

УДК 541.49+541.67+544.142.3

ХИМИЧЕСКИЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Cu(II), Ni(II), Co(II) ТЕТРАДЕНТАТНЫХ АЗОМЕТИНОВЫХ ЛИГАНДОВ

© 2019 г. Т. В. Лифинцева¹, А. С. Бурлов² *, В. Г. Власенко³,
Ю. В. Кошкин², Д. А. Гарновский⁴, С. А. Машенко², С. И. Левченков^{1,4},
В. А. Лазаренко⁵, В. Н. Хрусталева^{5,6}, А. Л. Тригуб⁵

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

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

³НИИ физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

⁴Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

⁵Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

⁶Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 19.04.2010 г.

После доработки 18.07.2019 г.

Принята к публикации 22.07.2019 г.

Осуществлен химический и электрохимический синтез комплексов $\text{CuL}^1 \cdot \text{MeOH}$ (Ia), $\text{NiL}^1 \cdot \text{MeOH}$ (Iб), $\text{CoL}^1 \cdot \text{MeOH}$ (Iв), CuL^2 (IIa), NiL^2 (IIб), CoL^2 (IIв) тетраденатных азометиновых соединений 4-метил-N-[2-[(E)-2-[2-[2-[(E)-[2-(n-толуолсульфамино)фенил]метиленамино]этоксид]этоксид]этилиминометил]фенил]бензолсульфамида (H_2L^1) и 4-метил-N-[2-[(E)-3-[4-[3-[(E)-[2-(n-толуолсульфамино)фенил]метиленамино]пропокси]бутоксид]-пропилиминометил]фенил]бензолсульфамида (H_2L^2) – продуктов конденсации 2-(N-тозиламино)бензальдегида с 3,4-диокса-1,8-октандиамином и 4,9-диокса-1,12-додекандиамином. Строение, состав и свойства полученных металлокомплексов изучены методами элементного анализа, ИК-, рентгеновской спектроскопии поглощения, магнетохимии и PCA (CIF files CCDC № 1910746 (Ia), 1910747 (Iб) и 1910748 (Iв)). В молекулах Ia–Iв макроциклический лиганд L^1 координирует атом металла тетраденатно-хелатно четырьмя атомами азота с формированием полиэдра в форме искаженного тетраэдра.

Ключевые слова: тетраденатные основания Шиффа, электросинтез, металлокомплексы, магнитные свойства, PCA

DOI: 10.1134/S0132344X19120053

Комплексы металлов, содержащие основания Шиффа с различными донорными центрами в качестве лигандов, привлекают большое внимание в связи с их разнообразным применением как катализаторов многих реакций [1–3], функциональных материалов с интересными фото- и электролюминесцентными [4–7] и магнитными характеристиками [8–12]. Металлокомплексы переходных металлов с хелатирующими лигандами, содержащими O,N,S-донорные атомы, проявляют широкую биологическую активность и могут быть использованы в качестве новых структурных зондов в химии нуклеиновых кислот и как терапевтические агенты [13–15]. Известны многочисленные примеры исследований комплексов металлов оснований Шиффа как противоракового средства,

противовирусных, противогрибковых препаратов [16–20].

Комплексы меди, никеля, кобальта и др. оснований Шиффа играют важную роль как в синтетических, так и в структурных исследованиях благодаря их препаративной доступности и структурного разнообразия, обусловленного количеством способов связывания лигандов к ионам металлов.

В настоящей работе проведен синтез химическим (из ацетатов металлов, ХС) и электрохимическим (при анодном растворении металла, ЭС) способами комплексов Cu(II), Ni(II), Co(II) тетраденатных лигандов, продуктов конденсации 2-N-тозиламинобензальдегида с 3,4-диокса-1,8-октандиамином и 4,9-диокса-1,12-додекандиамином с целью изучения их атомного строения и магнитных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерчески доступные 3,6-диокса-1,8-октандиамин, 4,9-диокса-1,12-додекандиамин, моногидрат ацетата меди, тетрагидраты ацетатов никеля и кобальта (Alfa Aesar). 2-(*N*-Тозиламино)бензальдегид получали по методике [21].

Азометиновые соединения 4-метил-*N*-[2-[(*E*)-2-[2-[2-[(*E*)-[2-(*n*-толуолсульфамино)фенил]метиленамино]этокси]этокси]этилиминометил]-фенил]бензолсульфамид (H_2L^1) и 4-метил-*N*-[2-[(*E*)-3-[4-[3-[(*E*)-[2-(*n*-толуолсульфамино)фенил]метиленамино]пропокси]бутокси]-пропилиминометил]фенил]-бензолсульфамид (H_2L^2) получены и описаны в работе [4].

Синтез комплексов I и II способом ХС. К раствору 0.33 г (0.5 ммоль) лиганда H_2L^1 или 0.36 г (0.5 ммоль) лиганда H_2L^2 в 20 мл метанола добавляли, соответственно, раствор 0.20 г (0.5 ммоль) моногидрата ацетата меди или 0.25 г (0.5 ммоль) тетрагидрата ацетата никеля или 0.25 г (0.5 ммоль) тетрагидрата ацетата кобальта в 10 мл метанола. Смесь кипятили в течение 2 ч. Выпавшие по охлаждению осадки комплексов Ia–Iв и IIa–IIв отфильтровывали, промывали метанолом (2 раза по 2 мл), перекристаллизовывали из смеси метанол–хлороформ (2 : 1) и сушили в вакуум-сушильном шкафу при 150°C.

