

УДК 544.173.2, 546.742

СИНТЕЗ, СТРУКТУРНОЕ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OH}_2)(\mu\text{-O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2\text{L}_{2-4}((\text{CH}_3)_2\text{CHCO}_2)_2]$

© 2020 г. Д. О. Блинов^{1, *}, А. А. Никифоров^{1, 2}, В. В. Гуржий³, А. Е. Минкович⁴,
М. Ю. Максимов⁵, Н. С. Панина¹, А. Н. Беляев¹, А. В. Еремин^{2, **}

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия

²Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

³Институт наук о Земле Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия

⁴НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека Федерального медико-биологического агентства,
Санкт-Петербург, Россия

⁵Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: daniil.blinou@gmail.com

**e-mail: ha9room@gmail.com

Поступила в редакцию 11.07.2019 г.

После доработки 11.08.2019 г.

Принята к публикации 26.08.2019 г.

Синтезированы три новых биядерных аквамостиковых 2-метилпропионатных комплекса никеля(II) $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OH}_2)(\mu\text{-O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2\text{L}_{2-4}((\text{CH}_3)_2\text{CHCO}_2)_2]$ ($\text{L} = \text{N}, \text{N}, \text{N}', \text{N}'$ -тетраметилэтилендиамин (I), пиридин (II), 2,2'-дипиридил (III)). Комплексы охарактеризованы методами элементного и термического анализов, масс-спектрометрии, ИК- и электронной спектроскопии, PCA (CIF files CCDC № 1840763 (I), 1913469 (II), 1913471 (III)). На основе анализа масс-спектров полученных координационных соединений сделано предположение о формах их существования в растворе ацетонитрила.

Ключевые слова: полиядерные комплексы, никель, карбоксилатные лиганды, структура, термогравиметрия, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X20020036

Комплексы переходных металлов, содержащие несколько координационных металлоцентров, привлекают внимание благодаря специфичным каталитическим [1–3], магнитным [4–7], спектральным [8, 9] свойствам, возможного применения в фармакологии [10, 11]. Одна из наиболее исследованных систем – биядерные комплексы с мостиковыми карбоксилатными лигандами. Обширный ряд биядерных комплексов никеля(II), имеющих в структуре аква-, гидроксо- или фенолятмостиковые лиганды [12–14], представляет интерес из-за их схожести с активным центром фермента уреазы [15–18]. К настоящему времени в Кембриджском банке структурных данных (версия 5.40 от февраля 2019 года [19]) зарегистрированы несколько десятков соединений никеля(II), имеющих остов $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OH}_2)(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2\text{L}_2]^{2+}$ ($\text{L} =$ бидентатный аминатный лиганд) [20–31]. При рассмотрении подобных соединений как катализаторов гомогенных процессов важным моментом является изучение особенно-

стей их поведения в растворах. Однако в литературе в настоящее время этот вопрос недостаточно представлен.

В настоящей работе исследовано влияние природы N-донорных лигандов в биядерных комплексах никеля(II) состава $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OH}_2)(\mu\text{-O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2\text{L}_{2-4}((\text{CH}_3)_2\text{CHCO}_2)_2]$ ($\text{L} = \text{N}, \text{N}, \text{N}', \text{N}'$ -тетраметилэтилендиамин (Tmeda для I), пиридин (Py для II), 2,2'-дипиридил (Bipy для III)) на их структуру, характер термораспада и особенности фрагментации комплексов в растворах ацетонитрила.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все использованные соединения и растворители получали из коммерческих источников и использовали без дополнительной очистки. Синтетический хельерит $\text{NiCO}_3 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ получали по методике [32].

ИК-спектры поглощения регистрировали в диапазоне 400–4000 см^{-1} на приборе Shimadzu IRTracer-100, оборудованном приставкой НПВО Specac Quest. ЭСП регистрировали на приборе СФ-56 с использованием кварцевых кювет ($l = 1 \text{ см}$). С, Н, N-элементный анализ выполняли с использованием LECO CHNS(O)-932.

Масс-спектрометрический анализ (ESI-MS) растворов комплексов проводили на приборе TSQ Quantum Access Max (Thermo Fisher Scientific). Растворы образцов (0.1 мг/мл) вводили непосредственно в электроспрей со скоростью потока 10 мкл/мин. Напряжение на распылителе и на капилляре составляло $\pm 5 \text{ кВ}$ и $\pm 5 \text{ В}$ соответственно, давление газа-носителя (сухой азот) 34.5 кПа, температура испарителя и капилляра 70 и 200°C соответственно. Спектры регистрировали в диапазоне наиболее интенсивных сигналов – 100–1000 Да.

Термораспад комплексов I–III исследовали методом термогравиметрического (ТГ) анализа на анализаторе Shimadzu DTG-60. Эксперименты проводили с постоянной скоростью нагревания 10 град/мин в атмосфере сухого азота. Нагрев изучаемых образцов проводили в открытых алюминиевых тиглях, масса отдельных навесок не превышала 10 мг.

