

НЕОЖИДАННОЕ УЧАСТИЕ КАРБОНАТНОГО АНИОНА В СБОРКЕ ГЕКСАЯДЕРНОГО ТРИМЕТИЛАЦЕТАТНОГО КОМПЛЕКСА КАДМИЯ(II)

© 2020 г. Г. Н. Кузнецова¹, Д. С. Ямбулатов¹, М. А. Кискин¹, Н. В. Гоголева¹ *,
М. А. Шмелев¹, А. А. Сидоров¹, И. Л. Еременко^{1,2}

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

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

*e-mail: gogolevanv@inbox.ru

Поступила в редакцию 27.02.2020 г.

После доработки 16.03.2020 г.

Принята к публикации 22.03.2020 г.

Взаимодействием триметилацетата кадмия(II), $\text{Cd}(\text{Piv})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, и 1,10-фенантролина (Phen) при соотношении 2 : 1 в ацетонитриле на воздухе выделен новый необычный молекулярный комплекс $[\text{Cd}_6(\text{CO}_3)(\text{Piv})_{10}(\text{Phen})_2]$ (I). Шесть атомов кадмия образуют тригонально-призматический металлоостов и связаны с находящимся внутри него карбонатным анионом. Структура комплекса I определена по данным РСА (CIF file CCDC № 1912223).

Ключевые слова: кадмий(II), триметилацетат, карбоксилатные комплексы, полиядерный металлоостов, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X20080046

Строение гомометаллических комплексов кадмия(II) с анионами монокарбоновых кислот и хелатирующими лигандами, содержащими ароматические фрагменты: 2,2'-дипиридиллом и 1,10-фенантролином (Phen), представлено достаточным количеством примеров. Так, получены моно-, би- и трехядерные комплексы [2–7], в которых молекулы N-донорного лиганда концевые. Следует отметить большое сходство в строении подобных соединений кадмия(II) и комплексов Mn(II), Fe(II), Co(II) и Zn(II), имеющих, как правило, меньшее координационное число (КЧ) (от 4 до 6 для 3d-металлов в сравнении с типичными КЧ 7–8 для кадмия).

В случае кобальта(II) ранее были получены несимметричные молекулярные биядерные пивалатные комплексы $[\text{Co}_2\text{L}(\text{Piv})_4]$ (L = 2,2'-дипиридил, 2,2'-дипиридиламин) [8] с соотношением M : L = 2 : 1. Среди известных карбоксилатов кадмия(II) соединений подобного строения нет, хотя входящий в их состав структурный фрагмент из металлоцентров, связанных двумя мостиковыми и одним хелатно-мостиковым анионом карбоновой кислоты, присутствует в составе трехядерных молекулярных комплексов линейного строения [7]. Соотношение Cd : Phen при этом составляет 3 : 2. Аналогичные биядерные фрагменты

наблюдали в координационных полимерах на основе анионов дикарбоновых кислот [9, 10], соотношение Cd : Phen в них также равно 3 : 2.

В настоящей работе мы сообщаем о необычном результате, зафиксированном при попытке синтеза пивалатного соединения кадмия(II) с 1,10-фенантролином ($\text{Cd}(\text{Piv})_2 : \text{Phen} = 2 : 1$) в растворе ацетонитрила на воздухе, — об образовании молекулярного гексаядерного комплекса $[\text{Cd}_6(\text{CO}_3)(\text{Piv})_{10}(\text{Phen})_2]$ (I), в состав которого входит μ_6 -карбонат-анион.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом комплекса I, выполняли на воздухе с использованием ацетонитрила (“х. ч.”). Для синтеза I использовали коммерчески доступный моногидрат 1,10-фенантролина (99%, “Chempur”) и $\text{Cd}(\text{Piv})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученный по методике [11].

Синтез $[\text{Cd}_6(\mu_6\text{-CO}_3\text{-}\kappa^8\text{O},\text{O},\text{O}',\text{O}',\text{O}'',\text{O}'',\text{O}''')\text{-}(\mu\text{-Piv-}\kappa^3\text{O},\text{O},\text{O}')_8(\mu\text{-Piv-}\kappa^2\text{O},\text{O}')_2(\text{Phen})_2]$ (I). К раствору $\text{Cd}(\text{Piv})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.2 г, 0.57 ммоль) в 15 мл ацетонитрила добавляли Phen (0.051 г, 0.29 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 5 мин при 20°C. Полученный бесцветный раствор оставля-

ли медленно испаряться на воздухе при 20°C. Образовавшиеся через 14 сут бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным ацетонитрилом ($T \approx 5^\circ\text{C}$) и сушили на воздухе. Одновременно выделялся неизвестный мелкокристаллический продукт белого цвета, поэтому вычислить выход, выполнить элементный анализ и охарактеризовать дополнительными методами комплекс I не удалось.

