

## СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО КОМПЛЕКСА НИТРАТА НИКЕЛЯ(II) И ЭТОКСИКАРБОНИЛ-ЗАМЕЩЕННОГО ( $\gamma$ -ПИПЕРИДОНО)АЗА-14-КРАУН-4-ЭФИРА

© 2023 г. В. Б. Кварталов<sup>1,\*</sup>, А. М. Антипин<sup>1</sup>, В. М. Каневский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

\*E-mail: kvartalov@gmail.com

Поступила в редакцию 21.09.2022 г.

После доработки 21.09.2022 г.

Принята к публикации 22.09.2022 г.

Впервые в виде монокристаллов получено новое координационное соединение – производное аза-14-краун-4-эфира, содержащего этоксикарбонильную субъединицу, с нитратом никеля(II) состава  $[\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_4\text{L}_4]2(\text{NO}_3)$ . Присутствие атомов никеля в комплексе подтверждено методом рентгенофлуоресцентного анализа, структура комплекса изучена методом прецизионного рентгеноструктурного анализа на лабораторном рентгеновском источнике. Показано, что молекула комплекса имеет сложную геометрию и состоит из четырех попарно симметричных молекул лиганда, координированных тремя атомами никеля. Стабилизация молекулы комплекса обеспечивается наличием прочных внутримолекулярных водородных связей, в которых участвует краун-эфирный фрагмент.

DOI: 10.31857/S0023476123010150, EDN: DPPHNH

### ВВЕДЕНИЕ

Комплексные соединения на основе азкараун-эфиров представляют собой важные объекты исследования современной координационной и супрамолекулярной химии благодаря свойству селективно координировать катионы металлов. Такие соединения используются в светочувствительных системах в качестве молекулярных и ионных переключателей (молекулярных машин), в том числе для мониторинга окружающей среды [1, 2], при создании контрастных реагентов для магнитно-резонансной томографии [3, 4], для синтеза молекулярных устройств, в медицине и экологии. Потребность в подобных соединениях возрастает, в связи с этим синтез монокристаллов новых комплексных соединений на основе бензоазакраун-эфиров с последовательным введением различных функциональных групп и их детальные рентгеноструктурные исследования представляют не только значительный фундаментальный, но и практический интерес.

В [5–9] были синтезированы и изучены координационные соединения биспидин-замещенного аза-14-краун-4-эфира  $L^*$  (23,25-бис(2-пиридил)-8,11,14-триокса-24,27-диазапентацикло-[19.5.1.1<sup>22,26</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>15,20</sup>]-октакоза-2,4,6,15(20),16,18-гексаен-28-он) с катионами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ . Показано, что  $L^*$  проявляет достаточно высокую координационную активность благода-

ря симметричной структуре молекулы, а также содержащемуся в составе лиганда дипиридил-замещенному 3,7-диазабизикло[3.3.1]нонаноновому фрагменту, представляющему достаточно жесткий молекулярный каркас. В отличие от  $L^*$  этоксикарбонилсодержащий азкараун-эфир  $L$  (23-оксо-8,11,14-триокса-25-азатетрацикло[19.3.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>15,20</sup>]пентакоса-4,6,15(20),16,18-гексаен-22-карбоновой кислоты) является несимметричным, не обладает достаточной пространственной предорганизованностью для окружения и “захвата” катиона металла, а также содержит меньшее количество центров координации. Тем не менее наличие в молекуле  $L$  нескольких атомов с неподеленной электронной парой, данные о комплексообразовании  $L$  в растворах, а также теоретические расчеты позволили предположить достаточную комплексообразовательную активность этого аза-14-краун-4-эфира.

Целью настоящей работы стали синтез и изучение структуры нового координационного соединения никеля(II) на основе несимметричного этоксикарбонил-замещенного аза-14краун-4-эфира  $[\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_4\text{L}_4]2(\text{NO}_3)$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Синтез лиганда L.* Исходный лиганд  $L$  (этиловый эфир 23-оксо-8,11,14-триокса-25-азатетрацикло[19.3.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>15,20</sup>]пентакоса-,4,6,15(20),16,18-

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры  $[Ni_3(NO_3)_4L_4]2(NO_3)$

