

УДК 546.831.16

СТЕРЕОХИМИЯ *цис*-ТЕТРАФТОРОКОМПЛЕКСОВ ТИТАНА С (1*RS*,2*SR*)-СТЕРЕОИЗОМЕРАМИ 1-*Ac*-2-[Ph₂P(O)]-ЦИКЛОГЕКСАНА В CH₂Cl₂

© 2024 г. Е. Г. Ильин^{1,*}, А. С. Паршаков¹, В. И. Привалов¹, А. В. Чураков¹,
Г. В. Бодрин², Е. И. Горюнов²

¹Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

*e-mail: eg_ilin@mail.ru

Поступила в редакцию 04.05.2023 г.

После доработки 13.06.2023 г.

Принята к публикации 19.06.23 г.

Синтезирован монодентатный фосфорилсодержащий лиганд 1-*Ac*-2-[Ph₂P(O)]-циклогексан (L), имеющий два асимметрических атома углерода. Изучена его кристаллическая структура и установлено, что он представляет собой рацемическую смесь (1*R*,2*S*)- и (1*S*,2*R*)-стереоизомеров. Методами ЯМР ¹⁹F{¹H} и ³¹P{¹H} изучено комплексообразование L с TiF₄ в CH₂Cl₂. Определен состав образующихся в растворе комплексов. На основе анализа спектров ЯМР¹⁹F и ³¹P, с учетом концепции гетеротропности органических соединений, установлено образование в растворе рацемического и мезо-диастереоизомеров октаэдрического комплекса *цис*-TiF₄L₂. Показано влияние оптической конфигурации стереоизомеров монодентатного лиганда, сосуществующих в координационной сфере октаэдрических *цис*-тетрафторокомплексов *d*⁰-переходных металлов [MF₄L₂], на химические сдвиги атомов фтора, расположенных в *транс*-положении друг к другу. В мезо-диастереомере *цис*-TiF₄L₂ это приводит к неэквивалентности атомов фтора на ординате F–Ti–F' октаэдра, и в спектре ЯМР¹⁹F{¹H} наблюдается константа спин-спинового взаимодействия $J_{\text{FF}'} = 286.1$ Гц.

Ключевые слова: тетрафторид титана, комплексообразование, ЯМР, стереохимия

DOI: 10.31857/S0132344X24020032 **EDN:** OSCMYU

Фосфорилсодержащие лиганды находят широкое применение в процессах разделения и очистки переходных и редкоземельных металлов, а также в технологии радиоактивных элементов [1]. Полярность группы P=O придает ей высокую комплексообразующую способность по отношению к соединениям металлов этого класса. Что касается фундаментальных исследований фосфорорганических соединений как лигандов, то наиболее интересными объектами являются диорганилалкилфосфиноксиды, в особенности *P*, *P*-дифенильные производные, содержащие в алкильной части различные функциональные группы (X = C(O)R, C(O)NR₂, OH, COOH, NRH, NH₂ и др.). Это позволяет варьировать природу неэквивалентных донорных центров, их число, относительное расположение и тип связывающих их мостиковых групп (предельные и непредельные углеводородные спейсеры, циклические, в том числе азотсодержащие гетероциклы). Получены первые комплексы представителей недавно открытого класса фосфорорганических соединений – диорганилфосфорилалканонов –

активных экстрагентов для актинидов [2] с фторидами *d*⁰-переходных металлов. Изучены реакции их простейших представителей – Ph₂P(O)CH₂C(O)Me и Ph₂P(O)(CH₂)₂C(O)Me с фторидами переходных элементов групп IV и V – TiF₄ [3, 4] и TaF₅ [5]. Установлена необычно высокая устойчивость семичленного хелатного гетероцикла TiF₄[Ph₂P(O)CH₂CH₂C(O)NMe₂] и исследована его конформационная изомерия в растворе [6] и в кристаллическом состоянии [7]. При хелатной координации PhP(O)[CH₂C(O)NMe₂]₂ через группы P=O и C=O к TiF₄ наблюдалось образование хирального тетрафторокомплекса, что нашло отражение в спектрах ЯМР ¹⁹F [8].

Стереоизомеры октаэдрического *цис*-тетрафторокомплекса *d*⁰-переходного элемента впервые удалось наблюдать методом ЯМР ¹⁹F при изучении продуктов реакции TiF₄ с монодентатным лигандом Ph₂P(O)CH₂CH(OH)Me (L') [9], содержащим в углеводородном радикале один асимметрический атом углерода и представляющим собой рацемическую смесь двух энантио-

меров. Было показано, что в растворе образуются рацемические – $(\text{TiF}_4\text{L}'_R\text{L}'_R + \text{TiF}_4\text{L}'_S\text{L}'_S)$ и мезо- $(\text{TiF}_4\text{L}'_R\text{L}'_S)$ диастереомеры комплексов *цис*- и *транс*- $\text{TiF}_4\text{L}'_2$. Стереохимия комплексообразования TiF_4 с ациклическим дифенилфосфорилалканом $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CHMeCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Et}$ (L'), в котором хиральный атом углерода связан непосредственно с атомом фосфора лиганда, носит аналогичный характер [10].

