ЛИГАНДА В КОМПЛЕКСЕ ИТТРИЯ

© 2024 г. А. Ю. Конохова¹, М. Ю. Афонин¹, Т. С. Сухих¹, С. Н. Конченко^{1,*}

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

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

Поступила в редакцию 22.09.2023 г.

После доработки 26.10.2023 г.

Принята к публикации 03.11.2023 г.

Диамидофосфин ${}^i\text{BuP}(\text{NHMe})_2$ (H_2L) синтезирован обработкой ${}^i\text{BuPCl}_2$ двумя эквивалентами KNHMe ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$). Взаимодействие H_2L с гидридом калия в THF (THF = тетрагидрофуран) приводит к образованию анионной формы HL^- , в которой атом водорода мигрирует от азота к фосфору, что подтверждают данные ЯМР ${}^1\text{H}$ и ${}^{31}\text{P}$. Строение образующегося при этом иминофосфонамидинатного аниона HL^- установлено методом рентгеноструктурного анализа в кристаллической фазе $\text{K}[\text{K}(\text{THF})_2][{}^i\text{BuPH}(\text{NHMe})_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (KHL). Взаимодействием KHL с хлоридом иттрия получен комплекс $[\text{Y}({}^i\text{BuPH}(\text{NHMe})_2)_2\text{Cl}]$ ($[\text{Y}(\text{HL})_2\text{Cl}]$), в котором, по данным РСА, лиганды HL^- присутствуют в иминофосфонамидинатной PH-форме. Спектры ЯМР ${}^1\text{H}$ и ${}^{31}\text{P}$ подтверждают такое строение комплекса в растворе.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, иттрий, диамидофосфины, иминофосфонамидинаты, кристаллическая структура, координационные соединения

DOI: 10.31857/S0132344X24040046 EDN: NPKTJP

В координационной химии редкоземельных металлов ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce} \dots \text{Lu}$) амидинаты $[\text{R}^1\text{C}(\text{NR}^2)(\text{NR}^3)]^-$ (A, схема 1) являются одними из наиболее популярных N, N' -хелатирующих анионных лигандов, рассматриваемых как удачная альтернатива циклопентадиенидам, позволяющая более полно раскрыть потенциал практического применения комплексов Ln [1–3].

Иминофосфонамидинаты двух типов $[\text{R}^1_2\text{P}(\text{NR}^2)(\text{NR}^3)]^-$ (B) и $[\text{R}^1\text{HP}(\text{NR}^2)(\text{NR}^3)]^-$ (C) подобны амидинатам (A) и в последнее время приобретают все большую популярность как функциональные лиганды. Согласно Кембриджской базе структурных данных (CCDC) на сегодняшний день известно около 200 структурно охарактеризованных комплексов металлов, со-

держащих лиганды B и C [4]. В основном это комплексы металлов 1, 2 и 4–12 подгрупп. Доля координационных соединений Ln пока невелика, она составляет ~15%. Впервые координационные соединения Ln с лигандами B были получены в 1990-х гг. [5, 6], но развитие их химии последовало лишь 20 лет спустя, когда было обнаружено, что алкильные комплексы $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{NDipp})_2\} \text{Ln}(\text{R})_2(\text{THF})]$ ($\text{Dipp} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Y}, \text{Er}$) эффективно катализируют полимеризацию изопрена, причем микроструктура полимеров зависит от алкильного заместителя R и Ln [7, 8]. Эти результаты сделали актуальной задачу разработки методов синтеза и расширения библиотеки известных координационных соединений Ln с лигандами B, а также их PH-аналогами – анионами C.

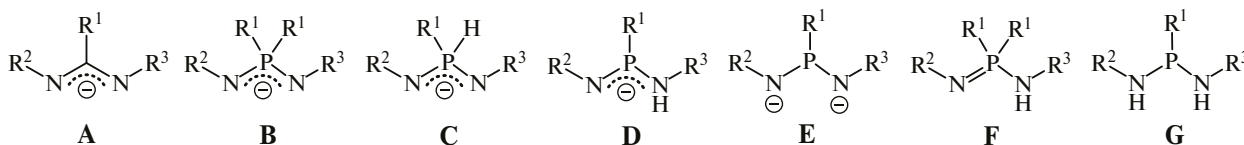


Схема 1. Анионные лиганды и их протонированные формы (пролиганды), фигурирующие в данной работе. Во всех случаях R^1 – разные или одинаковые алифатические, ароматические или гетероциклические радикалы.

Классический подход к генерации анионов В состоит в депротонировании иминофосфонамидов $[R^1R^2P(=NR^3)(NHR^4)]$ (F) сильными основаниями (третичные амины, амиды или гидриды металлов, бутиллитий и т.д.) [9–11]. Однако синтетическим подходом к PH-анионам $[R^1HP(NR^2)(NR^3)]^-$ (C) является однократное депротонирование фосфиндиамидов $[R^1P(NHR^2)(NHR^3)]$ (G), приводящее к образованию равновесной смеси таутомеров С (PH-форма) и D (NH-форма) (см. схему 1) [12–15].

В зависимости от растворителя, а также электронодонорных и стерических параметров органических заместителей R^i равновесие между NH- и PH-формами в растворе может быть сильно смещено в прямую или обратную сторону. Однако полученные ранее данные о строении комплексов магния и иттрия [12, 15], а также о термическом превращении NH-формы ком-

плекса магния в PH-форму при нагревании в твердой фазе [11] позволяют предположить, что в кристалле комплексы с лигандами в форме таутомера С термодинамически предпочтительны.

В настоящей работе реализована последовательная цепочка синтезов нового диамидофосфина $tBuP(NHMe)_2$ (H_2L), его калиевой соли, выделенной в виде твердой фазы $K[K(THF)_2](tBuPH(NMe)_2)_2 \cdot C_8H_8$ (KHL), и комплекса иттрия $[Y(tBuPH(NMe)_2)_2Cl]$ ($[Y(HL)_2Cl]$). Установлено, что анион HL^- в кристаллических фазах KHL и $[Y(HL)_2Cl]$, а также в растворе в ТГФ существует в виде PH-формы (С).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакции проводили в вакуумированных сосудах Шленка, имеющих тефлоновые краны J. Yang, или двухсекционных ампулах. Загрузку

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, детали уточнения структур соединений KHL и $[Y(HL)_2Cl]$

Параметр	Значение	
	KHL	$[Y(HL)_2Cl]$
Брутто-формула	$C_{29.5}H_{44}N_2OPK$	$C_{44}H_{64}N_4P_2ClY$
<i>M</i>	512.73	835.29
Температура, <i>K</i>	150(2)	150(2)
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
<i>a</i> , Å	12.6376(5)	12.4063(3)
<i>b</i> , Å	12.6479(5)	26.1922(7)
<i>c</i> , Å	19.0132(7)	14.1352(3)
α , град	84.9310(10)	90
β , град	85.1650(10)	99.8370(10)
γ , град	75.9020(10)	90
<i>V</i> , Å ³	2929.8(2)	4525.68(19)
<i>Z</i>	4	4
ρ (выч.), г/см ³	1.162	1.226
μ , мм ⁻¹	0.259	1.451
<i>F</i> (000)	1108.0	1768.0
Размер кристалла	$0.2 \times 0.17 \times 0.15$	$0.39 \times 0.15 \times 0.11$
Диапазон сбора данных по 2θ , град	3.33–48.81	3.11–58.256
Диапазоны <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-14 \leq h \leq 14,$ $-14 \leq k \leq 14,$ $-22 \leq l \leq 21$	$-14 \leq h \leq 16,$ $-35 \leq k \leq 35,$ $-19 \leq l \leq 19$
Число измеренных рефлексов	28465	63184
Число независимых рефлексов (R_{int} , R_σ)	9600 (0.0412, 0.0467)	12046 (0.0530, 0.0410)
Число данных/ограничений/уточняемых параметров	9600/151/663	12046/0/493
GOOF по F^2	1.047	1.036
<i>R</i> -фактор ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0738, wR_2 = 0.1894$	$R_1 = 0.0336, wR_2 = 0.0828$
<i>R</i> -фактор (все данные)	$R_1 = 0.1026, wR_2 = 0.2109$	$R_1 = 0.0495, wR_2 = 0.0883$
$\Delta\rho_{max} / \Delta\rho_{min}$, e/Å ³	0.94/–0.54	0.73/–0.32

веществ для синтезов, а также подготовку образцов для исследования физическими методами осуществляли в аргоновом перчаточном боксе. Растворители абсолютировали перегонкой над сплавом К/Na (в случае ТГФ – с добавлением бензофенона), дегазировали и хранили до использования над осушителем в вакуумированных сосудах, соединенных с вакуумной конденсационной аппаратурой. Спектры ЯМР ^1H (500.13 МГц) и ^{31}P (202.45 МГц) регистрировали на спектрометре Bruker Avance III-500. Анализы на С, Н, N выполняли в Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН на приборе Euro EA 3000. ИК-спектры регистрировали на спектрометре FT-801 (Simex) в таблетках КВг. Исходные реагенты получали: $^t\text{BuPCl}_2$ – по известной методике [16]; KNHMe_s – депротонированием NH_2Me_s эквивалентным количеством КН в диэтиловом эфире с последующим упариванием растворителя. Соединение YCl_3 использовали в коммерчески доступном виде (“ДАЛХИМ”) без дополнительной очистки.

РСА монокристаллов соединений KNL и $[\text{Y}(\text{HL})_2\text{Cl}]$ проведен в ЦКП ИНХ СО РАН Л. В. Заргаровой и Т. С. Сухих на дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором CMOS PHOTON III и микрофокусным источником $\text{I}\mu\text{S}$ 3.0 (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, фокусирующие зеркала Монтеля). Кристаллические структуры решены с помощью SHELXT [17] и уточнены с помощью программ SHELXL [18] с графическим интерфейсом OLEX2 [19]. Параметры атомного смещения для неводородных атомов уточнены анизотропно. Атомы водорода расположены геометрически, за исключением таковых у атомов Р в структуре $[\text{Y}(\text{HL})_2\text{Cl}]$, которые локализованы по карте остаточной электронной плотности. Для разупорядоченных молекул ТГФ в структуре KNL наложены ограничения на длины связей (DFIX) и на параметры атомного смещения (RIGU, ISOR). Кристаллографические характеристики соединений представлены в табл. 1.

Структуры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC, № 2291231 (KNL), 2291232 ($[\text{Y}(\text{HL})_2\text{Cl}]$); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Синтез H_2L . В два сосуда Шленка загружали KNHMe_s (0.605 г, 3.5 ммоль) и $^t\text{BuPCl}_2$ (0.277 г, 1.7 ммоль). С помощью вакуумной конденсационной аппаратуры в сосудах с KNHMe_s и $^t\text{BuPCl}_2$ конденсировали ~20 и 10 мл толуола соответ-

ственно. Далее сосуды Шленка соединяли вакуумированным изогнутым переходником, через который к охлажденному до 0°C раствору $^t\text{BuPCl}_2$ порциями добавляли суспензию KNHMe_s . Спустя небольшое время цвет смеси изменялся на малиновый, а спустя 30 мин – на бежевый. Реакционную смесь нагревали до 110°C и перемешивали при этой температуре в течение 12 ч. После охлаждения до комнатной температуры смесь подвергалась центрифугированию. Твердый осадок промывали 10 мл толуола и снова отделяли центрифугированием. Объединенный раствор переносили в сосуд Шленка и упаривали досуха в вакууме. Образовавшийся твердый остаток (H_2L) промывали ~5 мл гексана и высушивали в вакууме. Выход – 0.337 г (54%).

Найдено, %: С 73.6; Н 9.5; N 7.4.
Для $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{P}$
вычислено, %: С 74.1; Н 9.3; N 7.8.

Спектр ЯМР ^1H (THF-d_8 ; δ , м.д. J, Гц): 1.27 д. (9H, CH_3 , $^3J_{\text{P/Bu}}$ 12.3), 2.16 с. (6H, CH_3), 2.22 с. (12H, CH_2), 4.26 д. (2H, NH), 6.70 с. (4H, CH).
спектр ЯМР ^{31}P (THF-d_8): δ_p 69.01 м.д.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3372 ср, 3351 ср, 2930 с, 2727 ср, 1772 сл, 1741 ср, 1724 ср, 1608 ср, 1481 оч.с, 1369 с, 1342 с, 1299 с, 1268 с, 1243 оч.с, 1221 оч.с, 1154 с, 1030 с, 1011 с, 958 ср, 935 ср, 855 оч.с, 750 с, 703 с, 605 с, 566 с.

Синтез KNL . В сосуд Шленка загружали твердые H_2L (800 мг, 2.2 ммоль) и КН (90 мг, 2.2 ммоль). На смесь твердых реагентов конденсировали ~20 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч, затем газовую фазу удаляли путем кратковременного открывания крана сосуда на вакуумную линию. После этого смесь перемешивали еще 12 ч и упаривали в вакууме. На образовавшийся твердый остаток конденсировали ~10 мл толуола, образовавшуюся суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. Белый порошкообразный осадок, анализ которого соответствует формуле KNL , отделяли центрифугированием и высушивали в вакууме. Выход – 0.536 г (62%).

Найдено, %: С 68.7; Н 8.2; N 5.1.
Для $\text{C}_{29.5}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{OPK}$
вычислено, %: С 69.1; Н 8.6; N 5.5.

Спектр ЯМР ^1H (THF-d_8 ; δ , м.д. J, Гц): 0.82 д. (9H, CH_3 , $^3J_{\text{P/Bu}}$ 15.7), 2.13 с. (6H, CH_3), 2.35 с.

(12H, CH₃), 6.62 с. (4H, CH), 7.66 д. (1H, PH, ¹J_{PH} 383). Спектр ЯМР ³¹P (THF-d₈), δ, м.д. (J, Гц): 0.73 д. (¹J_{PH} 383).

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 2933 с, 2727 ср, 2172 с, 2027 ср, 1726 ср, 1608 ср, 1471 оч.с, 1424 с, 1307 оч.с, 1268 с, 1213 ср, 1165 с, 1048 с, 993 с, 920 с, 891 ср, 863 с, 853 с, 815 с, 769 с, 748 ср, 715 ср, 685 ср, 614 ср.