Химическая формула	$C_{96}H_{108}N_{10}Ni_3O_{42}$
Сингония, пр. гр., $Z$	Триклинная, $P\bar{1}$ , 1
$a, b, c, \text{Å}$	12.823(1), 15.561(1), 16.137(1)
$\alpha, \beta, \gamma$ , град	112.41(1), 112.95(1), 96.26(1)
$V, \text{Å}^3$	2612.8(4)
$D$ , г/см <sup>3</sup>	1.43
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.629
Излучение $\lambda$ , Å	MoK $\alpha$ , 0.71073
$T$ , К	100
Размер образца, мм	0.1 × 0.06 × 0.025
Дифрактометр	XtaLAB Synergy DW
Тип сканирования	$\omega$
$\theta_{\min}-\theta_{\max}$ , град	1.49–45.93
Пределы $h, k, l$	$-22 \leq h \leq 25, -29 \leq k \leq 31, -32 \leq l \leq 32$
Число отражений: измеренных/независимых/ $I > 3\sigma(I)$	25322/2950/1336
$R_{\text{int}}$	0.146
Метод уточнения	МНК по $F^2$
Число уточняемых параметров	313
Экстинкция, $k$	Тип I, 0.40
$R_1/wR_2$	0.0556/0.0919
$S$	1.13
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$ , э/Å <sup>3</sup>	-0.41/0.48
Программы	CrysAlisPro [12], Jana2006 [14], Diamond [15]

гексаен-22-карбоновой кислоты) синтезирован трехкомпонентной конденсацией диальдегида с ацетоуксусным эфиром в присутствии ацетата аммония (ион аммония обеспечивает температурную координацию молекулы диальдегида) по методике, описанной в [10].

*Синтез комплекса  $[Ni_3(NO_3)_4L_4]2(NO_3)$ .* Горячие растворы 0.05 г (0.13 ммоль)  $L$  и 0.038 г (0.13 ммоль)  $Ni(NO_3)_2$  в 4 мл ацетона каждый сливали при перемешивании, остужали до комнатной температуры и оставляли на сутки при комнатной температуре, а затем при температуре 8°C на 3 сут. Выпавшие кристаллы отфильтровывали,

промывали минимальным количеством растворителя и затем высушивали при пониженном давлении до постоянной массы. Масса полученного мелкокристаллического порошка составила 0.012 г (выход 17%). С помощью оптического микроскопа Nikon SMZ1270 удалось выделить отдельные монокристаллические образцы высокого качества, необходимые для структурной диагностики.

*Рентгенофлуоресцентный анализ.* Исследования монокристаллов никелевого комплекса методом рентгенофлуоресцентного анализа проведены лабораторном спектрометре Orbis Micro-XRF Analyzer. Для возбуждения выхода вторичного излучения атомов никеля в составе образцов использовали монохроматическое излучение (ускоряющее напряжение 30 кВ, ток 300 мА). Для записи спектров флуоресцентного излучения применяли кремниевый энергодисперсионный детектор. Исследуемый образец был закреплен на подвижную платформу и загружен в вакуумную камеру (0.5 торр). Обработка полученных спектров проведена с помощью лицензионного пакета программ EDAX Orbis Vision [11].

*Рентгеноструктурный анализ.* Рентгеноструктурные исследования проведены на лабораторном дифрактометре XtaLAB Synergy-DW (MoK $\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$ ) при температуре 100 К. Для проведения рентгенодифракционного эксперимента были отобраны монокристаллы, линейные размеры которых не превышали 0.07 мм. Образцы подвергались первичному рентгеноструктурному исследованию, в результате которого был выбран кристалл с наилучшими профилями дифракционных пиков и сходимостью интенсивностей эквивалентных по симметрии дифракционных отражений. По результатам предварительных экспериментов составлено задание для проведения полного дифракционного эксперимента. Обработка экспериментальных данных, поиск и интегрирование пиков, введение поправок на поглощение, фактор Лоренца и поляризация излучения проведены с помощью пакета программ CrysAlisPro [12]. Модель кристаллической структуры определена и уточнена с применением метода charge flipping (переброски заряда) [13] с помощью программного комплекса Jana2006 [14]. Данные эксперимента, кристаллографические характеристики и результаты уточнения структуры представлены в табл. 1. Информация об исследованной структуре депонирована в банк данных: CCDC (CSD) № 2210265.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследований синтезированных кристаллов никелевого комплекса были проанализированы рентгенофлуоресцентные спектры образцов в логарифмической шкале (рис. 1). Наиболее интенсивные пики в диапазоне значе-

