

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ
КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

УДК 541.6;541.49;54.057;544.176

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДИТОПНЫХ
ФЕРРОЦЕНИЛБОРАТНЫХ ТРИС-ПИРИДИНОКСИМАТНЫХ
ПСЕВДОКЛАТРОХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ(II)

© 2022 г. С. А. Белова^{a, b}, А. С. Белов^{a, b}, Н. Н. Ефимов^a, А. А. Павлов^b,
Ю. В. Нелюбина^b, В. В. Новиков^b, Я. З. Волошин^{a, b, *}

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^bИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия

*e-mail: voloshin@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 01.12.2021 г.

После доработки 28.12.2021 г.

Принята к публикации 30.12.2021 г.

Трис-пиридиноксиматные псевдоклатрохелаты железа, никеля и кобальта(II) с апикальным ферроцинильным заместителем были получены с приемлемым выходом (50–70%) в кипящем этаноле темплатной конденсацией 2-ацетилпиридиноксима с ферроцинилбороновой кислотой на соответствующем ионе M^{2+} как матрице. Состав и строение выделенных в виде ионных ассоциатов с перхлорат-анионом новых дитопных соединений были установлены с помощью элементного анализа, электронной спектроскопии поглощения, MALDI-TOF масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии. По данным магнетометрии, псевдоклатрохелат железа(II) является диамагнитным соединением, тогда как температурные зависимости магнитной восприимчивости комплексов никеля и кобальта(II) характерны для высокоспиновых систем с $S = 1$ и $3/2$ соответственно. В псевдоклатрохелатах железа и никеля(II), по данным рентгеноструктурного анализа, длины связей Ni–N (2.15–2.17 Å) характерны для высокоспиновых комплексов Ni^{2+} , тогда как в его аналоге, содержащем Fe(II), они незначительно превышают 2 Å, что указывает на низкоспиновое состояние иона Fe^{2+} .

Ключевые слова: макроциклические соединения, клатрохелаты, клеточные комплексы, комплексы железа, комплексы кобальта, комплексы никеля, полиядерные соединения, ферроцен, рентгеновская дифракция, магнитометрия

DOI: 10.31857/S0044457X22080037

ВВЕДЕНИЕ

Инкапсулирование иона металла внутри полости жесткого трехмерного лиганда определяет целый ряд интересных физических и химических свойств полученных клеточных комплексов этого катиона [1], а именно: необычно высокую химическую устойчивость комплекса в различных средах и в разных степенях окисления его металлоцентра, включая стабилизацию необычных низких [1, 2] или редких высоких [3–6] окислительных состояний, неклассические проявления эффекта Яна–Теллера в этих (псевдо)макробициклических соединениях, температурные спиновые переходы и т.д. Для клатрохелатов [1] и псевдоклатрохелатов кобальта(II) [7] ранее была обнаружена медленная магнитная релаксация в отсутствие внешнего магнитного поля, т.е. они проявляют [8–16] свойства мономолекулярных магнитов, в ряде случаев характеризующихся исключительно высокими (для комплексов кобальта(II)) барьерами перемагничивания. Магнитные свойства комплексов ме-

таллов этого типа в значительной степени зависят от ряда факторов, включая их электронное и пространственное (химическое) строение, природу донорных атомов и геометрию координационного полиэдра, наличие собственного ядерного магнитного момента у инкапсулированного иона металла и окружающих его ядер и даже от гораздо менее очевидного влияния супрамолекулярной организации [1] и полиморфизма [9] их кристаллов. Все вышеперечисленные факторы определяют возможность использования соединений этого типа для создания молекулярных магнитных материалов и устройств. В связи с этим значительный фундаментальный и практический интерес представляет направленный дизайн новых дитопных (многоцентровых) молекулярных (псевдо)клеточных комплексов *d*-металлов с медленной магнитной релаксацией и способностью к внешнему переключению степени взаимодействия между их магнитно- и редокс-активными металлоцентрами. Так, биядерные псевдоклатро-

хелатные комплексы могут быть получены сшивкой 3*d*-металлсодержащими кислотами Льюиса, в частности, ферроценилбороновой кислотой. Предполагалось, что магнитное взаимодействие между металлоцентрами полученной гибридной молекулы можно регулировать путем селективного окисления или восстановления редокс-активного фрагмента, который включен в апикальный заместитель при клатрохелатном остове. Поэтому нами были получены новые ферроценилборатные *tris*-пиридиноксиматные псевдоклатрохелаты железа, кобальта и никеля(II), методом РСА определена кристаллическая и молекулярная структура комплексов железа и никеля(II), а методом магнитометрии изучены их магнитные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

В работе использовали коммерческие реагенты (Sigma-Aldrich) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, гидроксилламин гидрохлорид, 2-ацетилпиридин, ферроценилбороновую кислоту $\{\text{FcB}(\text{OH})_2\}$, сорбенты и органические растворители без дополнительной очистки. $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ получали согласно [17]. 2-Ацетилпиридиноксим (AcPyOxH) был получен по методике [18].

Элементный анализ (C, H, N) выполняли на микроанализаторе Carlo Erba (модель 1106). Содержание железа определяли спектрофотометрически. Содержание кобальта и никеля устанавливали методом рентгеновской флуоресценции. Все эти определения были выполнены в Лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН.