Синтез μ -аква- $k^2\text{O}:\text{O}$ -ди- μ -2-метилпропионато- $k^4\text{O}:\text{O}'$ -бис[(2-метилпропионато- $k\text{O})(\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -тетраметилэтилендиамин- $k^2\text{N},\text{N}'$)никеля(II)] $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OH}_2)(\mu\text{-O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_2(\text{Tmeda})_2((\text{CH}_3)_2\text{CHCO}_2)_2]$ (I). К суспензии $\text{NiCO}_3 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ (0.6534 г, 3 ммоль) в 40 мл смеси ацетонитрил–вода (100 : 1) добавляли 2-метилпропионовую кислоту (0.56 мл, 6 ммоль), после чего к реакционной смеси приливали раствор Tmeda (0.45 мл, 3 ммоль) в 10 мл ацетонитрила. При медленном упаривании на воздухе из маточного раствора выпадали зеленые кристаллы, пригодные для PCA. Выход I ~90%.

Найдено, %: C 47.21; H 8.50; N 7.93.

Для $\text{C}_{28}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_9\text{Ni}_2$

вычислено, %: C 47.04; H 8.75; N 7.84.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3019 сл, 2960 сл, 2866 сл, 2838 сл, 2801 сл, 2360 сл, 2000 сл 1618 с, 1616 с, 1522 сл, 1461 с, 1414 с, 1369 сл, 1284 сл, 1194 сл, 1166 сл, 1126 сл, 1090 сл, 1065 сл, 1026 сл, 958 сл, 911 сл, 827 сл, 802 сл, 775 сл, 640 сл, 618 сл, 492 сл.

Синтез μ -аква- $k^2\text{O}:\text{O}$ -ди- μ -2-метилпропионато- $k^4\text{O}:\text{O}'$ -бис[(2-метилпропионато- $k\text{O})$ бис(пиридин- $k\text{N}$)никеля(II)] дигидрата $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OH}_2)(\mu\text{-O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_2(\text{Py})_4((\text{CH}_3)_2\text{CHCO}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II). К суспензии $\text{NiCO}_3 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ (0.8711 г, 4 ммоль) в 50 мл смеси ацетонитрил–вода (100 : 1) добавляли 2-метилпропионовую кислоту (0.75 мл, 8 ммоль),

после чего к реакционной смеси приливали раствор Py (0.64 мл, 8 ммоль) в 10 мл ацетонитрила. При медленном упаривании на воздухе из маточного раствора выпадали голубые кристаллы, пригодные для PCA. Выход II ~85%.

Найдено, %: C 51.93; H 6.22; N 6.82.

Для $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_{11}\text{Ni}_2$

вычислено, %: C 51.78; H 6.52; N 6.71.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3436 сл, 3075 сл, 2964 сл, 2924 сл, 2866 сл, 2325 сл, 2102 сл, 2051 о.сл, 1613 с, 1601 с, 1572 сл, 1533 сл, 1485 сл, 1471 сл, 1444 сл, 1415 с, 1365 сл, 1310 сл, 1286 сл, 1217 сл, 1169 сл, 1146 сл, 1111 сл, 1091 сл, 1074 сл, 1070 сл, 1038 сл, 1011 сл, 919 сл, 831 сл, 759 сл, 699 с, 651 сл, 629 сл, 566 сл, 433 сл.

Синтез μ -аква- $k^2\text{O}:\text{O}$ -ди- μ -2-метилпропионато- $k^4\text{O}:\text{O}'$ -бис[(2-метилпропионато- $k\text{O})(2,2'$ -бипиридин- $k^2\text{N},\text{N}'$)никеля(II)] $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OH}_2)(\mu\text{-O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_2(\text{Bipy})_2((\text{CH}_3)_2\text{CHCO}_2)_2]$ (III). К суспензии $\text{NiCO}_3 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ (1.3068 г, 6 ммоль) в 40 мл смеси ацетонитрил–вода (100 : 1) добавляли 2-метилпропионовую кислоту (1.12 мл, 12 ммоль), после чего к реакционной смеси приливали раствор Bipy (0.9364 г, 6 ммоль) в 10 мл ацетонитрила. При медленном упаривании на воздухе из маточного раствора выпадали синие кристаллы, пригодные для PCA. Выход III ~80%.

Найдено, %: C 54.50; H 5.52; N 7.23.

Для $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_9\text{Ni}_2$

вычислено, %: C 54.39; H 5.84; N 7.02.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3114 сл, 3037 сл, 2961 сл, 2921 сл, 2866 сл, 2066 сл, 1979 сл, 1899 сл, 1612 с, 1605 с, 1569 сл, 1531 сл, 1495 сл, 1478 сл, 1469 сл, 1442 сл, 1414 с, 1366 сл, 1357 сл, 1322 сл, 1308 сл, 1285 сл, 1250 сл, 1168 сл, 1151 сл, 1113 сл, 1088 сл, 1058 сл, 1026 сл, 1018 сл, 919 сл, 829 сл, 763 с, 736 с, 652 сл, 632 сл, 553 сл, 448 сл, 417 сл.