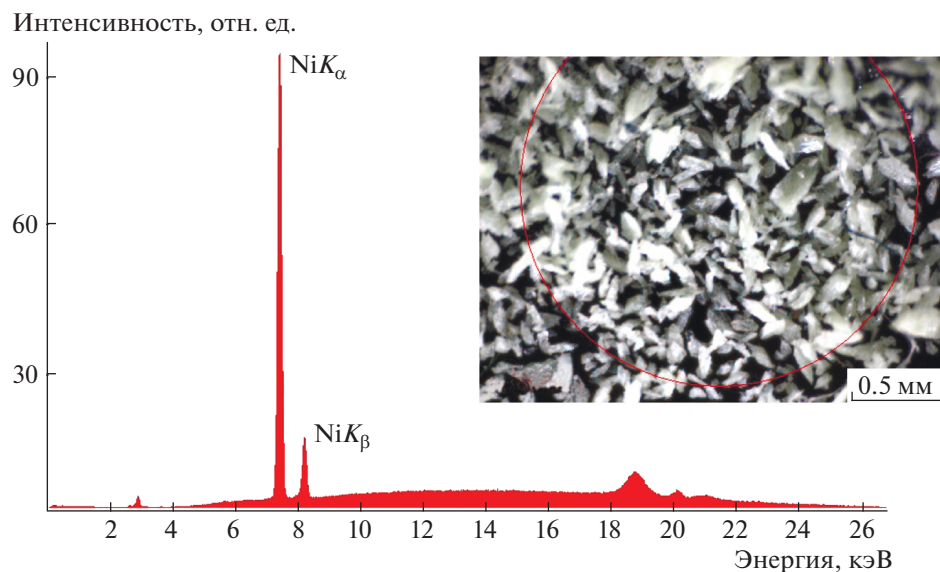


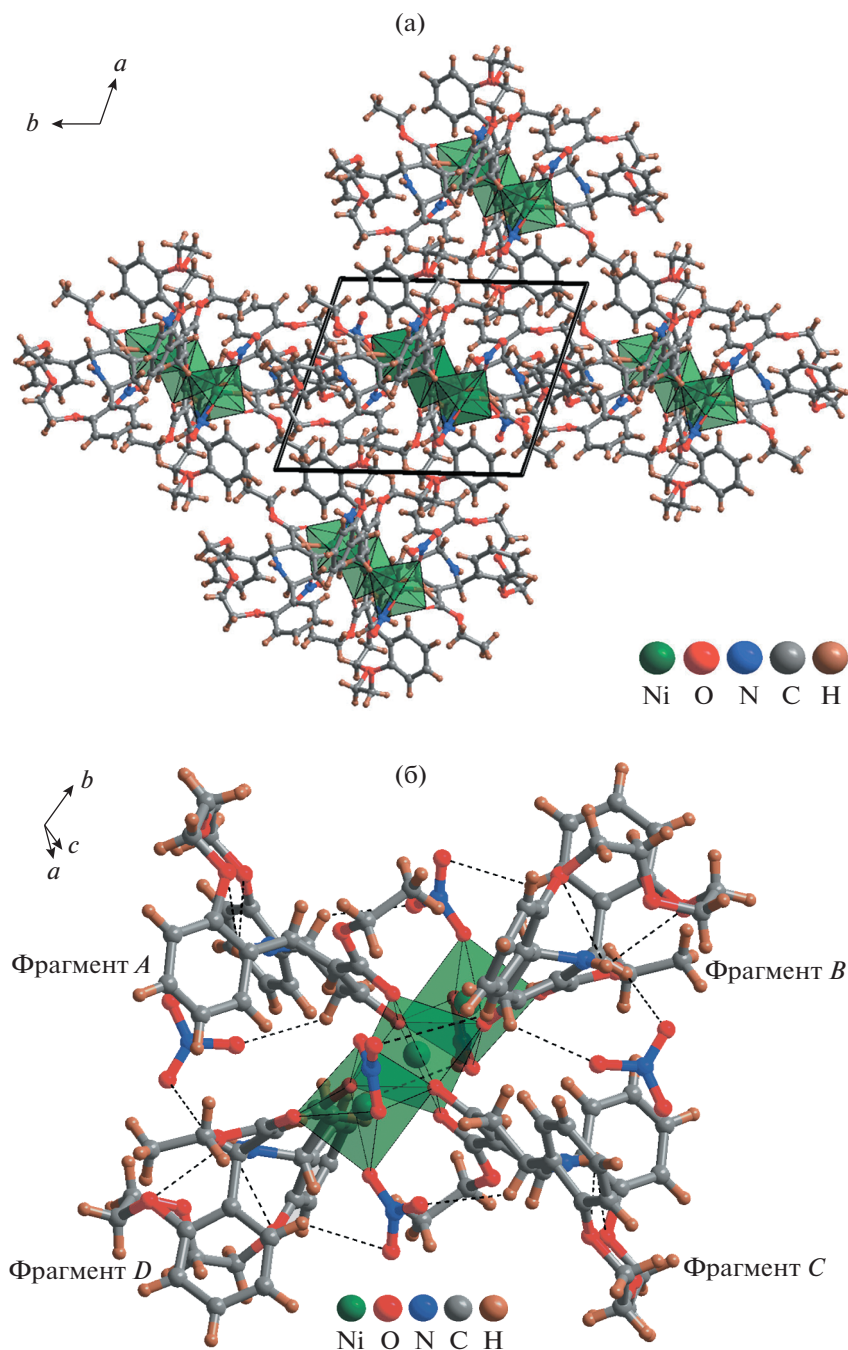
Рис. 1. Спектр рентгенофлуоресцентного анализа никелевого комплекса в логарифмической шкале. На вставке – микрофотография образца.

