

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АССОЦИАТЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) С НИТРОЗАМЕЩЕННЫМИ ТЕТРАДЕНТАТНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

© 2020 г. М. П. Карушев^a, О. В. Хорошилова^b, Д. С. Курчавов^a, М. В. Новожилова^a,
И. А. Чепурная^a, А. М. Тимонов^{a,*}

^a Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе Российской академии наук,
Политехническая ул. 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

^b Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: amtimonov@yahoo.com

Поступило в Редакцию 1 сентября 2019 г.

После доработки 1 сентября 2019 г.

Принято к печати 5 сентября 2019 г.

С помощью метода рентгеноструктурного анализа установлена кристаллическая структура комплексов *N,N'*-этиленбис(3-нитросалицилидениминато)никеля(II) [Ni(3-NO₂SalEn)] и *N,N'*-(2,3-диметилбутан-2,3-диил)бис(3-нитросалицилидениминато)никеля(II) [Ni(3-NO₂SaltmEn)]. Комплекс [Ni(3-NO₂SalEn)] образует супрамолекулярные ассоциаты в кристаллической фазе, что отражается на его растворимости, термогравиметрических и спектральных характеристиках.

Ключевые слова: основания Шиффа саленового типа, комплексы никеля(II), электроноакцепторные заместители, супрамолекулярные ассоциаты

DOI: 10.31857/S00444460X20030175

Важным направлением использования комплексных соединений никеля(II) с тетрадентатными (N₂O₂) основаниями Шиффа саленового типа ([Ni(Schiff)]) является получение электроактивных материалов для химических источников тока (суперконденсаторов, литий-воздушных элементов, литий-ионных аккумуляторов) [1–4]. Ранее нами были синтезированы и идентифицированы два новых комплекса [Ni(Schiff)] с электроноакцепторными нитрогруппами в положениях 3 и 3' ароматических колец лигандов {*N,N'*-этиленбис(3-нитросалицилидениминато)никель(II) – [Ni(3-NO₂SalEn)] и *N,N'*-(2,3-диметилбутан-2,3-диил)-бис(3-нитросалицилидениминато)никель(II) – [Ni(3-NO₂SaltmEn)]}, получены полимеры на их основе, исследованы окислительно-восстановительные свойства указанных соединений [5]. В настоящей работе мы сообщаем об установлении кристаллической структуры комплексов [Ni(3-NO₂SalEn)] и [Ni(3-NO₂SaltmEn)], возможности образования ими стековых агрегатов, подобных

тем, которые образует комплекс [Ni(SalEn)] [6], а также о влиянии образования стековых агрегатов на свойства комплексов.

Кристаллическая структура комплексных соединений [Ni(3-NO₂SalEn)] и [Ni(3-NO₂SaltmEn)] была установлена методом рентгеноструктурного анализа. Пригодные для исследования образцы комплекса [Ni(3-NO₂SalEn)] были выделены кристаллизацией из насыщенного раствора в диметилсульфоксиде, кристаллы комплекса [Ni(3-NO₂SaltmEn)] – из насыщенного ацетонитрильного раствора. Растворители выбраны исходя из условия достаточной растворимости комплексов. По данным рентгеноструктурного анализа, приведенным в таблице, в исследованных кристаллах металлокомплекса [Ni(3-NO₂SalEn)] существует в виде кристаллосольвата комплекса с ДМСО в соотношении 1:1 ([Ni(3-NO₂SalEn)]·DMSO), в кристаллах [Ni(3-NO₂SaltmEn)] молекулы растворителя отсутствуют. Молекулярная структура соединений представлена на рис. 1.