Целью настоящей работы было исследование методом ЯМР $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ комплексообразования TiF_4 с циклическим дифенилфосфорилалканом – 1-ацетил-2-дифенилфосфорилциклогексаном (1-Ас-2-[$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_{10}$] (L) – монодентатным лигандом, имеющим два асимметрических атома углерода: 1 – C(1), 2 – C(6) (рис. 1). Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) установлено, что L представляет собой рацемическую смесь (1R,2S)- и (1S,2R)-стереоизомеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали TiF_4 , синтезированный фторированием порошка металла элементарным фтором. 1-Ацетилциклогексен (Aldrich, 97%) использовали без дополнительной очистки. Дифенилхлорфосфин (ДФХФ, Aldrich, 98%) непосредственно перед реакцией перегоняли в вакууме. Все операции проводили в атмосфере аргона.

Для исследования готовили раствор с отношением L: TiF_4 несколько выше двух, чтобы основной формой в растворе был комплекс TiF_4L_2 . Расчетное количество TiF_4 вводили в раствор L в CH_2Cl_2 и затем перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 мин при комнатной температуре. При этом наблюдали полное растворение TiF_4 . Все операции проводили в атмосфере сухого азота.

Спектры ЯМР $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ продуктов реакции TiF_4 с L в области температур 298–213 К регистрировали на спектрометре Bruker AC-300. Химические сдвиги ЯМР ^{19}F и ^{31}P измеряли относительно CCl_3F и 85%-ной H_3PO_4 соответственно.

Спектры ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ фосфорилкарбонильного лиганда (L) регистрировали на приборе Bruker AV-500 (рабочая частота 500.13 МГц (^1H), 125.77 МГц ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) и 202.46 МГц ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$)) в растворе CDCl_3 ($c = 0.1$ моль/л). Внутренний эталон для спектров ЯМР ^1H – сигна-

лы остаточных протонов дейтерированного растворителя ($\delta_{\text{H}} = 7.27$ м.д.), а для спектров ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ – сигналы ядер атомов углерода дейтерированного растворителя ($\delta_{\text{C}} = 77.00$ м.д.); внешний эталон для спектров ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ – 85%-ная H_3PO_4 . Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ проводили с использованием корреляций COSY, HMQC и HMBC.

РСА соединения L выполнен на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture при температуре 220 К (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор). Кристаллы L ($\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{P}$, $M = 326.35$) моноклинные, пр. гр. $P2_1/n$, $a = 12.4626(3)$, $b = 9.1152(2)$, $c = 15.6019(4)$ Å, $b = 96.854(1)^\circ$, $V = 1759.70(7)$ Å³, $Z = 4$, $\rho(\text{выч.}) = 1.232$ г/см³, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.164$ мм⁻¹, $F(000) = 696$. Интенсивности 19066 отражений (из них 3842 независимых, $R_{\text{int}} = 0.0281$) измерены методом ω -сканирования в интервале $1.98^\circ < \theta < 27.00^\circ$ ($-14 \leq h \leq 15$, $-11 \leq k \leq 11$, $-19 \leq l \leq 19$). Адсорбционная коррекция введена на основании измерений интенсивностей эквивалентных отражений [11]. Структура расшифрована прямым методом; все неводородные атомы уточнены полноматричным анизотропным МНК по F^2 (SHELXTL [12]). Все атомы водорода найдены из разностного синтеза Фурье и уточнены изотропно. Окончательное значение факторов расходимости составило $R_1 = 0.0362$ для 3247 отражений с $I > 2\sigma(I)$ и $wR_2 = 0.0968$ по всему массиву данных с использованием 300 параметров уточнения. $\text{GOOF} = 1.028$, $\Delta\rho(\text{min/max}) = -0.360/0.365$, $\text{e}/\text{Å}^3$.

Кристаллографические параметры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2233632; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Синтез 1-Ас-2-[$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_{10}$] (L), не описанный ранее в литературе, выполняли из коммерчески доступного ДФХФ с использованием двухстадийного “one-pot” процесса (схема 1).

