

## КООРДИНАЦИЯ ГЕКСАГИДРО-1,3,5-ТРИМЕТИЛ-1,3,5-ТРИАЗИНА В КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ КАДМИЯ(II) И КОБАЛЬТА(II)

© 2021 г. М. А. Шмелев<sup>1</sup>, \* Ю. К. Воронина<sup>1</sup>, С. С. Чекурова<sup>2</sup>, Н. В. Гоголева<sup>1</sup>, Т. М. Иванова<sup>1</sup>, О. И. Лямина<sup>1</sup>, Е. В. Фатюшина<sup>1</sup>, М. А. Кискин<sup>1</sup>, А. А. Сидоров<sup>1</sup>, И. Л. Еременко<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

\*e-mail: shmelevma@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.03.2021 г.

После доработки 30.03.2021 г.

Принята к публикации 31.03.2021 г.

На примере гексагидро-1,3,5-триметил-1,3,5-триазина (ТАСН) исследовано влияние объемного тридентатного лиганда на геометрию карбоксилатных комплексов. При взаимодействии  $[\text{Co}_2\text{Gd}(\text{NO}_3)_6(\text{Piv})_6(\text{MeCN})_2]$  (Piv = анион пивалиновой кислоты) с ТАСН получен комплекс  $[\text{Co}_2\text{Gd}(\text{NO}_3)_6(\text{Piv})_6(\text{ТАСН})_2]$  (I), в структуре которого сохраняется исходный гетерометаллический металлофрагмент и ионы кобальта(II) координируют молекулу N-донорного лиганда с формированием полусэндвичевой структуры. При использовании пентафторбензоатов Cd(II) и Eu(III) в реакции с ТАСН удалось выделить только гомометаллический комплекс  $[\text{Cd}(\text{Pfb})_2(\text{ТАСН})_2]$  (II) (Pfb = анион пентафторбензойной кислоты). Большое координационное число иона кадмия(II) в структуре II позволило получить сэндвичевый комплекс с двумя молекулами ТАСН, координированными к одному иону металла. Строение новых комплексов определено методом PCA (CIF files CCDC № 2062230 (I) и 2062229 (II)). Показано, что связывание молекулы N-донорного лиганда ионом металла приводит к значительному искажению координационных полиэдров металлоцентров и изменению конформации гексагидро-1,3,5-триметил-1,3,5-триазина).

**Ключевые слова:** кадмий, кобальт, пивалиновая кислота, гексагидро-1,3,5-триметил-1,3,5-триазин, пентафторбензойная кислота, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21080089

Использование N-донорных лигандов нашло в координационной химии широчайшее распространение. В зависимости от особенностей строения и координационных возможностей такие лиганды используются для “конструирования” заданного окружения металлоцентров. Из большого числа первичных, вторичных и третичных аминов можно выделить 1,4,7-триазадициклононан (ТАСН), гексагидро-1,3,5-триазин и их производные, атомы азота которых способны занимать координационные места одной треугольной грани окружения металла [1–4].

В синтез и исследование соединений с ТАСН и его производными было вовлечено большое число ученых и комплексах с этим лигандом посвящено множество публикаций ведущих специалистов в области координационной, металлоорганической, физической и органической химии [5–7]. Для макроциклического 1,4,7-триазадициклононана граневой

тип координации является наиболее предпочтительным. Избежать его возможно только в случае координационного окружения, совершенно исключая такого типа связывания, например квадратного, или при прочном блокировании части позиций координационного полиэдра другими лигандами. Одновременно с уникальностью ТАСН можно отметить и определенную тривиальность в поведении этого лиганда, выражающуюся в ограниченности проявляемых типов координации. Известно только два сэндвичевых катионных комплекса с 1,4,7-триметил-1,4,7-триазадициклононом (L'):  $[\text{Na}(\text{L}')_2](\text{A})_2$  [8] и  $[\text{K}(\text{L}')_2](\text{A})_2$  [9] (A = тетра-кис(3,5-бис(трифторметил)фенил)борат). Для редкоземельных элементов сэндвичевых фрагментов с производными 1,4,7-триазадициклонона не получено, из литературы известны только комплексы с полусэндвичевым типом структуры  $[\text{ScCl}_3(\text{L}')]$ ,  $[\text{MCl}_3(\text{L}')]$  (M = Sc, Y) [10, 11].

Хотя с производными ТАСН получено очень большое количество соединений, можно допустить, что в ряде случаев вместо него, по-видимому, можно было использовать диэтилентриамин или его производные, которые также способны к граневой координации к металлоцентру.

Известен другой циклический тридентатный N-донорный лиганд, также способный обеспечить граневую тридентатно-хелатную координацию – гексагидро-1,3,5-триазин и его 1,3,5-производные, из которых наиболее часто использовались гексагидро-1,3,5-триметил-1,3,5-триазин (ТАСН) и 1,3,5-трибензилгексагидро-1,3,5-триазин. По нашему мнению, в достаточно большом числе случаев использование производных гексагидро-1,3,5-триазиана вместо 1,4,7-триметил-1,4,7-триазадициклононана позволило бы избежать стерических затруднений и получить значительно большее структурное разнообразие соединений.

Окружение металлоцентра может быть полностью сформировано двумя координированными молекулами ТАСН с образованием катионных сэндвичевых комплексов, а в случае металлов, проявляющих большие координационные числа, такие сэндвичевые фрагменты могут быть построены двумя или тремя лигандами с частичной компенсацией положительного заряда и образованием катионных комплексов или с полной компенсацией заряда и образованием молекулярных комплексов [12–17].