Синтез комплексов I и II способом ЭС осуществляли по стандартной классической методике [22] с использованием потенциостата EG&GPAR/173 в растворе метанол–ацетонитрил (1 : 1) с платиновым электродом а качестве катода и пластинками металлов (Cu, Co и Ni) в качестве анода. Рабочий раствор (25 мл) содержал 0.33 г (0.5 ммоль) H_2L^1 или 0.36 г (0.5 ммоль) H_2L^2 , и Et_4NClO_4 (0.020 г) в качестве токопроводящей присадки. Электролиз проводили в U-образной стеклянной трубке с неразделенными анодным и катодным пространствами при силе тока 16 мА и начальном напряжении 10 В в течение 1.3 ч. По окончании электролиза образовавшиеся осадки комплексов отфильтровывали, перекристаллизовывали из смеси метанол–хлороформ (2 : 1) и сушили в вакуум-сушильном шкафу при 150°C.

Монокристаллы комплексов Ia–Iв выращивали из смеси метанол–хлороформ (2 : 1). РСА проводили для выпавших из раствора кристаллов без дальнейшего высушивания, вследствие чего получены комплексы с сольватом (MeOH).

Ia: сиренево-красные кристаллы, выход 0.31 г (85% ХС), 0.32 г (89% ЭС). $T_{пл} > 300^\circ\text{C}$.

Найдено, %: C 55.42; H 5.15; N 7.48; Cu 8.50 (ХС).
C 55.45; H 5.25; N 7.42; Cu 8.57 (ЭС).

Для $C_{35}H_{40}N_4O_7S_2Cu$

вычислено, %: C 55.58; H 5.33; N 7.41; Cu 8.40.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1634 $\nu(\text{CH}=\text{N})$, 1259, 1288 $\nu_{ас}(\text{SO}_2)$, 1135 $\nu_s(\text{SO}_2)$. $\mu_{эфф} = 1.84 \mu_B$ (294 К).

Iб: светло-зеленые кристаллы, выход 0.31 г (86% ХС), 0.32 г (90% ЭС). $T_{пл} > 300^\circ\text{C}$.

Найдено, %: C 56.12; H 5.45; N 7.50; Ni 7.92 (ХС).
C 56.20; H 5.38; N 7.52; Ni 7.90 (ЭС).

Для $C_{35}H_{40}N_4O_7S_2Ni$

вычислено, %: C 55.94; H 5.36; N 7.46; Ni 7.81.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1625 $\nu(\text{CH}=\text{N})$, 1260, 1302 $\nu_{ас}(\text{SO}_2)$, 1133 $\nu_s(\text{SO}_2)$. $\mu_{эфф} = 3.19 \mu_B$ (294 К).

Iв: красно-коричневые кристаллы, выход 0.30 г (82% ХС), 0.32 г (90% ЭС). $T_{пл} > 300^\circ\text{C}$.

Найдено, %: C 56.18; H 5.28; N 7.32; Co 7.95 (ХС).
C 56.32; H 5.20; N 7.34; Co 7.98 (ЭС).

Для $C_{35}H_{40}N_4O_7S_2Co$

вычислено, %: C 55.92; H 5.36; N 7.45; Co 7.84.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1624 $\nu(\text{CH}=\text{N})$, 1256 $\nu_{ас}(\text{SO}_2)$, 1133 $\nu_s(\text{SO}_2)$. $\mu_{эфф} = 4.70 \mu_B$ (294 К).

IIa: сиренево-красный порошок, выход 0.33 г (87% ХС), 0.35 г (90% ЭС). $T_{пл} > 270^\circ\text{C}$.

Найдено, %: C 58.91; H 5.81; N 7.35; Cu 8.30 (ХС).
C 58.79; H 5.69; N 7.24; Cu 8.32 (ЭС).

Для $C_{37}H_{44}N_4O_6S_2Cu$

вычислено, %: C 57.83; H 5.77; N 7.29; Cu 8.27.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1629 $\nu(\text{CH}=\text{N})$, 1257, 1288 $\nu_{ас}(\text{SO}_2)$, 1136 $\nu_s(\text{SO}_2)$. $\mu_{эфф} = 2.09 \mu_B$ (294 К).

IIб: зеленый порошок, выход 0.31 г (80% ХС), 0.33 г (87% ЭС). $T_{пл} > 270^\circ\text{C}$.

Найдено, %: C 58.23; H 5.79; N 7.40; Ni 7.72 (ХС).
C 58.29; H 5.83; N 7.32; Ni 7.78 (ЭС).

Для $C_{37}H_{44}N_4O_6S_2Ni$

вычислено, %: C 58.20; H 5.81; N 7.34; Ni 7.69.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1623 $\nu(\text{CH}=\text{N})$, 1251, 1304 $\nu_{ас}(\text{SO}_2)$, 1127 $\nu_s(\text{SO}_2)$. $\mu_{эфф} = 3.34 \mu_B$ (294 К).

Пв: красно-коричневый порошок, выход 0.31 г (80% ХС), 0.32 г (85% ЭС). $T_{пл} > 270^\circ\text{C}$.

Найдено, %: С 58.23; Н 5.87; N 7.38; Со 7.80 (ХС).

С 58.20; Н 5.83; N 7.40; Со 7.79 (ЭС).

Для $\text{C}_{37}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2\text{Co}$

вычислено, %: С 58.18; Н 5.81; N 7.34; Со 7.72.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1618 $\nu(\text{CH}=\text{N})$, 1254 $\nu_{\text{ас}}(\text{SO}_2)$, 1129 $\nu_{\text{с}}(\text{SO}_2)$. $\mu_{\text{эфф}} = 4.72 \mu_{\text{В}}$ (294 К).

Рентгеновская спектроскопия поглощения.