Для получения монокристаллов использовали двухсекционную ампулу, секции которой (a, b) расположены под углом 90° [20]. Порошок загружали в секцию a, и на него конденсировали ТГФ (5 мл), что приводило к образованию прозрачного раствора. Затем ампулу запаивали и пустую секцию b помещали в сосуд с холодной водой, в то время как раствор в секции a имел комнатную температуру. Медленное уменьшение объема раствора в секции a в результате конденсации растворителя в секцию b через ~3 сут приводило к образованию бесцветных кристаллов. Остатки маточного раствора декантировали в секцию a, а кристаллы промывали небольшим количеством ТГФ путем обратной конденсации части растворителя в секцию a и повторной декантации. В финале секцию a отпаивали и помещали в аргоновый бокс, где ее вскрывали, и из нее извлекали пригодные для РСА кристаллы КНЛ.

Синтез [Y(HL)₂Cl]. В сосуд Шленка загружали твердые YCl₃ (0.078 г, 0.4 ммоль) и КНЛ (0.410 г, 0.8 ммоль). На смесь твердых реагентов конденсировали ТГФ (~10 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение суток. Полученный раствор упаривали в вакууме, а на образовавшийся твердый остаток конденсировали ~10 мл толуола. Полученную смесь фильтровали непосредственно в двухсекционную ампулу, которую далее запаивали. Кристаллизацию

[Y(HL)₂Cl] проводили методом, аналогичным использованному в случае КНЛ. Выход кристаллического [Y(HL)₂Cl] – 0.214 г (64%).

Найдено, %: С 62.9; Н 7.5; N 6.3.
Для C₄₄H₆₄N₄P₂ClY
вычислено, %: С 63.3; Н 7.7; N 6.7.

Спектр ЯМР ¹H (THF-d₈; δ, м.д. J, Гц): 0.74 д. (9H, CH₃, ³J_{PH} 15.7), 2.18 с. (6H, CH₃), 2.45 уш.с. (12H, CH₃), 6.71 с. (4H, CH), 7.67 д. (1H, PH, ¹J_{PH} 432). Спектр ЯМР ³¹P (THF-d₈; δ, м.д., J, Гц): 27.75 д. (¹J_{PH} 432).

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 2941 с, 2859 с, 2728 сл, 2306 ср, 1956 сл, 1726 сл, 1609 сл, 1476 оч.с, 1371 ср, 1303 с, 1230 оч.с, 1159 с, 1061 ср, 1023 с, 996 с, 944 ср, 853 ср, 810 ср, 786 ср, 723 ср, 613 ср, 564 сл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Новый диамидофосфин ^tBuP(NHMe)₂ (H₂L) был получен реакцией ^tBuPCL₂ с двумя эквивалентами KNHMe в ТГФ (схема 2).

Строение выделенного соединения было подтверждено спектрами ЯМР ¹H и ³¹P и ИК-спектрами и элементным анализом (С, Н, N). В спектре ЯМР ¹H наблюдается дублет с химическим сдвигом 1.27 м.д. и константой расщепления на фосфоре ³J_{PH} = 12.3 Гц, а также группа синглетных сигналов, характерная для мезитильных групп (2.16, 2.22, 6.70 м.д.), и дублет с химическим сдвигом 4.26 м.д. (²J_{PNH} = 7.1 Гц), соответствующий протонам аминогрупп. В спектре ЯМР ³¹P присутствует один уширенный сигнал δ_p = 69.01 м.д., положение которого характерно для диамидофосфинов [21, 22]. В ИК-спектре отсутствуют полосы поглощения в области 2400–2100 см⁻¹, характерные валентным колебаниям связи Р–Н. Совокупность этих данных при

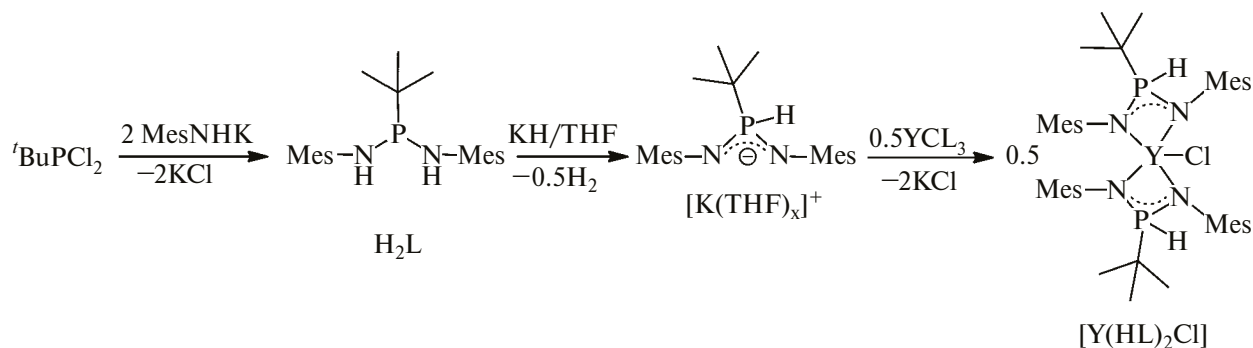


Схема 2. Синтез диамидофосфина H₂L, его депротонирование гидридом калия и синтез комплекса [Y(HL)₂Cl].

удовлетворительном совпадении элементного анализа позволяет утверждать, что по составу и строению полученное соединение соответствует именно диамидной форме H_2L .

Обработка H_2L гидридом калия в ТГФ приводит к образованию в растворе калиевой соли $[K(THF)_x][HL]$ и выделению водорода (см. схему 2). Было обнаружено, что использование даже двух эквивалентов КН не приводит к отщеплению второго протона, что косвенно указывает на миграцию оставшегося протона к атому фосфора, так как от РН-формы (С) логично ожидать меньшей кислотности. О миграции протона к фосфору свидетельствует тот факт, что в спектре ЯМР ^{31}P присутствует дублет с химическим сдвигом 0.73 м.д. и константой расщепления $^1J_{PH} = 383$ Гц, а в ЯМР 1H наблюдается дублет с такой же константой расщепления при 7.66 м.д. При этом сигнал, соответствующий НН-форме (D), не обнаружен. Кроме того, в спектре ЯМР 1H присутствует набор сигналов, соответствующий двум эквивалентным мезитильным фрагментам. Таким образом, можно констатировать, что в растворе равновесие $C \leftrightarrow D$ смещено влево практически полностью.

Соль аниона HL^- удалось выделить в виде мелкокристаллической твердой фазы КНЛ, содержащей сольватный толуол, путем упаривания реакционного раствора в ТГФ с последующей обработкой толуолом. Как и в растворе, анион HL^- в фазе КНЛ также находится в форме С, о чем свидетельствуют присутствие в ИК-спектре полосы при 2172 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связи Р–Н, и отсутствие полос в области $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, характерных валентным колебаниям N–H.

Перекристаллизацией КНЛ из ТГФ были получены кристаллы, пригодные для РСА. Выбранный случайным образом из общей кристаллической массы монокристалл был использован для рентгенодифракционного эксперимента, в результате которого установлено, что иминофосфонамидинат калия КНЛ имеет цепочечное строение (рис. 1, а). Бесконечные цепи располагаются вдоль оси *b*, они образованы анионами $(^iBuPH(NMes)_2)^-$ (HL^-) и катионами калия. В кристалле присутствуют два структурно независимых аниона HL^- , в каждом из которых атомы фосфора разупорядочены по двум позициям – по разным сторонам от плоскостей $K(2)N(1)N(2)$ и $K(2)N(3)N(4)$. Позиции атомов фосфора заселены в отношении $\sim 80 : 20$. На рис. 1 пока-

заны позиции с большей заселенностью, они же будут обсуждаться далее. Геометрия обоих анионов HL^- соответствует в *E*, *Z*-конфигурации, что обеспечивает возможность *анса*-координации HL^- к иону $K(2)$ атомами азота $N(2)$ и $N(4)$ и π -системами двух мезитильных заместителей (рис. 1, б). В каждом случае наблюдается два набора расстояний от $K(2)$ до атомов углерода ароматического кольца: три расстояния в пределах $3.07\text{--}3.26\text{ \AA}$ и три в диапазоне $3.43\text{--}3.60\text{ \AA}$, что позволяет интерпретировать тип π -координации как η^3 . Связи Р–N имеют разную длину: расстояния $P(1A)\text{--}N(1) = 1.618(4)\text{ \AA}$ и $P(2A)\text{--}N(3) = 1.629(4)\text{ \AA}$ немного больше, чем $P(1A)\text{--}N(2) = 1.569(3)\text{ \AA}$ и $P(2A)\text{--}N(4) = 1.581(3)\text{ \AA}$, что может быть обусловлено разной направленностью мезитильных групп, а также немного отличающейся кратностью связи Р–N. Углы NPN близки к тетраэдрическим ($N(2)P(1A)N(1) = 111.7(2)^\circ$ и $N(4)P(2A)N(3) = 110.33(19)^\circ$). Координационные ансамбли из двух анионов HL^- и $K(2)$ связаны между собой в цепи через катионы $K(1)$, координационная сфера которых дополнительно содержит две молекулы ТГФ. Ближайшими к ионам $K(1)$ являются атомы азота $N(1)$ и $N(3)$. Длины связей $K(1)\text{--}N(1)$ и $K(1)\text{--}N(3)$ равны $2.755(3)$ и $2.758(3)\text{ \AA}$, они немного короче, чем $K(2)\text{--}N(2)$ и $K(2)\text{--}N(4) = 2.893(3)$ и $2.825(3)\text{ \AA}$ соответственно. Кроме того, следует отметить, что расстояния от $K(1)$ до *инсо*-атомов углерода $C(6)$ и $C(7)$ являются короткими ($3.289(4)$ и $3.219(4)\text{ \AA}$), что близко к расстояниям от $K(2)$ до ближайших атомов углерода ароматических колец.

В полостях между зигзагообразными цепями из анионов HL^- и катионов калия находятся сольватные молекулы толуола, что удивительно, так как вещество перекристаллизовывалось из ТГФ. Такая избирательность включения именно толуола обращает на себя внимание, однако мы не можем утверждать, что сольватный состав всей кристаллической массы соответствует составу этого кристалла. Именно поэтому в дальнейшем в реакцию с YCl_3 вводилась неперекристаллизованная мелкокристаллическая фаза КНЛ, охарактеризованная элементным анализом, знание которого позволяет точнее задавать отношение металл/лиганд.

Чтобы оценить, какие комплексы могут получиться в реакции YCl_3 с КНЛ, мы рассмотрели данные об известных примерах соединений L_n с иминофосфонамидинатными лигандами (см. схему 1). Семейство таких комплексов малочисленно, причем первые примеры соединений,

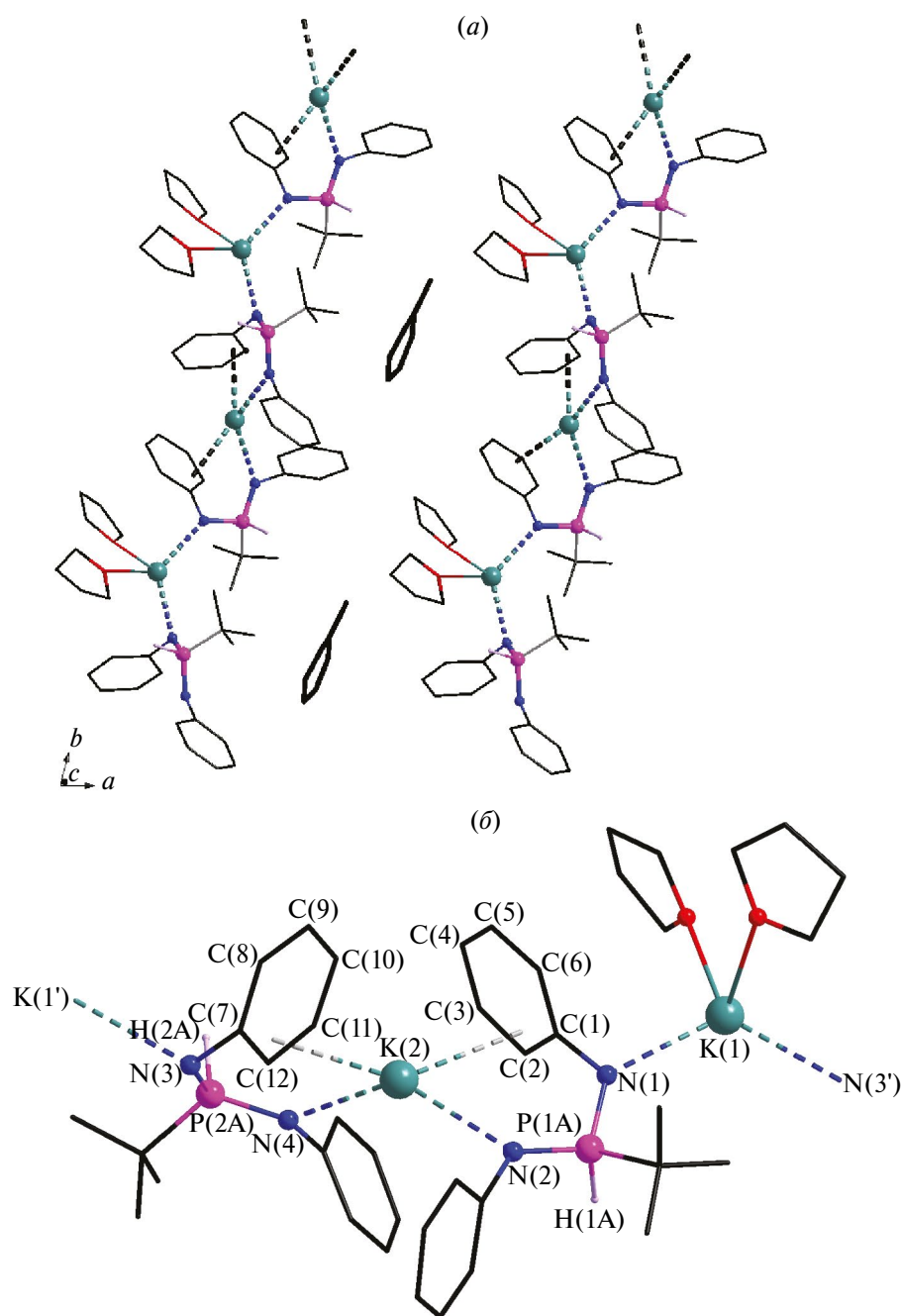


Рис. 1. Строение $K[K(THF)_2](BuPH(NMes)_2) \cdot C_7H_8$ (KHL): упаковка цепочек чередующихся анионов HL^- и катионов калия в кристалле (а); строение структурного блока $K[K(THF)_2](BuPH(NMes)_2)$ (б). Не показаны CH_3 -группы метильных фрагментов и атомы водорода при атомах углерода. Контакты ионов калия с атомами азота и π -системой ароматических циклов показаны пунктиром.

