

УДК 547.796.1:541

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ 3,4-бис(ДИФЕНИЛФОСФИНИЛ)-2,5-ДИМЕТИЛГЕКСА-2,4-ДИЕНА С СОЛЯМИ Mn(II)

© 2022 г. В. П. Моргалюк¹, О. И. Артюшин¹, А. В. Вологжанина¹, П. В. Дороватовский²,
Б. В. Локшин¹, А. Г. Буяновская¹, Р. У. Таказова¹, В. К. Брель¹, *

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

²НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*e-mail: v_brel@mail.ru

Поступила в редакцию 08.04.2022 г.

После доработки 06.05.2022 г.

Принята к публикации 11.05.2022 г.

Изучены координационные свойства 3,4-бис(дифенилфосфинил)-2,5-диметилгекса-2,4-диена (L^2) на примере комплексов с хлоридом и перхлоратом марганца(II). Установлено, что хлорид марганца(II) с бис-фосфиноксидом L^2 образует комплекс состава 1 : 1, а с перхлоратом марганца(II) — комплекс состава 2 : 1. Кристаллическое строение комплексов бис-фосфиноксида L^2 с дихлоридом марганца (CCDC № 2165179) и перхлоратом марганца (CCDC № 2165180) подтверждено рентгенодифракционными данными.

Ключевые слова: фосфиноксиды, 1,3-бутадиены, комплексы, соли марганца, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0132344X22110068

В последнее время комплексы Mn(II) с фосфорорганическими лигандами различного строения привлекают внимание благодаря их уникальным фотофизическим свойствам, высокой стабильности и низкой стоимости [1]. Например, комплексы дигалогенидов марганца с трифенилфосфиноксидом демонстрируют яркую фото- и трибололюминесценцию [2, 3]. При взаимодействии хелатирующих бис(фосфиноксидов), как $Ph_2P(O)CH_2P(O)Ph_2$ и $Ph_2P(O)CH_2CH_2P(O)Ph_2$, с галогенидами Mn(II) синтезированы комплексы $[Mn(L)_3]Hal_2$ и $[Mn(L)_3]MnHal_4$ ($Hal = Cl, Br$), с высокими эмиссионными свойствами [4–6]. Совсем недавно с использованием комплексов дихлорида и дибромида марганца с 4,6-бис(дифенилфосфинил)добензофураном были получены перспективные PhOLED на основе Mn(II) [7]. На основе 1,2,4,5-тетраakisфосфинил бензола и перхлората марганца(II) осуществлен синтез координационного полимера [8]. При использовании в качестве лиганда 2,3-бис(дифенилфосфинил)-1,3-бутадиена (L^1) был описан синтез органо-неорганических гибридных комплексов $[Mn(L^1)_3]MnHal_4$. Следует отметить, что данные комплексы, содержащие четырех- и гексакоординированные ионы Mn^{2+} , проявляют высокие фото-

физические свойства. Было показано, что в катионе $[Mn(L^1)_3]^{2+}$ ион Mn^{2+} имеет октаэдрическую геометрию $[MnO_6]$ (O_h), в то время как анион $[MnHal_4]^{2-}$ — тетраэдрическую (T_d) [4].

Представлялось интересным продолжить изучение координационных свойств солей Mn(II) с другими бидентатными фосфинилсодержащими лигандами на алкадиеновой платформе, в частности с 3,4-бис(дифенилфосфинил)-2,5-диметилгекса-2,4-диеном (L^2), ранее хорошо зарекомендовавшим себя при изучении экстракции U(VI) и Th(IV) из азотнокислых сред [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ацетонитрил марки “х.ч.”, который перегоняли над P_2O_5 для обезвоживания и хранили над CaH_2 . Коммерческий этанол использовали без предварительной очистки. Лиганд L^2 получали по ранее описанной методике [9].

ИК-спектры регистрировали на VERTEX 70v Fourier-transform ИК спектрометре (Германия). Элементный анализ (C, H) выполняли на автоматическом анализаторе CarloErba 1106, на Р — спектрофотометрически на приборе Cary 100 Scan, анализ на Cl — титриметрически (0.001 M $AgNO_3$), на Mn — по несгораемому остатку.