Производные гексагидро-1,3,5-триазиана достаточно широко используются в координационной и металлоорганической химии, например для увеличения стабильности соединений, неустойчивых к действию воды и кислорода [14, 18]. Как правило, такие лиганды координируются к металлоцентрам всеми тремя атомами азота, образуя полусэндвичевые фрагменты. Несмотря на доступность и низкую цену производных гексагидро-1,3,5-триазиана известно только несколько карбоксилатных комплексов с его триметилзамещенным, ТАСН, в которых он образует полусэндвичевые фрагменты. Это моноядерный  $[Ln(L)(OOC(Ph)_3)_3]$  ( $Ln = La, Nd$ ) и биядерный  $[Ln_2(L)(OOC(Ph)_3)_6]$  комплексы лантанидов [2].

В настоящей статье мы рассматриваем два важных примера координации ТАСН в карбоксилатных комплексах. При этом в одном случае он обеспечивает образование полусэндвичевого фрагмента в составе комплекса  $[Co_2Gd(NO_3)(Piv)_6(TACH)_2]$  (I) с устойчивым гетерометаллическим металлоостовом, а в другом – формирование в структуре  $[Cd(Pfb)_2(TACH)_2]$  (II) сэндвичевого фрагмента, сформированного двумя монодентатно координированными триазиновыми лигандами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом новых комплексов, выполняли на воздухе с использованием ацетонитрила (99.9%), ТАСН (97%, Sigma-Aldrich).  $[Cd(Pfb)(H_2O)_4]_n \cdot n(Pfb^-)$  (Pfb = пентафторбензоат-анион),  $[Eu_2(Pfb)_6(H_2O)_8] \cdot 2H_2O$  и  $[Co_2Gd(NO_3)(Piv)_6(MeCN)_2]$  (Piv = пивалат-анион) получали по известным методикам [19, 20]. ИК-спектр 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  $[Co_2Gd(NO_3)(Piv)_6(TACH)_2]$  (I).** К раствору 0.150 г комплекса  $[Co_2Gd(NO_3)(Piv)_6(MeCN)_2]$  (0.147 ммоль) в 15 мл MeCN добавляли навеску 0.036 г ТАСН (0.294 ммоль, Co : ТАСН = 1 : 1) и перемешивали 20 мин при нагревании до 70°C. Полученный раствор выдерживали при комнатной температуре в закрытой виале. Образовавшиеся через 7 сут кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным ацетонитрилом ( $T = \sim 5^\circ C$ ). Выход соединения I 0.147 г (82.5% в расчете на  $[Co_2Gd(NO_3)(Piv)_6(MeCN)_2]$ ).

Найдено, %: C 42.2; H 7.5; N 8.3.

Для  $C_{42}H_{84}N_7O_{15}Co_2Gd$

вычислено, %: C 41.9; H 7.2; N 8.1.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3675 сл, 2956 ср, 2867 ср, 2803 ср, 1608 с, 1578 ср, 1563 с, 1481 с., 1458 ср, 1419 с, 1400 с, 1377 ср, 1355 с, 1270 сл, 1223 ср, 1168 сл, 1123 с, 1117 ср, 1091 сл, 1049 сл, 1000 ср, 981 сл, 961 ср, 930 ср, 903 ср, 840 ср, 805 сл, 791 ср, 698 сл, 612 с, 573 ср, 549 ср, 432 с, 443 с, 419 с, 403 с.

**Синтез  $[Cd(Pfb)_2(TACH)_2]$  (II).** К раствору  $[Cd(Pfb)(H_2O)_4]_n \cdot n(Pfb^-)$  (0.100 г, 0.166 ммоль) в 7 мл MeCN добавляли 0.042 г ТАСН (0.322 ммоль, Cd : L = 1 : 2). Реакционную смесь перемешивали 15 мин и полученный бесцветный раствор выдерживали при 75°C в закрытой виале. Образовавшиеся через 10 сут бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным ацетонитрилом ( $T = \sim 5^\circ C$ ). Выход соединения II 0.055 г (42.3% в расчете на  $[Cd(Pfb)(H_2O)_4]_n \cdot n(Pfb^-)$ ).

Найдено, %: C 39.3; H 3.4; N 10.8.

Для  $C_{26}H_{30}N_6O_4F_{10}Cd$

вычислено, %: C 39.4; H 3.8; N 10.6.

**Таблица 1.** Кристаллографические параметры и детали уточнения структур I, II

Параметр	Значение	
	I	II
<i>M</i>	1202.27	792.96
<i>T</i> , К	296(2)	296.15
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> Å	12.134(8)	10.5023(4)
<i>b</i> Å	23.002(14)	15.5799(6)
<i>c</i> Å	22.025(14)	20.8838(10)
$\alpha$ , град	90	75.171(2)
$\beta$ , град	102.487(10)	85.547(2)
$\gamma$ , град	90	74.271(2)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	6002(7)	3179.5(2)
<i>Z</i>	4	4
$\rho$ (выч.), г см <sup>3</sup>	1.331	1.657
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1.698	0.788
$\theta_{\max}$ , град	26.000	26.000
<i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>	0.5874/0.7725	0.2893/0.3812
Число измеренных рефлексов	23212	31483
Число независимых рефлексов	11115	12419
Число рефлексов с <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	8899	7249
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0234	0.0416
Число уточняемых параметров	7066	8303
GOOF	1.020	0.966
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0332	0.0690
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0892	0.2124
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$ , e Å <sup>-3</sup>	-0.806/0.626	-0.536/1.521

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3298 сл, 2804 сл, 1705 сл, 1625 сл, 1555 ср, 1351 с, 1470 с, 1400 ср, 1372 с, 1350 с, 1298 ср, 1163сл, 1114 ср, 990 ср, 938 сл, 841 ср, 743 ср, 526 ср, 473 сл, 439 сл, 404 сл.