Для $\text{C}_{75}\text{H}_{106}\text{N}_4\text{O}_{23}\text{Cd}_6$

вычислено, %: C 42.82; H 5.04; N 2.66.

РСА монокристаллов соединения I выполнен на дифрактометре Bruker Apex II (CCD-детектор, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) [12]. Введена полуэмпирическая поправка на поглощение [13]. Структура I расшифрована прямыми методами и уточнена в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода при атомах углерода органических лигандов генерированы геометрически и уточнены в модели “наездника”. Расчеты проведены по комплексу программ SHELX-2014/6 [14]. Кристаллографические параметры и детали уточнения структуры: $\text{C}_{81}\text{H}_{115}\text{Cd}_6\text{N}_7\text{O}_{23}$, $M = 2229.19 \text{ г/моль}$, размер кристалла $0.34 \times 0.30 \times 0.26 \text{ мм}$, бесцветный кристалл, $T = 150(2) \text{ К}$, моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/n$, $a = 16.9654(12)$, $b = 30.488(2)$, $c = 18.4769(11) \text{ \AA}$, $\beta = 95.829(2)^\circ$, $V = 9507.5(11) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho = 1.557 \text{ г/см}^3$, $\mu = 1.387 \text{ мм}^{-1}$, $\theta = 1.84^\circ\text{--}26.40^\circ$, $-21 \leq h \leq 21$, $-37 \leq k \leq 38$, $-22 \leq l \leq 23$, всего 87838 отражений, независимых 19450, отражений с $I \geq 2\sigma(I) - 16929$, $R_{\text{int}} = 0.0296$, $T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.672/0.725$, $S = 1.027$, $R_1 = 0.0340$, $wR_2 = 0.0643$ (для всех данных), $R_1 = 0.0263$, $wR_2 = 0.0600$ (для $I \geq 2\sigma(I)$), $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}} = -0.606/1.171$, $e \text{ \AA}^{-3}$.

Полный набор рентгеноструктурных параметров для I депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CIF file CCDC № 1912223; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие $\text{Cd}(\text{Piv})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с недостатком Phen в MeCN ($\text{Cd} : \text{Phen} = 2 : 1$) и последующая многократная перекристаллизация с медленным испарением реакционного раствора при комнатной температуре на воздухе привела к выделению нескольких бесцветных призматических кристаллов. Был получен ранее неизвестный молекулярный гексаядерный комплекс I (рис. 1) с соотношением $\text{Cd} : \text{Phen} = 3 : 1$. Атомы металлов расположены в вершинах искаженной тригональной призмы (двугранный угол между плоскостями тре-