Синтез (3,4-бис(дифенилфосфинил)-2,5-диметилгекса-2,4-диен)-дихлорида-марганца(II) (I). К суспензии 24 мг (0.12 ммоль) тонко измельченного $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 5 мл ацетонитрила при перемешивании добавляли 130 мг (0.25 ммоль) L^2 . Перемешивали до растворения $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, затем упаривали раствор при 20°C и пониженном давлении 14 мм рт. ст. до объема 2 мл. Осадок, выпавший в течение 7 сут, отфильтровывали, промывали 2×4 мл бензолом, сушили на воздухе, затем промывали водой (2×5 мл) и сушили при пониженном давлении 14 мм рт. ст. над P_2O_5 до постоянного веса. Выход комплекса I 58 мг (76%) в виде мелкокристаллического вещества белого цвета. $T_{\text{разл}} = 180\text{--}185^\circ\text{C}$.

ИК (KBr; ν , cm^{-1}): 3059, 2944, 1607, 1607, 1576; 1300–1274, 1128.

Найдено, %: C 60.07; H 5.06; P 9.30; Cl 10.82.

Для $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{P}_2\text{Cl}_2\text{Mn}$

вычислено, %: C 60.39; H 5.07; P 9.73; Cl 11.14.

После перекристаллизации из горячего ацетонитрила выход комплекса I 0.046 г (60%), $T_{\text{разл}} = 190\text{--}195^\circ\text{C}$.

Найдено, %: C 60.02; H 5.04; P 9.62, Cl 11.03.

Для $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Cl}_2\text{Mn}$

вычислено, %: C 60.39; H 5.07; P 9.73; Cl 11.14.

Синтез диперхлората бис[3,4-бис(дифенилфосфинил)-2,5-диметилгекса-2,4-диен]-марганца(II) (II). Раствор $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (53.5 мг, 0.196 ммоль) в 2 мл ацетонитрила добавляли к раствору L^2 (200 мг, 0.392 ммоль) в 3 мл ацетонитрила и перемешивали 2 ч, после чего растворитель отгоняли при пониженном давлении 14 мм рт. ст. Остаток, вязкое масло, растирали с эфиром (5 мл). Белые кристаллы отфильтровывали и промывали эфиром (5 мл), сушили на воздухе и перекристаллизовывали из кипящего этанола (5 мл). Отбирали кристаллы, пригодные для РСА, остальные высушивали в вакууме над P_2O_5 до постоянного веса. Выход комплекса II 187 мг (75%), $T_{\text{разл}} = 240\text{--}245^\circ\text{C}$.

ИК (KBr; ν , cm^{-1}): 3435, 3059, 3011, 2911, 1611, 1588, 1438, 1381, 1368, 1147, 1114, 1097, 1074.

Найдено, %: C 60.13; H 5.30; Cl 5.46; Mn 4.5; P 9.07.

Для $\text{C}_{64}\text{H}_{64}\text{O}_{12}\text{P}_4\text{Cl}_2\text{Mn}$

вычислено, %: C 60.29; H 5.06; Cl 5.56; Mn 4.31; P 8.93.

РСА комплекса $[\text{MnCl}_2\text{L}^2]$ (I) проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Quest при 100.0(2) К. Интенсивности отражений для ком-

плекса $[\text{Mn}(\text{EtOH})_2(\text{L}^2)_2](\text{ClO}_4)_2$ (II) измерены на станции K4.4 “Белок” Курчатовского источника синхротронного излучения (НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия) при длине волны 0.745 Å при 100.0(2) К. В экспериментально определенные значения интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программ SADABS (Bruker AXS Inc. Madison (WI, USA)), iMosflm [10] и Scala [11]. Структуры расшифрованы методом сопряженного пространства, реализованном в программе SHELXT [12] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов SHELXL-2014 [13] по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов за исключением разупорядоченных с помощью программы Olex2 [14]. Разупорядоченный по двум положениям перхлорат-анион (заселенности 0.512 : 0.488) и сольватные молекулы в структуре II уточнены в изотропном приближении. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели “наездника” с изотропными тепловыми параметрами, равными $U_{\text{изо}} = 1.5U_{\text{эkv}}(\text{C})$ для метильных групп и $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{эkv}}(\text{C})$ для фенильных циклов, где $U_{\text{эkv}}(\text{C})$ – эквивалентные изотропные тепловые параметры атомов, с которыми связан атом водорода. Структура II содержит разупорядоченные сольватные молекулы, вклад которых в интенсивность отражений учтен с использованием алгоритма SolventMask программы Olex2. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I и II представлены в табл. 1.

