УДК 546.05+546.56

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ И НИКЕЛЯ С ЦИМАНТРЕНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 2021 г. С. С. Шаповалов^{1, *}, И. В. Скабицкий¹

¹Институт общей и неорганический химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия *e-mail: schss@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.05.2020 г. После доработки 28.09.2020 г. Принята к публикации 10.11.2020 г.

Получен гетерометаллический комплекс (L¹)Ru(κ^2 -O₂CC₅H₄)Mn(CO)₃(O₂CC₅H₄)Mn(CO)₃) (I) (L¹ = пивалатныый лиганд) взаимодействием комплекса рутения(II) (L¹)Ru(κ^2 -O₂CCMe₃)(O₂CCMe₃) с цимантренкарбоновой кислотой (HO₂CC₅H₄)Mn(CO)₃. Последовательное взаимодействие ацетата никеля с цимантренкарбоновой кислотой и диимином 1,4-ди-*трет*-бутил-1,4-диазабутадиеном-1,3 приводит к образованию комплекса (L²)Ni(κ^2 -O₂CC₅H₄Mn(CO)₃) (II) (L² = 'Bu-N=CH-CH=N-'Bu). Комплексы I, II идентифицированы по данным элементного и рентгеноструктурного анализов (CIF files CCDC № 2001354 (I), 2001355 (II)).

Ключевые слова: никель, рутений, металлсодержащая кислота, арен, диимин, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21050054

Исследования химии карбоксилатов переходных металлов связаны с их каталитическими [1] и антикоррозионными свойствами [2], а также с возможностью соединения с молекулой ДНК [3]. Высокой каталитической активностью в реакциях дегидрирования, С–С сочетания и метатезиса олефинов обладают карбоксилатные комплексы рутения [4–9], карбоксилаты никеля реже используются в гомогенном катализе [10] и чаще в качестве прекурсоров для гетерогенного катализа [11–13].

Один из способов получения гетерометаллических комплексов — использование металлсодержащих карбоксилатных лигандов [14—18]. Комплексы никеля на основе цимантренкарбоновой кислоты ранее были получены с координированным ацетонитрилом, метанолом [19] и трифенилфосфином [20].

В настоящей работе предложены подходы к синтезу металлсодержащих карбоксилатов никеля(II) и рутения(II) на основе цимантренкарбоновой кислоты, которая может выступать в качестве ИК-метки за счет карбонильных групп при атоме марганца, со стерически загруженными лигандами: 4-изопропил-1-метилбензолом ($MeC_6H_4^i$ Pr, L¹) и 1,4-ди*трет*-бутил-1,4-диазабутадиеном-1,3 ('Bu-N=CH-CH=N-'Bu, L²). Известно, что производные диазадиена могут выступать в качестве мостикового или редокс-активного хелатирующего лиганда [21]. В данном исследовании использован диазадиен L^2 с *трет*-бутильными заместителями в качестве хелатирующего лиганда, обеспечивающего экранирование металлоцентра. При синтезе комплексов не используются основания или соли серебра, что позволяет избежать образования побочных продуктов, возникающих при деструкции цимантренильного фрагмента [22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реакции и операции выделения продуктов проводили в атмосфере аргона и в абсолютизированных растворителях (бензол, метанол, гексан, толуол). Исходный комплекс (MeC_6H_4 /Pr)Ru(OOC/Bu)₂ и лиганд L² получали по методике [9] и [23] соответственно. Для химического анализа использовали CHNS-анализатор EA3000 фирмы EuroVector. ИК-спектры снимали на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Alpha с приставкой Platinum ATR для получения спектров нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Синтез (MeC_6H_4 ^{*i*}Pr)Ru(κ^2 -O₂CC₅H₄)Mn(CO)₃-(O₂CC₅H₄)Mn(CO)₃) (I). Раствор 100 мг (0.23 ммоль) (MeC_6H_4 ^{*i*}Pr)Ru(OOC'Bu)₂ и 113 мг (0.46 ммоль) цимантренкарбоновой кислоты в 20 мл бензола кипятили в течение 3 ч. Растворитель удаляли в вакууме, твердый остаток растирали с 10 мл гексана, промывали гексаном (3 × 5 мл) и перекри-



Рис. 1. Молекулярная структура комплекса I. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные длины связей и валентные углы (I): Ru(1)–O(1) 2.162(2), Ru(1)–O(2) 2.140(2), Ru(1)–O(6) 2.092(2), O(1)–C(1) 1.263(3), O(2)–C(1) 1.274(3), O(6)–C(10) 1.286(3), O(7)–C(10) 1.226(3) Å и O(1)C(1)O(2) 118.9(3)°, O(7)C(10)O(6) 126.6(3)°.