Кристаллографические параметры и детали дифракционного эксперимента с кристаллами комплексов [Ni(3-NO₂SalEn)]·DMSO и [Ni(3-NO₂SaltmEn)]

Параметр	[Ni(3-NO ₂ SalEn)]·DMSO	[Ni(3-NO ₂ SaltmEn)]	Параметр	[Ni(3-NO ₂ SalEn)]·DMSO	[Ni(3-NO ₂ SaltmEn)]
Эмпирическая формула	C ₁₈ H ₁₈ N ₄ NiO ₇ S	C ₂₀ H ₂₀ N ₄ NiO ₆	Излучение	MoK _α (λ = 0.71073 Å)	MoK _α (λ = 0.71073 Å)
Молекулярная масса	493.13	471.11	Область сканирования по θ, град	6.104–54.996	5.240–54.996
Температура, К	100(2)	100(2)	Диапазон индексов	-11 ≤ h ≤ 17	-20 ≤ h ≤ 20
Сингония	Моноклинная	Моноклинная		-5 ≤ k ≤ 8	-18 ≤ k ≤ 15
Пространственная группа	P2 ₁ /n	C2/c		-26 ≤ l ≤ 27	-22 ≤ l ≤ 22
a, Å	13.4646(5)	15.850(1)	Всего отражений	8908	13632
b, Å	6.5891(3)	13.985(1)	Независимых отражений	4344	4319
c, Å	21.4827(9)	17.311(1)		R _{int} = 0.0308	R _{int} = 0.0261
β, град	97.453(4)	101.225(6)		R _{sigma} = 0.0440	R _{sigma} = 0.0278
V, Å ³	1889.8(1)	3763.8(4)	GOOF по F ²	1.056	1.033
Z	4	8	R-Факторы [I = 2σ(I)]	R ₁ = 0.0367	R ₁ = 0.0273
d _{выч} , г/см ³	1.733	1.663		wR ₂ = 0.0761	wR ₂ = 0.0640
μ, мм ⁻¹	1.191	1.081	R-Факторы [по всем отражениям]	R ₁ = 0.0507	R ₁ = 0.0351
F(000)	1016.0	1952.0		wR ₂ = 0.0815	wR ₂ = 0.0675
Размер кристалла, мм ³	0.28 × 0.25 × 0.15	0.25 × 0.24 × 0.1	Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	0.39/–0.43	0.39/–0.28
			CCDC	1866737	1866738

Как следует из полученных данных, комплекс [Ni(3-NO₂SalEn)] имеет плоскоквадратную конфигурацию, аналогичную [Ni(SalEn)] [7], т. е. при введении нитрогрупп планарность молекулы лиганда не нарушается. Комплекс [Ni(SalEn)] в кристаллическом состоянии образует два вида структур, характеризующихся взаимодействием Ni...Ni:

А – образующиеся за счет стекинг-взаимодействия цепи димеров, в которых расстояние Ni...Ni внутри димера несколько меньше, чем расстояние между металлоцентрами различных димеров; **Б** – возникающие за счет стекинг-взаимодействия между молекулами цепи, в которых расстояния между атомами никеля одинаковы по всей длине цепи [6].