Рентгеновские Cu, Ni и Co K-края поглощения Па, Пб, Пв получили в режиме пропускания на EXAFS-спектрометре станции “Структурного материаловедения” в Курчатовском синхротронном центре (г. Москва) [23]. Энергия электронного пучка, использованного в качестве источника рентгеновского синхротронного излучения, составляла 2.5 ГэВ при токе 100–140 мА. Для монохроматизации рентгеновского излучения использовали двухкристальный Si(111) монохроматор. Рентгеновские спектры обрабатывали стандартными процедурами [24] выделения фона, нормирования на величину скачка K-края и выделения атомного поглощения (μ_0), после чего проводили Фурье-преобразование EXAFS (χ)-спектров в интервале волновых векторов фотоэлектронов (k) от 2.5 до 13.0 \AA^{-1} с весовой функцией (k^3). Полученные модули Фурье-трансформант (МФТ) представляли собой псевдорadiaльное распределение атомов ближайших координационных сфер (КС) вокруг поглощающего атома металла. Пороговую энергию ионизации (E_0) выбирали по значению максимума первой производной K-края. Точные значения параметров структуры ближайшего окружения ионов металлов в комплексах определяли путем нелинейной подгонки параметров соответствующих КС при сопоставлении рассчитанного EXAFS-сигнала и выделенного из полного EXAFS-спектра методом Фурье-фильтрации МФТ. Указанную нелинейную подгонку производили с использованием пакета программ IFFEFIT-1.2.11 [25]. Необходимые для построения модельного спектра фазы и амплитуды рассеяния фотоэлектронной волны рассчитывали по программам FEFF7 [26] и атомных координат соединений с близкой атомной структурой. Функцию качества подгонки (Q), минимизация которой проводилась при нахождении параметров структуры ближайшего окружения, рассчитывали по формуле:

$$Q(\%) = \frac{\sum [k\chi_{\text{exp}}(k) - k\chi_{\text{th}}(k)]^2}{\sum [k\chi_{\text{exp}}(k)]^2} \times 100.$$

С, Н, N-элементный анализ выполняли на приборе Carlo Erba Instruments TCM 480. Анализ на металл проводили весовым методом. Температуру плавления измеряли на столике Кофлера. ИК-спектры образцов регистрировали на приборе Varian 3100-FTIR Excalibur в области 4000–400 cm^{-1} методом нарушенного полного внутреннего отражения. Удельную магнитную восприимчивость определяли относительным методом Фарадея при комнатной температуре; в качестве эталона для калибровки использовали $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CNS})_4]$.

Рентгенодифракционные данные для монокристаллов Ia, Ib, Iv, выращенных в смеси метанол-хлороформ (2 : 1), получены с использованием источника синхротронного излучения НИЦ “Курчатовский институт” на станции “Белок” [27] при 100 К в прямой ($\theta = 0^\circ$) геометрии. В сумме около 500 фреймов было снято в режиме ϕ -сканирования. Поглощение учтено по программе Scala [28]. Рентгенодифракционные данные проинтегрированы по программе iMOSFLM [29]. Расшифровка и уточнение структур проведены по программе SHELXTL [30]. Уточнение и анализ структур произведен полноматричным методом наименьших квадратов F^2 в программе Olex2 [31] с помощью программы SHELXL. Атомы водорода расставлены в соответствии с геометрией и остаточными пиками электронной плотности. Характеристики эксперимента и кристаллографические данные для Ia–Iv приведены в табл. 1.

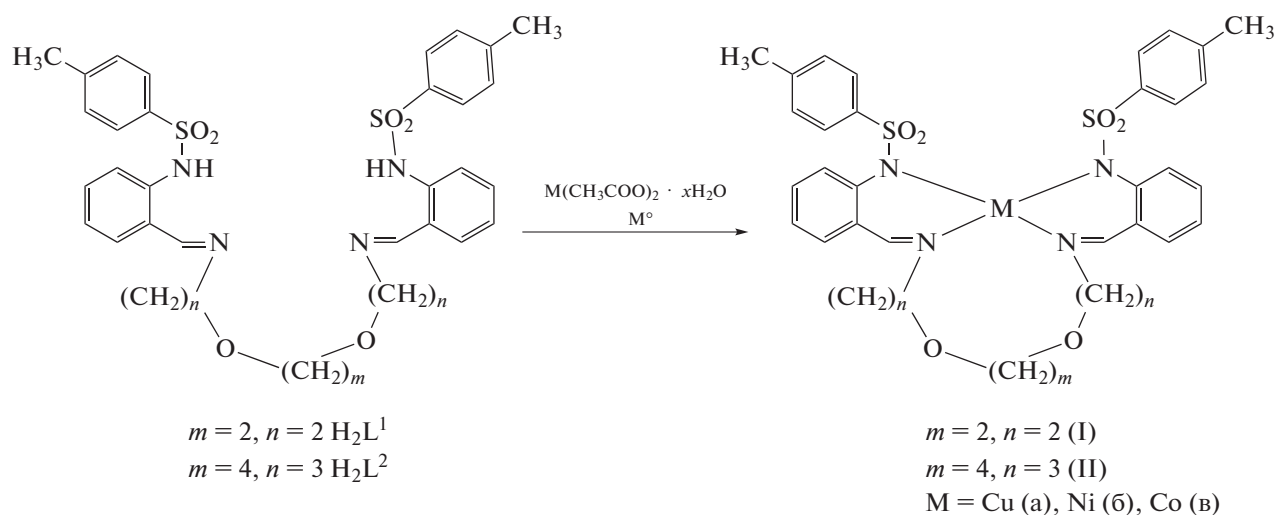
Координаты атомов и температурные факторы Ia, Ib, Iv депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1910746, 1910747 и 1910748 соответственно; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В продолжение работы [4] по исследованию комплексообразующей способности тетраденатных азометиновых соединений, производных 2-(N-тозиламино)бензальдегида и соответствующих диоксидаминов H_2L^1 и H_2L^2 методами ХС и ЭС получены комплексы Cu(II), Ni(II), Co(II) Ia–Iv, Па–Пв.