PCA выполнен на дифрактометре Agilent Technologies (Oxford Diffraction) “Xcalibur”, оснащенном детектором Eos CCD (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при температуре 100(2) К для I и на дифрактометре Rigaku Oxford Diffraction “XtaLAB Supernova”, оснащенном детектором HyPix-3000 (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$, зеркальный монохроматор) при температуре 100(2) К для II, III. Структуры соединений решены прямыми методами и уточнены с использованием программ SHELX [33], интегрированных в комплексе OLEX2 [34]. Конечные модели включают координаты и анизотропные тепловые параметры для всех неводородных атомов. Позиции атомов водорода органиче-

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

Параметр	Значение		
	I	II	III
Эмпирическая формула	$C_{28}H_{62}N_4Ni_2O_9$	$C_{36}H_{54}N_4Ni_2O_{11}$	$C_{36}H_{46}N_4Ni_2O_9$
<i>M</i>	716.23	836.25	796.19
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	10.1209(10)	9.34060(10)	10.4484(5)
<i>b</i> , Å	16.3044(18)	20.83840(10)	13.0505(7)
<i>c</i> , Å	21.8566(19)	21.9543(2)	15.0916(7)
α, град	90	76.5040(10)	77.525(4)
β, град	90.658(2)	82.1540(10)	84.004(4)
γ, град	90	89.3610(10)	72.791(5)
<i>V</i> , Å ³	3606.4(6)	4115.40(6)	1917.49(18)
<i>Z</i> ; ρ(выч.), г/см ³	4; 1.319	2; 1.350	2; 1.379
<i>F</i> (000)	1544	1768	836
μ, мм ^{−1}	1.095	1.636	1.691
Интервалы индексов	$-13 \leq h \leq 12$, $-21 \leq k \leq 21$, $-27 \leq l \leq 28$	$-11 \leq h \leq 10$, $-25 \leq k \leq 25$, $-26 \leq l \leq 26$	$-9 \leq h \leq 12$, $-15 \leq k \leq 15$, $-18 \leq l \leq 18$
2θ _{max} , град	54.996	143.776	139.99
Число измеренных/независимых рефлексов	8272/6559	16099/14310	5862/7257
<i>R</i> _{int}	0.0237	0.0388	0.0501
Число параметров	412	1015	471
GOOF	1.031	1.033	1.043
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0310, 0.0651	0.0662, 0.1718	0.0708, 0.1793
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (все данные)	0.0462, 0.0728	0.0716, 0.1759	0.0867, 0.1931
Δρ _{max} /Δρ _{min} , e Å ^{−3}	0.784/−0.432	1.059/−0.917	1.509/−0.639

ских фрагментов молекулы рассчитаны по алгоритму, заложенному в программе SHELX. Позиции атомов водорода органических молекул рассчитаны по алгоритмам, заложенным в программном комплексе SHELX, где $U_{\text{изо}}(\text{H})$ установлено как $1.5U_{\text{экв}}(\text{C})$ и C–H 0.96 Å для групп CH₃, $U_{\text{изо}}(\text{H})$ установлено как $1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$ и C–H 0.97 Å для групп CH₂, $U_{\text{изо}}(\text{H})$ установлено как $1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$ и C–H 0.93 Å для групп СН циклических фрагментов, $U_{\text{изо}}(\text{H})$ установлено как $1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$ и C–H 0.98 Å для третичных групп СН. Позиции атомов водорода молекул H₂O локализованы из разностного Фурье-синтеза и фиксированы в процессе уточнения с $1.5U_{\text{экв}}(\text{O})$. Отметим, что монодентатные 2-метилпропионатные лиганды в структуре комплекса II разупорядочены на две кристаллографически неэквивалентные позиции с общей заселенностью 1.0. Кри-

сталлографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур комплексов I–III приведены в табл. 1.

Кристаллографические данные комплексов I–III депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1840763 (I), 1913469 (II), 1913471 (III); www.ccdc.cam.ac.uk/structures/).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе в качестве исходного соединения использовали синтетический хельерит $NiCO_3 \cdot 5.5H_2O$, применение которого позволило быстро и с высоким выходом синтезировать три новых 2-метилпропионатных комплекса $[Ni_2(\mu-OH_2)(\mu-O_2CCH(CH_3)_2)_2L_{2-4}((CH_3)_2CHCO_2)_2]$ (L = Tmeda (I), Py (II), Виру (III)).