Координаты атомов и величины температурных параметров депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2165179 (I) и 2165180 (II); <http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>).

Дифрактограмму образца $[\text{MnCl}_2\text{L}^2]$ после перекристаллизации измерили в режиме отражения при комнатной температуре с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance, оснащенного детектором LynxEye и монохроматором Ge(111). Ритвельдовский анализ был проведен с помощью программы TOPAS 4.2 (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe (Germany)) с учетом предпочтительной ориентации в приближении сферических гармоник [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез комплексов I и II осуществлен реакцией 2,4-бис(дифенилфосфинил)-2,5-диметилгекса-2,4-диена (L^2) с MnCl_2 и $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ (схема 1).

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I и II

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	$C_{32}H_{32}Cl_2MnO_2P_2$	$C_{68}H_{76}Cl_2MnO_{14}P_4$
<i>M</i>	636.35	1367.00
Сингония	Ромбическая	Тетрагональная
Пр. группа	<i>Pbca</i>	<i>P4₁2₁2</i>
<i>a</i> , Å	15.7136(10)	17.941(3)
<i>b</i> , Å	19.2881(12)	17.941(3)
<i>c</i> , Å	20.4240(12)	23.271(5)
<i>V</i> , Å ³	6190.2(7)	7490(3)
<i>Z</i>	8	4
ρ (выч.), г/см ³	1.366	1.212
μ , мм ⁻¹	0.730	0.430
<i>F</i> (000)	2632	2860
Число отражений: измеренных/независимых (<i>N</i> ₁)/наблюдаемых (<i>c I</i> > 2σ(<i>I</i>), <i>N</i> ₂)	65291/9451/7136	29755/6818/4580
<i>R</i> _{int}	0.045	0.074
Число уточняемых параметров	356	395
<i>R</i> ₁ (по <i>N</i> ₂)	0.030	0.118
<i>wR</i> ₂ (по <i>N</i> ₁)	0.081	0.271
GOOF	1.091	1.076
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0.391/−0.304	1.753/−1.370

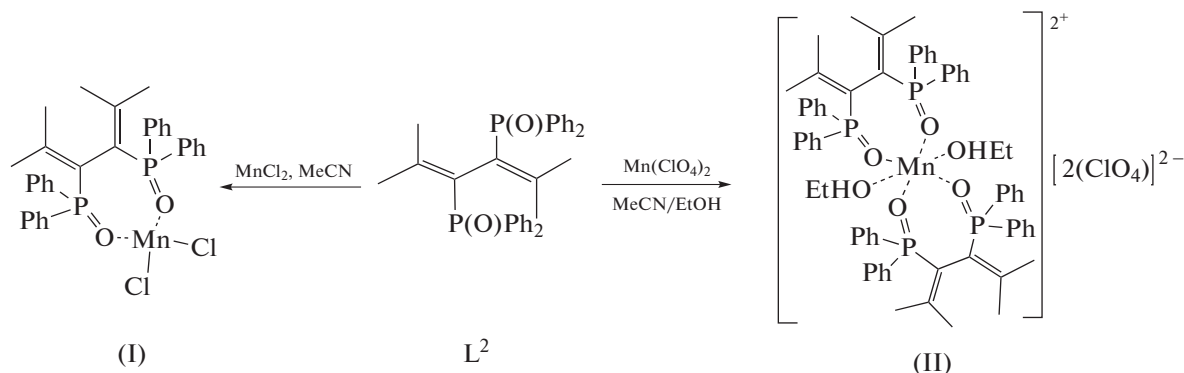


Схема 1.

Комплекс $MnCl_2$ с фосфиноксидом L^2 синтезирован реакцией $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ с L^2 в ацетонитриле при 20°C. По результатам РСА, ИК-спектроскопии и элементного анализа получен тетраэдрический нейтральный комплекс состава 1 : 1 $[MnL^2Cl_2]$ (I). Однако, по аналогии с литературными данными [4], не была исключена возможность синтеза катион-анионного комплекса состава 2 : 1 ($[Mn(L^2)_2][MnCl_4]$) (Ia) и имеющего такой же элементный анализ, как и комплекс I. Для проверки этого предположения комплекс I был подвергнут дополнительной перекристаллизации из горячего ацетонитрила, однако после перекри-

сталлизации состав и строение комплекса не изменились, что было подтверждено рентгенофазовым (РФА) и элементным анализами.