Масс-спектры MALDI-TOF в положительной и отрицательной областях регистрировали на масс-спектрометре MALDI-TOF-MS Bruker Autoflex II (BrukerDaltonics) в режиме reflecto-mol. Ионизацию вызывали УФ-лазером с длиной волны 337 нм. Образцы помещали на стальную пластину, в качестве матрицы использовали 2,5-дигидроксибензойную кислоту. Точность измерений составляла 0.1%.

Спектры ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР растворов в CD_2Cl_2 и CD_3CN регистрировали на спектрометрах Bruker Avance 600 и Varian Inova 400. Измерения проводили относительно остаточных сигналов этих растворителей: CD_2Cl_2 (^1H 5.32 м.д., ^{13}C 54.00 м.д.), CD_3CN (^1H 1.94 м.д., ^{13}C 1.32 м.д.). Обработку данных осуществляли с использованием программы Mestrenova 12.0.0.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов комплексов в ацетонитриле и хлористом метиле регистрировали в диапазонах 190–1000 и 230–1000 нм соответственно на спектро-

фотометре Agilent Cary 60. Индивидуальные гауссовы компоненты этих спектров рассчитывали с помощью программы Fityk [19].

Магнитные измерения проводили на магнитометре Quantum Design PPMS-9. Мелкодисперсный порошкообразный образец соответствующего комплекса суспендировали в органическом масле и герметично запечатывали в полиэтиленовый пакетик. Статическую магнитную восприимчивость измеряли в диапазоне температур 3–300 К во внешнем магнитном поле 5 кЭ. Учитывали диамагнитную поправку пакетика и масла; диамагнитный вклад этого комплекса оценивали с использованием констант Паскаля [20]. Намагниченность образца измеряли при напряженности внешнего магнитного поля в диапазоне 0–5 Тл при температурах 2, 4 и 6 К. Измерения динамической магнитной восприимчивости проводили в диапазонах частот 10–100, 100–1000 и 1000–10000 Гц в переменных магнитных полях амплитудой 5, 3 и 1 Э соответственно. Измерения выполняли как в нулевом, так и в магнитном поле напряженностью 1 кЭ в диапазоне температур 2–16 К.

Синтез комплексов

$[\text{Fe}(\text{AcPyOx})_3(\text{BFC})](\text{ClO}_4)$ (1). 2-Ацетилпиридиноксим (0.27 г, 1.98 ммоль), $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.46 г, 3.3 ммоль), NaHCO_3 (0.28 г, 3.3 ммоль) и ферроценилбороновую кислоту (0.17 г, 0.73 ммоль) растворяли/суспендировали в этаноле (3 мл) в атмосфере аргона. Реакционную смесь перемешивали 5 мин и добавляли $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.13 г, 0.66 ммоль) и этанол (4 мл). Полученную смесь кипятили в течение 30 мин, выпавший темно-красный осадок отфильтровывали, промывали этанолом (12 мл, в 3 порции), диэтиловым эфиром (10 мл, в 2 порции) и гексаном (5 мл). Продукт экстрагировали хлористым метиленом (20 мл, в 4 порции), отфильтрованный экстракт упарили досуха, твердый остаток высушивали в вакууме. Выход 0.36 г (72%).

	C	H	N	Fe
Найдено, %:	48.95;	3.87;	11.18;	14.75.
Для $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_7\text{BClFe}_2$				
вычислено, %:	49.17;	3.97;	11.10;	14.81.

Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z : 657 $[\text{M}-\text{ClO}_4]^{+}$. ^1H ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 2.66 (с, 9H, CH_3), 4.25–4.48 (м, 9H, Fc), 7.00 (д, 3H, 6-Py), 7.48 (т, 3H, 5-Py), 7.93 (д, 3H, 3-Py), 8.05 (т, 3H, 4-Py). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 13.69 (с, CH_3), 69.65, 70.54, 73.12 (все уш. с, Fc), 124.96 (с, 3-Py), 126.13 (с, 5-Py), 138.39 (с, 4-Py), 153.36 (с, 6-Py), 158.59 (с, 2-Py), 160.32 (с, C=N). ЭСП (CH_3CN), λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$, моль $^{-1}$ л см $^{-1}$): 200 (80), 226 (12), 249 (23),

278 (7.3), 290 (14), 299 (7.4), 358 (4.7), 431 (2.3), 463 (5.2), 484 (3.8), 519 (15).

[Co(AcPyOx)₃(BFc)](ClO₄) (2). 2-Ацетилпиридиноксим (0.27 г, 1.98 ммоль), NaClO₄ · H₂O (0.18 г, 1.3 ммоль), NaHCO₃ (0.28 г, 3.3 ммоль) и ферроценилбороновую кислоту (0.17 г, 0.73 ммоль) растворяли/суспендировали в этаноле (3 мл) в атмосфере аргона. Реакционную смесь перемешивали 5 мин и добавляли Co(ClO₄)₂ · 6H₂O (0.24 г, 0.66 ммоль) и этанол (4 мл). Полученную смесь кипятили в течение 40 мин, выпавший светло-коричневый осадок отфильтровывали, промывали этанолом (30 мл, в 6 порций), диэтиловым эфиром (10 мл, в 2 порции) и гексаном (5 мл). Продукт экстрагировали хлористым метиленом (20 мл, в 4 порции), отфильтрованный экстракт упаривали досуха, твердый остаток высушивали в вакууме. Выход 0.26 г (52%).