Молекулярные структуры комплексов I–III подобны и имеют биядерный остов, в котором

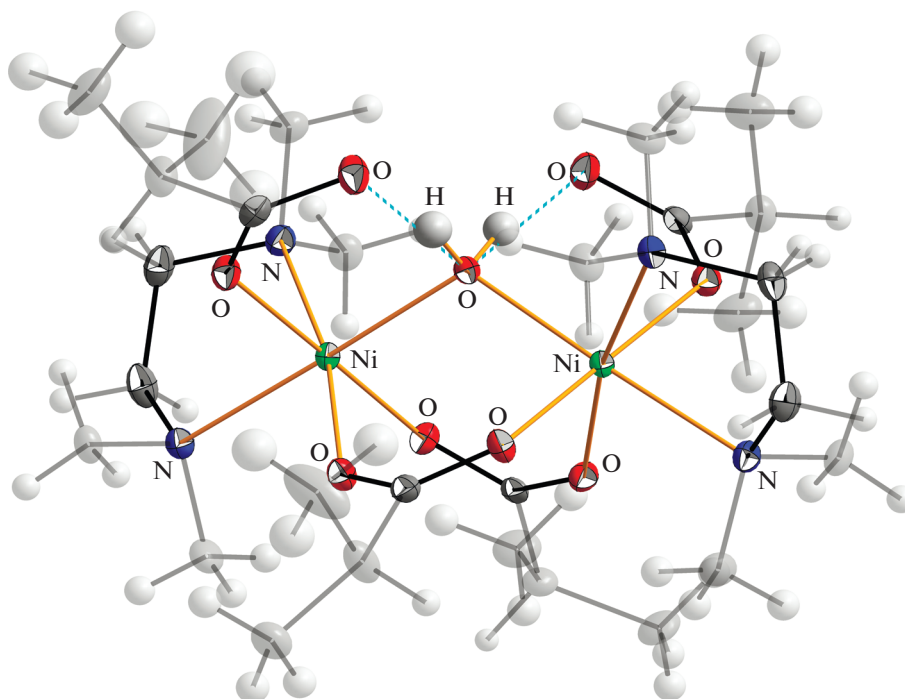


Рис. 1. Молекулярная структура I. Показаны внутримолекулярные водородные связи. Тепловые эллипсоиды с вероятностью 50%.

два атома никеля связаны между собой мостиковой молекулой воды и двумя бидентатно-мостиковыми карбоксилатными лигандами (рис. 1). Координационное окружение каждого иона никеля дополняется монодентатно координированным 2-метилпропионатным лигандом и одним бидентатно координированным N-донорным лигандом (Tmeda для I и Bipy для III) или двумя монодентатными (Py для II). Структура комплексов I–III стабилизирована внутримолекулярными

водородными связями (ВС) между мостиковой молекулой воды и монодентатно координированными карбоксилатными лигандами. Длины соответствующих ВС приведены в табл. 2.

В случае комплексов I и III, содержащих хелатирующие бидентатные лиганды Tmeda и Bipy, наблюдается трапецеидальное искажение экваториальной плоскости координационного полиэдра, представленное на рис. 2. Для количественной характеристики искажения координационных

Таблица 2. Основные усредненные длины связей и валентные углы в комплексах I–III

Параметр	Комплекс		
	I	II	III
$O_w \cdots O_{\text{карбокс}}$	2.547	2.563	2.539
$Ni \cdots Ni$	3.480	3.557	3.503
$Ni-O(w)$	2.071	2.086	2.084
$Ni-N$	2.175	2.112	2.087
$Ni-O_{\mu\text{-карбокс}}$	2.033	2.042	2.043
$Ni-O_{\text{карбокс}}$	2.082	2.062	2.091
$NiO(w)Ni$	114.35	116.99	114.42
$NNiN$	84.13	89.07	78.70

$w = H_2O$, карбокс. = $O_2CCH(CH_3)_2$.

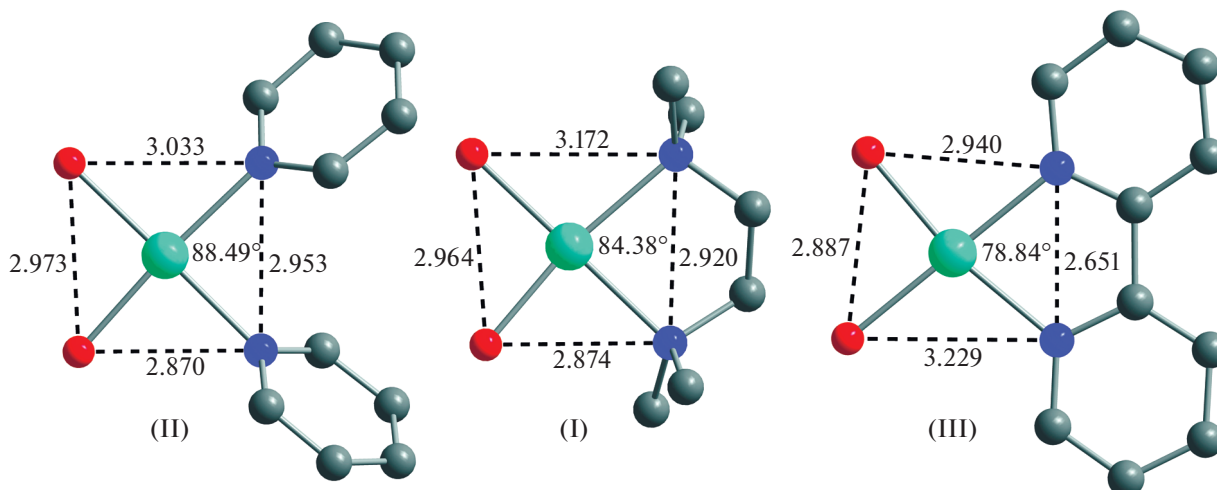


Рис. 2. Экваториальные плоскости координационных полиэдров комплексов I–III. Карбоксилатные лиганды и атомы водорода не указаны.