в которых присутствуют лиганды С, получены нами недавно: $[Y(PhHP(NBtd)_2)(PhP(NBtd)_2)]$ и $\{[Y(PhHP(NBtd)_2)(PhP(NBtd)_2)]_2(\mu-C_4H_8O_2)\}$ (Btd = 2,1,3-бензотидиазол-4-ил, $C_4H_8O_2$ = 1,4-диоксан) [15]. В этих комплексах одновременно присутствуют моноанион С и дважды депротонированная форма диамидофосфина – дианион Е

(см. схему 1, $R^1 = Ph$, $R^2 = R^3 = Btd$), причем оба анионных лиганда координированы к иттрию не только атомами азота фрагмента NPN, но и атомами азота гетероциклов Btd.

Все остальные известные примеры иминофосфонамидинатных комплексов редкоземельных

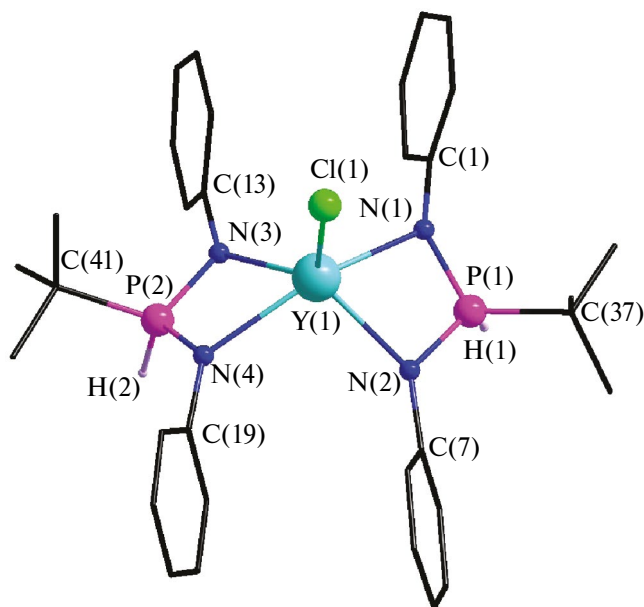


Рис. 2. Строение молекулы $[Y(\text{HL})_2\text{Cl}]$ ($[Y(\text{HL})_2\text{Cl}]$). Не показаны CH_3 -группы мезитиленовых фрагментов и атомы водорода при атомах углерода.

металлов содержат лиганды типа В, в которых $R^1 = R^2 = \text{Ph}$. Большинство из них – это соединения маленьких ионов $\text{Ln}(\text{III})$ $[\text{Ln}\{\text{R}^1\text{R}^2\text{P}(\text{NR}^3)(\text{NR}^4)\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})]$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{Er}$), содержащие только один лиганд типа В, в котором R^3 и R^4 – одинаковые или разные замещенные арилы (*o*-толил, Mes, Dipp и т.д.) [7, 8, 23, 24]. Комплексы более крупных ионов $\text{Ln}(\text{III})$ с одним лигандом типа В представлены всего тремя примерами: $[\text{Nd}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2\}(\eta^8\text{-COT})(\text{THF})]$ ($\text{COT} = \text{циклооктатетраенид}$) [25], $[\text{Nd}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{NAr})(\text{NPy})\}(\text{BH}_4)_2(\text{BH}_3)(\text{THF})_2]$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-ди(этил)фенил}$, $\text{Py} = 2\text{-пиридил}$) [26] и $[\text{La}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{NDipp})\}(p\text{-Tol})_2(\text{THF})]$ (*p*-Tol = *para*-толил) [8]. Структурно охарактеризованных комплексов, содержащих два иминофосфонамидинатных лиганда, известно всего семь примеров: “атные” гетерометаллические комплексы $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2\}_2\text{Ce}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2]$ [27] и $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2\}_2\text{Sm}(\mu\text{-I})_2\text{Li}(\text{THF})_2]$ [6], нейтральные галогенидные комплексы $[\text{M}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{N}^i\text{Bu})_2)_2\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Lu}$) и алкильные комплексы $[\text{M}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{N}^i\text{Bu})_2)_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Nd}$) [28].

Имеющаяся выборка иминофосфонамидинатных комплексов, конечно, непредставительна и достаточно разнородна для обобщающих выводов, но, оценивая объемность лигандов $(\text{Ph}_2\text{P}(\text{N}^i\text{Bu})_2)$ как наиболее близкую к нашему

HL^- , можно было предположить, что и этом случае мы должны ожидать замещение только двух хлорид-ионов в координационной сфере иттрия.

Действительно, взаимодействие YCl_3 с двумя эквивалентами KHL привело к комплексу $[\text{Y}(\text{HL})_2\text{Cl}]$. Более того, было установлено, что это же соединение образуется и при изменении отношения $\text{YCl}_3 : \text{HL}^-$ до 1 : 3, т.е. в тех же условиях синтеза замещение третьего хлорид-иона не происходит.

Строение $[\text{Y}(\text{HL})_2\text{Cl}]$ было установлено с помощью монокристалльного РСА (рис. 2). В этом соединении два аниона типа С координированы к иттрию атомами азота. В отличие от KHL лиганды приобретают более симметричную *Z,Z*-конфигурацию, близкую к C_s . В обоих случаях атомы иттрия, фосфора, водорода (PH) и центрального углерода *трет*-бутильной группы лежат в одной плоскости, а атомы азота, как и *unco*-атомы углерода мезитильных заместителей, равноудалены от нее. Отклонение от симметрии C_s возникает за счет асимметричного расположения периферийных органических групп – мезитильных заместителей и метильных групп *трет*-бутильных радикалов.

Углы NPN в $[\text{Y}(\text{HL})_2\text{Cl}]$ ($100.26(7)^\circ \text{N}(1)\text{P}(1)\text{N}(2)$ и $100.42(7)^\circ \text{N}(3)\text{P}(2)\text{N}(4)$) меньше, чем соответствующие значения для KHL . Длины связей $\text{Y}-\text{N}$ практически одинаковы, все они попадают в диапазон 2.33–2.34 Å, что типично для комплексов иттрия с другими лигандами В и С, длины связей $\text{Y}-\text{N}$ в которых лежат в интервале 2.29–2.38 Å [15, 28, 29]. Связи $\text{P}-\text{N}$ в $[\text{Y}(\text{HL})_2\text{Cl}]$ также практически эквивалентны – 1.61–1.62 Å, и их длины характерны для других лигандов такого типа в координационной сфере $\text{Ln}(\text{III})$ (диапазон 1.59–1.62 Å). Ароматические кольца двух лигандов попарно приближены друг к другу, расстояние между плоскостями составляет 3.6–3.9 Å, что можно трактовать как наличие π -стэкингового взаимодействия.

Как и в случае KHL , в ИК-спектре $[\text{Y}(\text{HL})_2\text{Cl}]$ присутствует характеристичная полоса с максимумом при 2306 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям $\text{P}-\text{H}$. При этом полосы, характерные валентным колебаниям $\text{N}-\text{H}$, отсутствуют. Спектр ЯМР ^1H свидетельствует об эквивалентности мезитильных заместителей, *трет*-бутильных групп и протонов, связанных с фосфором. Последним соответствует дублет с константой расщепления $^1J_{\text{PH}} = 432 \text{ Гц}$. В спектре

ЯМР ^{31}P также присутствует один дублет с такой же константой расщепления. Сигналы, соответствующие протонам NH-групп, не обнаружены.

Таким образом, можно констатировать, что в данной работе получен и охарактеризован новый диамидофосфин $^t\text{BuP}(\text{NMe}_2)_2$ (H_2L). Установлено, что его депротонирование гидридом калия приводит к аниону HL^- , который находится в форме РН-таутомера. В твердой фазе с помощью РСА установлено строение HL^- в составе соли $\text{K}[\text{K}(\text{THF})_2](^t\text{BuPH}(\text{NMe}_2)_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (KHL). Взаимодействием KHL с хлоридом иттрия получен комплекс $[\text{Y}(^t\text{BuPH}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl})[\text{Y}(\text{HL})_2\text{Cl}]$, в котором лиганд HL^- также находится в иминофосфонамидинатной РН-форме, что установлено для кристаллической фазы методом РСА, а для раствора — с помощью ЯМР ^1H и ^{31}P .

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (проекты № 121031700321-3 и № 121031700313-8) за поддержку работы Центра коллективного пользования ИНХ СО РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00287).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kissel A.A., Trifonov A.A. // *INEOS OPEN*. 2018. V. 1. № 1. P. 1.
2. Trifonov A.A. // *Coord. Chem. Rev.* 2010. V. 254. № 1–2. P. 1327.
3. Collins S. // *Coord. Chem. Rev.* 2011. V. 255. № 1–2. P. 118.
4. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P. et al. // *Acta Crystallogr. B*. 2016. V. 72. P. 171.
5. Schumann H., Winterfeld J., Hemling H. et al. // *Chem. Ber.* 1995. V. 128. № 4. P. 395.
6. Recknagel A., Steiner A., Noltemeyer M. et al. // *J. Organomet. Chem.* 1991. V. 414. № 3. P. 327.
7. Liu B., Li L., Sun G. et al. // *Macromolecules*. 2014. V. 47. № 15. P. 4971.
8. Liu B., Sun G., Li S. et al. // *Organometallics*. 2015. V. 34. № 16. P. 4063.
9. Nekrasov R.I., Peganova T.A., Fedyanin I.V. et al. // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. № 40. P. 16081.
10. Kalsin A.M., Peganova T.A., Sinopalnikova I.S. et al. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. № 5. P. 1473.
11. Goswami B., Feuerstein T.J., Yadav R. et al. // *Chem. Eur. J.* 2021. V. 27. № 61. P. 15110.
12. Vrána J., Jambor R., Růžička A. et al. // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. № 41. P. 4533.
13. Kolodiazhnyi O.I., Prynada N. // *Tetrahedron Lett.* 2000. V. 41. № 41. P. 7997.
14. Kolodiazhnyi O.I., Andrushko N.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2001. V. 71. P. 1819.
15. Khisamov R.M., Sukhikh T.S., Konchenko S.N. et al. // *Inorganics*. 2022. V. 10. № 12. P. 263.
16. Кормачев В.В., Федосеев М.С. Препаративная химия фосфора. Пермь: УрО РАН, 1992. С. 100.
17. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A*. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
18. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C*. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
19. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. № 2. P. 339.
20. Petrov P.A., Smolentsev A.I., Konchenko S.N. et al. // *Polyhedron*. 2017. V. 129. № 17. P. 60.
21. Valdebenito G., Parra-Melipán S., López V. et al. // *Appl. Organomet. Chem.* 2021. V. 35. № 11. P. 6382.
22. Gongoll M., Peitz S., Muller B.H. et al. // *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.* 2013. V. 188. № 12. P. 1845.
23. Li S., Cui D., Li D. et al. // *Organometallics*. 2009. V. 28. № 16. P. 4814.
24. Li S., Miao W., Tang T. et al. // *Organometallics*. 2008. V. 27. № 4. P. 718.
25. Schumann H., Winterfeld J., Hemling H. et al. // *Chem. Ber.* 1995. V. 128. № 4. P. 395.
26. Yang Y., Lv K., Wang L. et al. // *Chem. Commun.* 2010. V. 46. № 33. P. 6150.
27. Sroor F., Hrib C., Edelmann F. // *Inorganics*. 2015. V. 3. № 4. P. 429.
28. Rufanov K.A., Pru N.K., Sundermeyer J. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. № 4. P. 1525.
29. Anga S., Acharya J., Chandrasekhar V. // *J. Org. Chem.* 2021. V. 86. № 3. P. 2224.

Diamidophosphine as a Precursor of the Iminophosphonamidinate Ligand in the Yttrium Complex

A. Yu. Konokhova¹, M. Yu. Afonin¹, T. S. Sukhikh¹, and S. N. Konchenko^{1,*}

¹Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

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

Diamidophosphine $\text{tBuP}(\text{NMe}_2)_2(\text{H}_2\text{L})$ is synthesized by the treatment of tBuPCl_2 with two equivalents of KNHMe_3 ($\text{Me} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$). The reaction of H_2L with potassium hydride in THF (THF is tetrahydrofuran) affords the anionic form HL^- with the hydrogen atom migrating from nitrogen to phosphorus, which is confirmed by the ^1H and ^{31}P NMR data. The structure of the formed iminophosphonamidinate anion HL^- is determined by X-ray diffraction (XRD) in the crystalline phase of $\text{K}[\text{K}(\text{THF})_2][\text{tBuPH}(\text{NMe}_2)_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8 (\text{KHL})]$. The reaction of KHL with yttrium chloride gives complex $[\text{Y}(\text{tBuPH}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl})_2(\text{HL})_2\text{Cl}]$ in which, according to the XRD data, ligands HL^- are in the iminophosphonamidinate PH form. The ^1H and ^{31}P NMR spectra confirm that this structure of the complex exists in the solution.