РСА монокристаллов выполнен на дифрактометре Bruker Apex II, оборудованном CCD-детектором (MoK $\alpha$ ,  $\lambda$  = 0.71073 Å, графитовый монохроматор) [21]. Для всех соединений введена полуэмпирическая поправка на поглощение по программе SADABS [22]. 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”. Расчеты проведены по комплексу программ SHELX [23] с использованием OLEX 2 [24]. Геометрия полиэдров металлов определена с использованием программы SHAPE 2.1 [25, 26].

Кристаллографические данные и детали уточнения структур I, II приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Координаты атомов и другие параметры соединений I и II депонированы в Кембриджском банке структурных данных (КБСД) (№ 2062230 (I) и 2062229 (II) соответственно); deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии предварительно полученного гетерометаллического комплекса [Co<sub>2</sub>Gd(Piv)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)(MeCN)<sub>2</sub>] [20] с TACH (Co : TACH = 1 : 1) в MeCN образуются кристаллы соединения [Co<sub>2</sub>Gd(NO<sub>3</sub>)(Piv)<sub>6</sub>(TACH)<sub>2</sub>] (I), в структуре которого сохраняется исходный гетерометаллический металлофрагмент и ионы кобальта(II) координи-

Таблица 2. Основные длины связей (Å) и углы (град) для комплексов I и II

I		II	
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Co(1)–N(2)	2.455(4)	Cd(1A)–N(1A)	2.452(5)
Co(1)–N(3)	2.307(4)	Cd(1A)–N(2A)	2.690(5)
Co(1)–N(4)	2.329(4)	Cd(1A)–N(3A)	2.666(5)
Co(1)–O(5)	1.953(3)	Cd(1A)–N(4A)	2.467(5)
Co(1)–O(7)	1.963(3)	Cd(1A)–N(5A)	2.700(5)
Co(1)–O(9)	1.954(4)	Cd(1A)–N(6A)	2.634(6)
Co(2)–N(5)	2.297(3)	Cd(1A)–O(1A)	2.311(5)
Co(2)–N(6)	2.267(3)	Cd(1A)–O(3A)	2.297(6)
Co(2)–N(7)	2.427(3)	Cd(1B)–N(7)	2.441(5)
Co(2)–O(11)	1.971(3)	Cd(1B)–N(8)	2.672(6)
Co(2)–O(13)	1.964(3)	Cd(1B)–N(10)	2.690(6)
Co(2)–O(15)	1.968(3)	Cd(1B)–N(11)	2.463(5)
Gd(1)–O(1)	2.518(3)	Cd(1B)–N(12)	2.647(6)
Gd(1)–O(2)	2.525(4)	Cd(1B)–N(13)	2.700(7)
Gd(1)–O(4)	2.297(3)	Cd(1B)–O(1B)	2.323(6)
Gd(1)–O(6)	2.292(3)	Cd(1B)–O(3B)	2.311(6)
Gd(1)–O(8)	2.296(3)	Угол	ω, град
Gd(1)–O(10)	2.284(3)	N(1A)Cd(1A)N(2A)	53.8(2)
Gd(1)–O(12)	2.327(3)	N(1A)Cd(1A)N(3A)	53.7(2)
Gd(1)–O(14)	2.277(3)	N(3A)Cd(1A)N(2A)	51.3(2)
Угол	ω, град	N(1A)Cd(1A)O(1A)	90.5(2)
N(2)Co(1)N(4)	57.1(1)	N(2A)Cd(1A)O(1A)	144.1(2)
N(4)Co(1)O(7)	88.8(2)	N(3A)Cd(1A)O(1A)	107.4(2)
O(5)Co(1)O(7)	114.4(1)	N(3A)Cd(1A)O(3A)	125.4(2)
O(5)Co(1)N(2)	86.9(1)	N(2A)Cd(1A)O(3A)	74.4(2)
N(3)Co(1)O(9)	137.9(2)	N(1A)Cd(1A)O(3A)	92.6(2)
O(7)Co(1)O(9)	113.5(2)	N(4A)Cd(1A)O(1A)	85.1(2)
O(5)Co(1)O(9)	111.1(2)	N(5A)Cd(1A)O(1A)	131.4(2)
N(4)Co(1)O(9)	85.9(2)	N(6A)Cd(1A)O(1A)	85.0(2)
N(2)Co(1)O(9)	86.6(2)	N(1A)Cd(1A)N(4A)	169.4(2)
N(3)Co(1)N(4)	57.8(2)	N(1A)Cd(1A)N(5A)	134.6(2)
N(3)Co(1)N(2)	57.1(2)	O(1A)Cd(1A)O(3A)	115.3(2)
N(3)Co(1)O(5)	82.3(2)	N(7)Cd(1B)N(8)	53.7(2)
N(3)Co(1)O(7)	88.3(2)	N(7)Cd(1B)N(10)	53.6(2)
N(6)Co(2)N(7)	57.8(1)	N(8)Cd(1B)N(10)	51.5(2)
N(7)Co(2)O(11)	88.6(1)	O(3B)Cd(1B)N(7)	92.5(2)
O(11)Co(2)O(15)	113.9(1)	O(3B)Cd(1B)N(8)	125.4(2)
N(6)Co(2)O(15)	87.7(1)	O(3B)Cd(1B)N(10)	74.2(2)
O(13)Co(2)O(15)	118.0(1)	O(3B)Cd(1B)N(11)	80.7(2)
N(6)Co(2)O(13)	89.9(1)	O(3B)Cd(1B)N(12)	129.3(2)
N(7)Co(2)O(13)	87.3(1)	O(3B)Cd(1B)N(13)	84.3(2)
O(13)Co(2)O(11)	103.6(1)	O(3B)Cd(1B)O(1B)	115.8(2)
N(5)Co(2)O(11)	91.6(1)	N(11)Cd(1B)N(12)	54.4(2)
N(5)Co(2)O(13)	141.6(1)	N(11)Cd(1B)N(13)	53.5(2)
N(5)Co(2)N(6)	59.5(2)	N(12)Cd(1B)N(13)	51.7(2)