Комплекс $Mn(ClO_4)_2$ с бис-фосфиноксидом L^2 синтезирован в растворе ацетонитрила и перекристаллизован из этанола. По результатам РСА получен октаэдрический катионный комплекс состава 1 : 2 $[Mn(L^2)_2(EtOH)_2](ClO_4)_2$ (II), который при хранении быстро терял сольватированный этанол. После высушивания при пониженном давлении 1–2 мм рт. ст. был получен комплекс состава $[Mn(L^2)_2(EtOH)_2](ClO_4)_2$ (II), состав которого был подтвержден методом ИК-спектроскопии и элементным анализом.

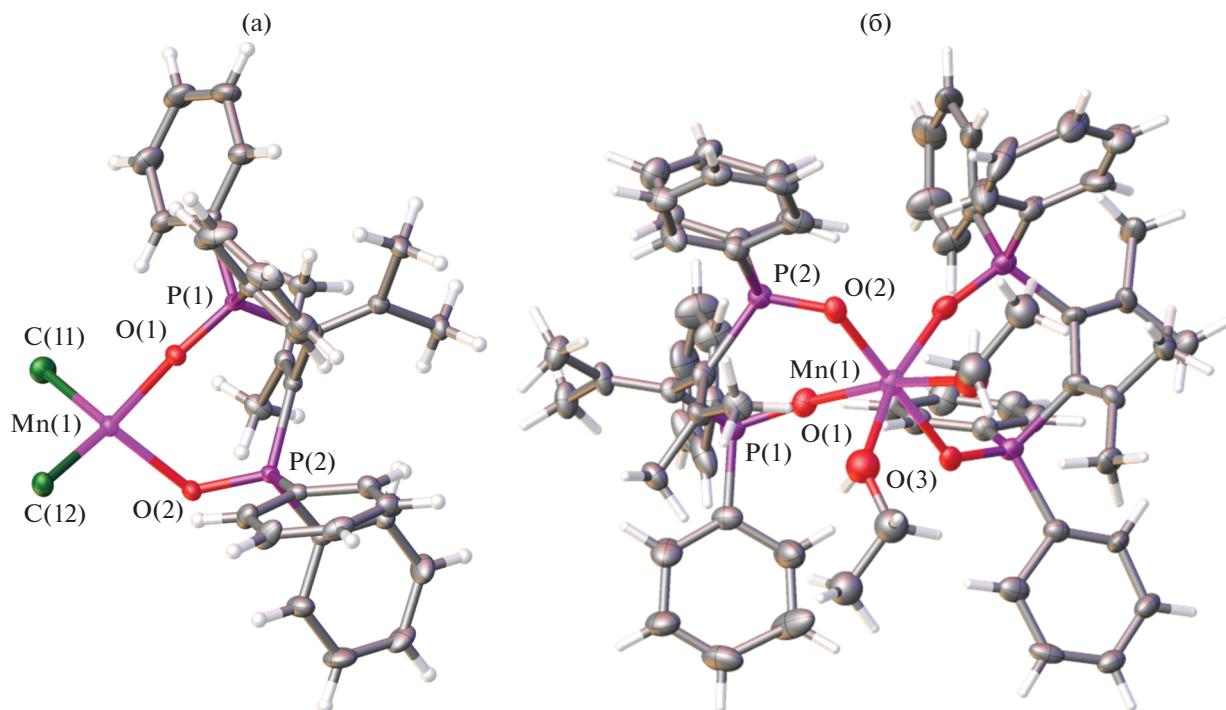


Рис. 1. Вид $[\text{MnCl}_2\text{L}^2]$ (а) и $[\text{Mn}(\text{EtOH})_2(\text{L}^2)_2]^{2+}$ (б) в тепловых эллипсоидах.

Состав комплексов I и II был подтвержден данными рентгеноструктурного анализа (рис. 1). Комплекс I имеет островное строение, где атом металла координирует один *бис*-фосфиноксид и два аниона хлора. Анионы являются концевыми лигандами, а *бис*-фосфиноксид – бидентатно-хелатным. Таким образом, координационным полиэдром атома металла является искаженный тетраэдр состава MnO_2Cl_2 . Независимая часть ячейки комплекса II содержит атом металла, расположенный на поворотной оси второго порядка, бидентатно-хелатный *бис*-фосфиноксид, монодентатную концевую молекулу этанола и разупорядоченный по двум положениям внешнесферный перхлорат-анион. Таким образом, комплекс II также является островным, а координационный полиэдр атома металла в виде искаженного октаэдра имеет состав MnO_6 .