	C	H	N	Fe	Co
Найдено, %:	48.79;	3.88;	10.97;	7.25;	7.60.
Для C ₃₁ H ₃₀ N ₆ O ₇ BClCoFe					
вычислено, %:	48.98;	3.95;	11.06;	7.37;	7.77.

Масс-спектр (MALDI-TOF), *m/z*: 660 [M–ClO₄]⁺. ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, δ, м.д.): –2.78 (уш. с, 3H, 3-Py), 2.53 (уш. с, 9H, CH₃), 14.62 (уш. с, 3H, 4-Py), 24.87 (уш. с, 5H, Cp (незамещ.)), 27.20 (уш. с, 2H, β-Cp), 56.67 (уш. с, 2H, α-Cp), 80.35 (уш. с, 3H, 5-Py), 397.23 (уш. с, 3H, 6-Py). ЭСП (CH₃CN), λ_{max}, нм (ε × 10⁻³, моль⁻¹ л см⁻¹): 201 (48), 221 (25), 249 (8.6), 262 (2.7), 277 (15), 341 (5.3), 415 (0.6), 426 (0.8).

[Ni(AcPyOx)₃(BFc)](ClO₄) (3). 2-Ацетилпиридиноксим (0.28 г, 2.0 ммоль), ферроценилбороновую кислоту (0.15 г, 0.64 ммоль), NaClO₄ · H₂O (0.08 г, 0.58 ммоль) и NaHCO₃ (0.1 г, 1.17 ммоль) растворяли/суспендировали в этаноле (5 мл) в атмосфере аргона. Реакционную смесь перемешивали 5 мин и прибавляли Ni(ClO₄)₂ · 6H₂O (0.21 г, 0.58 ммоль) и этанол (5 мл). Полученную смесь кипятили при перемешивании в течение 1 ч. Выпавший ярко-оранжевый осадок отфильтровывали, промывали этанолом (10 мл, в 2 порции), диэтиловым эфиром (14 мл, в 2 порции) и гексаном (7 мл). Продукт экстрагировали хлористым метиленом (9 мл, в 3 порции), отфильтрованный экстракт упаривали досуха и твердый остаток высушивали в вакууме. Выход 0.28 г (64%).

	C	H	N	Fe	Ni
Найдено, %:	48.94;	3.84;	10.95;	7.50;	7.60.
Для C ₃₁ H ₃₀ N ₆ O ₇ BClFeNi					
вычислено, %:	48.98;	3.95;	11.06;	7.37;	7.77.

Масс-спектр (MALDI-TOF), *m/z*: 659 [M–ClO₄]⁺. ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, δ, м.д.): –24.00 (уш. с, 9H, CH₃), 3.72 (уш. м, 9H, Fc), 15.46 (уш. с, 3H, 4-Py), 44.13 (уш. с, 3H, 5-Py), 59.23 (уш. с, 3H, 3-Py), 137.32 (уш. с, 3H, 6-Py). ЭСП (CH₂Cl₂), λ_{max}, нм (ε × 10⁻³, моль⁻¹ л см⁻¹): 252 (21), 263 (2.6), 288 (13), 312 (11), 353 (0.8), 381 (0.7), 776 (0.011), 828 (0.008), 898 (0.016).

Рентгеновская дифракция

Рентгеноструктурное исследование монокристаллов [Fe(AcPyOx)₃(BFc)](ClO₄) · 2CHCl₃ (1 · 2CHCl₃) и [Ni(AcPyOx)₃(BFc)](ClO₄) · 2CH₂Cl₂ (2 · 2CH₂Cl₂), полученных медленным упариванием растворов соответствующих псевдоклатрохелатов в смесях хлороформ–гептан и хлористый метилен–гексан соответственно, проводили на дифрактометре Bruker APEX2 DUO CCD (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, ω-сканирование). Структуры расшифрованы с использованием программы ShelXT [21] и уточнены в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [22] в анизотропном приближении по *F*_{hkl}². Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в изотропном приближении по модели “наездника”. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1. Структурные данные для этих комплексов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2124333–2124334; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Трис-пиридиноксиматные псевдоклатрохелаты железа, никеля и кобальта(II) 1–3 с апикальным ферроценильным заместителем при сшивающем атоме бора были получены с приемлемым выходом (50–70%) по схеме 1 в кипящем этаноле в качестве растворителя темплатной конденсацией 2-ацетилпиридиноксима с ферроценилбороновой кислотой на соответствующем ионе M²⁺ как матрице. NaHCO₃ прибавляли для нейтрализации выделяющихся ионов H⁺, а перхлорат-анион был выбран в качестве противоиона, поскольку он образует устойчивые ионные ассоциаты с крупными полуклатрохелатными катионами.