сталлизовывали из смеси бензол-гептан (1 : 1). Полученый желтый порошок отделяли фильтрованием, промывали пентаном (2 × 5 мл) и высушивали в вакууме. Выход 107 мг (64%).

Найдено, %:	C 46.59;	Н 3.15.
Для C ₂₈ H ₂₂ O ₁₀ Mn ₂	Ru ($M = 729$)	
вычислено, %:	C 46.10;	Н 3.04.

ИК-спектр (v, см⁻¹): 2021 о.с, 1929 о.с, (СО) 1640 ср, 1610 ср (ОСО*as*) 1440 ср, 1430 ср (ОСО*s*).

Синтез ('Bu–N=CH–CH=N–'Bu)Ni(κ^2 -O₂CC₅H₄)-Mn(CO)₃)₂ (II). К раствору 200 мг (0.8 ммоль) Ni(O₂CCH₃)₂ · 4H₂O и 400 мг (0.8 ммоль) цимантренкарбоновой кислоты в 20 мл метанола кипятили в течение 2 ч. Растворитель удаляли в вакууме, к твердому остатку добавляли 190 мг L^2 и экстрагировали 30 мл толуола. К полученному желто-зеленому раствору добавляли 5 мл гексана и выдерживали при -18° С в течение 4 сут. Выход зеленых кристаллов 215 мг (37%).

ИК-спектр (v, см⁻¹): 2973 сл, 2936 сл, 2023 о.с, 1931 о.с, 1674 ср, 1626 сл, 1550 ср, 1478 сл, 1463 сл, 1369 ср, 1224 сл, 1038 сл, 977 сл, 927 сл, 879 ср, 621 ср, 530 сл.

Найдено, %:	C 46.79;	Н 3.52.
Для C ₂₈ H ₂₈ N ₂ O ₁₀ Mn	$_{12}Ni (M = 721)$	
вычислено, %:	C 46.64;	H 3.88.

PCA выполнен на дифрактометре Bruker APEX II ССД для комплекса I и Siemens Р4 для комплекса II. Поглощение учтено методом множественного измерения эквивалентных отражений по программе SADABS [24] для комплекса I и *ψ*-сканирования для II. Структуры I, II определены с помощью программы SHELXT [25] и уточнены методом наименьших квадратов относительно F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием пакетов программ SHELX-2014 [25] и OLEX2 [26]. Положения атомов Н рассчитаны геометрически. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры I, II приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в подписях к рис. 1, 2. Структурный вклад разупорядоченых молекул сольватного растворителя в кристалле II был удален с помощью процедуры SQUEEZE, peализованной в программе PLATON [27].

Координаты атомов и другие параметры структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2001354 (I), 2001355 (II); http://www.ccdc.cam.ac.uk/data request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплекс I был получен замещением пивалатных лигандов в $(MeC_6H_4^iPr)Ru(OOC'Bu)_2$ на цимантренкарбоксилатные при действии цимантренкарбоновой кислоты в кипящем бензоле.



КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 5 2021

ШАПОВАЛОВ, СКАБИЦКИЙ

Параметр	Значение	
	Ι	II
Брутто-формула	$C_{28}H_{22}O_{10}Mn_2Ru$	$C_{28}H_{28}O_{10}N_2Mn_2Ni$
Излучение (λ, Å)	MoK_{α} ($\lambda = 0.71073$)	
Температура, К	100(2)	298
Сингония	Моноклинная	Орторомбическая
Пр. гр.	$P2_{1}/n$	Pbcn
<i>a</i> , Å	10.4399(5)	15.9854(13)
b, Å	11.6595(6)	13.8462(14)
<i>c</i> , Å	22.7288(11)	29.599(2)
α, град	90	90
β, град	96.601(2)	90
ү, град	90	90
V, Å ³	2748.3(2)	6551(1)
Ζ	4	8
ρ(выч.), г/см ⁻³	1.763	1.462
μ, мм ⁻¹	1.505	1.382
<i>F</i> (000)	1456.0	2944.0
Область θ, град сканирования, град	4.13-61.092	3.892-65.142
Тип сканирования	ω	
Общее число отражений	88065	6576
Независимых отражений (N ₁)	8381 ($R_{\rm int} = 0.0716$)	3264 ($R_{\rm int} = 0.0314$)
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>) (<i>N</i> ₂)	6963	2577
Число уточняемых параметров	373	389
GOOF (F^2)	1.131	1.029
<i>R</i> ₁ для <i>N</i> ₂	0.0467	0.0329
wR_2 для N_1	0.0917	0.0819
$\Delta \rho_{\text{max}} / \Delta \rho_{\text{min}}$, $e \text{ Å}^{-3}$	0.93/-0.96	0.24/-0.24