Длины связей $\text{Mn}-\text{O}$ в тетраэдрическом комплексе I (2.0440(9)–2.06789(9) Å) короче, чем в октаэдрическом II (2.085(9)–2.112(9) и 2.307(12) Å, соответственно, для фосфиноксида и спирта). Длины связей $\text{Mn}-\text{Cl}$ составляют 2.3255(4)–2.3295(4) Å. Координация *бис*-фосфиноксидных групп обуславливает удлинение связей $\text{P}=\text{O}$ до 1.494(10)–1.519(10) Å по сравнению с длиной 1.475(1)–1.479(1) Å некоординированном лиганде, строение которого было опубликовано ранее [16]. Как и в случае комплексов данного лиганда с катионом уранила, строение которых было подтверждено данными РСА [9], в целом различия конформаций некоординированного лиганда в $\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [16] и координиро-

ванного в комплексах марганца(II) можно считать обусловленными вращением двух фрагментов $\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$ относительно одинарной связи $\text{P}-\text{C}_{\text{днен}}$. Помимо этого, вращение относительно связей $\text{P}-\text{C}_{\text{Ph}}$ приводит к различиям во взаимном расположении фенильных колец. На рис. 2 сравниваются конформации лиганда в кристаллах комплекса и чистого вещества.

Потенциально, состав соединения I допускает образование в кристалле галогенных связей и стеккинг-взаимодействий. Однако в реальности атомы хлора участвуют в образовании слабых водородных связей $\text{C}-\text{H}\dots\text{Cl}$ с атомами метильных и фенильных групп, а связи $\text{C}=\text{C}$ экранированы другими группами и не участвуют в образовании межмолекулярных $\pi\dots\pi$ -взаимодействий. В результате большинство межмолекулярных контактов относится к гидрофобным взаимодействиям $\text{H}\dots\text{H}$ и $\text{H}\dots\text{C}$. В структуре II также существуют стерические препятствия к образованию стеккинг-взаимодействий или межмолекулярных водородных связей, и упаковка молекул реализуется за счет электростатических и гидрофобных взаимодействий.

После перекристаллизации I из ацетонитрила был проведен рентгенофазовый анализ образца. Полнопрофильный Ритвельдовский анализ дифрактограммы подтвердил фазовую чистоту соединения; образец соответствует кристаллической фазе $[\text{MnCl}_2\text{L}^2]$.

Состав и строение полученных комплексов I и II солей марганца с 3,4-*бис*(дифенилфосфинил)-

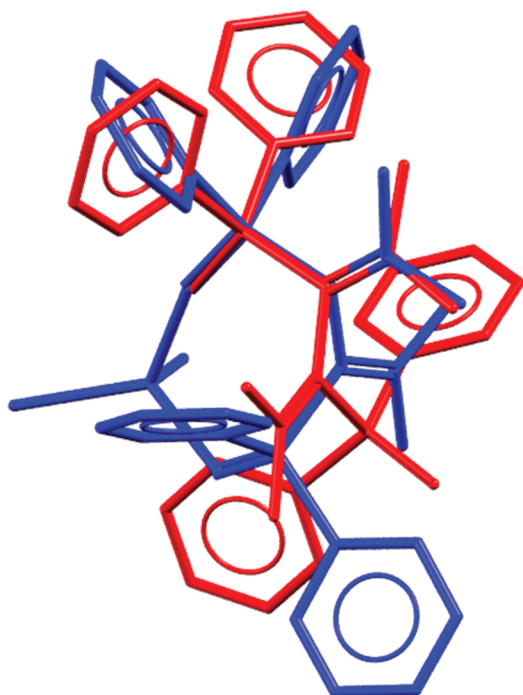


Рис. 2. Сравнение конформаций лиганда в кристаллах $[\text{MnCl}_2\text{L}^2]$ (синий) и $\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (красный) [16]. Совмещены атомы координационного полиэдра POC_3 . Атомы водорода не изображены.