Состав и строение полученных новых дитопных соединений установлены с помощью элементного анализа, ЭСП, MALDI-TOF масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии; их магнитные характеристики определены методом, описанным в Экспериментальной части.

В катионной области MALDI-TOF масс-спектров полученных ферроценилборатных *трис*-пиридиноксиматов 3*d*-металлов наблюдаются ин-

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения комплексов **1** · 2CHCl₃ и **3** · 2CH₂Cl₂

Параметр	1 · 2CHCl ₃	3 · 2CH ₂ Cl ₂
Брутто-формула	C ₃₃ H ₃₂ BCl ₇ Fe ₂ N ₆ O ₇	C ₃₃ H ₃₄ BCl ₅ FeN ₆ NiO ₇
<i>M</i>	995.30	1699.51
<i>T</i> , К	120	120
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Z</i>	4	4
<i>Z'</i>	1	1
<i>a</i> , Å	10.3980(13)	10.524(3)
<i>b</i> , Å	12.4045(16)	17.089(5)
<i>c</i> , Å	30.434(4)	21.029(5)
α, град	90	90
β, град	91.910(3)	99.186(6)
γ, град	90	90
<i>V</i> , Å ³	3923.3(9)	3733.4(18)
ρ _{выч} , г/см ³	1.687	1.653
μ, см ⁻¹	12.72	13.07
<i>F</i> (000)	2016	1896
2θ _{max} , град	54	54
Число измеренных отражений	32634	26283
Число независимых отражений	8565	8153
Число отражений с <i>I</i> > 3σ(<i>I</i>)	5801	4975
Количество уточняемых параметров	507	490
<i>R</i> 1	0.0650	0.0640
<i>wR</i> 2	0.1351	0.1824
GOF	1.053	0.997
Остаточная электронная плотность (eÅ ⁻³) (<i>d</i> _{max} / <i>d</i> _{min})	0.840/−0.821	1.268/−0.883

тенсивные пики соответствующих псевдоклатрохелатных катионов [M–ClO₄]⁺, характерные для ионных ассоциатов этого типа [23]. Экспериментально обнаруженное изотопное распределение в этих пиках хорошо согласуется с их теоретически рассчитанными моделями.

Число, положение и мультиплетность сигналов в ¹H и ¹³C{¹H} ЯМР-спектрах растворов полученных соединений, а также соотношение интегральных интенсивностей сигналов в спектрах ¹H ЯМР подтвердили состав и симметрию их молекул. В спектрах диамагнитного комплекса железа(II) наблюдаются характеристические сигналы метильной группы и гетероциклического фрагмента хелатирующего лигандного синтона, а также характеристические сигналы апикального ферроценильного заместителя при атоме бора. Комплексы кобальта и никеля(II) с этим же псев-

доинкапсулирующим лигандом являются высокоспиновыми парамагнитными соединениями, что следует из больших величин химических сдвигов сигналов лигандных протонов в их ¹H ЯМР-спектрах (до почти 400 м.д. в случае соединений кобальта(II)). В последнем случае, по данным [11], преобладает псевдоконтактный вклад в величины химических сдвигов, который также оказывает влияние на положение сигналов протонов апикального ферроценильного заместителя (вызывает смещение этих сигналов в область слабых полей и значительное увеличение разницы между положениями сигналов протонов в его Ср-циклах). Соответствующие смещения химических сдвигов δ_{1H} увеличиваются для протонов тех групп, которые находятся ближе к инкапсулированному парамагнитному металлоцентру Co²⁺. В спектре ¹H ЯМР комплекса никеля(II) **3**, напротив, превалирующим является контактный