Keywords: rare-earth metals, yttrium, diamidophosphines, iminophosphonamidinates, crystal structure, coordination compounds

REFERENCES

- Kissel, A.A. and Trifonov, A.A., *INEOS OPEN*, 2018, vol. 1, no. 1, p. 1.
- Trifonov, A.A., *Coord. Chem. Rev.*, 2010, vol. 254, nos. 1–2, p. 1327.
- Collins, S., *Coord. Chem. Rev.*, 2011, vol. 255, nos. 1–2, p. 118.
- Groom, C.R., Bruno, I.J., Lightfoot, M.P., et al., *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.*, 2016, vol. 72, p. 171.
- Schumann, H., Winterfeld, J., Hemling, H., et al., *Chem. Ber.*, 1995, vol. 128, no. 4, p. 395.
- Recknagel, A., Steiner, A., Noltemeyer, M., et al., *J. Organomet. Chem.*, 1991, vol. 414, no. 3, p. 327.
- Liu, B., Li, L., Sun, G., et al., *Macromolecules*, 2014, vol. 47, no. 15, p. 4971.
- Liu, B., Sun, G., Li, S., et al., *Organometallics*, 2015, vol. 34, no. 16, p. 4063.
- Nekrasov, R.I., Peganova, T.A., Fedyanin, I.V., et al., *Inorg. Chem.*, 2022, vol. 61, no. 40, p. 16081.
- Kalsin, A.M., Peganova, T.A., Sinopalnikova, I.S., et al., *Dalton Trans.*, 2020, vol. 49, no. 5, p. 1473.
- Goswami, B., Feuerstein, T.J., Yadav, R., et al., *Chem.-Eur. J.*, 2021, vol. 27, no. 61, p. 15110.
- Vrana, J., Jambor, R., Ruzicka, A., et al., *Dalton Trans.*, 2015, vol. 44, no. 41, p. 4533.
- Kolodiazhnyi, O.I. and Prynada, N., *Tetrahedron Lett.*, 2000, vol. 41, no. 41, p. 7997.
- Kolodiazhnyi, O.I. and Andrushko, N.V., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2001, vol. 71, p. 1819.
- Khisamov, R.M., Sukhikh, T.S., Konchenko, S.N., et al., *Inorganics*, 2022, vol. 10, no. 12, p. 263.
- Kormachev, V.V., Fedoseev, M.S., *Preparativnaya khimiya fosfora (Preparative Chemistry of Phosphorus)*, Perm': UrO RAN, 1992, p. 100.
- Sheldrick, G.M., *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Adv.*, 2015, vol. 71, no. 1, p. 3.
- Sheldrick, G.M., *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 2015, vol. 71, no. 1, p. 3.
- Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., et al., *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, vol. 42, no. 2, p. 339.
- Petrov, P.A., Smolentsev, A.I., Konchenko, S.N., et al., *Polyhedron*, 2017, vol. 129, no. 17, p. 60.
- Valdebenito, G., Parra-Melipan, S., Lopez, V., et al., *Appl. Organomet. Chem.*, 2021, vol. 35, no. 11, p. 6382.
- Gongoll, M., Peitz, S., Muller, B.H., et al., *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.*, 2013, vol. 188, no. 12, p. 1845.
- Li, S., Cui, D., Li, D., et al., *Organometallics*, 2009, vol. 28, no. 16, p. 4814.
- Li, S., Miao, W., Tang, T., et al., *Organometallics*, 2008, vol. 27, no. 4, p. 718.
- Schumann, H., Winterfeld, J., Hemling, H., et al., *Chem. Ber.*, 1995, vol. 128, no. 4, p. 395.
- Yang, Y., Lv, K., Wang, L., et al., *Chem. Commun.*, 2010, vol. 46, no. 33, p. 6150.
- Sroor, F., Hrib, C., and Edelmann, F., *Inorganics*, 2015, vol. 3, no. 4, p. 429.
- Rufanov, K.A., Pru, N.K., and Sundermeyer, J., *Dalton Trans.*, 2016, vol. 45, no. 4, p. 1525.
- Anga, S., Acharya, J., and Chandrasekhar, V., *Org. Chem.*, 2021, vol. 86, no. 3, p. 2224.

УДК 544-971:546.57:546.77

СИНТЕЗ, ПАРООБРАЗОВАНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРФТОРТЕТРАБЕНЗОАТА ДИМОЛИБДЕНА И ПЕРФТОРЦИКЛОГЕКСАНОАТА СЕРЕБРА

© 2024 г. Д. Б. Каюмова¹, И. П. Малкерова¹, Д. С. Ямбулатов¹, А. А. Сидоров¹,
И. Л. Еременко¹, А. С. Алиханян^{1,*}

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

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

Поступила в редакцию 26.05.2023 г.

После доработки 12.09.2023 г.

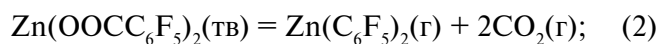
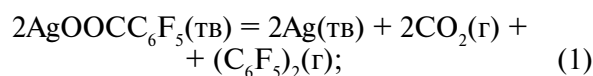
Принята к публикации 18.09.2023 г.

Впервые синтезированы безводные перфтортетрабензоат димолибдена $\text{Mo}_2(\text{OOC}_6\text{F}_5)_4$ (I) и перфторциклогексаноат серебра $\text{AgOOC}_6\text{F}_{11}$ (II). Комплекс I получен реакцией перекарбоксилирования тетраацетата димолибдена пентафторбензойной кислотой. Соединение II получено из свежеприготовленного оксида серебра и перфторциклогексановой кислоты. Парообразование комплексов исследовали эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы. Сублимация $\text{Mo}_2(\text{OOC}_6\text{F}_5)_4$ протекает конгруэнтно. Найдены энтальпия сублимации и уравнение зависимости давления пара от температуры. Парообразование $\text{AgOOC}_6\text{F}_{11}$ сопровождается полным термическим разложением с образованием $\text{Ag}(\text{тв})$ и, главным образом, молекул C_6F_{12} , C_6F_{10} , CO_2 . Найдены стандартные энтальпии реакции термического разложения $\Delta_r H^\circ_{298.15}(5) = (439.5 \pm 16.4)$ кДж/моль, $\Delta_r H^\circ_{298.15}(6) = (325.2 \pm 14.0)$ кДж/моль и образования комплекса серебра $\Delta_r H^\circ_{298.15}(\text{AgOOC}_6\text{F}_{11}, \kappa) = -(2751.0 \pm 24.4)$ кДж/моль.

Ключевые слова: синтез, перфтортетрабензоат димолибдена, перфторциклогексаноат серебра, масс-спектрометрия, стандартная энтальпия образования, парообразование

DOI: 10.31857/S0132344X24040057 EDN: NPKEFD

Процесс парообразования многих солей карбоновых кислот протекает конгруэнтно с переходом в газовую фазу вещества в виде молекул (мономерных, димерных, тримерных и т.д.) [1–7]. Подобный механизм парообразования позволяет рассматривать эти соединения как перспективные прекурсоры в методике CVD при получении различных функциональных материалов в виде пленок и покрытий. Практически единственным известным исключением на сегодняшний день является процесс парообразования солей перфторбензойной кислоты, который сопровождается переходом в газовую фазу молекул перфтордифенила для одновалентных металлов и молекул перфторполифенилов металлов для поливалентных металлов [8, 9], например:



В связи с этим весьма интересным представляется исследование парообразования перфтортетрабензоата димолибдена (I), карбоксилатные соединения которого сублимируются конгруэнтно [10–14] с переходом в газовую фазу в виде димерных молекул с весьма прочной четверной связью М–М [11, 12]. Многие карбоксилатные соединения молибдена со сложной структурой лиганда весьма устойчивы к кислороду воздуха [10], что значительно облегчает их хранение и использование в технологиях получения жаростойких металлических и карбидных покрытий. Интерес к исследованию термодинамических характеристик перфторциклогексаноата серебра (II) связан с возможностью использования его в синтезе и определении стандартных энтальпий образования солей перфторциклогексановой кислоты предложенной ранее методикой, основанной на сублимации гетерофазной смеси карбоксилата серебра и металла [15].

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию процессов парообразования комплексов $\text{Mo}_2(\text{OOC}_6\text{F}_5)_4$ (I) и $\text{AgOOC}_6\text{F}_{11}$ (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Безводный перфтортетрабензоат димолибдена (I) получали реакцией перекарбоксилирования ацетата молибдена пентафторбензойной кислотой в среде безводного ацетонитрила без доступа кислорода и влаги воздуха. Выделение продукта проводили в безводной среде с использованием стандартной техники Шленка и вакуумной линии. Ацетонитрил (х.ч., “Химмед”) сушили над оксидом фосфора(V) и хранили над активированными молекулярными ситами (4 Å). Гексан (х.ч., “Химмед”) осушали металлическим натрием и хранили над натриевым зеркалом. Тетрагидрофуран перегоняли над гидроксидом натрия, обезвоживали металлическим натрием и хранили над комплексом натрия с бензофеноном. Осушенные растворители отбирали методом конденсации непосредственно перед синтезом. Ацетат молибдена (98%, Aldrich), пентафторбензойную кислоту (х.ч., “Химмед”) использовали без дополнительной очистки.

ИК-спектр всех соединений регистрировали в диапазоне 400–4000 см⁻¹ на спектрофотометре Perkin Elmer Spectrum 65, оснащенный приставкой Quest ATR Accessory (Specac), методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Элементный анализ всех соединений выполняли на автоматическом C,H,N,S-анализаторе EuroEA-3000 (EuroVektor). Микрорентгенофлуоресцентный анализ образцов осуществляли с использованием спектрометра Bruker M4 Tornado.

Синтез Mo₂(OOC₆F₅)₄ (I). В стеклянную ампулу помещали навески ацетата молибдена (0.426 г, 1.00 ммоль), перфторбензойной кислоты (0.932 г, 4.4 ммоль) и дегазировали их в динамическом вакууме в течение 20 мин при охлаждении стенок ампулы жидким азотом. Конденсировали 20 мл ацетонитрила. Реакционную смесь нагревали на масляной бане при температуре 100°C и перемешивали до полного растворения реагентов (1 ч), цвет реакционной смеси – темно-коричневый. Далее удаляли конденсацией (отконденсировали) ацетонитрил. Образовавшийся коричневый порошок грели в динамическом вакууме на масляной бане при температуре 150°C для удаления уксусной и избытка пентафторбензойной кислот. Затем промывали продукт сухим гексаном (20 мл), образующийся желтый раствор фильтровали (фильтр шотта, G4), удаляли гексан при нагревании, наблюдая образование желтого мелкокристаллического осадка, повторяли последний шаг 5 раз. Выход – 0.77 г (74%).

Найдено, %: C 32.31.

Для C₂₈F₂₀O₈Mo₂
вычислено, %: C 32.46.

ИК-спектр (НПВО; ν, см⁻¹): 1654 сл, 1525 оч.с, 1488 с, 1428 с, 1390 оч.с, 1290 ср, 1115 ср, 992 оч.с, 942 ср, 817 сл, 754 с, 679 ср, 585 сл, 519 ср, 443 ср.

Безводный AgOOC₆F₁₁ (II) получали из свежеприготовленного оксида серебра и перфторциклогексановой кислоты. Все манипуляции по синтезу исходного оксида серебра и целевого продукта проводили в дегазированной дистиллированной воде без доступа воздуха с использованием вакуумной линии. Нитрат серебра (х.ч., “ABCР”) и перфторциклогексанкарбоновую кислоту (95%, “ПиМ-Инвест”) использовали без дополнительной очистки.

Синтез AgOOC₆F₁₁ (II). К свежеприготовленному Ag₂O из AgNO₃ (0.720 г, 4.0 ммоль) и NaOH (0.160 г, 4.0 ммоль) добавляли раствор перфторциклогексановой кислоты (1.372 г, 4.0 ммоль) в 10 мл дистиллированной воды. Наблюдали растворение Ag₂O и формирование бесцветного прозрачного раствора, который фильтровали на фильтре шотта (G4). Фильтрат упаривали в динамическом вакууме, образовавшийся белый порошок сушили при нагревании на масляной бане (100°C, 20 ч) при пониженном давлении. Выход – 1.640 г (95%).

Найдено, %: C 19.50.

Для C₇F₁₁O₂Ag
вычислено, %: C 19.42.

ИК-спектр (НПВО; ν, см⁻¹): 1628 оч.с, 1390 с, 1314 с, 1262 ср, 1216 оч.с, 1174 оч.с, 1138 с, 1056 сл, 1018 с, 964 оч.с, 908 с, 872 сл, 766 с, 713 сл, 682 сл, 633 с, 588 сл, 524 ср, 462 ср, 426 сл.

Термодинамику процессов парообразования синтезированных комплексов молибдена и серебра исследовали эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы. Использовали стандартные молибденовые эффузионные камеры с отношением площади испарения к площади эффузии $S_{\text{исп}} / S_{\text{эфф}} \approx 600$, температуру измеряли Pt–Pt/Rh термопарой и поддерживали постоянной с точностью ±1 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Масс-спектр газовой фазы над Mo₂(OOC₆F₅)₄ (I) приведен в табл. 1. Вид масс-спектра

Таблица 1. Масс-спектр $\text{Mo}_2(\text{OOC}_6\text{F}_5)_4$ при $T = 530 \text{ K}$ ($U_{\text{иониз}} = 60 \text{ В}$)*

m/z	Ион	Интенсивность, отн. ед.	m/z	Ион	Интенсивность, отн. ед.
86	C_4F_2^+	0.5	378	$\text{C}_6\text{F}_5\text{PFB}^{***}$	0.6
112	C_3F_4^+	11	526	$\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2^+$	0.6
144	$\text{C}_5\text{F}_3\text{CO}^+$	1.7	564	$\text{Mo}_2\text{F}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2^+$	0.6
167	C_6F_5^+	21	614	$\text{Mo}_2(\text{PFB})_2^+$	1.5
195	$\text{C}_6\text{F}_5\text{CO}^+$	100	825	$\text{Mo}_2(\text{PFB})_3^+$	2.2
260	$\text{C}_6\text{F}_5\text{COCF}_3^+$	0.7	869	$\text{Mo}_2(\text{PFB})_4-\text{C}_6\text{F}_5^+$	1.0
352	$\text{C}_6\text{F}_5\text{OC}_6\text{F}_5^+$	0.1	1036	$\text{Mo}_2(\text{PFB})_4^+$	0.1

*Масс-спектр приведен с учетом изотопного состава Мо.