угольных граней составляет $16.24(2)^\circ$, расстояния $\text{Cd}\dots\text{Cd}$ в треугольных фрагментах лежат в диапазоне $3.736(2)\text{--}3.908(2) \text{ \AA}$, расстояния $\text{Cd}\dots\text{Cd}$ между треугольными фрагментами – $3.700(2)\text{--}4.687(2) \text{ \AA}$, в полости которой расположен карбонатный анион, координированный шестью атомами металла (рис. 16). Дианион CO_3^{2-} лежит в плоскости, практически перпендикулярной четырехугольной грани металлоостова Cd_6 , образованной ионами $\text{Cd}(1)$, $\text{Cd}(2)$, $\text{Cd}(3)$ и $\text{Cd}(4)$ (двугранный угол составляет $88.61(7)^\circ$). Атом кислорода $\text{O}(1\text{M})$ связывает металлоцентры $\text{Cd}(5)$ и $\text{Cd}(6)$ ($\text{Cd}(5)\text{--O} 2.342(2)$, $\text{Cd}(6)\text{--O} 2.383(2) \text{ \AA}$). Два оставшихся атома кислорода CO_3^{2-} связывают по три атома кадмия каждой из треугольных граней металлоостова ($\text{Cd}(1)\text{--O}(2\text{M}) 2.270(2)$, $\text{Cd}(2)\text{--O}(2\text{M}) 2.393(2)$, $\text{Cd}(6)\text{--O}(2\text{M}) 2.487(2)$, $\text{Cd}(3)\text{--O}(3\text{M}) 2.256(2)$, $\text{Cd}(4)\text{--O}(3\text{M}) 2.361(2)$, $\text{Cd}(5)\text{--O}(3\text{M}) 2.536(2) \text{ \AA}$). Металлоцентры треугольных граней металлоостова попарно связаны одним мостиковым ($\text{Cd}\text{--O} 2.215(2)\text{--}2.255(2) \text{ \AA}$) и двумя хелатно-мостиковыми пивалат-анионами, замыкающими хелатные циклы на атомах $\text{Cd}(2)$, $\text{Cd}(4)$, $\text{Cd}(5)$ и $\text{Cd}(6)$ ($\text{Cd}\text{--O} 2.307(2)\text{--}2.526(2) \text{ \AA}$). Атомы кадмия $\text{Cd}(1)$, $\text{Cd}(2)$, $\text{Cd}(3)$ и $\text{Cd}(4)$ достраивают свое окружение до октаэдра ($\text{Cd}(1)\text{O}_6$), пентагональной бипирамиды ($\text{Cd}(2)\text{O}_7$, $\text{Cd}(4)\text{O}_7$) и одношапочной треугольной призмы ($\text{Cd}(3)\text{O}_7$) координацией хелатирующего пивалат-аниона, каждый из которых, проявляя μ -мостиковую функцию, попарно связывает атомы кадмия, принадлежащие разным треугольным фрагментам металлоостова ($\text{Cd}\text{--O} 2.242(2)\text{--}2.544(2) \text{ \AA}$). Атомы $\text{Cd}(5)$ и $\text{Cd}(6)$ дополнительно координируют по два атома N хелатных молекул Phen, достраивая свое окружение (CdO_5N_2) до одношапочного октаэдра ($\text{Cd}\text{--N} 2.325(2)\text{--}2.368(2) \text{ \AA}$). Ароматические кольца молекул Phen расположены друг над другом в плоскостях, близких к параллельным (двугранный угол $11.35(4)^\circ$), что приводит к реализации π -стекинг-взаимодействий (кратчайшее расстояние между атомами углерода ароматических колец $3.316(3) \text{ \AA}$).

Известно, что декарбоксилирование карбоновых кислот требует создания специальных условий (высокая температура [15], облучение [16], присутствие катализатора [17]). Проведение реакции, аналогичной для I, в атмосфере аргона позволило закристаллизовать ранее описанный биядерный комплекс $[\text{Cd}_2(\text{Piv})_4(\text{Phen})_2]$ (II) [1], идентифицированный по данным РФА и РСА. Соединение II содержит атомы Cd и молекулы Phen в соотношении 1 : 1 вопреки вводимому в реакцию мольному соотношению 2 : 1. Пример формирования полиядерного металлоостова карбоксилатного комплекса с участием карбонатного аниона может быть перспективным для синтеза многоядерных

$\{Cd_{10}[\mu_6-CO_3][\mu_5-ClO_4]_2[\mu_3-C_{10}H_8N_3O-k^2N,N',k^3O]_6-[\mu_3-C_{10}H_7N_3O-k^2N,N',k^3O]_4\} \cdot \{Cd_{10}[\mu_8-CO_3][\mu_5-ClO_4]-[\mu_4-ClO_4-k^4O,O',O''][\mu_3-C_{10}H_8N_3O-k^2N,N',k^3O]_6[\mu_3-C_{10}H_7N_3O-k^2N,N',k^3O]_4\}(ClO_4)_4 \cdot xCH_3OH \cdot 11H_2O$ ($C_{10}H_8N_3O$ = анион 2-((имидазол-2-ил)метиленамино)фенола) [20]. Известны также координационные полимеры, построенные за счет связывания многоядерных каркасных металлофрагментов [21]. При этом отличительной чертой полученных молекулярных соединений является то, что полиядерный комплекс содержит только один карбонатный анион, образующий от 6 до 9 связей с атомами металла.