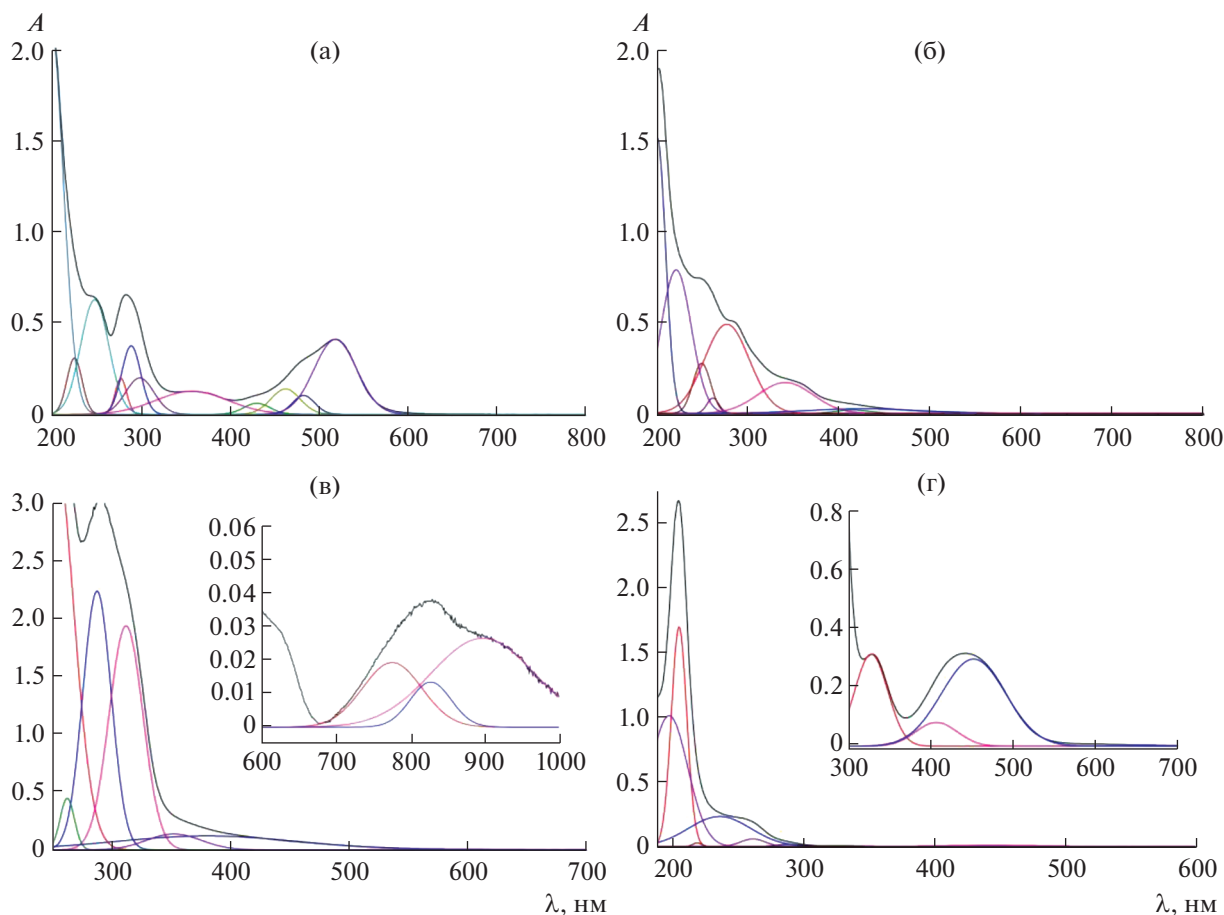


Рис. 1. Разложение ЭСП ацетонитрильных растворов комплексов железа **1** (а), кобальта **2** (б), никеля(II) **3** (в) и исходной ферроценилбороновой кислоты (г) на их гауссовы компоненты. На вставках приведены фрагменты этих спектров в ближнем УФ-, видимом и ближнем ИК-диапазонах (г и в соответственно).

вклад [11], который оказывает влияние в основном на сигналы протонов хелатирующего лигандного синтона, практически не влияя при этом на сигналы протонов апикальной группы. Действительно, сигналы протонов ферроценильного заместителя в этом спектре имеют вид неразрешенного мультиплета, который незначительно (на ~ 0.6 м.д.) смещен в область сильных полей по сравнению с таковыми в спектре ^1H ЯМР его диамагнитного Fe(II)-содержащего псевдоклатрохелатного аналога.

Разложение ЭСП раствора диамагнитного комплекса **1** в ацетонитриле (рис. 1а) позволило выделить в его видимой области три менее интенсивные ($\epsilon \sim 2\text{--}5 \times 10^3$ моль $^{-1}$ л см $^{-1}$) полосы в диапазоне 430–485 нм, а также более интенсивную ($\epsilon \sim 1.5 \times 10^4$ моль $^{-1}$ л см $^{-1}$) полосу около 520 нм. Все эти полосы были отнесены в [24] к полосам переноса заряда (ППЗ) металл–лиганд $\text{Fed} \rightarrow \text{L}\pi^*$. Большая серия полос, наблюдающаяся в УФ-области этого спектра, отнесена к $\pi\text{--}\pi^*$ -переходам как в хелатирующих пиридиноксиматных лиганд-

ных фрагментах, так и в ферроценильном заместителе при сшивающем атоме бора. Характерные для производных ферроцена [24] низкоинтенсивные ($\epsilon \sim 30\text{--}150$ моль $^{-1}$ л см $^{-1}$) полосы $d\text{--}d$ -переходов в видимом диапазоне в области 350–450 нм маскируются вышеупомянутыми интенсивными ППЗ металл–лиганд. В спектре исходной ферроценилбороновой кислоты (рис. 1г) интенсивные ($\epsilon \sim 3\text{--}30 \times 10^3$ моль $^{-1}$ л см $^{-1}$) полосы ППЗ и малоинтенсивные ($\epsilon \sim 30\text{--}120$ моль $^{-1}$ л см $^{-1}$) полосы $d\text{--}d$ -переходов наблюдаются в области 200–240 и при ~ 410 и 450 нм соответственно.