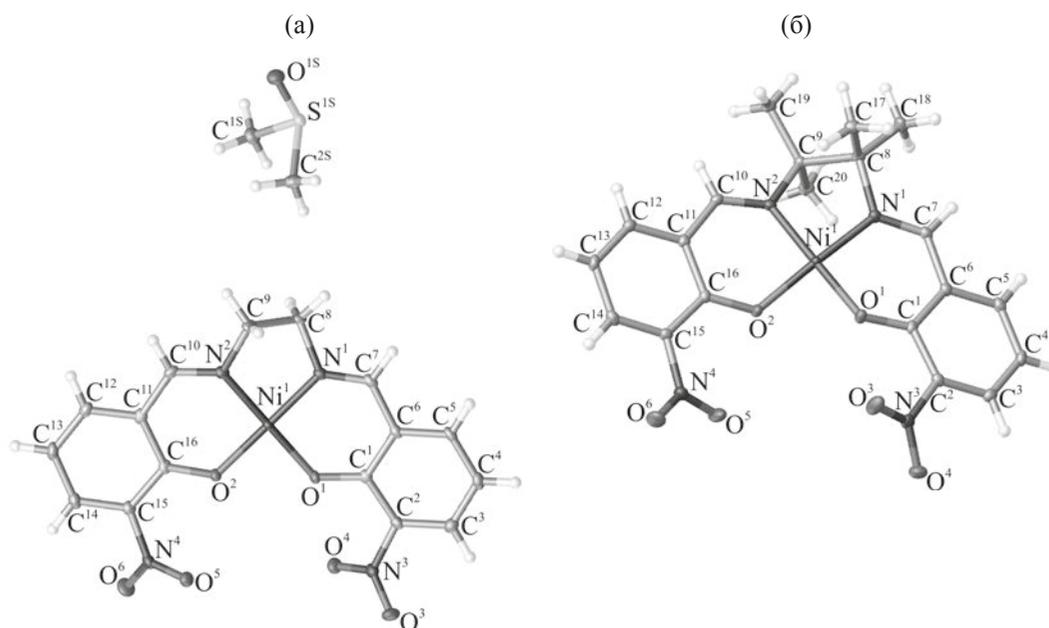


Рис. 1. Общий вид молекул комплексов $[\text{Ni}(3\text{-NO}_2\text{SalEn})]\cdot\text{DMSO}$ (а) и $[\text{Ni}(3\text{-NO}_2\text{SaltmEn})]$ (б) в кристалле.

Преимущественное образование того или иного вида структуры зависит от природы растворителя, используемого для получения кристаллов. Для пяти из шести исследованных комплексов (несольватированного $[\text{Ni}(\text{SalEn})]$ и кристаллосольватов различного состава) характерна структура А, и лишь для одного сольвата (с метанолом) – структура Б [6].

Полученный нами сольват $[\text{Ni}(3\text{-NO}_2\text{SalEn})]\cdot\text{DMSO}$ образует в твердой фазе цепочечную стекковую структуру (рис. 2), в которой расстояния $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ одинаковы (3.32 Å) и меньше, чем расстояния между атомами никеля в аналогичных цепях $[\text{Ni}(\text{SalEn})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (3.44 Å [6]). Формирование подобных структур рассматривается как результат образования связи $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ при перекрывании d_{z^2} (заполненной) и p_z (свободной) орбиталей (или комбинации этих орбиталей) одного d^8 металлического центра с орбиталями соседнего металлического центра, а также как результат межмолекулярных (дисперсионных) взаимодействий между плоскими стекковыми фрагментами [6, 8, 9]. Вклад ковалентных взаимодействий металл–металл невелик [8], что позволяет классифицировать рассматриваемые стекковые структуры как супрамолекулярные ассоциаты.

Комплекс $[\text{Ni}(3\text{-NO}_2\text{SaltmEn})]$, как и комплекс $[\text{Ni}(\text{SaltmEn})]$ [10], не образует супрамолекуляр-

ных ассоциатов из-за непланарной структуры молекул; непланарность обусловлена присутствием метильных заместителей в диаминовом мостике лиганда.

Образование супрамолекулярных ассоциатов независимо от природы исходных сольватов оказывает влияние на свойства кристаллических форм комплексов [6–9]. Для исследованных комплексных соединений установлены следующие закономерности:

– кристаллы $[\text{Ni}(3\text{-NO}_2\text{SalEn})]$ характеризуются низкой растворимостью в большинстве органических растворителей. Например, раство-

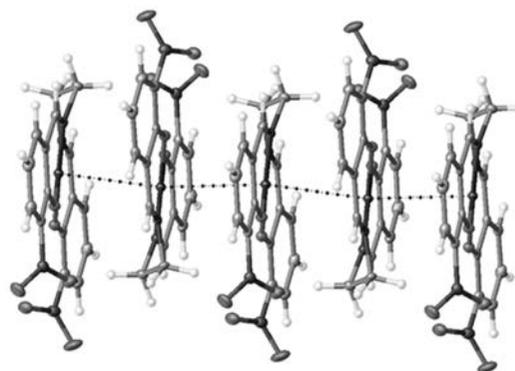


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки молекул комплекса $[\text{Ni}(3\text{-NO}_2\text{SalEn})]$. Пунктиром отмечены взаимодействия $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ в цепи молекул, связанных стеккинг-взаимодействием.