полиэдров было использовано представление о так называемой “мере симметрии” (“continuous symmetry measures”) $S(O_h)$ [35–37], которая описывает отклонение от формы идеального октаэдра: чем больше ее значение, тем более заметны отклонения. Расчет значений $S(O_h)$ проводился по данным PCA с использованием алгоритма [38]. Для комплексов I, II и III значения $S(O_h)$ составили 0.2044, 0.0744 и 0.6117 соответственно, что свидетельствует о том, что самые значительные отклонения наблюдаются для комплекса III, минимальные — для комплекса II. Это может быть связано с большей структурной жесткостью лиганда *Віру* в комплексе по сравнению с *Tmeda*. В случае лиганда *Ру* нельзя исключить, что его монодентатная координация, допускающая большую гибкость металлоостова, приводит к наименьшему искажению координационных полиэдров.

В кристаллической структуре комплексов II и III (рис. 3) наблюдаются π – π -стэкинг-взаимодействия ароматических лигандов (*Ру* и *Віру*), приводящие к образованию 1D полимерных цепей со средними межплоскостными расстояниями 3.282 и 3.363 Å соответственно. Кристаллическая структура комплекса II, помимо π – π -взаимодействий, содержит систему ВС между монодентатно координированными карбоксилатными лигандами и сольватными молекулами воды.

В ИК-спектре комплекса II слабый и широкий пик при 3436 см^{-1} свидетельствует о наличии кристаллизационной воды ($\nu_{as}(\text{O–H})$ и $\nu_s(\text{O–H})$). Полосы поглощения в области $3100\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям $\nu(\text{C–H})$ метиленовых и метильных групп *Tmeda* (для I) и радикалов карбоксилатных лигандов (I–III). Интенсивные полосы поглощения $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ (1618 и 1616 см^{-1} для I, 1613 и 1601 см^{-1} для II, 1612 и 1605 см^{-1} для III), а также

полосы $\nu_s(\text{COO}^-)$ (1461 и 1414 см^{-1} для I, 1444 и 1415 см^{-1} для II, 1442 и 1414 см^{-1} для III) принадлежат мостиковым и монодентатным карбоксилатным лигандам соответственно [39].

В комплексах I–III атомы никеля находятся в искаженном октаэдрическом окружении NiN_2O_4 . Для подобных октаэдрических и псевдооктаэдрических d^8 -систем в видимой области проявляются три разрешенных по спину перехода ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ и ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ [40, 41] при $7000\text{--}13000$, $11000\text{--}20000$ и $19000\text{--}27000\text{ см}^{-1}$ соответственно. Для I–III данные переходы наблюдаются при ~ 9500 , ~ 15500 и $\sim 26000\text{ см}^{-1}$ соответственно (рис. 4, табл. 3). В случае комплекса III резкое усиление экстинкции перехода ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ можно объяснить внутрилигандным переносом заряда в развитой ароматической системе *Віру*-лиганда. Плечо при $\sim 13000\text{ см}^{-1}$ (рис. 4) можно объяснить низкоинтенсивным запрещенным по спину переходом ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ [40], наблюдаемом для комплексов I–III при 12630 (11), 12900 (9) и 12750 (7) см^{-1} ($\text{л см}^{-1}\text{ моль}^{-1}$) соответственно.

Исследование термического поведения I–III показало, что термодеструкция комплексов с моно- (II) и бидентатными (I и III) N-донорными лигандами протекает различными путями. Разложение комплекса II начинается с удаления внешнесферной кристаллизационной воды, заканчивающегося при 85°C ($\Delta m_{\text{теор}} = 4.31$, $\Delta m_{\text{эксп}} = 4.87\%$). Затем происходит совместное последовательное элиминирование мостиковой молекулы воды и двух молекул пиридина ($\Delta m_{\text{теор}} = 21.07$, $\Delta m_{\text{эксп}} = 21.52\%$), возможно, сопровождающееся образованием соединений с остовом типа “китайского фонарика”, как было показано в [21,

42]. Далее наблюдаются две последовательные ступени разложения при 210–310 и 310–360°C с образованием оксида никеля(II) ($\Delta m_{\text{теор}} = 56.75$, $\Delta m_{\text{эксп}} = 58.33\%$) (рис. 5).