Таблица 1. Кристаллографические параметры и данные эксперимента кристаллов Ia · X, Ib · X, Iv · X, (X = MeOH)

Параметры	Значение		
	Ia · MeOH	Ib · MeOH	Iv · MeOH
Брутто-формула	C ₃₅ H ₄₀ N ₄ O ₇ S ₂ Cu	C ₃₅ H ₄₀ N ₄ O ₇ S ₂ Ni	C ₃₅ H ₄₀ N ₄ O ₇ S ₂ Co
<i>M</i>	756.37	751.54	751.76
Цвет, габитус	Сиренево-красные пластинки	Светло-зеленые пластинки	Красно-коричневые пластинки
Размер образца, мм	0.2 × 0.1 × 0.1	0.2 × 0.1 × 0.1	0.3 × 0.2 × 0.1
Температура, К	100		
Сингония	Триклинная		
Пр. гр.	<i>P</i> $\bar{1}$		
<i>a</i> , Å	11.096(2)	11.285(2)	11.303(2)
<i>b</i> , Å	12.542(3)	12.374(3)	12.493(3)
<i>c</i> , Å	12.896(3)	12.925(3)	12.891(3)
α , град	80.35(3)	79.96(3)	80.13(3)
β , град	76.37(3)	76.22(3)	75.61(3)
γ , град	81.890(3)	81.84(3)	81.92(3)
<i>V</i> , Å ³	1709.7(7)	1716.5(7)	1728.0(7)
<i>Z</i>	2	2	2
ρ (выч.), г/см ³	1.469	1.454	1.568
μ , см ⁻¹	1.10	1.00	1.08
<i>F</i> (000)	790	788	850
Синхротронное излучение (λ , Å)	Rayonix SX165 CCD (0.7937)		
θ , град	1.8/31.0	1.8/31.0	1.8/31.0
Интервал индексов <i>h, k, l</i>	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Общее число измеренных отражений	39067	27855	46043
Число независимых отражений	7783	7768	7810
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	7326	7250	7211
<i>R</i> _{int}	0.029	0.072	0.034
(sin θ/λ) _{max} , Å ⁻¹	0.648	0.594	0.648
Число уточняемых параметров	446	446	447
<i>R</i> (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.038 <i>wR</i> ₂ = 0.138	<i>R</i> ₁ = 0.044 <i>wR</i> ₂ = 0.144	<i>R</i> ₁ = 0.034 <i>wR</i> ₂ = 0.098
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, e/Å ³	0.72/-0.81	0.58/-0.73	0.50/-0.43



Строение тетрадентатных лигандов H_2L^1 , H_2L^2 и комплексов Ia–Iв, IIa–IIв установлено методами элементного анализа, ИК-, ЯМР ^1H (для I), рентгеновской спектроскопии поглощения и РСА. Согласно данным элементного анализа, комплексы Ia–Iв имеют составы $\text{ML}^1 \cdot \text{MeOH}$, IIa–IIв – ML^2 независимо от способа синтеза, и одинаковые ИК-спектральные характеристики. Однако преимуществом ЭС по сравнению с ХС являются более “мягкие” условия получения комплексов и увеличение на 5–10% их выходов [32–35]. В ИК-спектрах комплексов исчезают полосы поглощения $\nu(\text{NH})$ лигандов H_2L^1 , H_2L^2 в области 2700–3150 cm^{-1} . Полосы поглощения $\nu(\text{CH}=\text{N})$ 1638 cm^{-1} (H_2L^1) и 1634 cm^{-1} (H_2L^2) при образовании комплексов Ia–Iв, IIa–IIв незначительно понижаются до 1618–1629 cm^{-1} . Полосы поглощения лиганда H_2L^1 в области 1336 $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$, 1156 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ и лиганда H_2L^2 1338 $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$, 1154 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ в комплексах Ia–Iв понижаются до 1256–1288 $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ и 1133–1135 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$, для комплексов IIa–IIв понижаются до 1254–1288 $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ и до 1127–1136 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ соответственно. Такое спектральное поведение свидетельствует о депротонировании лигандов H_2L^1 , H_2L^2 и образовании хелатных структур Ia–Iв, IIa–IIв.

Строение соединений Ia–Iв \cdot X (X = MeOH) установлено методом РСА. Кристаллы Ia \cdot X, Iб \cdot X, Iв \cdot X изоструктурны. Соединения состава $\text{ML}^1 \cdot \text{MeOH}$ (Ia \cdot X, Iб \cdot X, Iв \cdot X) близки и весьма сходны с ранее описанными комплексами $\text{ZnL}^1 \cdot \text{MeOH}$ и $\text{CdL}^1 \cdot \text{CHCl}_3$ [4]. Незначительные различия в структуре соединений обусловлены, по-видимому, изменением атомного радиуса металла-комплексобразователя. Молекулярное строение комплекса Ia показано на рис. 1, длины связей и валентные углы в координационных полиэдрах металлов приведены в табл. 2.

В молекулах ML^1 макроциклический лиганд координирует атом металла тетрадентатно-хелатно четырьмя атомами азота с формированием полиэдра в форме искаженного тетраэдра. Полиэдр Cu(II) несколько более уплощен (двугранный угол между плоскими фрагментами N(1)M(1)N(3) и N(2)M(1)N(4) составляет 69.1° в Ia, 79.2° в Iб и 76.9° в Iв).

Длины связей M–N в комплексах Ia–Iв достаточно близки; можно отметить некоторое закономерное увеличение длин связей M(1)–N(3) и M(1)–N(4) в ряду Cu–Ni–Co (табл. 2).