ЭСП его Co(II)-содержащего аналога **2** (рис. 1б), образованного тем же ферроценилсодержащим инкапсулирующим лигандом, содержащим в УФ-области аналогичные лиганд-центрированные полосы, в то время как в видимой области обнаружены две значительно менее интенсивные ($\epsilon \sim 6\text{--}8 \times 10^2$ моль $^{-1}$ л см $^{-1}$) полосы при 415 и 426 нм соответственно, отнесенные к $d\text{--}d$ -переходам в апикальном ферроценильном заместителе. ЭСП их Ni(II)-содержащего аналога **3**, помимо вышеупо-

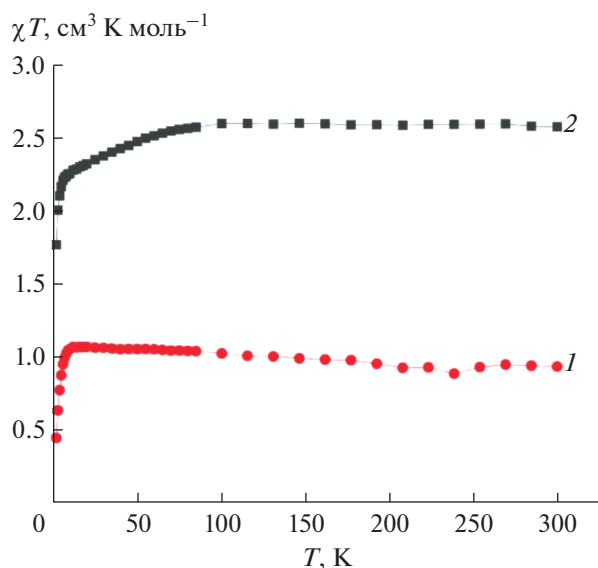


Рис. 2. Температурные зависимости χT для комплексов **2** (**2**) и **3** (**1**) в магнитном поле 5 кЭ.

мянутых высокоинтенсивных лиганд-центрированных полос, содержит также низкоинтенсивные ($\epsilon \sim 8\text{--}16 \text{ моль}^{-1} \text{ л см}^{-1}$) широкие полосы в области 770–900 нм, отнесенные к полосам $d\text{--}d$ -переходов для гексакоординирующего иона Ni^{2+} [24, 25].

Вышеописанное спиновое состояние полученных псевдоклатрохелатов $3d$ -металлов было подтверждено данными магнитометрических экспериментов. Комплекс железа(II) **2** является диамагнитным соединением во всем исследованном диапазоне температур 3–300 К. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для высокоспинового комплекса никеля(II) **3** с электронной конфигурацией d^8 (рис. 2, кривая **1**) свидетельствует о постоянстве величины $\chi T = 1.0 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$ до 10 К, что соответствует чисто спиновому значению, ожидаемому для системы с электронным спином $S = 1$. Уменьшение величины χT при температурах ниже 10 К связано, по-видимому, с эффектом насыщения под влиянием внешнего магнитного поля (эффект Зеемана) на заселенности квантовых магнитных уровней инкапсулированного иона Ni^{2+} . Напротив, в случае высокоспинового псевдоклатрохелата кобальта(II) **2** с электронной конфигурацией d^7 величины χT при температурах выше 100 К находятся в пределах 2.5–2.6 $\text{см}^3 \text{ К моль}^{-1}$ (рис. 2, кривая **2**), что выше чисто спиновой величины 1.87 $\text{см}^3 \text{ К моль}^{-1}$ для системы с электронным спином $S = 3/2$. Это свидетельствует о наличии спин-орбитального взаимодействия в случае комплекса **2**: уменьшение величины χT ниже 100 К обычно объясняется влиянием расщепления в нулевом поле, которое

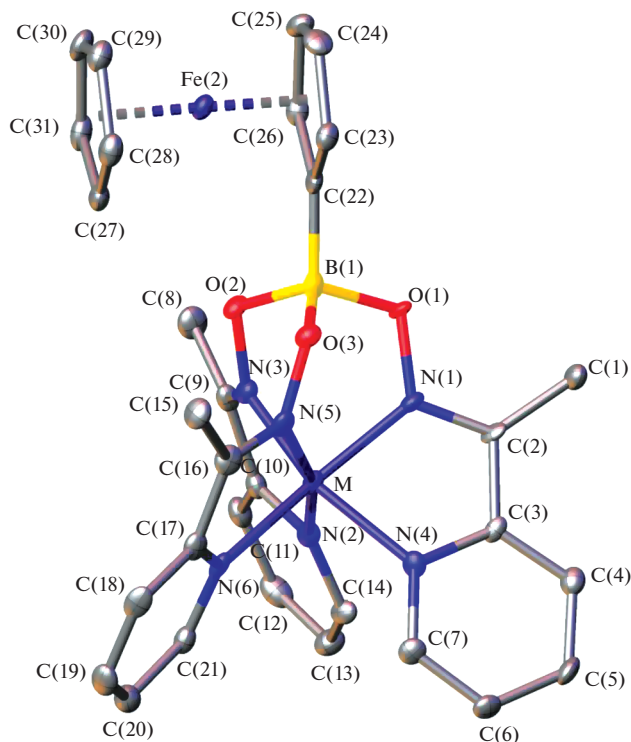


Рис. 3. Общий вид псевдоклатрохелатных катионов $[\text{Fe}(\text{AcPyOx})_3(\text{BFc})]^+$ ($M = \text{Fe}^{2+}$) и $[\text{Ni}(\text{AcPyOx})_3(\text{BFc})]^+$ ($M = \text{Ni}^{2+}$). Атомы водорода не показаны для ясности, а остальные атомы представлены в виде эллипсоидов тепловых колебаний ($p = 50\%$).