На кривой ТГ комплекса I наблюдается потеря 2.5% массы в интервале 100–120°C, что соответствует потере мостиковой молекулы воды. В интервале 140–300°C наблюдается резкая потеря массы в 65.3%. Суммарная убыль массы составляет 88.2% при содержании никеля в комплексе (в пересчете на оксид) 20.9%, что свидетельствует о параллельной процессам термодеструкции сублимации комплекса.

Разложение комплекса III начинается с удаления мостиковой молекулы воды в интервале 100–130°C. Дальнейшее нагревание приводит к резкой потере массы образца ($\Delta m_{\text{эксп}} = 65.27\%$) в интервале 230–370°C. В диапазоне 370–540°C наблюдаются две стадии разложения комплекса, соответствующие окончательному разрушению координационных полиэдров с образованием NiO ($\Delta m_{\text{теор}} = 81.2$, $\Delta m_{\text{эксп}} = 80.5\%$).

Для получения информации о возможных формах существования комплексов в растворах ацетонитрила было проведено их масс-спектрометрическое исследование. В спектрах ESI-MS ацетонитрильного раствора комплекса I как в положительном, так и в отрицательном диапазонах детектирования наблюдаются низкоинтенсивные пики, соответствующие молекулярным ионам: $[M+H]^+$ ($m/z = 714.2$, 1%); $[M-H]^-$, ($m/z = 713.2$, 1%). Наибольшую интенсивность имеет ион, соответствующий моноядерной частице $[Ni(Tmeda)-$

$((CH_3)_2CHCOO)]^+$ ($m/z = 261.1$, 100%). С меньшей интенсивностью наблюдаются два пика с $m/z = 567.2$ (17%) и 609.2 (12%). Второй пик можно отнести к иону $[Ni_2(O_2CCH(CH_3)_2)_3(Tmeda)_2]^+$.

В случае комплекса II в масс-спектрах наблюдается значительно большее количество пиков с высокими интенсивностями, соответствующих “тяжелым” ионам. Пики с $m/z = 799.2$ (20%) и 781.8 (38%) были отнесены к молекулярному иону $[M+H]^+$ и его дегидратированной форме $[M-H_2O+H]^+$. Помимо этого, наблюдаются два высокоинтенсивных пика, отнесенных к $[Ni_2(O_2CCH(CH_3)_2)_4(Py)_3+H]^+$ ($m/z = 702.2$, 100%) и $[Ni_2(O_2CCH(CH_3)_2)_4(Py)_3+MeCN+H]^+$ ($m/z = 743.2$, 75%). Как и в случае комплекса I, в растворе II детектируются моноядерные частицы $[Ni(O_2CCH(CH_3)_2)_2(Py)_2+H]^+$ ($m/z = 391.0$, 36%). Одной из причин отсутствия молекулы воды в структуре большинства ионов может быть процесс дегидратации комплексов на инжекционном прогреваемом капилляре (transferline) масс-спектрометра.

Таким образом, получены три новых биядерных 2-метилпропионатных комплекса с терминальными N-донорными лигандами $[Ni_2(\mu-OH_2)(\mu-O_2CCH(CH_3)_2)_2L_{2-4}((CH_3)_2CHCO_2)_2]$ ($L = Tmeda, Py, Vipr$). На основе данных PCA рассчитаны наблюдаемые отклонения полученных соединений от формы идеального октаэдра. Структурно более жесткие хелатирующие бидентатные лиганды Vipr и Tmeda вызывают наибольшие трапециевидные искажения экваториальной

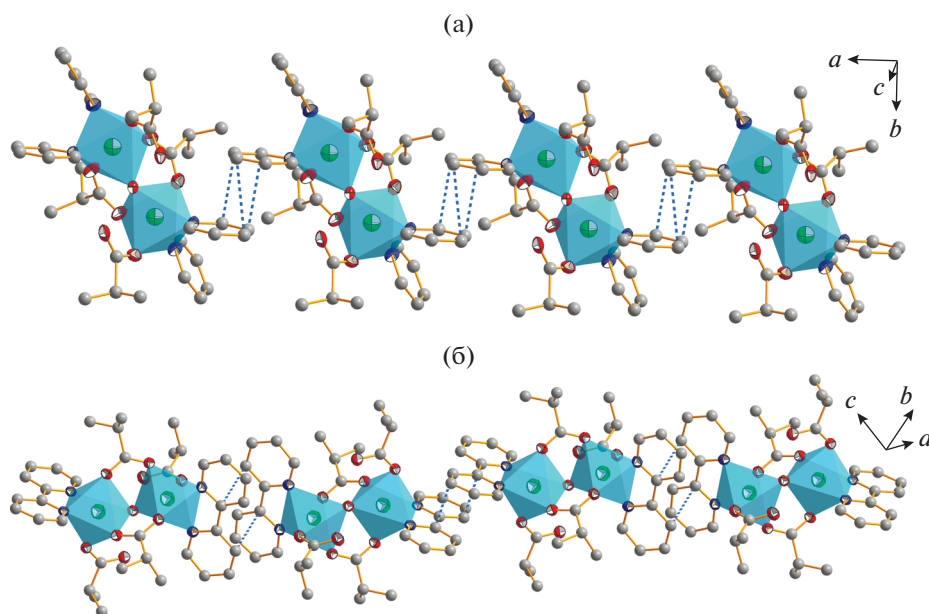


Рис. 3. Фрагмент кристаллической структуры комплексов II (а) и III (б) со стэкинг-взаимодействиями. Показаны координационные полиэдры NiN_2O_4 .