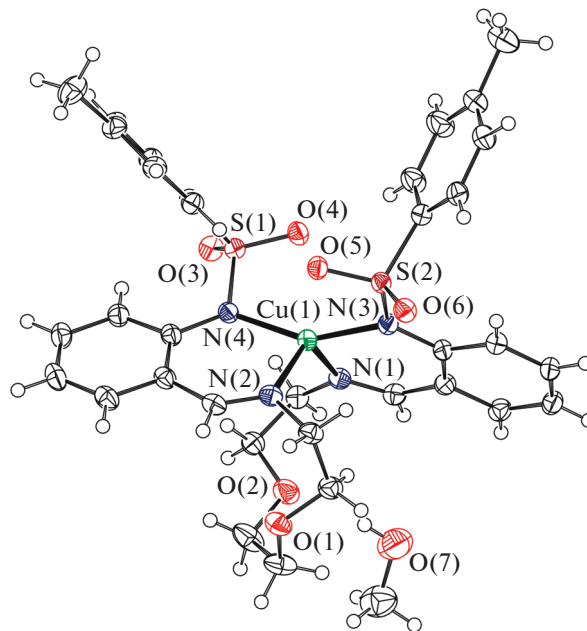


Рис. 1. Структура молекулы комплекса Ia в представлении атомов эллипсоидами атомных смещений с 50%-ной вероятностью.

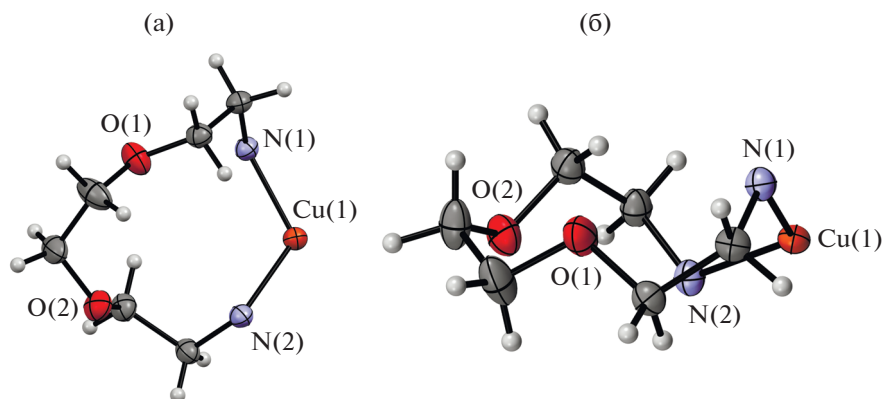


Рис. 2. Вид 11-членного металлхелатного цикла в молекуле комплекса Ia вдоль кристаллографических осей *c* (а) и *b* (б).

При координации органического лиганда к иону металла образуются два шестичленных и одиннадцатичленный металлоциклы. Строение шестичленных хелатных циклов близко к плоскому, вследствие сопряжения с соответствующим фенильным кольцом.

Одиннадцатичленные металлоциклы, включающие диоксидиаминовый фрагмент, имеют неплоскую конформацию и не содержат кратных связей.

Вид одиннадцатичленного цикла в комплексе Ia представлен на рис. 2. Присутствие атома металла приводит к значительной деформации циклов. Металлоциклы псевдоцентросимметричны при условии, что атому металла противостоит фрагмент $\text{CH}_2\text{—CH}_2$, соединяющий атомы кислорода. Торсионные углы с участием металла находятся в конформации *гош-гош-гош*, остальные углы — в конформации *гош-транс-гош* и *гош-гош-транс*.

Во всех структурах из комплексных молекул формируются плоские слои (рис. 3), между которыми размещаются сольватные молекулы метанола, образующие с комплексными молекулами прочные межмолекулярные водородные связи с близкими параметрами (табл. 3). Каких-либо специфических взаимодействий между комплексными молекулами в монокристаллах соединений не обнаружено.

Локальное атомное строение комплексов Па–Пв определено из анализа XANES и EXAFS соответствующих *K*-краев поглощения. На рис. 4 показаны рентгеновские Cu-, Ni- и Co *K*-края поглощения и их первые производные для комплексов Па, Пб, Пв. Во всех XANES присутствует ярко выраженная предкраевая структура А (вставки к рис. 4), обусловленная $3d\text{—}4p$ смешиванием АО металла, интенсивность которой пропорциональна степени заполнения вакантной $3d$ -оболочки и симметрией окружения. Форма XANES и особенно первых производных краев, состоящих из двух уши-

Таблица 2. Длины связей и валентные углы в координационных полиэдрах комплексов Ia–Iв

Связь	<i>d</i> , Å		
	Ia (M = Cu)	Iб (M = Ni)	Iв (M = Co)
M(1)–N(1)	2.0160(16)	2.0131(16)	2.0193(15)
M(1)–N(2)	2.0447(16)	2.0137(16)	2.0264(15)
M(1)–N(3)	1.9504(15)	1.9781(15)	2.0007(14)
M(1)–N(4)	1.9465(16)	1.9760(16)	1.9939(15)
Угол	ω, град		
N(1)M(1)N(2)	117.32(6)	105.91(6)	112.35(6)
N(3)M(1)N(1)	92.19(6)	91.41(7)	92.18(6)
N(3)M(1)N(2)	103.44(6)	105.76(7)	107.86(6)
N(4)M(1)N(1)	101.65(7)	102.53(7)	105.91(6)
N(4)M(1)N(2)	92.46(7)	91.58(7)	93.03(6)
N(4)M(1)N(3)	151.28(6)	153.96(6)	144.83(6)

ренных максимумов, типична для комплексов с тетраэдрическим окружением поглощающего атома.

Количественные характеристики локального атомного строения Па, Пб, Пв получены из анализа EXAFS Cu-, Ni- и CoK-краев рентгеновских спектров поглощения этих соединений. Из рис. 5 видно, что все МФТ EXAFS состоят из основного пика около $r = 1.56 \text{ \AA}$, который однозначно соответствует рассеянию на ближайших КС, состоящих из атомов азота лигандов, и пиков на больших расстояниях, отвечающих рассеянию на последующих КС.