ний энергии 7–9 кэВ соответствуют флуоресценции атомов никеля ( $K$ -серия), что свидетельствует о присутствии атомов никеля в составе монокристаллов.

Из литературных данных известно, что металлы могут занимать краун-эфирные полости, образуя относительно компактные комплексы. В таком случае атомы никеля в настоящей работе должны были бы иметь тетраэдрическое или плоское квадратное координационное окружение, свойственное  $Ni^{2+}$  [16, 17]. Однако, согласно данным о строении комплексов с кобальтом и цинком [5–7], для удержания катиона  $d$ -металла внутри краун-эфирной полости необходим краун-эфир с большим количеством звеньев, а следовательно, и с большим объемом полости. Кроме того, комплексообразованию в краун-эфирной полости препятствует внутримолекулярная “вилочковая” водородная связь [18]. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, полученным в настоящей работе, в процессе комплексообразования атомы  $Ni^{2+}$  действительно не вошли в краун-эфирную полость, что сильно усложнило геометрию молекулы комплекса.

Молекула комплекса состоит из четырех попарно симметричных лигандов  $L$  молекулы, соединенных через координационные связи трех позиций атомов никеля(II) (рис. 2). Лиганд в данном случае выступает в роли бидентатного в отличие от изученных ранее краун-эфирных комплексов с  $Ni^{2+}$ , содержащих  $\alpha$ -пиридинзамещенный биспидиновый заместитель [9]. Пары лигандов  $L$  одинаковы по составу, но искажены друг относительно друга, что связано с формированием коор-

динационных полиэдров атомов никеля (рис. 3а). Фрагменты комплекса  $A$ ,  $C$  и  $B$ ,  $D$  связаны операциями симметрии и имеют идентичную конформацию пиперидинового фрагмента (кресло). Три позиции атомов  $Ni^{2+}$  расположены в ряд в центре молекулы, вокруг которых находятся четыре попарно симметричные молекулы  $L$  (рис. 3б). Центральные атомы никеля (позиция Ni1) координированы тремя парами атомов кислорода на расстояниях от 2.012, 2.050 2.076 Å и образует координационный полиэдр – тетрагональную бипирамиду (рис. 2, табл. 2). Каждая из четырех молекул лиганда данного тетрамера задействована в координации атома Ni1 через атомы кислорода пиперидиноновых фрагментов, а другие два атома кислорода принадлежат двум этоксикарбонильным остаткам (рис. 3а). Две другие позиции никеля (Ni2, Ni2') в комплексе связаны оператором симметрии и также окружены шестью атомами кислорода (рис. 3б). В окружении каждого участвуют по одному атому кислорода от пиперидиноновых фрагментов двух молекул  $L$ , один атом кислорода относится к этоксикарбонильному остатку, три других атома кислорода – к двум внутримолекулярным анионам  $NO_3^-$ . Таким образом, все шесть атомов кислорода, образующих тетрагональную бипирамиду, расположены в независимых позициях и находятся на различных расстояниях от 2.018 до 2.147 Å (табл. 2). Вследствие этого полиэдры атомов  $Ni^{2+}$  существенно искажены, торсионные углы сокращены до O5(B)–Ni2–O4(C) 168.37°, O4(B)–Ni2–O10 до 166.18°, O7–Ni2–O11 до 170.82°. Катионная форма координационного соединения стабилизируется двумя