2,5-диметилгекса-2,4-диена (L^2) и ранее описанных комплексов для 2,3-бис(дифенилфосфинил)-1,3-бутадиена (L^1) [4] существенно различаются. Если при использовании лиганда L^1 образуются октаэдрические комплексы состава 1 : 3 $[\text{Mn}(\text{L}^1)_3]$ - $[\text{MnBr}_4]$, то при использовании лиганда L^2 , в зависимости от типа противоиона, образуется тетраэдрический комплекс состава 1 : 1 $[\text{MnL}^2\text{Cl}_2]$ и октаэдрический состава 1 : 2 $[\text{Mn}(\text{L}^2)_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$, в котором два координационных положения заняты атомами О этанола. Это различие в составе можно объяснить большим объемом лиганда L^2 из-за четырех метильных групп. Однако возможна и другая причина. При сравнении октаэдрических комплексов $[\text{Mn}(\text{L}^2)_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ и $[\text{Mn}(\text{L}^1)_3][\text{MnBr}_4]$ [4] видно, что длины связей Mn^{2+} с кислородом фосфинильных групп $\text{Mn}-\text{O}$ в $[\text{Mn}(\text{L}^2)_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ заметно меньше, чем таковые связи в $[\text{Mn}(\text{L}^1)_3][\text{MnBr}_4]$, соответственно, 2.085(9)–2.112(9) и 2.140(3)–2.154(3) Å. Поэтому лиганд L^2 расположен ближе к иону Mn^{2+} , что также уменьшает оставшийся объем около Mn^{2+} , достаточный для расположения двух молекул этанола, но не более крупного L^2 . Очевидно, что эта причина проявляется также и в случае однолигандного комплекса $[\text{MnL}^2\text{Cl}_2]$.

В результате выполненного исследования были изучены координационные свойства 3,4-бис-

(дифенилфосфинил)-2,5-диметилгекса-2,4-диена (L^2) с хлоридом марганца(II) и перхлоратом марганца(II) методом рентгеноструктурного анализа. Показано, что введение метильных групп в 1,3-бутадиеновый скелет лиганда 2,3-бис(дифенилфосфинил)-бута-1,3-диена (L^1) существенным образом влияет на его координационные свойства с солями марганца. Установлено, что при взаимодействии лиганда L^2 и MnCl_2 образуется комплекс состава 1 : 1 $[\text{MnCl}_2\text{L}^2]$, а с $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ – комплекс $[\text{Mn}(\text{L}^2)_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ состава 1 : 2. Оба комплекса имеют островное строение.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ и регистрация спектров ИК проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-13-00329).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Harriman A.* // *Coord. Chem. Rev.* 1979. V. 28. P. 147.
2. *Tang Y.-Y., Wang Z.-H., Li P.-F. et al.* // *Inorg. Chem. Front.* 2017. V. 4. P. 154.
3. *Chen J., Zhang Q., Zheng F.-K. et al.* // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. P. 3289.
4. *Berezin A.S., Samsonenko D.G., Brel V.K., Artem'ev A.V.* // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. P. 7306.
5. *Bortoluzzi M., Castro J., Trave E. et al.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2018. V. 90. P. 105.
6. *Davydova M.P., Bauer I.A., Brel V.K. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 2020. P. 695.
7. *Qin Y.Y., Tao P., Gao L.* // *Adv. Opt. Mater.* 2019. V. 7. Art 1801160.
8. *Berezin A.S., Davydova M.P., Bagryanskaya I.Yu. et al.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2019. V. 107. Art 107473.
9. *Брель В.К., Артюшин О.И., Моргалюк В.П. и др.* // *Коорд. химия.* 2022. Т. 48. № 4. С. 206 (*Brel V.K., Artyushin O.I., Morgalyuk V.P. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* V. 48. № 4. P. 201). <https://doi.org/10.1134/S1070328422040017>
10. *Battye T.G.G., Kontogiannis L., Johnson O. et al.* // *Acta Crystallogr. D.* 2011. V. 67. P. 271.
11. *Evans P.* // *Acta Crystallogr. D.* 2006. V. 62. P. 72.
12. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
13. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
14. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H.* // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339.
15. *Jarvinen M.* // *J. Appl. Cryst.* 1993. V. 26. P. 525.
16. *Chen F., Xia Y., Lin R. et al.* // *Org. Lett.* 2019. V. 21. P. 579.