Результаты расчетов параметров локального атомного окружения ионов металлов в Па–Пв при выборе соответствующих моделей атомного строения координационного узла (табл. 4) указывают на близкие структурные параметры координационного центра в этих комплексах. Вокруг ионов металла на среднем расстоянии 1.98 \AA (Па), 2.00 \AA (Пб) и 2.01 \AA (Пв) находятся четыре атома азота. Эти расстояния соответствуют значениям длин связей для Па, Пб, Пв из данных РСА. Значения факторов Дебая–Валлера для ближайших КС несколько выше типичных значений для таких расстояний, но такое увеличение можно объяснить усреднением длин связей для ближайшей КС при односферной подгонке. Таким образом, локальное атомное строение координационных центров комплексов Ia–Iв и Па–Пв имеет близкие значения структурных параметров, указывая на ее независимость от значения m .

Комплексы типа I–II парамагнитны. Значения $\mu_{\text{эфф}}$ составляют при комнатной температуре

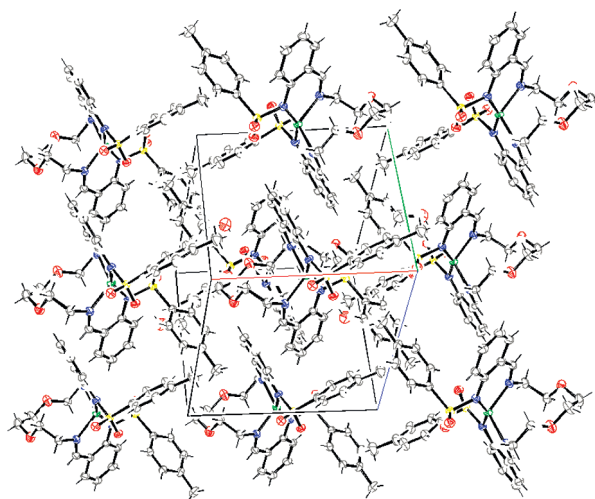


Рис. 3. Упаковка молекул в кристаллической решетке комплекса Ia.

$1.94\text{--}2.0$ (Cu), $3.19\text{--}3.30$ (Ni), $4.70\text{--}4.72 \mu_B$ (Co) и практически не меняются с понижением температуры, что свидетельствует о моноядерном тетраэдрическом строении комплексов.

В заключении отметим, что методами химического и электрохимического синтезов получены комплексы Cu(II), Ni(II), Co(II) тетраэдрических азометиновых соединений продуктов конденсации 2-(N-тозиламино)бензальдегида с 3,4-диокса-1,8-октандиамином и 4,9-диокса-1,12-додекандиаминном. Из данных рентгеновской спек-

Таблица 3. Параметры водородных связей в кристаллической структуре соединений Ia–Iв

Соединение	D–H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град
		D–H	H...A	D...A	
Ia	O(7)–H(7A)···O(1)	0.82	1.97	2.780(3)	170
Iб	O(7)–H(7A)···O(1)	0.82	1.97	2.772(3)	167
Iв	O(7)–H(7A)···O(1)	0.82	1.98	2.790(2)	171

Таблица 4. Структурные данные локального атомного строения Па, Пб, Пв, полученные из односферной подгонки EXAFS-данных*

Соединение	N	R , Å	σ^2 , Å ²	Атом	Q , %
Па	4	1.98	0.0045	N	0.4
Пб	4	2.00	0.0040	N	1.4
Пв	4	2.01	0.0045	N	4.0

* R – межатомные расстояния, N – координационное число, σ^2 – фактор Дебая–Валлера, Q – функция качества подгонки, в сноске показана область аппроксимации.