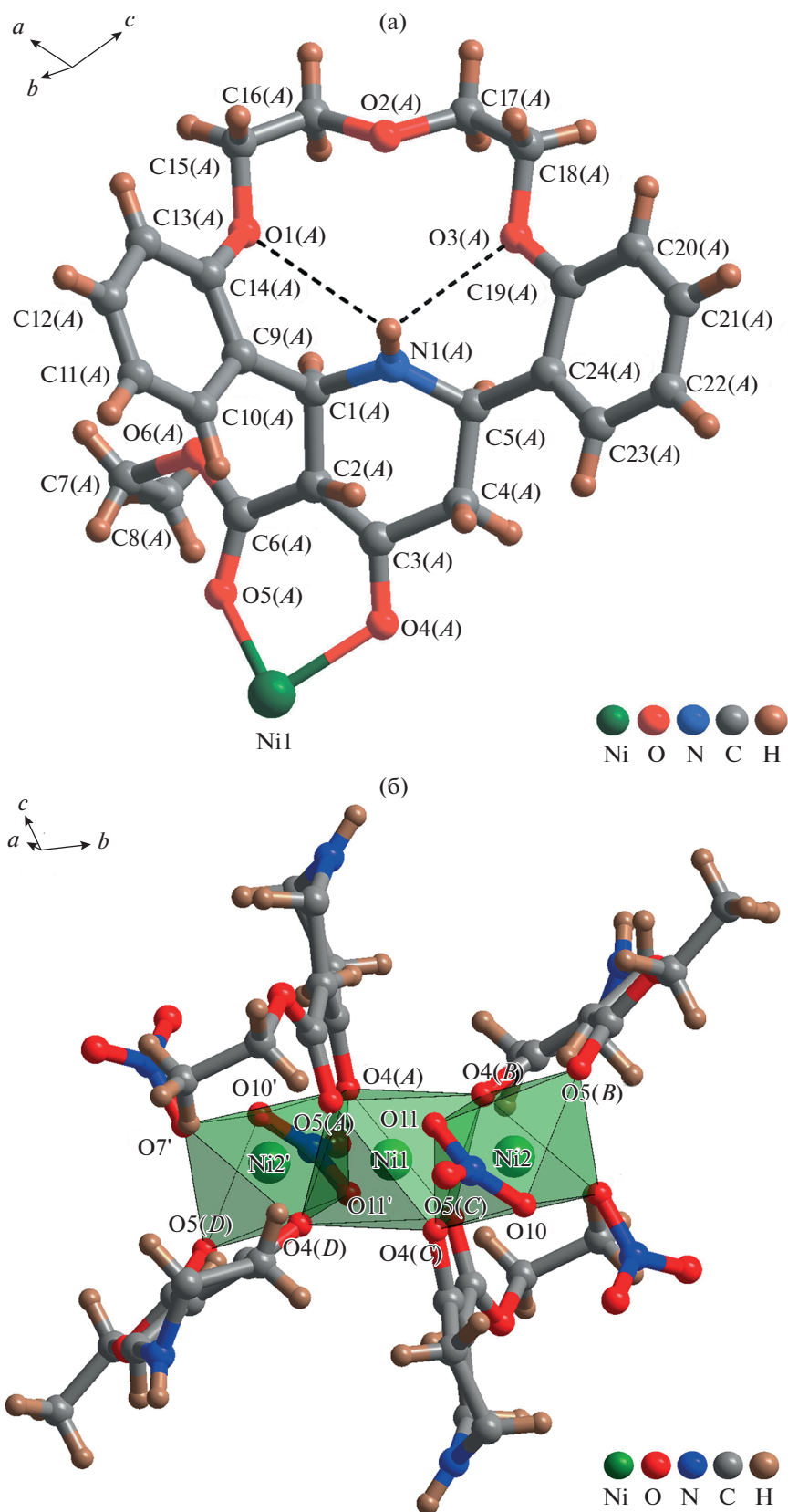


**Рис. 2.** Упаковка структурных единиц комплекса  $[\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_4\text{L}_4]_2(\text{NO}_3)$  (а), строение отдельной молекулы комплекса (б).

анионами  $\text{NO}_3^-$ , не участвующими в координации атомов металла.