**Таблица 3.** Геометрические характеристики некоординированной молекулы ТАСН [36] и молекулы ТАСН в составе комплексов I и II

Связь/угол	ТАСН [36]	[Co <sub>2</sub> Gd(NO <sub>3</sub> )(Piv) <sub>6</sub> (ТАСН) <sub>2</sub> ] (I)	[Cd(Pfb) <sub>2</sub> (ТАСН) <sub>2</sub> ] (II)
C–N, Å	1.451(1)–1.473(1)	1.410(6)–1.446(7)	1.435(14)–1.469(14)
CNC, град	109.0–112.4	109.5–111.4	109.0–110.8
NCN, град	110.4–111.8	103.5–106.7	104.9–108.2

руют молекулу N-донорного лиганда с формированием полусэндвичевой структуры. При взаимодействии  $[\{Cd(Pfb)(H_2O)_4\}_n \cdot n(Pfb)^-]$  и  $[Eu_2(Pfb)_6(H_2O)_8] \cdot 2H_2O$  с ТАСН (Cd : Eu : ТАСН = 1 : 1 : 2) в MeCN удалось выделить только гомометаллический комплекс кадмия(II)  $[Cd(Pfb)_2(ТАСН)_2]$  (II). Отметим, что ранее по аналогичной методике был синтезирован ряд гетерометаллических Cd–Eu комплексов с монодентатными, мостиковыми и хелатирующими N-донорными лигандами и анионами замещенных бензойных кислот [27–32]. Соединение II затем было получено и при отсутствии соли РЗЭ в реакционной смеси (см. Экспериментальную часть). Большое координационное число иона кадмия(II) в структуре II позволило получить сэндвичевый комплекс с двумя молекулами ТАСН координированными к одному иону металла.

Строение соединений I и II было установлено методом РСА. Комплекс I кристаллизуется в моноклинной пространственной группе  $P2_1/c$ . В трехъядерном  $\{Co_2Gd\}$  остове центральный ион гадолиния(III) связан с каждым терминальным ионом кобальта(II) тремя мостиковыми Piv-анионами (рис. 1а). В одном из координированных пивалат-анионов *трет*-бутильная группа разупорядочена по двум позициям в соотношении ~1 : 1. Ион Gd достраивает окружение координацией хелатно-связанного нитрат-аниона до додекаэдра с треугольными гранями (GdO<sub>8</sub>). Каждый ион кобальта(II) координирует  $k^3$ -связанную молекулу ТАСН, достраивая свое окружение до сильно искаженного октаэдра (CoN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, табл. 2, рис. 1б). Все связи N–Co имеют заметно большую длину по сравнению со средней длиной координационной связи Co–N, причем одна из них удлиненная по сравнению с первыми двумя (Co(1)–N(2) 2.455(4), Co(1)–N(3) 2.307(4), Co(1)–N(4) 2.329(4), Co(2)–N(5) 2.297(3), Co(2)–N(6) 2.267(4), Co(2)–N(7) 2.427(3) Å). Координированная молекула ТАСН находится в конформации кресла и геометрия гексагидро-1,3,5-триазинового фрагмента пре-