является следствием вышеупомянутого спин-орбитального взаимодействия кристаллического поля лигандов. Такие магнитные зависимости характерны для высокоспиновых псевдоклатрохелатов кобальта(II) этого типа с высокой магнитной анизотропией [11]. С другой стороны, ранее [26] было показано решающее влияние электростатического поля, обусловленного ферроценом, на увеличение магнитной анизотропии и, как следствие, эффективного энергетического барьера перемагничивания ферроценоилацетоната диспрозия.

Это также согласуется с данными рентгеноструктурного анализа *трис*-пиридиноксиматных псевдоклатрохелатов железа и никеля(II) (рис. 3). Их монокристаллы, полученные медленным упариванием растворов в смесях хлороформ–гептан и хлористый метилен–гексан, содержат две сольватные молекулы соответствующего хлорсодержащего органического растворителя на одну формульную единицу комплекса, т.е. являются кристаллосольватами состава **1** · 2 CHCl_3 и **3** · 2 CH_2Cl_2 .

По результатам проведенного для них рентгенодифракционного исследования, ионы Fe^{2+} и Ni^{2+} , инкапсулированные одним и тем же псевдо-

Таблица 2. Основные геометрические параметры псевдоклатрохелатных катионов $[\text{Fe}(\text{AcPyOx})_3(\text{BFc})]^+$ и $[\text{Ni}(\text{AcPyOx})_3(\text{BFc})]^+$

Параметр	$[\text{Fe}(\text{AcPyOx})_3(\text{BFc})]^+$	$[\text{Ni}(\text{AcPyOx})_3(\text{BFc})]^+$
M–N, Å	1.890(4)–2.003(4)	2.151(7)–2.169(7)
φ , град ^a	35.3(2)	27.3(2)
h , Å ^b	2.247(3)	2.417(3)
$S(\text{ТП})^b$	7.908	4.729
$S(\text{ТАП})^b$	2.469	5.277

^aУгол ТП–ТАП искажения $M^{II}N_6$ -координационного полиэдра (M = Fe, Ni).

^bВысота этого полиэдра.

^b“Меры симметрии”, характеризующие отклонения формы полиэдра от ТП и ТАП соответственно.

макробициклическим лигандом, при 120 К находятся в разных спиновых состояниях, что однозначно следует из анализа геометрических параметров соответствующих $M^{II}N_6$ -координационных полиэдров (табл. 2). Длины связей Ni–N (2.15–2.17 Å) иона никеля(II) с шестью донорными атомами азота трех хелатирующих пиридиноксиматных синтонов в псевдоклатрохелатном катионе $[\text{Ni}(\text{AcPyOx})_3(\text{BFc})]^+$ характерны для высокоспиновых комплексов этого иона с азотсодержащими гетероциклическими лигандами [27], тогда как в кати-

оне $[\text{Fe}(\text{AcPyOx})_3(\text{BFc})]^+$ они незначительно превышают 2 Å, что указывает на низкоспиновое состояние иона Fe^{2+} [28–30]. Кроме того, их $M^{II}N_6$ -координационные полиэдры имеют геометрию, близкую к промежуточной между тригональной призмой (ТП, угол искажения $\varphi = 0^\circ$) и тригональной антипризмой (ТАП, $\varphi = 60^\circ$), однако степень этого искажения зависит от природы инкапсулированного иона металла. Его геометрия в катионе $[\text{Fe}(\text{AcPyOx})_3(\text{BFc})]^+$ ближе к ТАП, как и ожидалось для низкоспинового иона железа(II), тогда как в катионе $[\text{Ni}(\text{AcPyOx})_3(\text{BFc})]^+$ она ближе к ТП; соответствующие углы искажения φ составляют $35.3(2)^\circ$ и $27.3(2)^\circ$ соответственно (табл. 1). Для более надежного описания такого ТП–ТАП искажения удобно использовать так называемые “меры симметрии” [31]. Чем меньше величина “меры симметрии”, соответствующей выбранному идеальному многограннику, такому как ТП или ТАП, тем точнее координационный полиэдр может быть описан этим многогранником. Величины таких “мер симметрии”, оцененные на основе рентгенодифракционных данных для комплексов $\mathbf{1} \cdot 2\text{CHCl}_3$ и $\mathbf{3} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ с использованием программы Shape 2.1 [29] (табл. 2), позволяют описать геометрию координационного полиэдра FeN_6 в псевдоклатрохелате железа(II) как искаженную ТП, а полиэдра NiN_6 в его никель(II)-содержащем аналоге как искаженную ТАП.