**PFB = OOC_6F_5 .

позволяет сделать только одно заключение – в газовой фазе над комплексом молибдена присутствуют молекулы $\text{Mo}_2(\text{OOC}_6\text{F}_5)_4$. Малая интенсивность молекулярного иона не позволяет исследованием энергетики процесса ионизации насыщенного пара сказать что-либо о его качественном составе.

Для установления характера парообразования, состава газовой фазы и расчета абсолютных величин парциальных давлений были выполнены эксперименты по полной изотермической сублимации известной навески (4–5 мг) комплекса молибдена (рис. 1). Постоянство интенсивностей всех ионных токов в процессе парообразования навески, симбатность их изменения в период “выгорания” комплекса

и отсутствие нелетучего остатка в эффузионной камере позволяют сделать вывод, что сублимация перфтортетрабензоата димолибдена протекает конгруэнтно и насыщенный пар состоит только из одного молекулярного вида $\text{Mo}_2(\text{OOC}_6\text{F}_5)_4$. Эксперименты по полной изотермической сублимации позволили по уравнению Герца–Кнудсена рассчитать абсолютную величину парциального давления молекул $\text{Mo}_2(\text{OOC}_6\text{F}_5)_4$ при температурах $T_1 = 530 \text{ K}$ и $T_2 = 508 \text{ K}$, $p_1 = 0.37 \text{ Па}$ и $p_2 = 0.068 \text{ Па}$.

Исследованием температурных зависимостей интенсивностей основных ионных токов масс-спектра насыщенного пара по уравнению Клаузиуса–Клапейрона методом наименьших квадратов рассчитали стандартную энтальпию

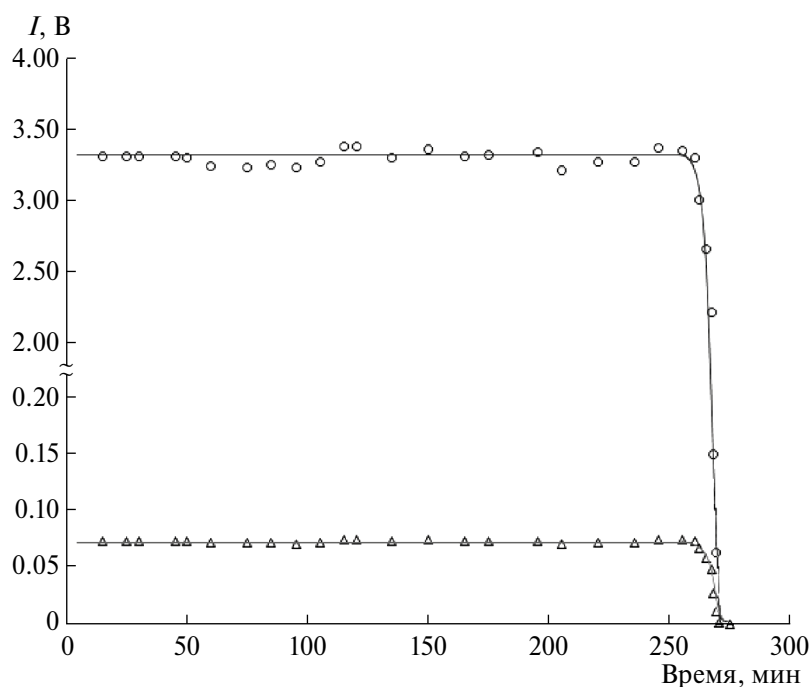


Рис. 1. Изотерма полной сублимации навески $\text{Mo}_2(\text{PFB})_4$ при $T = 530 \text{ K}$: ○ – ионный ток $\text{C}_6\text{F}_5\text{CO}^+$; △ – ионный ток $\text{Mo}_2(\text{PFB})_3^+$.

Таблица 2. Значения энтальпий $\Delta_s H^\circ$, кДж/моль, сублимации перфтортетрабензоата димолибдена в интервале температур 488–555 К

$C_6F_5CO^+$	$C_6F_5^+$	$C_3F_4^+$
172.0 ± 4.3	179 ± 10	190.1 ± 4.5
208.1 ± 2.3	209.9 ± 2.7	211.4 ± 4.0
171 ± 20	160 ± 28	187 ± 22
218.2 ± 2.1	207.7 ± 3.8	215.4 ± 8.1
185.3 ± 4.7	198.4 ± 4.0	195.2 ± 6.6
207.3 ± 7.4	200 ± 10	205.1 ± 7.9
171.8 ± 2.3	180.2 ± 5.1	210.5 ± 6.1
191 ± 20 (среднее)	191 ± 18	202 ± 11

Рекомендованное значение 191 ± 20

Таблица 3. Масс-спектр газовой фазы $AgOOC_6F_{11}$ ($U_{иониз} = 70$ В)

m/z	Ион	Интенсивность, отн. ед.	m/z	Ион	Интенсивность, отн. ед.
47	COF^+	5	193	$C_5F_7^+$	30
88	$C_2F_3O^+$	88	212	$C_5F_8^+$	7
112	$C_3F_4^+$	15	224	$C_6F_8^+$	3
131	$C_3F_5^+$	40	243	$C_6F_9^+$	65
143	$C_4F_5^+$	38	262	$C_6F_{10}^+$	23
150	$C_3F_6^+$	16	281	$C_6F_{11}^+$	0.2
162	$C_4F_6^+$	100	562	$C_6F_{11}C_6F_{11}^+$	0.7

сублимации комплекса I (табл. 2). При снятии температурных зависимостей брали достаточно большую навеску вещества (80–100 мг), чтобы по окончании эксперимента в ячейке осталось вещество. Вид вещества после частичной сублимации оставался неизменным, т.е. в исследуемом температурном интервале плавление вещества не происходило. Следует отметить, что равенство значений энтальпий, найденных по разным ионам, подтверждает наш вывод о мономолекулярном составе насыщенного пара над комплексом молибдена.

Найденные термодинамические характеристики процесса парообразования позволили представить уравнение температурной зависимости давления насыщенного пара (Па) молекул $Mo_2(OOC_6F_5)_4$ в интервале температур 448–536 К в следующем виде:

$$\lg p = \frac{(-9980 \pm 1050)}{T} + (18.4 \pm 0.1). \quad (4)$$

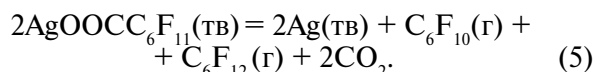
Один из наиболее интересных и неожиданных результатов этой части работы связан с удивительным масс-спектром молекулы $Mo_2(OOC_6F_5)_4$. Как видно из табл. 1, основным ионом масс-спектра этой молекулы является осколочный ион лиганда OOC_6F_5 . Подобная диссоциативная ионизация соли наблюдается

впервые. Как правило, этот процесс всегда сопровождается образованием главным образом ионов, содержащих металл (катион соли), и кислотного остатка (анион кислоты) или его части [16–21]. По всей видимости, необычная схема диссоциативной ионизации рассматриваемого комплекса может быть объяснена его электронным строением, которое в дальнейшем будет интересно изучить.

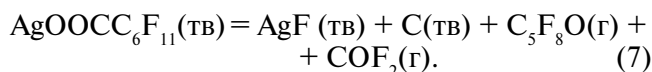
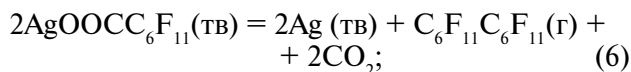
Процесс парообразования $AgOOC_6F_{11}$ (II) исследовали в интервале температур 367–483 К. В табл. 3 приведен масс-спектр его газовой фазы.

Анализ результатов этой таблицы и известных литературных данных по масс-спектрам газовой фазы перфторциклогексана, перфторциклогексена и солей перфторкарбоновых кислот [22–25] позволили расшифровать масс-спектр и заключить, что парообразование II сопровождается переходом в газовую фазу молекул CO_2 , C_6F_{10} , C_6F_{12} и незначительных количеств молекул COF_2 , перфтордициклогексана $C_6F_{11}C_6F_{11}$. Эксперименты по полной изотермической сублимации навесок $AgOOC_6F_{11}$ показали, что нелетучим продуктом парообразования комплекса, определенным рентгенофлуоресцентным методом и СНН-анализом, является металлическое серебро и следовое количество углерода. Согласно полученным

данном процесс парообразования описывается главным образом реакцией



Однако, учитывая, что в газовой фазе в малых количествах фиксируются молекулы COF_2 , $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{C}_6\text{F}_{11}$, а в нелетучем остатке – углерод, возможно протекание в незначительном количестве и реакций



Следует отметить, что образование фторангидрида при термическом разложении перфторкарбоновых кислот отмечается во многих работах [26, 27].

Исследованием температурной зависимости константы равновесия реакции (5), записанной по величинам соответствующих ионных токов, $k(5) = I_{\text{C}_6\text{F}_9} \times I_{\text{C}_6\text{F}_{10}} \times I_{\text{CO}_2}^2 \times T^4$, по уравнению Вант–Гоффа методом наименьших квадратов в интервале температур 367–443 К была рассчитана энтальпия реакции $\Delta_r H^\circ(5) = (439.5 \pm 16.4)$ кДж/моль (рис. 2). Учитывая низкие температуры эксперимента и допустив в первом приближении нулевую разность теплоемкостей, приняли, что найденная величина соответствует

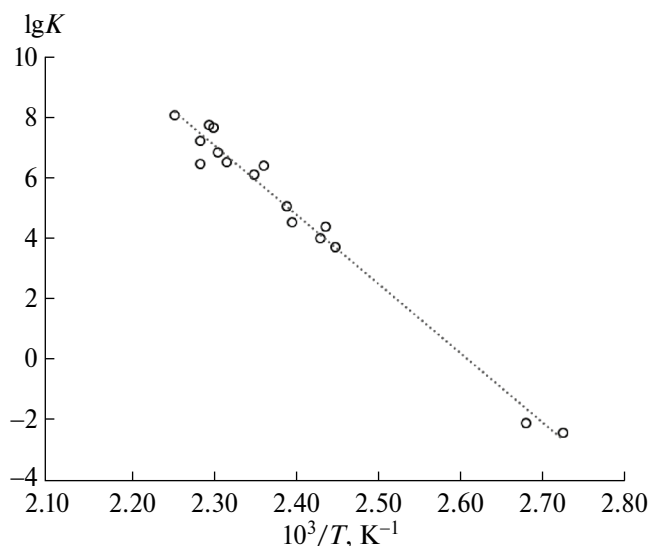


Рис. 2. Температурная зависимость масс-спектральной константы равновесия реакции (5).

температуре 298 К. По найденной таким образом энтальпии реакции (5) известным стандартным энтальпиям образования перфторциклогексена [28] $\Delta_f H^\circ_{298.15}(\text{C}_6\text{F}_{10}, \text{г}) = -(1906.6 \pm 7.2)$ кДж/моль, перфторциклогексана [28] $\Delta_f H^\circ_{298.15}(\text{C}_6\text{F}_{12}, \text{г}) = -(2368.9 \pm 7.6)$ кДж/моль и диоксида углерода [22] $\Delta_f H^\circ_{298.15}(\text{CO}_2, \text{г}) = -(393.5 \pm 0.04)$ кДж/моль по закону Гесса нашли стандартную энтальпию образования комплекса II – $\Delta_f H^\circ_{298.15}(\text{AgOOCSC}_6\text{F}_{11}, \text{к}) = -(2751.0 \pm 24.4)$ кДж/моль. Аналогичным образом исследованием температурной зависимости константы равновесия реакции (6) $k(6) = I_{\text{C}_{12}\text{F}_{22}} \times I_{\text{CO}_2}^2 \times T^3$ рассчитали значение ее энтальпии $\Delta_f H^\circ_{298.15}(6) = (325.2 \pm 14.0)$ кДж/моль, по значению которой и стандартным энтальпиям образования $\text{AgOOCSC}_6\text{F}_{11}(\text{к})$, CO_2 [22] нашли стандартную энтальпию образования бициклоперфторгексана $\Delta_f H^\circ_{298.15}(\text{C}_{12}\text{F}_{22}, \text{г}) = -(4389.8 \pm 19)$ кДж/моль, что удовлетворительно согласуется с литературными данными $\Delta_f H^\circ_{298.15}(\text{C}_{12}\text{F}_{22}, \text{г}) = -4363.9$ кДж/моль [29].

Относительно невысокая точность определения стандартных энтальпий образования $\text{AgOOCSC}_6\text{F}_{11}(\text{к})$, $\text{C}_{12}\text{F}_{22}(\text{г})$ объясняется высокой ошибкой в значениях энтальпий реакций (5) и (6), найденных по второму закону термодинамики исследованием температурных зависимостей газовых компонентов (C_6F_{10} , C_6F_{12} , CO_2), точное измерение которых в масс-спектральном эксперименте чрезвычайно сложно. Тем не менее найденные термодинамические характеристики комплекса серебра позволяют рекомендовать его для синтеза и определения термодинамических характеристик перфторциклогексаноатов металлов методом твердофазных реакций [16].

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1. Синтезированы безводные перфтортетрабензоат димолибдена $\text{Mo}_2(\text{OOCSC}_6\text{F}_5)_4$ и перфторциклогексаноат серебра $\text{AgOOCSC}_6\text{F}_{11}$.

2. Установлено, что процесс сублимации комплекса молибдена протекает конгруэнтно, насыщенный пар состоит только из одного вида молекул – $\text{Mo}_2(\text{OOCSC}_6\text{F}_5)_4$. Найден стандартная энтальпия сублимации комплекса молибдена и уравнение зависимости давления насыщенного пара от температуры.

3. Показано, что парообразование перфторциклогексаноата серебра сопровождается полным термическим разложением с образованием твердого серебра и, главным образом, молекул C_6F_{12} , C_6F_{10} , CO_2 . Рассчитана стандартная энтальпия этой реакции.