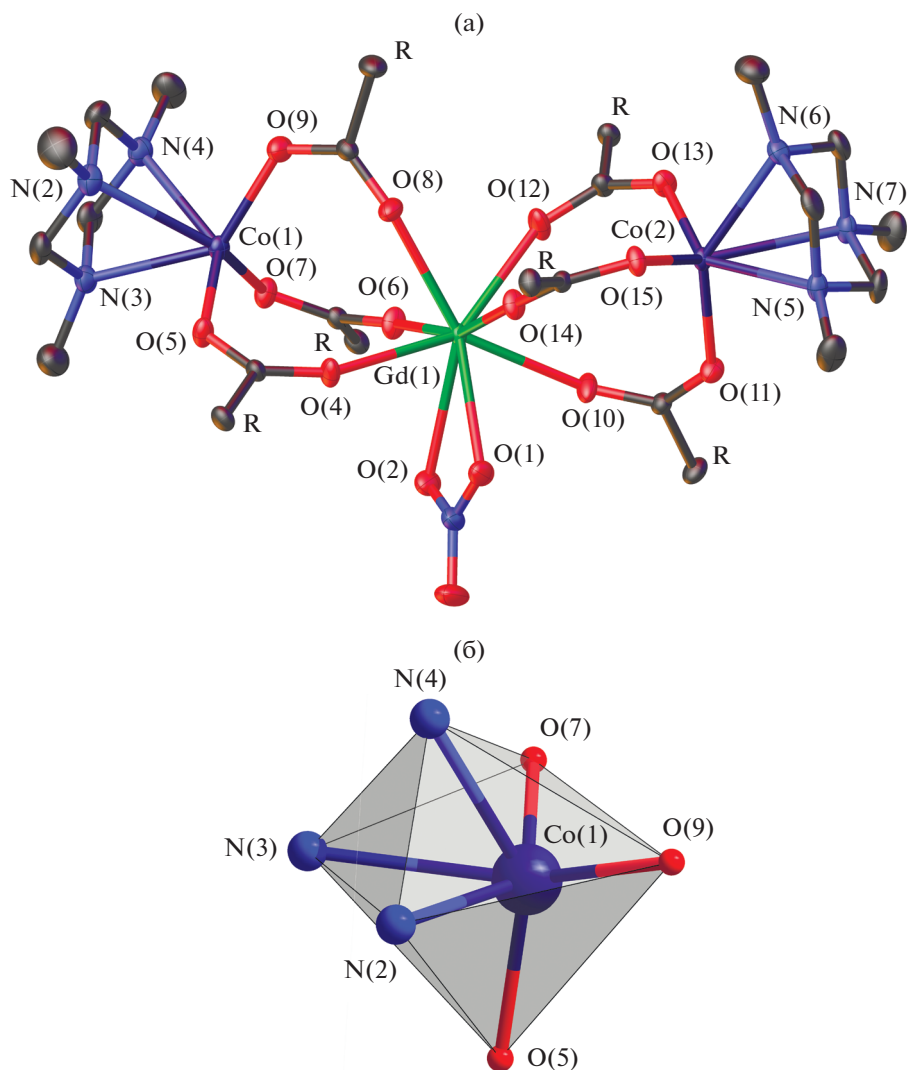
терпевает незначительные искажения при координации к иону кобальта(II) (табл. 3).

По сравнению с ранее синтезированными  $\{Co_2Ln(Piv)_6(NO_3)(L)_2\}$  комплексами с монодентатными и хелатирующими лигандами (L), координация к иону кобальта(II) объемной молекулы ТАСН приводит к удлинению связей Co–Ln и увеличению значения угла CoLnCo в трехъядерном  $\{Co_2Ln\}$  металлоостове (L = ТАСН, Co(1)–Gd(1) 4.143(2), Co(2)–Gd(1) 4.173(3) Å, угол CoGdCo 144.21(2)°; L = MeCN [20], Co...Ln 3.987(1) Å, угол CoLnCo 136.39(1)°; L = пиридин [33], Co...Ln 4.034(6) Å, угол CoLnCo 137.85°; L = хинолин [34], Co...Ln 4.031(3) Å, угол CoLnCo 137.83°; L = 2,4,4,5,5-пентаметил-2-имидазолин-1-оксил-3-оксид [35], Co...Ln 3.970(1) Å, угол CoLnCo 142.19°).

Кристаллическая упаковка комплекса I дополнительно стабилизирована C–H...O взаимодействиями между атомами H *трет*-бутильных групп и атомами O Piv-анионов с формированием супрамолекулярного слоя (табл. 4).

Комплекс II кристаллизуется в триклинной пространственной группе  $P\bar{1}$ . Независимая часть элементарной ячейки содержит две структурно подобные молекулы  $[Cd(Pfb)_2(ТАСН)_2]$  (II). Ион кадмия(II) координирует две  $k^3$ -связанные молекулы ТАСН с формированием сэндвичевой структуры (рис. 2), достраивая свое окружение до искаженного додекаэдра с треугольными гранями координацией двух монодентатно связанных Pfb-анионов (рис. 2б, CdN<sub>6</sub>O<sub>2</sub>). Практически все связи N–Cd в соединении II имеют заметно большую длину по сравнению со средней длиной координационной связи Cd–N, тогда как длины связей Cd–O имеют типичные значения. Молекула ТАСН в структуре II находится в конформации кресла и геометрия гексагидро-1,3,5-триазинового фрагмента претерпевает незначительные искажения при координации к иону кадмия(II) (табл. 3).

Кристаллическая упаковка комплекса II дополнительно стабилизирована взаимодействиями C–H...F, C–H...O между атомами H координи-



**Рис. 1.** Строение молекулы I (а) и координационный полиэдр иона Co(1) (б). R = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C, заместители при карбоксильной группе и атомы водорода на рисунке (а) не показаны.

рованных молекул ТАСН, атомами фтора пентафторфенильных заместителей и атомами O карбоксильных групп (рис. 3, табл. 4), а также стэкинг-взаимодействиями между двумя пентафторбензоатными анионами соседних молекул комплекса (расстояние между центрами взаимодействующих фрагментов и угол между плоскостями составляет 3.825 Å и 0.00°).