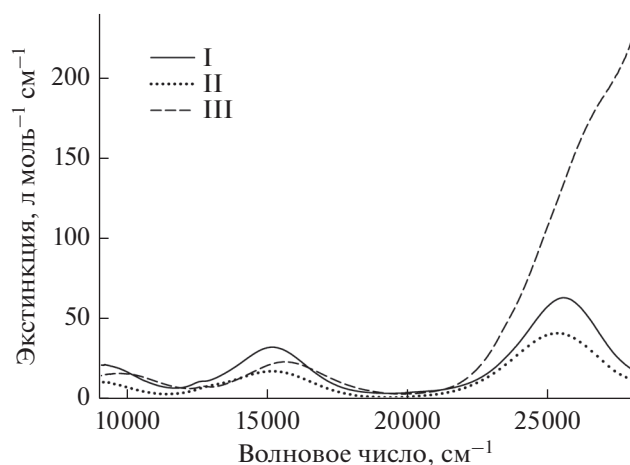


Рис. 4. ЭСП комплексов I–III в ацетонитрильных растворах при комнатной температуре.

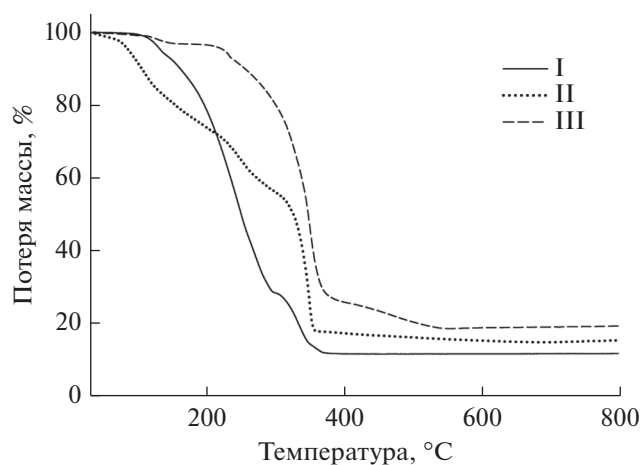


Рис. 5. Термогравиметрические кривые для комплексов I–III.

Таблица 3. Отнесение разрешенных электронных переходов в комплексах I–III

Переход	ν , cm^{-1} (ϵ , $\text{l cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$)		
	I	II	III
$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}(F)$	9200 (22)	9200 (10)	10020 (15)
$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(F)$	15190 (32)	15170 (17)	15700 (23)
$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$	25530 (63)	25300 (41)	~26600 (180)

плоскости координационных полиэдров ($I < III$), тогда как монодентатно координированный Ру допускает большую гибкость металлоостова II, приводящую к его наименьшему искажению. В кристаллической структуре комплексов с ароматическими лигандами Ру и Виру наблюдаются π – π -стэкинг-взаимодействия, приводящие к формированию 1D-полимерных цепей.

Термодеструкция комплекса I сопровождается возгонкой соединения. В случае комплексов II и III конечным продуктом разложения является NiO. При этом в интервале 120–200°C комплекс II теряет лиганды Ру и изомеризуется с образованием структур типа “китайский фонарик”.

По данным спектров ESI-MS комплекса I в ацетонитрильных растворах доминирует процесс частичного элиминирования карбоксилатных лигандов с образованием ионов $[\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_3(\text{Tmeda})_2]^+$ и их последующая фрагментация с образованием моноядерных частиц $[\text{Ni}(\text{Tmeda})-(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]^+$. Во всех идентифицированных ионах в координационном окружении никеля сохраняется один лиганд Tmeda. В случае комплекса II основной процесс — элиминирование

одного лиганда Ру с образованием биядерных комплексных катионов $[\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_4(\text{Py})_3+\text{H}]^+$ и $[\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_4(\text{Py})_3+\text{MeCN}+\text{H}]^+$, претерпевающих последующую фрагментацию в меньшей степени, чем комплекс I. Отсутствие мостиковой молекулы воды в структуре большинства ионов в растворах обоих комплексов может быть объяснено ее потерей в условиях электро Sprey.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Структурные исследования проведены в ресурсном центре “Рентгенодифракционные методы исследования” Научного парка СПбГУ. Регистрация ИК-спектров и термогравиметрический анализ проводились в Инжиниринговом центре СПбГТИ(ТУ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Long J.-M., Gao H.-Y., Liu F.-Sh. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. № 9. P. 3035.
- Wang J.-W., Liu W.-J., Zhong D.-Ch., Lu T.-B. // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 378. P. 237.