4. Найдена стандартная энтальпия образования кристаллического перфторциклогексаноата серебра.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00086).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аликханян А.С., Малкерова И.П., Ильина Е.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 10. С. 1736.
2. Харитоненко Н.М., Рыков А.Н., Корнев Ю.М. и др. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 7. С. 1359.
3. Киселева Е.А., Беседин Д.В., Крнев Ю.М. // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 79. № 4. С. 629.
4. Alikhanyan A.S., Didenko K.V., Girichev G.V. et al. // Struct. Chem. 2011. № 22. P. 401. <https://doi.org/10.1007/s11224-010-9722-7>
5. Малкерова И.П., Камкин Н.Н., Доброхотова Ж.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 7. С. 873.
6. Morozova E.A., Malkerova I.P., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 11. P. 1436. <https://doi.org/10.1134/S0036023618110128>
7. Malkerova I.P., Belova E.V., Kayumova D.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 5. P. 569. <https://doi.org/10.1134/S0036023623600557>
8. Malkerova I.P., Kayumova D.B., Belova E.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 2. P. 84. <https://doi.org/10.1134/S107032842202004X>
9. Malkerova I.P., Kayumova D.B., Belova E.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 10. P. 608. <https://doi.org/10.1134/S1070328422100037>
10. Hochberg E., Walks P., Abbott E.H. // Inorg. Chem. 1974. V. 13. № 8. P. 1824. <https://doi.org/10.1021/ic50138a008>
11. Коттон Ф.А., Уолтон Р. Кратные связи металл–металл. М.: Мир, 1985. 535 с.
12. Cavell J.J., Garner C.D., Pilcher G., Parkes S. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1979. P. 1714. <https://doi.org/10.1039/DT9790001714>
13. Слюсарева И.В., Кондратьев Ю.В., Козин А.О. и др. // Вестник Санкт-Петербургского ун-та. Физ.-хим. 2007. № 3. С. 138.
14. Слюсарева И.В., Кондратьев Ю.В., Козин А.О. и др. // Вестник Санкт-Петербургского ун-та. Физ.-хим. 2008. № 3. С. 64.
15. Morozova E.A., Dobrokhotova Zh.V., Alikhanyan A.S. // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 130. № 3. P. 2211. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6583-y>
16. White E. // Org. Mass Spectrometry // 1978. V. 13. № 9. P. 495. <https://doi.org/10.1002./oms.121010903>
17. Matsumoto K., Kosugi Y., Yanagisawa M. et al. // Org. Mass Spectrometry. 1980. V. 15. № 12. P. 606. <https://doi.org/10.1002./oms.1210151203>
18. Hastic J.W., Zmbov K.F., Margrave J.L. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. V. 30. № 3. P. 729.
19. Asano M., Kou T., Yasue Y. // Non-Cryst. Solids. 1987. V. 92. № 2. P. 245. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(87\)80042-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(87)80042-X)
20. Skudlarski K., Drowart J., Exsteen G. et al. // Trans. Faraday Soc. 1967. V. 63. P. 1146. <https://doi.org/10.1039/TF9676301146>
21. Сидоров Л.Н. Масс-спектральные термодинамические исследования / Под ред. Л.Н. Сидорова, М.В. Коробова, Л.В. Журавлевой. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 208 с.
22. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Linstrom P.J., Mallard W.G., Eds., National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD. <https://doi.org/10.18434/T4D303>
23. Lines D., Sutcliffe H. // J. Fluorine Chem. 1984. V. 25. P. 505. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)81482-7](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)81482-7)
24. LaZerte J.D., Hals L.J., Reid T.S., Smith G.H. // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 4525. <https://doi.org/10.1021/ja01114a040>
25. Krusic P.J., Marchione A.A., Roe D.C. // J. Fluor. Chem. 2005. V. 126. P. 1510. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2005.08.016>
26. Blake P.G., Pritchard H. // J. Chem. Soc. B. 1967. V. 1. P. 282.
27. Altarawneh M., Almatarneh M.H., Dlugogorski B.Z. // Chemosphere. 2022. V. 286. Pt. 2. Art. 131685. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131685>
28. Price S.J.W., Sapiano H.J. // Can. J. Chem. 1979. V. 57. № 6. P. 685. <https://doi.org/10.1139/v79-111>
29. Andreevskii D.N., Antonova Z.A. // J. Appl. Chem. USSR. 1982. V. 55. № 3. P. 582.

Dimolybdenum Perfluorotetrabenzoate and Silver Perfluorocyclohexanoate: Synthesis, Evaporation, and Thermodynamic Characteristics

D. B. Kayumova¹, I. P. Malkerova¹, D. S. Yambulatoev¹, A. A. Sidorov¹, I. L. Eremenko¹, and A. S. Alikhanyan^{1,*}

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

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

Anhydrous dimolybdenum perfluorotetrabenzoate $\text{Mo}_2(\text{OCC}_6\text{F}_5)_4$ (I) and silver perfluorocyclohexanoate $\text{AgOCC}_6\text{F}_{11}$ (II) are synthesized for the first time. Complex I is synthesized by the transcarboxylation of dimolybdenum tetraacetate with pentafluorobenzoic acid. Compound II is synthesized from freshly prepared silver oxide and perfluorocyclohexanoic acid. The evaporation of the complexes is studied by the Knudsen method with mass spectral analysis of the gas phase. The sublimation of $\text{Mo}_2(\text{OCC}_6\text{F}_5)_4$ is congruent. The enthalpy of sublimation and the equation of the temperature dependence of the vapor pressure are found. The evaporation of $\text{AgOCC}_6\text{F}_{11}$ is accompanied by the complete thermal decomposition with the formation of $\text{Ag}(s)$ and mainly C_6F_{12} , C_6F_{10} , and CO_2 molecules. The standard enthalpies of thermal decomposition ($\Delta_r H_{298.15}^\circ(5) = 439.5 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_r H_{298.15}^\circ(6) = 325.2 \text{ kJ/mol}$) and formation of the silver complex ($\Delta_r H_{298.15}^\circ(\text{AgOCC}_6\text{F}_{11}, c) = -2751.0 \text{ kJ/mol}$) are determined.

Keywords: synthesis, dimolybdenum perfluorotetrabenzoate, silver perfluorocyclohexanoate, mass spectrometry, standard enthalpy of formation, evaporation

REFERENCES

- Alikhanyan, A.S., Malkerova, I.P., Il'ina, E.G., et al., Zh. Neorg. Khim., 1993, vol. 38, no. 10, p. 1736.
- Kharitonenko, N.M., Rykov, A.N., Korenev, Yu.M., et al., Zh. Neorg. Khim., 1997, vol. 42, no. 7, p. 1359.
- Kiseleva E.A., Besedin D.V., and Krenev Yu.M., Zh. Neorg. Khim., 2005, vol. 79, no. 4, p. 629.
- Alikhanyan, A.S., Didenko, K.V., Girichev, G.V., et al., Struct. Chem., 2011, no. 22, p. 401. <https://doi.org/10.1007/s11224-010-9722-7>
- Malkerova, I.P., Kamkin, N.N., Dobrokhotova, Zh.V., et al., Russ. J. Inorg. Chem., 2014, vol. 59, no. 7, p. 665.
- Morozova, E.A., Malkerova, I.P., Kiskin, M.A., et al., Russ. J. Inorg. Chem., 2018, vol. 63, no. 11, p. 1436. <https://doi.org/10.1134/S0036023618110128>
- Malkerova, I.P., Belova, E.V., Kayumova, D.B., et al., Russ. J. Inorg. Chem., 2023, vol. 68, no. 5, p. 569. <https://doi.org/10.1134/S0036023623600557>
- Malkerova, I.P., Kayumova, D.B., Belova, E.V., et al., Russ. J. Coord. Chem., 2022, vol. 48, no. 2, p. 84. <https://doi.org/10.1134/S107032842202004X>
- Malkerova, I.P., Kayumova, D.B., Belova, E.V., et al., Russ. J. Coord. Chem., 2022, vol. 48, no. 10, p. 608. <https://doi.org/10.1134/S1070328422100037>
- Hochberg, E., Walks, P., and Abbott, E.H., Inorg. Chem., 1974, vol. 13, no. 8, p. 1824. <https://doi.org/10.1021/ic50138a008>
- Cotton, F.A., Murillo, C.A., and Walton, R.A., Multiple Bonds between Metal Atoms, New York: Springer, 2005.
- Cavell, J.J., Garner, C.D., Pilcher, G., and Parkes, S., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1979, p. 1714. <https://doi.org/10.1039/DT9790001714>
- Slyusareva, I.V., Kondrat'ev, Yu.V., Kozin, A.O., et al., Vestn. Sankt-Peterbkgorskogo un-ta. Fiz.-khim., 2007, no. 3, p. 138.
- Slyusareva, I.V., Kondrat'ev, Yu.V., Kozin, A.O., et al., Vestn. Sankt-Peterbkgorskogo un-ta. Fiz.-khim., 2008, no. 3, p. 64.
- Morozova, E.A., Dobrokhotova, Zh.V., and Alikhanyan, A.S., J. Therm. Anal. Calorim., 2017, vol. 130, no. 3, p. 2211. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6583-y>
- White, E., Org. Mass Spectrom., 1978, vol. 13, no. 9, p. 495. <https://doi.org/10.1002./oms.121010903>
- Matsumoto, K., Kosugi, Y., Yanagisawa, M., et al., Org. Mass Spectrom., 1980, vol. 15, no. 12, p. 606. <https://doi.org/10.1002./oms.1210151203>
- Hastic, J.W., Zmbov, K.F., and Margrave, J.L., J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, vol. 30, no. 3, p. 729.
- Asano, M., Kou, T., and Yasue, Y., Non-Cryst. Solids, 1987, vol. 92, no. 2, p. 245. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(87\)80042-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(87)80042-X)
- Skudlarski, K., Drowart, J., Exsteen, G., et al., Trans. Faraday Soc., 1967, vol. 63, p. 1146. <https://doi.org/10.1039/TF9676301146>
- Sidorov, L.N. Mass-spektral'nye termodinamicheskie issledovaniya (Mass Spectral Thermodynamic Studies), Sidorov, L.N., Korobov, M.V., and Zhuravleva, L.V., Eds., Moscow: Mosk. Univ., 1985.
- NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Linstrom P.J., Mallard W.G., Eds., National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD. <https://doi.org/10.18434/T4D303>
- Lines, D. and Sutcliffe, H., J. Fluorine Chem., 1984, vol. 25, p. 505.

- [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)81482-7](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)81482-7)
24. *LaZerte, J.D., Hals, L.J., Reid, T.S., and Smith, G.H.*, J. Am. Chem. Soc., 1953, vol. 75, p. 4525.
<https://doi.org/10.1021/ja01114a040>
25. *Krusic, P.J., Marchione, A.A., and Roe, D.C.*, J. Fluorine Chem., 2005, vol. 126, p. 1510.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2005.08.016>
26. *Blake, P.G. and Pritchard, H.*, J. Chem. Soc. B, 1967, vol. 1, p. 282.
27. *Altarawneh, M., Almatarneh, M.H., and Dlugogorski, B.Z.*, Chemosphere, 2022, vol. 286, Pt. 2, p. 131685.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131685>
28. *Price, S.J.W. and Sapiano, H.J.*, Can. J. Chem., 1979, vol. 57, no. 6, p. 685. <https://doi.org/10.1139/v79-111>
29. *Andreevskii, D.N. and Antonova, Z.A.*, J. Appl. Chem. USSR, 1982, vol. 55, no. 3, p. 582.

УДК 549.222+547-305.2+547.53.024+548.312.2

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АРЕНСУЛЬФОНАТОВ АЛКИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ

© 2024 г. В. В. Шарутин¹*, О. К. Шарутина¹, Е. С. Механошина¹

¹Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия

*e-mail: sharutin50@mail.ru

Поступила в редакцию 06.10.2023 г.

После правки 08.11.2023 г.

Принята к публикации 27.11.2023

Взаимодействием эквимольных количеств бромида алкилтрифенилфосфония с аренсульфоновыми кислотами в водно-ацетоновом растворе синтезированы аренсульфонаты алкилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}-4)(\text{COOH}-3)]$ (I), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})-2]$ (II), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]$ (III), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}][\text{OSO}_2\text{Naft}-1]$ (IV). По данным PCA кристаллы соединений I–IV имеют ионную структуру с тетраэдрическими катионами алкилтрифенилфосфония ($\text{P}-\text{C} - 1.7820(19) - 1.8330(20) \text{ \AA}$, $\text{CPC} - 105.37(10) - 112.09(12)^\circ$) и аренсульфонатными анионами. В кристалле I наблюдаются водородные связи ($\text{S}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{OC}(\text{O}) - 1.87 \text{ \AA}$), посредством которых аренсульфонатные анионы структурируются в цепочки. Структурная организация кристаллов I–IV формируется в основном за счет множества слабых водородных связей между катионами и анионами, например, $\text{S}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{C}_{\text{Ar}}$ ($2.29 - 2.70 \text{ \AA}$), $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{C}$ (2.48 и 2.59 \AA), $\text{N} \cdots \text{H}-\text{C}$ ($2.62 - 2.68 \text{ \AA}$).

Ключевые слова: аренсульфонат алкилтрифенилфосфония, синтез, строение, рентгеноструктурные исследования

DOI: 10.31857/S0132344X24040063 EDN: NPFWFA

Вопросы синтеза фосфорорганических соединений (ФОС) активно исследуются из-за их химических достоинств и широких возможностей практического применения. Так, ФОС используются в качестве пластификаторов, инсектицидов, фунгицидов, дефолиантов, гербицидов [1], важнейших промежуточных продуктов в синтетической химии, в частности в реакции Виттига [2], органокализаторов в асимметрическом межфазном катализе [3], реагентов для *транс*-металлирования [4] и метатезиса σ -связей [5]. В нефтехимической промышленности ФОС используют как присадки к маслам и бензинам в целях улучшения их качества [6]. Следует отметить огромное значение солей тетраорганилфосфония в создании новых материалов, каталитических систем, ионных жидкостей, проявляющих уникальные свойства [7–9]. Кроме того, ФОС применяются в качестве антимикробных, антигрибковых препаратов, которые обладают высокой биологической активностью и низкой токсичностью [10–12].

Наиболее распространенным способом синтеза фосфониевых солей является кватерниза-

ция соответствующего фосфина в результате реакции с электрофилом или кислотой Бренстеда [13–16]. В дальнейшем полученные галогениды тетраорганилфосфония служат источником катионов при синтезе различных соединений.