С точки зрения структуры представляется интересным отметить изменение конформации гексагидро-1,3,5-триметил-1,3,5-триазина, находящегося в координационной сфере металла по сравнению с конформацией отдельной молекулы. Так, ранее было показано, что в кристалле [36] и газовой фазе [37] молекула ТАСН находится в моноаксиальной конформации, а в растворе – в виде смеси диаксиальной и моноаксиальной конформаций, полностью экваториальная конформация не об-

наружена. Квантовохимические расчеты барьера перехода моноаксиальной конформации в полностью экваториальную показали, что он составляет 20 кДж/моль [36]. Такое конформационное поведение объясняется отталкиванием неподеленных пар электронов (НЭП) на атомах азота и аномерным эффектом [38–42].

Анализ данных по геометрии ТАСН в кристаллах различных соединений, представленных в КБСД, показал [43], что при введении этого лиганда в координационную сферу металла моноаксиальная конформация сохраняется только в случае координации по одному атому азота, а при связывании двумя и тремя атомами происходит изменение пирамидализации атома азота с переходом конформации цикла в полностью экваториальную. В этом случае НЭП всех трех атомов N оказываются доступны для координации ионом

**Таблица 4.** Геометрические параметры C–H...F и C–H...O контактов в кристалле соединений I, II

Водородная связь	Расстояние, Å			Угол DHA, град
	D–H	H...A	D...A	
I				
C(38)–H(38A)...O(15)	0.97	2.59	2.938(6)	101
C(38)–H(38B)...O(3)	0.97	2.56	3.499(7)	164
II				
C(15B)–H(15D)...O(2B)	0.97	2.35	3.128(11)	137
C(17A)–H(17A)...O(2A)	0.97	2.35	3.123(11)	136
C(18B)–H(18F)...O(4A)	0.96	2.56	3.517(12)	177
C(20A)–H(20A)...O(4B)	0.96	2.54	3.498(14)	173
C(20A)–H(20C)...F(5A)	0.96	2.53	3.471(12)	168
C(22A)–H(22B)...O(4B)	0.97	2.49	3.430(11)	162
C(22B)–H(22D)...O(4A)	0.97	2.45	3.379(12)	161
C(25B)–H(25F)...F(6B)	0.96	2.54	3.285(13)	135

металла, а энергетический выигрыш от образования комплекса превышает энергозатраты на изменение конформации одного или нескольких циклов. Аналогичный переход наблюдается и в случае синтезированных нами комплексов I и II (рис. 4).

Для подробного анализа конформаций представленных соединений удобно использовать угол CNC<sub>g</sub>, где C – атом углерода метильной группы, C<sub>g</sub> – центроид кольца. На диаграмме видно, что все углы, реализующиеся в трикоординированных молекулах, находятся в пределах 160°–170°, а в монокоординированных треть углов имеет значения 90°–110°, что соответствует моноаксиальной конформации всех циклов. Наиболее интересная ситуация наблюдается в случае дважды координированных молекул: всего в КБСД представлено восемь таких структур, из них в четырех реализуется полностью экваториальная конформация, а в трех – весьма необычная диаксиальная. Сравнение строения этих комплексов показало, что экваториальная структура реализуется в случае, когда молекула TACH хелатно координирована к одному иону, а диаксиальная – в случае мостиковой координации к двум различным ионам металла (рис. 5).

Кроме того, в КБСД представлена одна структура (YOLCOU), представляющая собой сокристаллизат TACH с перфторированным трехртутным антикрауном ((*o*-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Hg)<sub>3</sub>). В кристалле данного соединения также реализуется полностью экваториальная конформация гетероцикла, однако формально координации TACH ионами ртути не

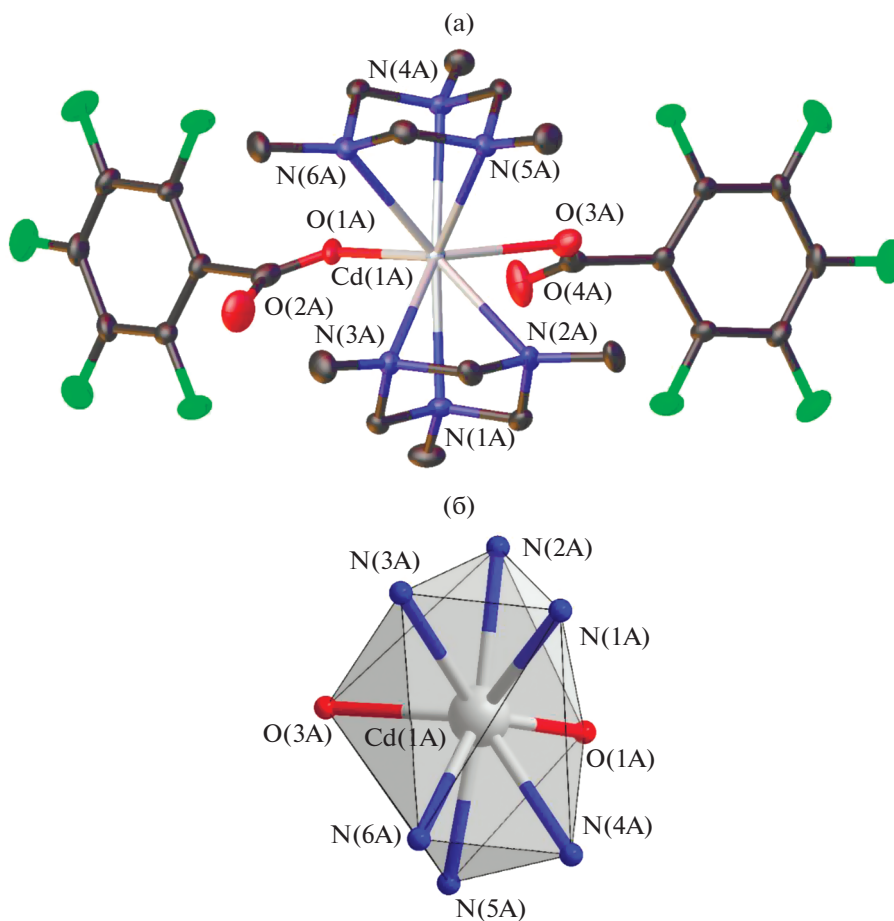
происходит, несмотря на четкое положение этих атомов друг над другом, так как расстояния Hg...N в данном соединении составляют 2.85–2.94 Å, что значительно превышает среднюю длину координационной связи Hg–N (2.5 Å). По-видимому, в этом случае наблюдается нековалентное взаимодействие НЭП атомов азота с ионами ртути, для реализации которого необходима их доступность, как и в процессе образования координационных связей [44].