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры комплексов I, II

По данным РСА, в структуре комплекса I атом рутения связан с монодентантным и бидентантным карбоксилатными лигандами. Связь Ru–O короче в первом случае (2.092(2) Å), в то время как расстояния Ru–O для симметрично координированного бидентантного (κ^2) лиганда составляют 2.162(2) и 2.140(2) Å. Связи С–O в κ^2 -карбоксилате также практически одинаковы (1.263(3) и 1.274(3) Å), тогда как для монодентантного лиганда расстояние С–O с некоординированным атомом кислорода (1.226(3) Å) заметно короче, чем с координированным (1.286(3) ° и 126.6(3)° для κ^2 -

и κ^1 -лиганда соответственно, что связано с напряжением в четырехчленном цикле RuOCO. Такие особенности строения двух карбоксилатных лигандов при атоме Ru наблюдались в ранее охарактеризованных ацетатном [28], пивалатном [9] и бензоатном комплексах [29].

Комплекс II был получен последовательным действием 2 экв. цимантренкарбоновой кислоты и 1,4-ди-*трет*-бутил-1,4-диазабутадиена (L^2) на ацетат никеля. Полученные зеленые кристаллы плохо растворимы в бензоле, дихлорметане, метаноле и ацетоне.



Рис. 2. Молекулярная структура комплекса II. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные длины связей: Ni(1)–N(1) 2.086(3), Ni(1)–N(2) 2.080(3), Ni(1)–O(1) 2.066(3), Ni(1)–O(2) 2.197(3), Ni(1)–O(6) 2.153(3), Ni(1)–O(7) 2.072(3), C(1)–C(2) 1.472(6), C(1)–N(1) 1.265(5), C(2)–N(2) 1.260(5), C(11)–O(1) 1.262(5), C(11)–O(2) 1.251(5), C(20)–O(6) 1.262(5), C(20)–O(7) 1.263(5) Å.



По данным PCA, в структуре II связи Ni-N 2.086(3) и 2.080(3) Å близки к таковым в комплекce DipyNi(OOCCMe₃)₂ (2.033(3)-2.059(4) Å) [30]. Связи Ni-O, расположенные в транс-положении к атомам кислорода, на 0.1 короче соответствующих связей в *транс*-положении к диазабутадиеновому лиганду (2.066(3) и 2.072(3) Å для более коротких связей и 2.197(3) и 2.153(3) Å – для более длинных). Похожая, но менее выраженная разница в расстояниях Ni-O наблюдается в бензоатном комплексе DipyNi(OOCPh)₂ (Ni-O 2.145, 2.155 Å в транс-положении к атомам азота, и 2.051, 2.075 Å в *транс*-положении к атомам кислорода) [31]. В комплексе с более донорными пивалатами DipyNi(OOCCMe₃)₂ различия в расстояниях Ni–O практически отсутствуют, и соответствующие связи составляют 2.104(4)-2.137(3) Å, в то время как монодентантный цимантренкарбоксилат в $Ni[(OOCC_5H_4)Mn(CO)_3]_2[O(H)Me]_4$ комплексе образует связь Ni-O 2.0305(14) Å [21]. В некоординированном лиганде L² в *транс*-конформации связь C=N составляет 1.269(2) Å, C-C – 1.477(2) Å [32]. При координации атома никеля лиганд L^2 преобретает *цис*-конформацию, но это практически не сказывается на длинах связей в нем (С–С 1.472(6), С=N 1.265(5) и 1.260(5) Å).