В работах [17–21] был описан синтез ряда аренсульфонатов тетраорганилфосфония из галогенидов тетраорганилфосфония и аренсульфоновых кислот. Достоинствами данного одностадийного способа являются мягкие условия проведения эксперимента и высокие выходы комплексов, однако получение производных тетраорганилфосфония, содержащих функциональные группы в органических радикалах при атоме фосфора, ранее не изучалось, как и соли тетраорганилфосфония с анионами сложного строения.

В настоящей работе представлен синтез новых аренсульфонатов алкилтрифенилфосфония $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}-4)(\text{COOH}-3)]$ (I), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})-2]$ (II), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}-2)]$ (III),

[Ph₃PCH₂C(O)Me][OSO₂Naft-1] (IV), особенности строения которых установлены методом РСА.

Найдено, %: С 66.47; Н 4.87.
Для C₂₈H₂₅O₆PS
вычислено, %: С 66.55; Н 4.80.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали бромиды алкилтрифенилфосфония и аренсульфоновые кислоты (Alfa Aesar, Merck). В качестве растворителя применяли ацетон квалификации "х. ч."

Синтез аренсульфонатов алкилтрифенилфосфония осуществляли путем прибавления к водному раствору бромида алкилтрифенилфосфония эквимолярного количества аренсульфоновой кислоты в ацетоне. Перемешивали реакционную смесь 10 мин и упаривали ацетон. Из оставшегося водного раствора, после фильтрации и испарения воды, кристаллизовались соединения I–IV в виде неокрашенных кристаллов.

3-Карбокси-4-оксибензолсульфонат метоксиметилтрифенилфосфония (I). $T_{пл} = 162^\circ\text{C}$. Выход – 90%. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3026 сл, 2965 сл, 2833 сл, 1651 с, 1601 ср, 1558 сл, 1485 ср, 1439 с, 1344 сл, 1339 сл, 1315 ср, 1231 оч.с, 1157 ср, 1117 с, 1097 с, 1074 ср, 1022 с, 997 сл, 947 ср, 922 сл, 893 ср, 800 ср, 781 ср, 745 с, 723 ср, 710 сл, 683 ср, 587 с, 530 с, 500 с, 457 ср, 418 сл.

Найдено, %: С 61.68; Н 4.85.
Для C₂₇H₂₅O₇PS
вычислено, %: С 61.77; Н 4.77.

2-Карбоксибензолсульфонат цианометилтрифенилфосфония (II). $T_{пл} = 159^\circ\text{C}$. Выход – 85%. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3059 сл, 2920 ср, 2880 ср, 2573 с, 1705 оч.с, 1587 ср, 1560 сл, 1489 ср, 1439 оч.с, 1420 ср, 1341 сл, 1292 с, 1252 ср, 1234 с, 1186 сл, 1161 ср, 1136 ср, 1115 с, 1072 с, 1007 с, 905 сл, 847 с., 802 сл, 748 оч.с, 723 с, 685 с, 644 сл, 613 с, 573 ср, 548 с, 496 с, 436 сл, 419 сл.

Найдено, %: С 64.06; Н 4.27.
Для C₂₇H₂₂NO₃PS
вычислено, %: С 64.35; Н 4.37.

2-Карбоксибензолсульфонат ацетилметилтрифенилфосфония (III). $T_{разл} = 123^\circ\text{C}$. Выход – 87%. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3022 сл, 2955 ср, 2913 ср, 1717 оч.с, 1587 ср, 1566 сл, 1485 ср, 1439 оч.с, 1389 сл, 1360 с, 1298 с, 1256 оч.с, 1179 с, 1163 сл, 1136 ср, 1111 с, 1074 с, 995 с, 833 ср, 799 ср, 748 с, 723 с, 691 с, 644 сл, 619 оч.с, 569 с, 525 сл, 507 с, 494 ср, 446 ср, 420 сл.

1-Нафталинсульфонат ацетилметилтрифенилфосфония (IV). $T_{разл} = 202^\circ\text{C}$. Выход – 86%. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3088 сл, 3053 ср, 2897 ср, 2860 ср, 1719 оч.с, 1585 ср, 1504 ср, 1439 оч.с, 1362 оч.л, 1310 ср, 1233 с, 1198 с, 1157 сл, 1111 с, 1043 оч.с, 1022 сл, 993 ср, 972 сл, 880 ср, 849 ср, 812 с, 791 с, 746 с, 718 ср, 687 с, 642 сл, 613 оч.с, 561 с, 505 с, 449 сл, 418 сл.

Найдено, %: С 70.52; Н 5.22.
Для C₃₁H₂₇O₄PS
вычислено, %: С 70.65; Н 5.13.

ИК-спектры соединений записывали на ИК Фурье-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках KBr. Термоаналитические исследования проводили на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA Jupiter 449F1 с держателем для ТГ/ДСК типа S. Использовали корундовые микротигли (80 мкл), окислительную атмосферу (сухой воздух), скорость продувки – 50 мл/мин. Элементный анализ проводили на анализаторе Euro EA3028-НТ.

РСА I–IV проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, первичная обработка данных, уточнение параметров элементарной ячейки, учет поглощения, определение и уточнение структур проведены по программам [22–24]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур I–IV приведены в табл. 1.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2173236 (I), 2177206 (II), 2162501 (III), 2170203 (IV); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

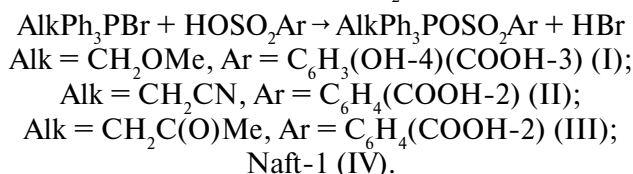
Установлено, что взаимодействие бромидов алкилтрифенилфосфония, содержащих в своем составе различные функциональные группы, с аренсульфоновыми кислотами (мольное соотношение 1 : 1) протекало с образованием аренсуль-

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

Параметр	Значение			
	I	II	III	IV
Брутто-формула	C ₂₇ H ₂₅ O ₇ PS	C ₂₇ H ₂₂ NO ₅ PS	C ₂₈ H ₂₅ O ₆ PS	C ₃₁ H ₂₇ O ₄ PS
<i>M</i>	524.5	503.49	520.51	526.56
Сингония	Триклинная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> ₂ /c	<i>P</i> ₂ /n
<i>a</i> , Å	8.867(11)	8.483(8)	11.268(15)	9.767(14)
<i>b</i> , Å	10.750(18)	11.714(13)	13.959(20)	21.365(14)
<i>c</i> , Å	14.066(16)	13.326(18)	16.63(2)	12.928(8)
α , град	69.77(6)	106.63(4)	90.00	90.00
β , град	82.20(3)	105.63(5)	97.48(5)	91.29(2)
γ , град	81.75(5)	90.64(4)	90.00	90.00
<i>V</i> , Å ³	1240(3)	1216(2)	2594(6)	2697(3)
<i>Z</i>	2	2	4	4
ρ (выч.), г/см ³	1.405	1.375	1.333	1.297
μ , мм ⁻¹	0.241	0.238	0.227	0.214
<i>F</i> (000)	548.0	524.0	1088.0	1104.0
Размер кристалла, мм	0.52 × 0.26 × 0.06	0.35 × 0.22 × 0.15	0.37 × 0.34 × 0.25	0.45 × 0.3 × 0.24
Область сбора данных по 2 θ , град	5.84–58.26	6.48–56.8	5.5–57.1	6.3–56.94
Интервалы индексов отражений	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -28 ≤ <i>k</i> ≤ 28, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Измерено отражений	45777	42510	62071	100779
Независимых отражений (<i>R</i> _{int})	6640 (0.0457)	6029 (0.0360)	6487 (0.0532)	6785 (0.0440)
Переменных уточнения	333	317	328	343
GOOF	1.020	1.018	1.127	1.025
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)	<i>R</i> ₁ = 0.0463, <i>wR</i> ₂ = 0.1124	<i>R</i> ₁ = 0.0369, <i>wR</i> ₂ = 0.0942	<i>R</i> ₁ = 0.0949, <i>wR</i> ₂ = 0.2842	<i>R</i> ₁ = 0.0505, <i>wR</i> ₂ = 0.1288
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0.0677, <i>wR</i> ₂ = 0.1238	<i>R</i> ₁ = 0.0507, <i>wR</i> ₂ = 0.1025	<i>R</i> ₁ = 0.1120, <i>wR</i> ₂ = 0.2941	<i>R</i> ₁ = 0.0661, <i>wR</i> ₂ = 0.1403
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0.41/–0.47	0.23/–0.39	0.91/–0.42	0.50/–0.46

фонатов алкилтрифенилфосфония с выходом до 90%:

Ацетон/H₂O



Полученные соединения I–IV представляют собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в ароматических углеводородах, полярных растворителях и при нагревании в воде. Кривые термического анализа образцов I–IV имеют простой профиль с одним эндотермическим пиком.

По данным PCA, кристаллы соединений I–IV состоят из изолированных тетраэдрических алкилтрифенилфосфониевых катионов и аренсульфонатных анионов (рис. 1–4).

В кристалле I в анионах присутствуют внутримолекулярные контакты O–H...O=C между водородом гидроксильной группы и атомом карбонильного кислорода, составляющие 1.84 Å, и прочные межмолекулярные водородные связи (S=O...H–OC(O) – 1.87 Å), посредством которых аренсульфонатные анионы структурируются в цепочки, между которыми расположены катионы (рис. 5).

В кристаллах II и III карбоксильные группы анионов образуют внутримолекулярные водо-

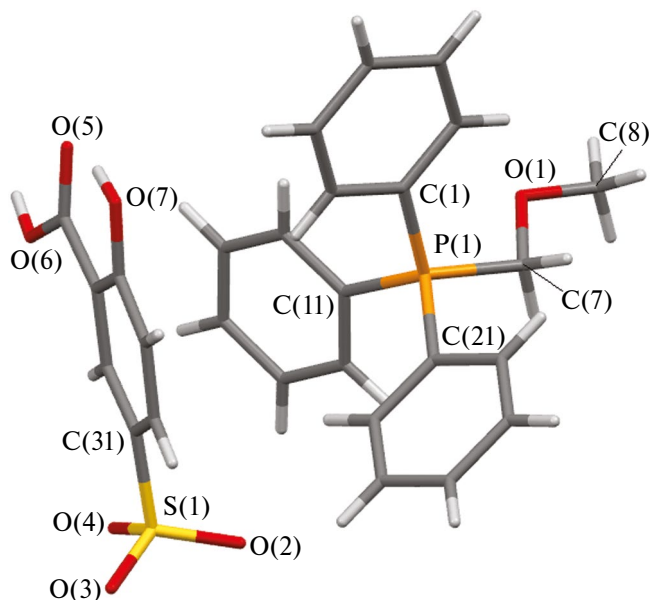


Рис. 1. Общий вид соединения I. Длины связей: P—C — 1.790(2)—1.820(3); S—O — 1.443(3)—1.464(2); S—C — 1.783(2) Å и валентные углы: CPC — 105.37(10)—112.09(12)°.

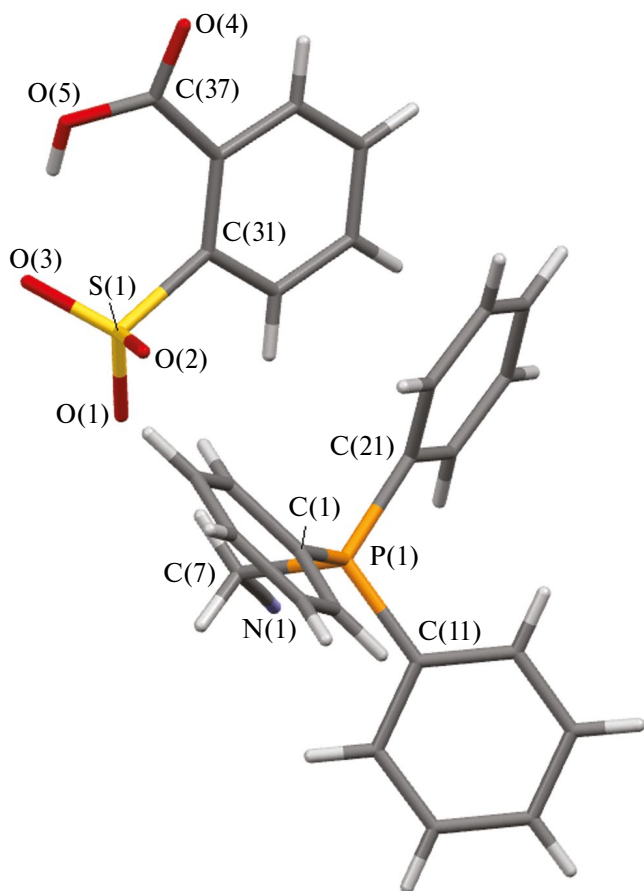


Рис. 2. Общий вид соединения II. Длины связей: P—C — 1.785(2)—1.833(2); S—O — 1.446(2)—1.464(2); S—C — 1.794(2) Å и валентные углы: CPC — 108.31(11)—112.09(10)°.

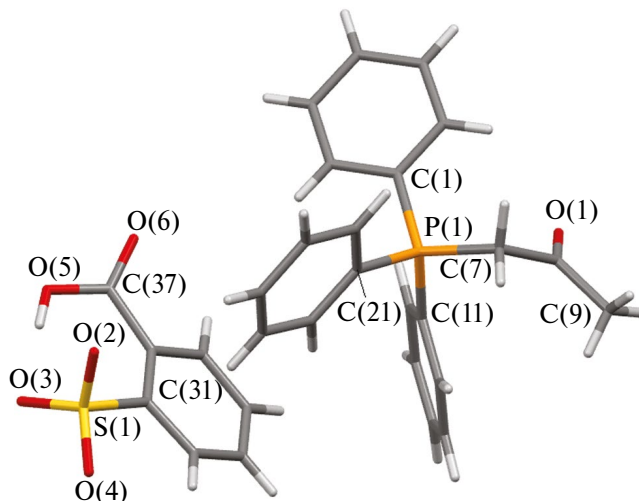


Рис. 3. Общий вид соединения III. Длины связей: P—C — 1.784(5)—1.795(5); S—O — 1.433(4)—1.457(5); S—C — 1.786(5) Å и валентные углы: CPC — 107.1(3)—112.6(3)°.