римось в ацетонитриле менее 10^{-5} моль/л (для сравнения, растворимость $[\text{Ni}(\text{3-NO}_2\text{SaltmEn})]$ 10^{-3} моль/л). Наиболее высокая растворимость $[\text{Ni}(\text{3-NO}_2\text{SalEn})]$ обнаружена в *N*-метилпирролидоне (8.0×10^{-4} моль/л) (для сравнения, растворимость $[\text{Ni}(\text{3-NO}_2\text{SaltmEn})]$ 1.7×10^{-1} моль/л, $[\text{Ni}(\text{SalEn})]$ – 1.2×10^{-1} моль/л);

– на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии кристаллов комплекса $[\text{Ni}(\text{3-NO}_2\text{SalEn})]$ в диапазоне температур 170–200°C наблюдается эндотермический процесс, не сопровождающийся изменением массы образца. Указанный процесс регистрируется также при превращении комплекса $[\text{Ni}(\text{SalEn})]$ и отсутствует при превращении комплексов $[\text{Ni}(\text{3-NO}_2\text{SaltmEn})]$ и $[\text{Ni}(\text{SaltmEn})]$, что позволяет отнести его к термическому разложению супрамолекулярных ассоциатов;

– на электронных спектрах поглощения кристаллических комплексов $[\text{Ni}(\text{3-NO}_2\text{SalEn})]$ и $[\text{Ni}(\text{SalEn})]$ наблюдаются полосы поглощения в диапазоне 700–900 нм; эти полосы отсутствуют на спектрах растворов данных комплексов во всех исследованных растворителях, а также на спектрах кристаллических комплексов $[\text{Ni}(\text{3-NO}_2\text{SaltmEn})]$ и $[\text{Ni}(\text{SaltmEn})]$. Можно предположить, что указанные полосы поглощения связаны с образованием супрамолекулярных ассоциатов.

Таким образом, установлена структура комплексов $[\text{Ni}(\text{3-NO}_2\text{SalEn})]$ и $[\text{Ni}(\text{3-NO}_2\text{SaltmEn})]$, обнаружена способность плоскоквадратных молекул $[\text{Ni}(\text{3-NO}_2\text{SalEn})]$ к образованию супрамолекулярных ассоциатов в кристаллах, что приводит к низкой растворимости соединения и проявляется в наличии эндотермического процесса разложения кристаллических образцов на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии, а также полос поглощения при 700–900 нм на спектрах кристаллической фазы комплекса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплексные соединения $[\text{Ni}(\text{3-NO}_2\text{SalEn})]$ и $[\text{Ni}(\text{3-NO}_2\text{SaltmEn})]$ синтезированы по методике, описанной в работе [5]. Для получения кристаллических образцов комплексов и исследования их растворимости использовали ДМСО (ХЧ, Вектон), ацетонитрил (ОСЧ, Криохром), метанол (ХЧ, Вектон), *N*-метилпирролидон (99.5%, Merck).

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре Agilent Technologies Excalibur Eos с использованием монокроматического микрофокусного MoK_α -излучения при 100 К. Данные интегрировали с поправками Лоренца, на фон и поляризационные эффекты в программном комплексе CrysAlisPro [11]. Поправка на поглощение введена в программном комплексе CrysAlisPro эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме шкалирования SCALE3 ABSPACK. Структуры решены методом Charge Flipping и уточнены с использованием программы SHELXL [12], встроенной в комплекс OLEX2 [13]. Исследования проведены с использованием оборудования Ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджской базе рентгеноструктурных данных (CCDC 1866737–1866738).

Данные по растворимости комплексов получены при 25°C. Комплексное исследование образцов методами дифференциально-сканирующей калориметрии и термогравиметрии проведено на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F3 при нагревании в тиглях из оксида алюминия в атмосфере аргона со скоростью 10 град/мин. Электронные спектры регистрировали с помощью спектрофотометра СФ-2000 (ОКБ Спектр).