Таким образом, в работе были синтезированы гетерометаллические комплексы никеля(II) и рутения(II) со стерически загруженными лигандами: 4-изопропил-1-метилбензолом (L¹) и 1,4-ди*тем-*бутил-1,4-диазабутадиеном-1,3 (L²), содержащие ИК-метки в виде цимантренильной группы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-73-10206).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Drabina P., Funk P., Ruzicka A. et al.* // Transition Met. Chem. 2010. V. 35. P. 363.
- Mesbah A., Jacques S., Rocca E. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2011. P. 1315.
- Uddin N., Sirajuddin M., Uddin N. et al. // Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc. 2015. V. 140. P. 563.
- Dobson A., Robinson S.D. // Inorg. Chem. 1977. V. 16. P. 137.
- Lynam J.M., Welby C.E., Whitwood A.C. // Organometallics. 2009. V. 28. P. 1320.
- Hiett N.P., Lynam J.M., Welby C.E. et al. // J. Organomet. Chem. 2011. V. 696. P. 378.
- Gawin R., Makal A., Woźniak K. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 7206.
- Lipovska P., Rathouska L., Šimůnek O. et al. // J. Fluor. Chem. 2016. V. 191. P. 14.
- 9. Arockiam P.B., Fischmeister C., Bruneau C. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 6629.
- 10. *Liu J.Y., Cao G.E., Xu W. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2010 V. 24. № 10 P. 685.
- 11. *Gong M., Zhou W., Tsai M.-C. et al.* // Nat. Commun. 2014. P. 4695.
- Haider A. J., Al- Anbari R., Sami H. M. et al. // J. Mater. Res. Technol. 2019. V. 8. № 3. P. 2802.
- 13. *Halawy S.A., Mohamed M.A., Abdelkader A. //* Arab. J. Chem. 2018. V. 11. I. 6. P. 991.
- 14. Brammer L., Rivas J.C.M., Atencio R. et al. // Dalton Trans. 2000. 3855.
- 15. *Murugesapandian B., Roesky P.W.* // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 9598.
- 16. Orlova T.Yu., Setkina V.N., Kursanov D.N. // J. Organomet. Chem. 1984. V. 267. P. 309.
- 17. Wang Y.-P., Pang S.-R., Cheng H.-Y. et al. // J. Organomet. Chem. 2008. V. 693. P. 329.

- van Staveren D.R., Weyhermuller T., Metzler-Nolte N. // Organometallics. 2000. V. 1. P. 3730.
- Агешина А.А., Уварова М.А., Нефедов С.Е. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. С. 1192 (Ageshina А.А., Uvarova М.А., Nefedov S.E. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 1085). https://doi.org/10.1134/s0036023615090028
- Пасынский А.А., Шаповалов С.С., Гордиенко А.В. и др. // Коорд. химия. 2011. Т. 37. № 2. С. 129 (Pasynskii A.A., Shapovalov S.S., Gordienko A.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2011. V. 37. Р. 127). https://doi.org/10.1134/s1070328411020072
- Van Koten G., Vrieze K. // Adv. Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 151.
- 22. Шаповалов С.С., Пасынский А.А., Скабицкий И.В. и др. // Коорд. химия. 2014. Т. 40. № 2. С. 75 (Shapovalov S.S., Pasynskii A.A., Skabitskii I.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. Р. 77). https://doi.org/10.1134/s1070328414020092
- Chang Y.-Ch., Lee Y.-Ch., Chang M.-F. // J. Organomet. Chem. 2016. V. 808. P. 23.
- Sheldrick G.M. SADABS (2016/2). Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 2016.
- 25. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
- 26. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
- 27. Spek A.L. // Acta Crystallogr. D. 2009. V. 65. P. 148.
- 28. Kossoy E., Diskin-Posner Y., Leitus G., Milstein D. // Adv. Synth. Catal. 2012. V. 354. P. 497.
- Lo V.K.-Y., Guo Z., Choi M.K.-W. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 7588.
- 30. Eremenko I.L., Nefedov S.E., Sidorov A.A. et al. // Inorg. Chem. 1999. V. 38. № 17. P. 3764.
- Baruah A.M., Karmakar A., Baruah J.B. // Polyhedron. 2007. V. 26. P. 4479.
- 32. *Haaf M., Schmiedl A., Schmedake T.A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 12714.