Таким образом, нам удалось выделить полу-сэндвичевый гетерометаллический комплекс [Co<sub>2</sub>Gd(NO<sub>3</sub>)(Piv)<sub>6</sub>(TACH)<sub>2</sub>] (I) и сэндвичевый гомометаллический комплекс [Cd(Pfb)<sub>2</sub>(TACH)] (II). Большое координационное число иона кадмия(II) в структуре II позволило получить сэндвичевый комплекс с двумя молекулами TACH, координированными к одному иону металла. Координация молекул к<sup>3</sup>-TACH к иону кобальта(II) и кадмия(II) приводит к значительному искажению координационного окружения металла и изменению конформации 1,3,5-триметил-1,3,5-триазадициклогексана, что наблюдается в случае комплексов I, II.

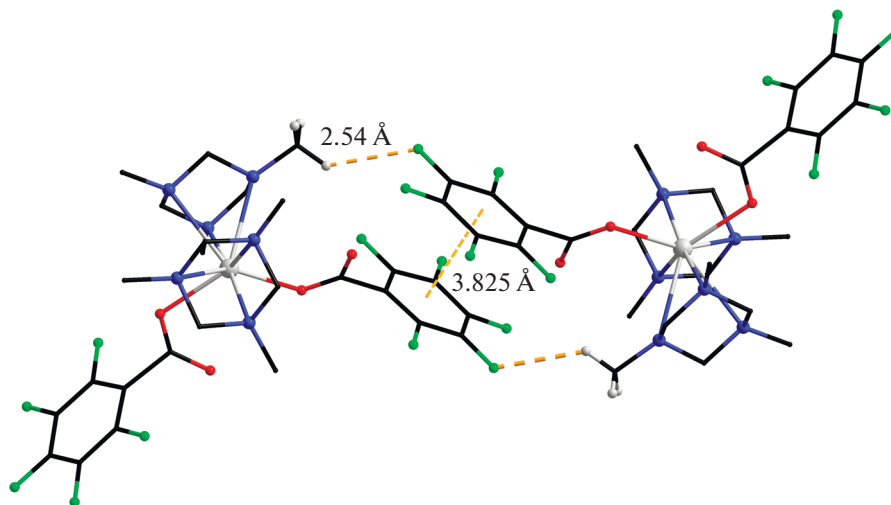
Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

РСА, ИК-спектроскопия и C,H,N,S-анализ выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.



**Рис. 2.** Строение молекулы II (а) и координационный полиэдр иона кадмия(II) (б). Атомы водорода на рисунке (а) не показаны.



**Рис. 3.** Фрагмент кристаллической упаковки комплекса II. Атомы водорода не показаны.



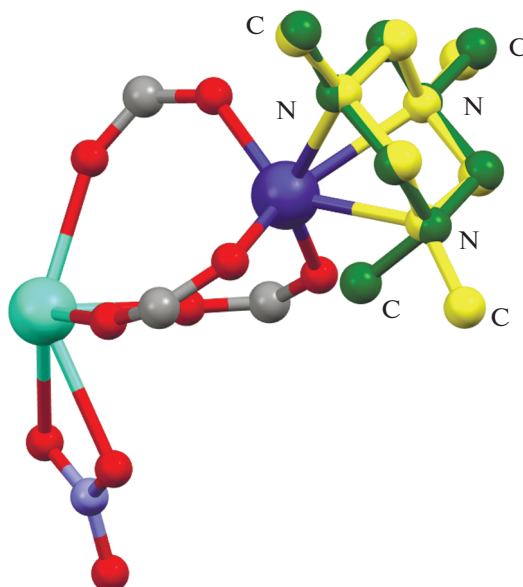


Рис. 4. Наложение свободной молекулы ТАСН (зеленый фрагмент) и молекулы ТАСН в составе комплекса II (желтый фрагмент).