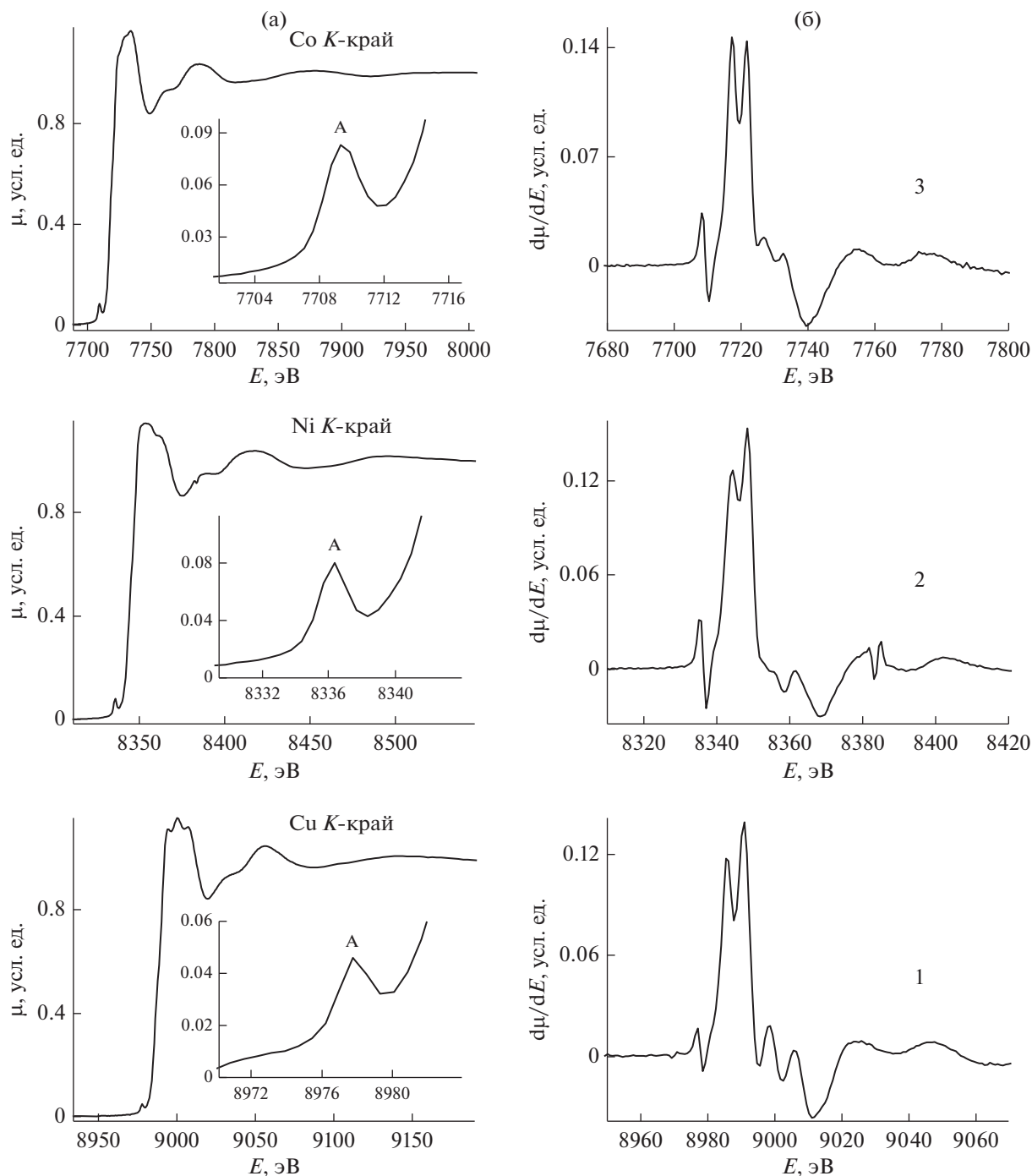


Рис. 4. Рентгеновские Cu-, Ni- и CoK-края поглощения (а), где на вставках показана предкраевая область А, и первые производные краев $d\mu/dE$ (б) для комплексов Ia (1), Ib (2), Ic (3).

троскопии поглощения установлено, что в комплексах с 4,9-диокса-1,12-додекандиамином вокруг ионов металла на средних расстояниях 1.98–2.01 Å находятся четыре атома азота. Рентгеноструктурные исследования для комплексов металлов с 3,4-диокса-1,8-октандиамином показали, что они имеют состав $ML^1 \cdot MeOH$ и их кри-

сталлы изоструктурны с незначительными различиями в расстояниях и углах в координационных полиэдрах. В молекулах комплексов макроциклические лиганды тетраденатно-хелатно координируют атомы металла четырьмя атомами азота с формированием полиэдра в форме искаженного тетраэдра.

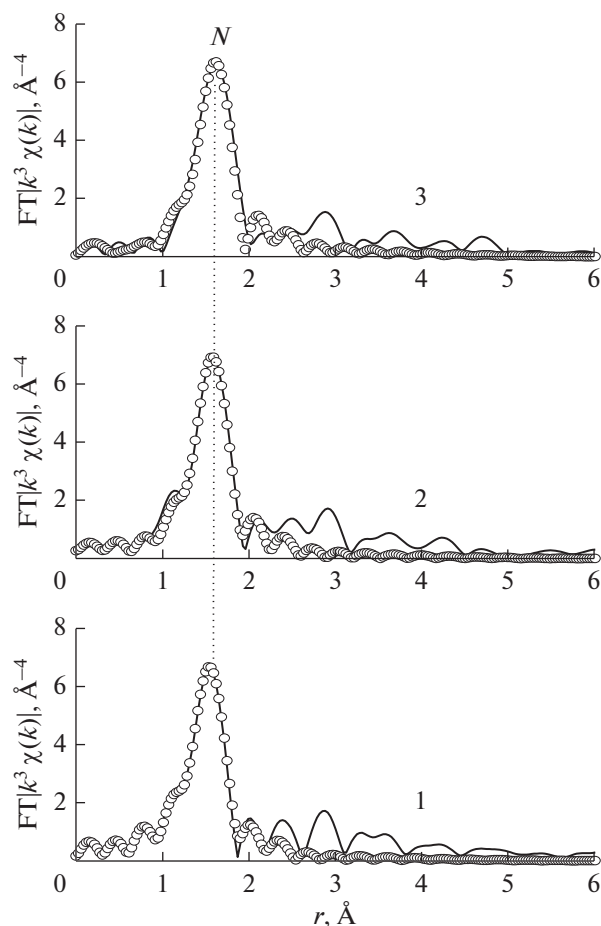


Рис. 5. МФТ Cu (1), Ni (2) и Co (3) K -краев для комплексов Па, Пб, Пв (сплошная линия – эксперимент, пустые кружки – теория).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

В работе использовали оборудование Уникальной научной установки “Курчатовский источник синхротронного излучения”, финансируемой Министерством образования и науки РФ (идентификатор проекта RFMEFI61914X0002). ИК-спектры и спектры ЯМР ^1H получены с использованием оборудования ЦКП “Молекулярная спектроскопия”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Южного федерального университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cozzi P.G.* // *Chem. Soc. Rev.* 2004. V. 33. P. 410. <https://doi.org/10.1039/b307853c>