3. Фишер А.И., Панина Н.С., Беляев А.Н. // Коорд. химия. 2016. Т. 42. № 10. С. 596 (Fischer A.I., Panina N.S., Belyaev A.N. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. № 10. P. 635).
<https://doi.org/10.1134/S1070328416100018>
4. Zorina-Tikhonova E.N., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. // Polyhedron. 2017. V. 130. P. 67.
5. Malkov A.E., Fomina I.G., Sidorov A.A. et al. // J. Mol. Struct. 2003. V. 656. № 1–3. P. 207.
6. Novotortsev V.M., Rakutin Yu. V., Nefedov S.E., Eremenko I.L. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2000. V. 49. № 3. P. 438.
7. Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A., Starikova A.A. et al. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2016. V. 65. № 12. P. 2812.
8. Das M., Harms K., Ghosh B.N. et al. // Polyhedron. 2015. V. 87. P. 286.
9. Matelková K., Boča R., Dlháň L. et al. // Polyhedron. 2015. V. 95. P. 45.
10. Bottari B., Maccari R., Monforte F. et al. // Bioorg. Med. Chem. 2001. V. 9. № 8. P. 2203.
11. Bharty M.K., Paswan S., Dani R.K. et al. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1130. P. 181.
12. Rispens M.T., Gelling O.J., de Vries A.H.M. et al. // Tetrahedron. 1996. V. 52. № 10. P. 3521.
13. Dey S.K., Salah El Fallah M., Ribas J. et al. // Inorg. Chim. Acta 2004. V. 357. № 5. P. 1517.
14. Chang C.-H., Tsai C.-Y., Lin W.-J. et al. // Polymer. 2018. V. 141. P. 1.
15. Sumner J.B. // J. Biol. Chem. 1926. V. 69. P. 435.
16. Blakeley R.L., Treston A., Andrews R.K., Zerner B. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 2. P. 612.
17. Blakeley R.L., Zerner B. // J. Mol. Catal. 1984. V. 23. № 2–3. P. 263.
18. Lippard S.J. // Science. 1995. V. 268. № 5213. P. 996.
19. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. // Acta Crystallogr. B. 2016. V. 72. P. 171.
20. Eremenko I.L., Golubnichaya M.A., Nefedov S.E. et al. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 1998. V. 47. № 4. P. 704.
21. Eremenko I.L., Nefedov S.E., Sidorov A.A. et al. // Inorg. Chem. 1999. V. 38. № 17. P. 3764.
22. Fomina I.G., Sidorov A.A., Aleksandrov G.G. et al. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2004. V. 53. № 1. P. 114.
23. Денисова Т.О., Александров Г.Г., Фиалковский О.П., Нefедов С.Е. // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 9. С. 1476.
24. Михайлова Т.Б., Фомина И.Г., Сидоров А.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 10. С. 1648.
25. Margossian T., Larmier K., Kim. S.M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 20. P. 6919.
26. Karmakar A., Dea K., Sarma R.J., Baruah J.B. // Inorg. Chem. Commun. 2006. V. 9. № 8. P. 836.
27. Karmakar A., Sarma R.J., Baruah J.B. // Eur. J. Inorg. Chem. 2006. V. 2006. № 22. P. 4673.
28. Song W.-D., Yan J.-B., Hao X.-M. // Acta Crystallogr. E. 2008. V. 64. P. m919.
29. Singh S., Saini D., Mehta S.K., Choquesillo-Lasarte D. // J. Coord. Chem. 2011. V. 64. № 9. P. 1544.
30. Qadir A.M. // Asian J. Chem. 2013. V. 25. № 15. P. 8829.
31. Walsh J.P.S., Sproules S., Chilton N.F. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 16. P. 8464.
32. Bette S., Rincke C., Dinnebier R.E., Voigt W. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2016. V. 642. № 9–10. P. 652.
33. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
34. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
35. Alvarez S., Avnir D., Llunell M., Pinsky M. // New J. Chem. 2002. V. 26. P. 996.
36. Alvarez S. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 24. P. 13447.
37. Павлов А.А., Никовский И.А., Полежаев А.В. и др. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 6. С. 341 (Pavlov A.A., Nikovskii I.A., Polezhaev A.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 402).
<https://doi.org/10.1134/S1070328419060046>
38. The Continuous Symmetry Group. <http://www.csm.huji.ac.il/new/>.
39. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Pt B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry. N.Y.: Wiley, 2009.
40. Lever A.B.P. Inorganic Electronic Spectroscopy. Amsterdam: Elsevier, 1984.
41. Meredith P.L., Palmer R.A. // Inorg. Chem. 1971. V. 10. № 5. P. 1049.
42. Lee D., Hung P.-L., Spingler B., Lippard S.J. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. № 3. P. 521.