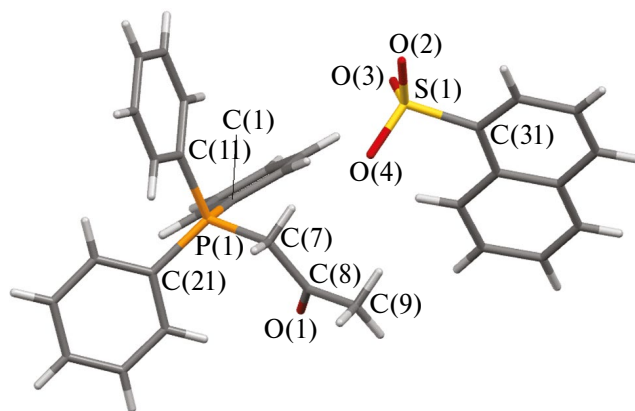


Рис. 4. Общий вид соединения IV. Длины связей: P—C — 1.782(2)—1.796(2); S—O — 1.433(2)—1.440(2) Å; S—C — 1.776(2) Å и валентные углы: CPC — 105.23(9)—112.20(9)°.

родные связи типа S=O...H—OC(O) (расстояния H...O — 1.75 и 1.76 Å в II и III соответственно). Благодаря наличию функциональных групп в алкильных заместителях при атоме фосфора в кристаллах I—III катионы объединены в димеры посредством слабых контактов O...H или N...H: O(1)...H(14)—C(14) (2.53 Å) (I), O(1)...H(5)—C(5) (2.66 Å) (III), N(3)...H(26)—C(26) (2.63 Å) (II); в IV катионы благодаря таким контактам формируют цепи O(1)...H(14)—C(14) (2.57 Å). Структурная организация кристаллов I—IV обусловлена в основном множеством слабых водородных связей между катионами и анионами, например, S=O...H—C_{Ar} (2.29—2.70 Å), C=O...H—C (2.48 и 2.59 Å), N...H—C (2.62—2.68 Å).

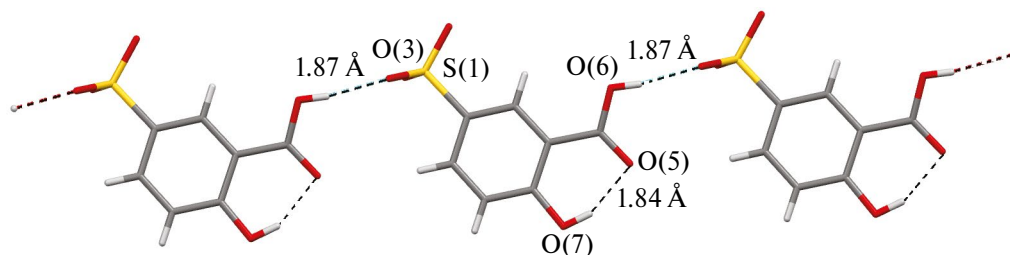


Рис. 5. Цепочка аренсульфонатных анионов в кристалле I.

В ИК-спектрах соединений I–IV наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области 1110–1120 см^{-1} , что характерно для солей фосфония, содержащих, по крайней мере, одну фенильную группу, связанную с атомом фосфора [25]. Колебания $\nu(\text{SO}_2)$ в сульфонатных группах характеризуются следующими частотами: 1157, 1022 (I), 1136, 1072 (II), 1136, 1000 (III) и 1161, 1007 см^{-1} (IV), что согласуется с данными, приведенными в [26]. Очень сильные полосы поглощения при 1651 в I, 1705 в II и 1717 см^{-1} в III характеризуют валентные колебания карбонильных групп. В ИК-спектрах соединений I–IV в области 3088–2860 см^{-1} наблюдаются слабые полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям связей $\text{C}_{\text{Me}}-\text{H}$ и $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$, а в ИК-спектре II также присутствует полоса при 2573 см^{-1} , характерная для группы $\text{C}=\text{N}$ [25].

Таким образом, взаимодействием эквивалентных количеств бромида алкилтрифенилфосфония с аренсульфоновыми кислотами в водно-ацетоновом растворе синтезированы новые соли $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OMe}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}-4)(\text{COOH}-3)]$ (I), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})-2]$ (II), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}][\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})-2]$ (III), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}][\text{OSO}_2\text{Naft}-1]$ (IV). По данным РСА, соединения I–IV имеют ионную структуру с тетраэдрическими катионами алкилтрифенилфосфония и аренсульфонатными анионами. В кристалле I наблюдаются прочные водородные связи ($\text{S}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{OC}(\text{O})$ 1.87 Å), посредством которых аренсульфонатные анионы структурируются в цепочки. Структурная организация кристаллов I–IV формируется за счет множества слабых водородных связей между катионами и анионами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- The Chemistry of Organophosphorus Compounds / Ed. Hartley F.R. John Wiley & Sons, Ltd. 1983. V. 3. 458 p.
- Moritz R., Wagner M., Schollmeyer D. et al. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 9119. <https://doi.org/10.1002/chem.201406370>
- Werner T. // Adv. Synth. Catal. 2009. V. 351. P. 1469. <https://doi.org/10.1002/adsc.200900211>
- Cordovilla C., Bartolome C., Martinez-Ilarduya J.M. et al. // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 3040. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00448>
- Chong C.C., Hirao H., Kinjo R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 127. P. 192. <https://doi.org/10.1002/ange.201408760>
- Luiz J.F., Spikes H. // Tribology Lett. 2020. V. 68. P. 75. <https://doi.org/10.1007/s11249-020-01315-8>
- Zhu Ch.-L., Zhang F.-G., Meng W. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 5869. <https://doi.org/10.1002/anie.201100283>
- Cassity C.G., Mirjafari A., Mobarrez N. et al. // Chem. Commun. 2013. V. 49. № 69. P. 7590. <https://doi.org/10.1039/c3cc44118k>
- Canac Y., Duhayon C., Chauvin R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 6313. <https://doi.org/10.1002/anie.200701490>
- Milenkovic M., Warzajtis B., Rychlewska U. et al. // Molecules. 2012. V. 17. № 3. P. 2567. <https://doi.org/10.3390/molecules17032567>
- Pavlova J.A., Khairullina Z.Z., Tereshchenkov A.G. et al. // Antibiotics. 2021. V. 10. P. 489. <https://doi.org/10.3390/antibiotics10050489>
- Tsepaeva O.V., Salikhova T.I., Grigor'eva L.R. et al. // Med. Chem. Res. 2021. V. 30. P. 925. <https://doi.org/10.1007/s00044-020-02674-6>
- Sodano F., Rolando B., Spyraakis F. et al. // ChemMedChem. 2018. V. 13. P. 1238. <https://doi.org/10.1002/cmdc.201800088>
- Mironov V.F., Nemtarev A.V., Tsepaeva O.V. et al. // Molecules. 2021. V. 26. P. 6350. <https://doi.org/10.3390/molecules26216350>
- Khasiyatullina N.R., Gubaidullin A.T., Shinkareva A.M. et al. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2020. V. 69. P. 2140. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-3012-3>
- Romanov S., Aksunova A., Bakhtiyarova Y. et al. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 910. P. 121130. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121130>

17. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Вест. ЮУрГУ. Сер. Химия. 2022. Т. 14. № 2. С. 41. <https://doi.org/10.14529/chem220205>
18. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92. № 6. С. 885. <https://doi.org/10.31857/S0044460X22060087>
19. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Механошина Е.С. // Журн. структур. химии. 2022. Т. 63. № 10. С. 99532. https://doi.org/10.26902/JSC_id99532
20. Механошина Е.С. // Вест. ЮУрГУ. Сер. Химия. 2023. Т. 15. № 1. С. 31. <https://doi.org/10.14529/chem230103>
21. Механошина Е.С. // Вест. ЮУрГУ. Сер. Химия. 2023. Т. 15. № 2. С. 55. <https://doi.org/10.14529/chem230204>
22. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
23. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
24. OLEX2. A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / Eds. O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
25. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений / Под ред. Б.Н. Тарасевича. М.: МГУ, 2012. 54 с.
26. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учеб. пособие / Под ред. А.В. Васильева, Е.В. Гриненко, А.О. Шукина и др. СПб.: СПбГЛТА, 2007. 54 с.

Alkyltriphenylphosphonium Arenesulfonates: Synthesis and Structures

V. V. Sharutin¹, *, O. K. Sharutina¹, and E. S. Mekhanoshina¹

¹South Ural State University (National Research University), Chelyabinsk, Russia

*e-mail: sharutin50@mail.ru

The reactions of equimolar amounts of alkyltriphenylphosphonium bromide with arenesulfonic acids in an aqueous-acetone solution afford alkyltriphenylphosphonium arenesulfonates [Ph₃PCH₂OMe][OSO₂C₆H₃(OH-4)(COOH-3)] (I), [Ph₃PCH₂CN][OSO₂C₆H₄(COOH)-2] (II), [Ph₃PCH₂C(O)Me][OSO₂C₆H₄(COOH-2)] (III), and [Ph₃PCH₂C(O)Me][OSO₂Naft-1] (IV). According to the X-ray diffraction (XRD) data, the crystals of compounds I–IV have ionic structures with tetrahedral alkyltriphenylphosphonium cations (P–C 1.7820(19)–1.8330(20) Å, CPC 05.37(10)°–112.09(12)°) and arenesulfonate anions. The crystal of compound I contains hydrogen bonds (S=O···H–OC(O) 1.87 Å) linking the arenesulfonate anions into chains. The structural organization of the crystals of compounds I–IV is mainly formed due to numerous weak hydrogen bonds between the cations and anions, for instance, S=O···H–Car (2.29–2.70 Å), C=O···H–C (2.48 and 2.59 Å), and N···H–C (2.62–2.68 Å).

Keywords: alkyltriphenylphosphonium arenesulfonate, synthesis, structure, XRD

REFERENCES

1. The Chemistry of Organophosphorus Compounds, Hartley, F.R., Ed., New York: Wiley, 1983, vol. 3.
2. Moritz, R., Wagner, M., Schollmeyer, D., et al., Chem.-Eur. J., 2015, vol. 21, p. 9119. <https://doi.org/10.1002/chem.201406370>
3. Werner, T., Adv. Synth. Catal., 2009, vol. 351, p. 1469. <https://doi.org/10.1002/adsc.200900211>
4. Cordovilla, C., Bartolome, C., Martinez-Ilarduya, J.M., et al., ACS Catal., 2015, vol. 5, p. 3040. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00448>
5. Chong, C.C., Hirao, H., and Kinjo, R., Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 2015, vol. 127, p. 192. <https://doi.org/10.1002/ange.201408760>
6. Luiz, J.F. and Spikes, H., Tribology Lett., 2020, vol. 68, p. 75. <https://doi.org/10.1007/s11249-020-01315-8>
7. Zhu, Ch.-L., Zhang, F.-G., Meng, W., et al., Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 2011, vol. 50, p. 5869. <https://doi.org/10.1002/anie.201100283>
8. Cassity, C.G., Mirjafari, A., Mobarrez, N., et al., Chem. Commun., 2013, vol. 49, no. 69, p. 7590. <https://doi.org/10.1039/c3cc44118k>
9. Canac, Y., Duhayon, C., and Chauvin, R., Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 2007, vol. 46, p. 6313. <https://doi.org/10.1002/anie.200701490>
10. Milenkovic, M., Warzajtis, B., Rychlewska, U., et al., Molecules, 2012, vol. 17, no. 3, p. 2567. <https://doi.org/10.3390/molecules17032567>
11. Pavlova, J.A., Khairullina, Z.Z., Tereshchenkov, A.G., et al., Antibiotics, 2021, vol. 10, p. 489. <https://doi.org/10.3390/antibiotics10050489>
12. Tsepaeva, O.V., Salikhova, T.I., Grigor'eva, L.R., et al., Med. Chem. Res., 2021, vol. 30, p. 925. <https://doi.org/10.1007/s00044-020-02674-6>
13. Sodano, F., Rolando, B., Spyralis, F., et al., ChemMedChem, 2018, vol. 13, p. 1238. <https://doi.org/10.1002/cmdc.201800088>

14. Mironov, V.F., Nemtarev, A.V., Tsepaeva, O.V., et al., *Molecules*, 2021, vol. 26, p. 6350. <https://doi.org/10.3390/molecules26216350>
15. Khasiyatullina, N.R., Gubaidullin, A.T., Shinkareva, A.M., et al., *Russ. Chem. Bull.*, 2020, vol. 69, p. 2140. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-3012-3>
16. Romanov, S., Aksunova, A., Bakhtiyarova, Y., et al., *J. Organomet. Chem.*, 2020, vol. 910, p. 121130. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121130>
17. Sharutin, V.V., Sharutina, O.K., and Mekhanoshina, E.S., *Vest. YuUrGU. Ser. Khim.*, 2022, vol. 14, no. 2, p. 41.
18. Sharutin, V.V., Sharutina, O.K., and Mekhanoshina, E.S., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2022, vol. 92, no. 6, p. 969.
19. Sharutin, V.V., Sharutina, O.K., and Mekhanoshina, E.S., *J. Struct. Chem.*, 2022, vol. 63, no. 10, p. 1629.
20. Mekhanoshina, E.S., *Vest. YuUrGU. Ser. Khim.*, 2023, vol. 15, no. 1, p. 31.
21. Mekhanoshina, E.S., *Vest. YuUrGU. Ser. Khim.*, 2023, vol. 15, no. 2, p. 55.
22. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System, Madison: Bruker AXS Inc., 1998.
23. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data, Madison: Bruker AXS Inc., 1998.
24. Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., et al., *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, p. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
25. Tarasevich, B.N., *ИК-спектры основных классов органических соединений (IR Spectra of Main Classes of Organic Compounds)*, Tarasevich, B.N., Ed., Moscow: MGU, 2012.
26. *Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учеб. пособие (Infrared Spectroscopy of Organic and Natural Compounds. Study Guide)*, Vasil'ev, A.V., Grinenko, E.V., Shchukin, A.O., et al., Eds., St.-Petersburg: SPbGLTA, 2007.