Кристаллические образцы комплексов получали на поверхности стекла, покрытого проводящим слоем оксидов индия и олова (Sigma Aldrich) по методике, аналогичной приведенной в работе [14]: горячий насыщенный раствор комплекса наносили горячей пипеткой на горячее стекло с последующей сушкой. Для приготовления растворов использовали ДМСО для $[\text{Ni}(\text{3-NO}_2\text{SalEn})]$, ацетонитрил для $[\text{Ni}(\text{3-NO}_2\text{SaltmEn})]$ и $[\text{Ni}(\text{SaltmEn})]$, метанол для $[\text{Ni}(\text{SalEn})]$. Стекла с нанесенным раствором $[\text{Ni}(\text{3-NO}_2\text{SalEn})]$ в ДМСО сушили 12 ч при 120°C, с остальные образцы – 12 ч при 60°C. Образец после сушки представлял собой тонкую равномерную пленку, состоящую из отдельных кристаллов комплекса.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-00545а).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alekseeva E.V., Chepurnaya I.A., Malev V.V., Timonov A.M., Levin O.V.* // *Electrochim. Acta.* 2017. Vol. 225. P. 378. doi 10.1016/j.electacta.2016.12.135
2. *Чепурная И.А., Логвинов С.А., Карушев М.П., Тимонов А.М., Малев В.В.* // *Электрохимия.* 2012. Т. 48. С. 590; *Chepurnaya I.A., Logvinov S.A., Karushev M.P., Timonov A.M., Malev V.V.* // *Russ. J. Electrochem.* 2012. Vol. 48. P. 538. doi 10.1134/S1023193512040040
3. *Yan G., Li J., Zhang Y., Gao F., Kang F.* // *J. Phys. Chem. (C).* 2014. Vol. 118. P. 9911. doi 10.1021/jp500249t
4. *Карушев М.П., Белоус С.А., Лаверова Т.С., Чепурная И.А., Тимонов А.М., Коган С.* Пат. 2575194 (2014) // *Б. И.* 2016. № 5.
5. *Курчавов Д.С., Карушев М.П., Тимонов А.М.* // *ЖОХ.* 2018. Т. 88. Вып. 7. С. 1219; *Kurchavov D.S., Karushev M.P., Timonov A.M.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. N 7. P. 1553. doi 10.1134/S1070363218070332
6. *Siegler M. A., Lutz M.* // *Cryst. Growth Design.* 2009. Vol. 9. N 2. P. 1195. doi 10.1021/cg801109n
7. *Hobday M.D., Smith T.D.* // *Coord. Chem. Rev.* 1973. Vol. 9. P. 311. doi 10.1016/S0010-8545(00)82081-0
8. *Novikov A.S.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. Vol. 483. P. 21. doi 10.1016/j.ica.2018.08.002
9. *Thomas T.W., Underhill A.E.* // *Chem. Soc. Rev.* 1972. Vol. 1. P. 99. doi 10.1039/CS9720100099
10. *Santos I.C., Vilas-Boas M., Piedade M.F.M., Freire C., Duarte M.T., de Castro B.* // *Polyhedron.* 2000. Vol. 19. P. 655. doi 10.1016/S0277-5387(00)00300-4
11. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.37.35 (release 13-08-2014).
12. *Sheldrick G.M.* // *Acta Cryst.* 2015. Vol. C71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
13. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H.* // *J. Appl. Cryst.* 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726
14. *Anex B.G., Krist F.K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1967. Vol. 89. N 24. P. 6114. doi 10.1021/ja01000a020

Supramolecular Associates of Nickel(II) Complexes with Nitro-Substituted Tetradentate N₂O₂ Schiff Base Ligands

M. P. Karushev^a, O. V. Khoroshilova^b, D. S. Kurchavov^a, M. V. Novozhilova^a,
I. A. Chepurnaya^a, and A. M. Timonov^{a,*}

^a Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences (Ioffe institute), St. Petersburg, 194021 Russia

^b St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: amtimonov@yahoo.com

Received September 1, 2019; revised September 1, 2019; accepted September 5, 2019

Crystal structures of *N,N*-ethylenebis(3-nitrosalicylideneiminato)nickel(II) [Ni(3-NO₂SalEn)], and *N,N*-(2,3-dimethylbutane-2,3-diyl)bis(3-nitrosalicylideneiminato)nickel(II) [Ni(3-NO₂SaltmEn)] were determined by single crystal X-ray diffraction analysis. The ability of [Ni(3-NO₂SalEn)] to form supramolecular associates in the crystal phase, which affects its solubility, thermogravimetric, and spectral features, was demonstrated.

Keywords: N₂O₂ type Schiff bases, nickel(II) complexes, electron withdrawing substituents, supramolecular associates