Большой вклад в стабилизацию громоздкой молекулы комплекса  $[\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_4\text{L}_4]_2(\text{NO}_3)$  вносят внутрикомплексные водородные связи. Наиболее прочные из них дополнительно удерживают группировки  $\text{NO}_3^-$ , участвующие в координации атомов никеля:  $\text{C}10-\text{H}\cdots\text{O}5$  (2.80 Å),  $\text{C}5-\text{H}\cdots\text{O}6$

(2.55 Å) и  $\text{C}23-\text{H}\cdots\text{O}7$  (2.83 Å) (рис. 2б). Важно отметить, что краун-эфирный фрагмент комплекса  $[\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_4\text{L}_4]_2(\text{NO}_3)$  участвует в координации лишь опосредованно, что обусловлено неароматичностью азотсодержащего пиперидинового фрагмента и присутствием более слабых бифуркатных внутрикомплексных водородных связей  $\text{N}1-\text{H}\cdots\text{O}1$  (3.06 Å),  $\text{N}1-\text{H}\cdots\text{O}3$  (3.24 Å), сопро-



**Рис. 3.** Строение молекулы лиганда  $L$  в составе комплекса  $[\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_4L_4]_2(\text{NO}_3)$  (а), координация атомов Ni в структуре комплекса (б).

**Таблица 2.** Координация атомов никеля в структуре комплекса  $[\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_4\text{L}_4]2(\text{NO}_3)$

Связь	Длина, Å
Ni1–O5(A)	2.012(1)
Ni1–O5(C)	2.012(1)
Ni1–O4(A)	2.050(1)
Ni1–O4(C)	2.050(1)
Ni1–O4(B)	2.076(1)
Ni1–O4(D)	2.076(1)
⟨Ni1–O⟩	2.046
Ni2–O5(B)	2.018(1)
Ni2–O4(B)	2.029(1)
Ni2–O10	2.029(1)
Ni2–O7	2.054(1)
Ni2–O4(C)	2.064(1)
Ni2–O11	2.147(1)
⟨Ni2–O⟩	2.056

обладающих замыканием двух шестичленных Н-циклов (рис. 3).

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Fedorova O., Fedorov Yu., Oshchepkov M.* // *Electroanalysis*. 2012. V. 24. P. 1739.
- Rakow N.A., Suslick K.S.* // *Nature*. 2000. № 406. P. 710.
- Fedorova O.* // *J. Phys. Org. Chem.* 2012. № 25. P. 835.
- Мутасова А.Д., Ощепков М.С., Ощепков А.С., Федорова О.А.* // *Успехи в химии и химической технологии*. 2014. Т. 8. № 9. С. 80.
- Сокол В.И., Колядина Н.М., Кварталов В.Б. и др.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2011. № 10. С. 2086.
- Колядина Н.М., Сокол В.И., Кварталов В.Б. и др.* // *Журн. неорган. химии*. 2013. Т. 58. № 6. С. 762.
- Сокол В.И., Кварталов В.Б., Колядина Н.М. и др.* // *Журн. неорган. химии*. 2014. Т. 59. № 10. С. 1330.
- Полякова И.Н., Сергиенко В.С., Кварталов В.Б.* // *Журн. неорган. химии*. 2016. Т. 61. № 2. С. 180.
- Полякова И.Н., Сокол В.И., Сергиенко В.С. и др.* // *Кристаллография*. 2018. Т. 63. № 3. С. 401.
- Левов А.Н., Строчкина В.М., Комарова А.И.* // *Хим. гетероцикл. соединений*. 2006. С. 139.
- Официальный сайт EDAX. <https://www.edax.com>
- Agilent Technologies. CrysAlisPro Software System, Version 41\_64.119a. Agilent Technologies Limited. Oxford. England.
- Palatinus L.* // *Acta Cryst. A*. 2004. V. 60. P. 604.
- Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* // *Z. Krist.* 2014. V. 229. № 5. P. 345.
- Diamond Crystal and Molecular Structure Visualization. <https://crystalimpact.com/diamond>.
- Логачев Н.М., Баулин В.Е., Пятова Н.Н. и др.* // *Координац. химия*. 2009. Т. 35. № 3. С. 163.
- Vatsadze S.Z., Semashko V.S., Manaenkova M.A. et al.* // *Russ. Chem. Bull. Intern. Edition*. V. 63. № 4. P. 895.
- Фонарь М.С., Фурманова Н.Г., Симонов Ю.А.* // *Журн. структур. химии*. 2009. Т. 50. С. 131.