2. *Gupta K.C., Sutar A.K.* // *Coord. Chem. Rev.* 2008. V. 252. № 12–14. P. 1420. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.09.005>
3. *Pawanoji A.A., Mehta B.H.* // *Imper. J. Interdiscipl. Res.* 2016. V. 2. № 12. P. 448.
4. *Бурлов А.С., Власенко В.Г., Гарновский Д.А. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2014. Т. 59. № 7. С. 934 (*Burlov A.S., Vlasenko V.G., Garnovskii D.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 59. P. 721). <https://doi.org/10.1134/S0036023614070031>
5. *Burlov A.S., Vlasenko V.G., Koshchienko Yu.V. et al.* // *Polyhedron.* 2018. V. 144. P. 249. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.01.020>
6. *Burlov A.S., Mal'tsev E.I., Vlasenko V.G. et al.* // *Polyhedron.* 2017. V. 133. P. 231. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.05.045>
7. *Лысакова Т.П., Бурлов А.С., Власенко В.Г. и др.* // *Коорд. химия.* 2016. Т. 42. № 11. С. 665 (*Lysakova T.P., Burlov A.S., Vlasenko V.G. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2016. V. 42. P. 701). <https://doi.org/10.1134/S1070328416110075>
8. *Бурлов А.С., Власенко В.Г., Кошчиенко Ю.В. и др.* // *Коорд. химия.* 2016. Т. 42. № 4. С. 267 (*Burlov A.S., Vlasenko V.G., Koshchienko Y.V. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2016. V. 42. P. 267). <https://doi.org/10.1134/S1070328416030027>
9. *Бурлов А.С., Икорский В.Н., Николаевский С.А. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2008. Т. 53. С. 1677 (*Burlov A.S., Ikorskii V.N., Nikolaevskii S.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008. V. 53. № 10. P. 1566). <https://doi.org/10.1134/S0036023608100082>
10. *Burlov A.S., Vlasenko V.G., Koshchienko Yu.V. et al.* // *Polyhedron.* 2018. V. 154. P. 123. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.07.053>
11. *Бурлов А.С., Кошчиенко Ю.В., Икорский В.Н. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2006. Т. 51. С. 1143 (*Burlov A.S., Koshchienko Yu.V., Ikorskii V.N. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2006. V.51. № 7. P. 1065). <https://doi.org/10.1134/S0036023606070096>
12. *Бурлов А.С., Ураев А.И., Икорский В.Н. и др.* // *Журн. общ. химии.* 2008. Т. 78. С. 1002 (*Burlov A.S., Uraev A.I., Ikorskii V.N. et al.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2008. V. 78. № 6. P. 1230). <https://doi.org/10.1134/S1070363208060224>
13. *Barton J.K.* // *Science.* 1986. V. 233. P. 727.
14. *Burrows C.J., Muller J.G.* // *Chem. Rev.* 1998. V. 98. P. 1109. <https://doi.org/10.1021/cr960421s>
15. *Erkkila K.E., Odom D.T., Barton J.K.* // *Chem. Rev.* 1999. V. 99. P. 2777. <https://doi.org/10.1021/cr9804341>
16. *Santini C., Pellei M., Gandin V. et al.* // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. № 1. P. 815. <https://doi.org/10.1021/cr400135x>
17. *Peng Li, MeiJu Niu, Min Hong et al.* // *J. Inorg. Biochem.* 2014. V. 137. P. 101. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2014.04.005>
18. *Singh K., Barwa M.S., Tyagi P.* // *Eur. J. Med. Chem.* 2006. V. 41. P. 147. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2005.06.006>

19. *Fonkui T.Y., Ikhile M.I., Ndinteh D.T. et al.* // Trop. J. Pharm. Res. 2018. V. 17. P. 2507.
<https://doi.org/10.4314/tjpr.v17i12.29>
20. *Abd El-Halim H.F., Mohamed G.G., Anwar M.N.* // Appl. Organometal. Chem. 2018. V. 32. P. e3899.
<https://doi.org/10.1002/aoc.3899>
21. *Чернова Н.И., Рябокобылко Ю.С., Брудзь В.Г., Болотин Б.М.* // Журн. орган. химии. 1971. Т. 7. № 8. С. 1680 (*Chernova N.I., Ryabokobylko Yu.S., Brudz' V.G., Bolotin B.M.* // Zh. Org. Khim. 1971. V. 7. P. 1680).
22. *Tuck D.G.* // Pure Appl. Chem. 1979. V. 51. № 10. P. 2005.
<https://doi.org/10.1351/pac197951102005>
23. *Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Ya.V.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 2009. V. 603. P. 95.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.167>
24. *Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А., Замараев К.И. и др.* Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия. Новосибирск: Наука СО, 1988. 306 с.
25. *Newville M.* // J. Synchrotron Rad. 2001. V. 8. P. 96.
<https://doi.org/10.1107/S0909049500016290>
26. *Zabinski S.I., Rehr J.J., Ankudinov A., Alber R.C.* // Phys. Rev. 1995. V. 52. P. 2995.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.2995>
27. *Lazarenko V.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V. et al.* // Crystals. 2017. V. 7. № 11. P. 325.
<https://doi.org/10.3390/cryst7110325>
28. *Evans P.R.* // Acta Crystallogr. D. 2006. V. 62. P. 72.
<https://doi.org/10.1107/S0907444905036693>
29. *Battye T.G., Kontogiannis L., Johnson O. et al.* // Acta Crystallogr. D. 2011. V. 67. P. 271.
<https://doi.org/10.1107/S0907444910048675>
30. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
<https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
31. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
32. *Kharisov B.I., Blanco L.M., Garnovskii A.D. et al.* // Polyhedron. 1998. V. 17. № 2–3. P. 381.
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(97\)00284-2](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(97)00284-2)
33. *Kharisov B.I., Garnovskii D.A., Blanco L.M., Burlov A.S. et al.* // Polyhedron. 1999. V. 18. № 7. P. 985.
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(98\)00383-0](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(98)00383-0)
34. *Vlasenko V.G., Garnovskii D.A., Aleksandrov G.G. et al.* // Polyhedron. 2019. V. 157. P. 6.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.09.065>
35. *Гарновский Д.А., Власенко В.Г., Александров Г.Г. и др.* // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 5. С. 295 (*Garnovskii D.A., Vlasenko V.G., Aleksandrov G.G. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 596).
<https://doi.org/10.1134/S1070328418100032>