Следует отметить, что для карбоксилатов кадмия типично образование полиядерных соединений, в которых атомы металла связаны хелатно-мостиковыми карбоксилатными анионами. Так, мы получили шестиядерный молекулярный $[Cd_6(MeCN)_2(Piv)_{12}]$ и катионный $[Cd_6Cl(Piv)_{12}]^+$ комплексы [18], в первом кроме двух μ_4 -пивалат-анионов остальные десять хелатно-мостиковые, тогда как в катионном высокосимметричном комплексе металлоостов центрирован μ_6 -хлоридным анионом, все 12 карбоксилатных анионов хелатно-мостиковые. В шестиядерном комплексе I также все карбоксилатные анионы хелатно-мостиковые. Однако, в отличие от I, комплексы $[Cd_6(MeCN)_2(Piv)_{12}]$ и катионный $[Cd_6Cl(Piv)_{12}]^+$ неустойчивы не только в присутствии хелатирующих лигандов, но и легко разрушаются монодентатными производными пиридина. Выделение соединения I показывает, что нахождение условий формирования подобных соединений открывает новые возможности для получения устойчивых полиядерных карбоксилатных комплексов переходных металлов за счет присутствия дополнительных лигандов, стабилизирующих каркас металлоостова (например, карбонат, фосфат, сульфат) и образующих с кадмием в неводных средах нерастворимые продукты. Однако факт получения кристалла соединения $[Cd_6(Phen)_2(\mu_6-CO_3)(Piv)_{10}]$ свидетельствует в пользу возможности синтеза подобных соединений.

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА, РФА и ИК-спектроскопия выполнены на оборудовании ЦКП ИОНХ РАН в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

А.А. Сидоров и М.А. Шмелев благодарят за финансовую поддержку Российский фонд фундаментальных исследований (грант № 18-29-04043). М.А. Кискин благодарит Российский научный фонд за финансовую

поддержку рентгеноструктурных исследований (проект № 16-13-10537).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гоголева Н.В., Шмелев М.А., Евстигнеев И.С. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. С. 181 (Gogoleva N.V., Shmelev M.A., Evstigneev I.S. et al. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. P. 181).
2. Yang Y.-Q., Tang Si-P., Zeng R.-Y. // Jiegou Huaxue (Chin.) (Chin. J. Struct. Chem.). 2014. V. 33. P. 1849.
3. Kruszynski R., Malinowska A., Czakis-Sulikowska D. et al. // J. Coord. Chem. 2009. V. 62. P. 911.
4. Wu W.P., Wang J., Lu L. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. P. 71.
5. Cui F., Zhang S. // Acta Crystallogr. E. 2011. V. 67. P. m1247.
6. Yang Ying-Qun, Li Chang-Hong, Li Wei et al. // Wujia Huaxue Xuebao (Chin.) (Chin. J. Inorg. Chem.). 2009. V. 25. P. 1120.
7. Wang X.L., Zhang J.X., Liu G.C. et al. // Коорд. химия. 2010. Т. 36. № 9. С. 668 (Wang X.L., Zhang J.X., Liu G.C. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2010. V. 36. P. 662). <https://doi.org/10.1134/S1070328410090058>
8. Fomina I.G., Sidorov A.A., Aleksandrov G.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 2004. V. 53. P. 118.
9. Yang Y., Zeng M.-H., Zhang S.-H. et al. // Struct. Chem. 2008. V. 19. P. 771.
10. Ye B.-H., Ding B.-B., Weng Y.-Q. et al. // Cryst. Growth Des. 2005. V. 5. P. 801.
11. Гоголева Н.В., Шмелев М.А., Кискин М.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 5. С. 1198. (Gogoleva N., Shmelev M., Kiskin M. et al. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. P. 1198).
12. SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
13. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
14. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. 2008. V. 64. P. 112.
15. Нейланд О.Я. Органическая химия. М.: Высш. школа, 1990. 547 с.
16. Goudsmit G.-H., Jent F., Paul H. // Z. Phys. Chem. (Muenchen, Germany). 1993. V. 180. P. 51.
17. Lai C., Kim Y.I., Wang Ch.M. et al. // J. Org. Chem. 1993. V. 58. P. 1393.
18. Гоголева Н.В., Сидоров А.А., Нелюбина Ю.В. и др. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. С. 219 (Gogoleva N.V., Sidorov A.A., Nelyubina Yu.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 473). <https://doi.org/10.1134/S107032841808002X>
19. Chen J., Zhou H., Xu F. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 4695.
20. Garcia-Deibe A.M., Portela-Garcia C., Fondo M. et al. // Chem. Commun. 2012. V. 48. P. 9915.
21. Liu F.-L., Kozlevcar B., Strauch P. et al. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 18847.