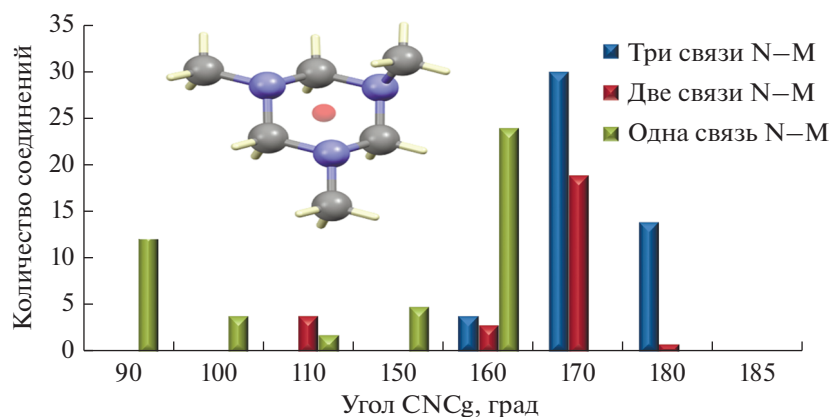


Рис. 5. Гистограмма распределения угла CNCg в моно-, би- и тридентатно координированных молекулах ТАСН.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kohn R.D., Coxon A.G.N., Chunawat S. et al. // Polyhedron. 2020. V. 185. P. 114572.
2. Виноградов А. А., Лысенко К. А., Ананьев И. В. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 5. С. 270 (Vinogradov A.A., Lysenko K.A., Ananyev I.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 65. P. 308). <https://doi.org/10.1134/S1070328420050097>
3. Levin N., Codesido N.O., Marcolongo Juan Pablo et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 12270.
4. Zhang C.-X., Fang D.-W., Wang J.-L. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 507. P. 119599.
5. Gordon J.B., Vilbert A.C., Siegler M.A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 3641.
6. Yang L., He X., Dinca M. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 10475.
7. Levin N., Codesido N.O., Marcolongo Juan Pablo et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 6767.
8. Everett M., Jolleys A., Levason W. et al. // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 5843.
9. Dyke J., Levason W., Light M.E. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 13853.
10. Curnock E., Levason W., Light M.E. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 6059.
11. Hajela S., Schaefer W.P., Bercaw J.E. // J. Organomet. Chem. 1997. V. 532. P. 45.

12. *Hulsmann M., Neumann B., Stammer H.-G., Mitzel N.W.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. P. 4200.
13. *Kohn R.D., Pan Z., Kociok-Kohn G., Mahon M.F.* // Dalton Trans. 2002. P. 2344.
14. *Nieland A., Lamm J.-H., Mix A. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2014. V. 640. P. 2484.
15. *Kriecik S., Gorgs H., Westerhausen M.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 12492.
16. *Kamps I., Neumann B., Stammer H.-G., Mitzel N.W.* // Organometallics. 2010. V. 29. P. 4746.
17. *Kohn R.D., Seifert G., Pan Zhida et al.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2003. V. 42. P. 793.
18. *Venugopal A., Kamps I., Bojer D. et al.* // Dalton Trans. 2009. P. 5755.
19. *Шмелев М.А., Гоголева Н.В., Кузнецова Г.Н. и др.* // Коорд. химия. 2020. № 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/10.1134/S1070328420080060>
20. *Kiskin M., Zorina-Tikhonova E., Kolotilov S. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. № 12. P. 1356.
21. SMART (control) and SAINT (integration). Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
22. *Sheldrick G.M.* SADABS. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
23. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
24. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
25. *Alvarez S., Llunell M.* // Dalton Trans. 2000. № 19. P. 3288.
26. *Casanova D., Llunell M., Alemany P. et al.* // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. P. 1479.
27. *Шмелев М.А., Гоголева Н.В., Сидоров А.А. и др.* // Коорд. химия. 2020. № 1. С. 3 (*Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 1. P. 1). <https://doi.org/10.1134/S1070328420010078>
28. *Шмелев М.А., Гоголева Н.В., Сидоров А.А. и др.* // Коорд. химия. 2020. № 7. С. 437 (*Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 7. P. 493). <https://doi.org/10.1134/S1070328420070076>
29. *Shmelev M.A., Kiskin M.A., Voronina J.K. et al.* // Materials. 2020. V. 13. № 24. P. 5689.
30. *Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 515. P. 120050.
31. *Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al.* // Chem. Select. 2020. V. 5. P. 8475.
32. *Шмелев М.А., Кузнецова Г.Н., Долгушин Ф.М. и др.* // Коорд. химия. 2021. № 2. С. 92 (*Shmelev M.A., Kuznetsova G.N., Dolgushin F.M. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 2. P. 127).
33. *Sap'yanik A.A., Lutsenko I.A., Kiskin M.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. P. 2601.
34. *Cui Y., Chen G., Ren J. et al.* // Inorg. Chem. 2000. V. 39. P. 4165.
35. *Fursova E.Yu., Kuznetsova O.V., Ovcharenko V.I. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2007. P. 1742.
36. *Sicking C., Mix A., Neumann B. et al.* // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 104.
37. *Zverev V.G., Kuznetsov V.V., Rykov A.N. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2007. V. 81. P. 1639.
38. *Jones R.A.Y., Katritzky A.R., Snarey M.* // J. Chem. Soc. B. 1970. P. 135.
39. *Bushweller C.H., Lourandos M.Z., Brunelle J.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 1591.
40. *Hutchins R.O., Kopp L.D., Eliel E.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 7174.
41. *Harris N.J., Lammertsma K.* // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 6583.
42. *Jewett J.G., Breyer J.J., Brown J.H., Bushweller C.H.* // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 308.
43. *Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C.* // Acta Crystallogr. B. 2016. V. 72. P. 171.
44. *Tugashov K.I., Gribanov D.A., Dolgushin F.M. et al.* // Organometallics. 2019. V. 38. № 15. P. 2910.