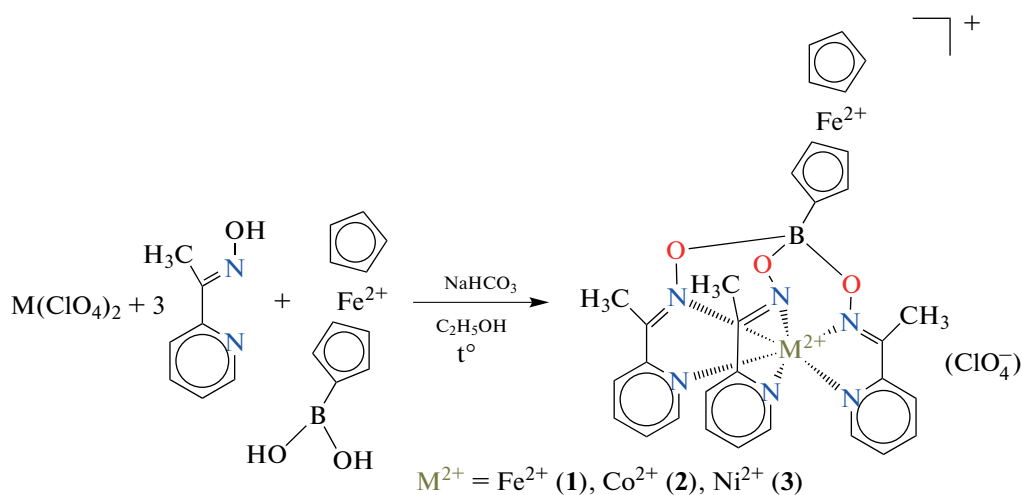


Схема 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами получены первые ферроценилборатные *трис*-пиридиноксиматные псевдоклатрохелаты железа, кобальта и никеля(II) и методом РСА установлена кристаллическая и молекулярная структура комплексов железа и никеля(II) этого типа. Их спиновые состояния и температурные зависимости магнитных

свойств изучены с использованием метода магнитометрии.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгенодифракционные исследования проведены с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при под-

держке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Магнитные измерения для полученных клеточных комплексов 3d-металлов, проведенные на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, поддержаны Российским научным фондом (21-73-20145). Спектральные измерения выполнены в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований. MALDI-TOF масс-спектры получены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья подготовлена по материалам-XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии, с. Ольгинка, Туапсинский район, 03–08 октября 2021.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волошин Я.З., Белая И.Г., Кремер Р. Клеточные комплексы металлов: клатрохелаты возвращаются. М.: Граница, 2019.
2. Voloshin Y.Z., Novikov V.V., Nelyubina Y.V. et al. // Chem. Commun. 2018. V. 54. P. 3436.
3. Tomyň S., Shylin S.I., Bykov D. et al. // Nat. Commun. 2017. V. 8. P. 14099.
4. Shylin S.I., Pavliuk M.V., D'Amario L. et al. // Chem. Commun. 2019. V. 55. P. 3335.
5. Shylin S.I., Pavliuk M.V., D'Amario L. et al. // Faraday Discuss. 2019. V. 215. P. 162.
6. Shylin S.I., Pogrebetsky J.L., Husak A.O. et al. // Chem. Commun. 2021. V. 57. P. 11060.
7. Varzatskii O.A., Penkova L.V., Kats (Menkach) S.V. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 3062.
8. Novikov V.V., Pavlov A.A., Nelyubina Y.V. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. P. 9792.
9. Pavlov A.A., Nelyubina Y.V., Kats S.V. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2016. V. 7. P. 4111.
10. Dudkin S.V., Belov A.S., Nelyubina Y.V. et al. // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 3251.
11. Pavlov A.A., Savkina S.A., Belov A.S. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 6943.
12. Varzatskii O.A., Kats S.V., Pavlov A.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 471. P. 413.
13. Pavlov A.A., Savkina S.A., Belov A.S. et al. // ACS Omega. 2018. V. 3. P. 4941.
14. Pavlov A.A., Aleshin D.Y., Savkina S.A. et al. // ChemPhysChem. 2019. V. 20. P. 1001.
15. Алешин Д.Ю., Павлов А.А., Белова С.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 12. С. 1288. <https://doi.org/10.1134/S0044457X1912002X>
16. Belov A.S., Voloshin Y.Z., Pavlov A.A. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 5845.
17. Hynes M.J., O'Shea M.T. // Dalton Trans. 1983. № 2. P. 331.
18. Aakeröy C.B., Sinha A.S., Epa K.N. et al. // Chem. Commun. 2012. V. 48. № 92. P. 11289.
19. Wojdyr M. // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. P. 1126.
20. Bain G.A., Berry J.F. // J. Chem. Educ. 2008. V. 85. № 4. P. 532.
21. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A. 2008. V. 64. P. 112.
22. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
23. Кац С.В., Севериновская О.В., Варзацкий О.А. и др. // Макрогетероциклы. 2015. Т. 8. № 3. С. 314.
24. Lever A.B.P. Inorganic Electronic Spectroscopy. Amsterdam: Elsevier, 1984.
25. Дудкин С.В., Савкина С.А., Белов А.С. и др. // Макрогетероциклы. 2018. Т. 11. С. 418.
26. Koroteev P.S., Dobrokhotova Z.V., Ilyukhin A.B. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 6405.
27. Ohtsu H., Tanaka K. // Inorg. Chem. 2004. V. 43. № 9. P. 3024.
28. Halcrow M.A. Spin-Crossover Materials: Properties and Applications. Chichester, United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd., 2013.
29. Асаченко А.Ф., Топчий М.А., Зелинский Г.Е. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1308. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20100025>
30. Pomadchik A.L., Belov A.S., Lebed E.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1503. <https://doi.org/10.1134/S0036023620100162>
31. Alvarez S. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 13447.