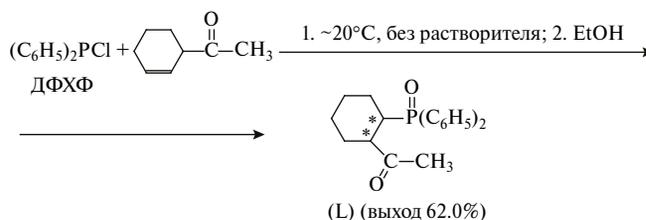


Схема 1.

К 3.7 г (0.0168 ммоль) ДФХФ прибавляли 2.15 г (0.0173 моль) 1-ацетилциклогексена, тщательно перемешивали, выдерживали реакционную смесь в отсутствие света при комнатной температуре 70 ч, затвердевшую реакционную массу разлагали 3.9 г (0.085 моль) в абсолютном EtOH. Избыток спирта удаляли в вакууме, остаток последовательно экстрагировали кипящим гексаном (3 × 20 мл) и кипящим гептаном (3 × 20 мл), экстракты объединяли, охлаждали до комнатной температуры, выпавший осадок отделяли и сушили в вакууме (~10 Торр) 1 ч при 110°C. Выход L 3.4 г (62.0%). $T_{\text{пл}} = 143\text{--}144^\circ\text{C}$ (циклогексан).

Найдено, %:	C 73.56;	H 7.17;	P 9.44.
Для C ₂₀ H ₂₃ O ₂ P			
вычислено, %:	C 73.60;	H 7.10;	P 9.49.

На первой стадии этого процесса ДФХФ взаимодействует с 1-ацетилциклогексеном в отсутствие растворителя при комнатной температуре с образованием твердого аддукта, который при обработке абсолютным этанолом превращается в соответствующее целевое соединение. Необходимо отметить, что данный процесс протекает стереоспецифично и образующийся лиганд L, по данным спектров ЯМР, представляет собой лишь один из двух теоретически возможных рацемических диастереомеров.

Спектр ЯМР ¹H (δ_{H} , м.д.): 1.25–1.44 м. (3H, ³CH₂- + ⁴CH₂- + ⁶CH₂-циклогексан); 1.50–1.62 м (1H, ³CH₂-циклогексан); 1.62–1.85 м. (3H, ⁴CH₂- + ⁵CH₂-циклогексан); 1.90 с. (3H, CH₃); 2.00–2.09 м (1H, ⁶CH₂-циклогексан); 2.96–3.06 м (2H, ¹CH- + ²CH-циклогексан); 7.44 д.т. (2H, *m*-C₆H₅, ³J_{H-H} = 7.4 Гц, ⁴J_{H-P} = 2.8 Гц); 7.46–7.55 м. (4H, *m*- + *p*-C₆H₅); 7.76–7.86 м. (4H, *o*-C₆H₅).

Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (δ_{C} , м.д.): 24.40 с. (C⁵-циклогексан); 24.64 д. (C³-циклогексан, ²J_{C-P} = 1.8 Гц); 24.83 д. (C⁴-циклогексан, ³J_{C-P} = 10.9 Гц); 29.13 с. (CH₃); 29.63 д. (C⁶-циклогексан, ³J_{C-P} = 9.1 Гц); 36.12 д. (C²-циклогексан, ¹J_{C-P} = 69.9 Гц); 48.33 д. (C¹-циклогексан, ²J_{C-P} = 1.8 Гц); 128.41 д. (*m*-C₆H₅, ³J_{C-P} = 11.3 Гц); 128.60 д. (*m*-C₆H₅, ³J_{C-P} = 11.4 Гц); 131.18 д. (*o*-C₆H₅, ²J_{C-P} = 9.1 Гц); 131.60 д. (*o*-C₆H₅, ²J_{C-P} = 9.1 Гц); 131.64 д. (*p*-C₆H₅, ⁴J_{C-P} = 2.3 Гц); 131.78 д. (*unco*-C₆H₅, ¹J_{C-P} = 95.8 Гц); 131.80 д. (*p*-C₆H₅, ⁴J_{C-P} = 2.7 Гц); 132.24 д. (*unco*-C₆H₅, ¹J_{C-P} = 94.0 Гц); 210.87 д. (C = O, ³J_{C-P} = 3.6 Гц). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (δ_{P} , м.д.): 35.87 с.

Монокристаллы лиганда L получали путем перекристаллизации из циклогексана.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярная структура лиганда 1-Ас-2-[Ph₂P(O)]C₆H₁₀ (L) показана на рис. 1. Длины связей и валентные углы имеют обычные для органических соединений значения [13]. Циклогексановое кольцо принимает конформацию кресла. Заместители Ph₂P=O и MeC=O находятся в соседних позициях и оба занимают экваториальные положения.

По данным РСА, L имеет два ассиметрических атома углерода и представляет собой рацемическую смесь (1R,2S)- и (1S,2R)-энантиомеров (см. рис. 1).

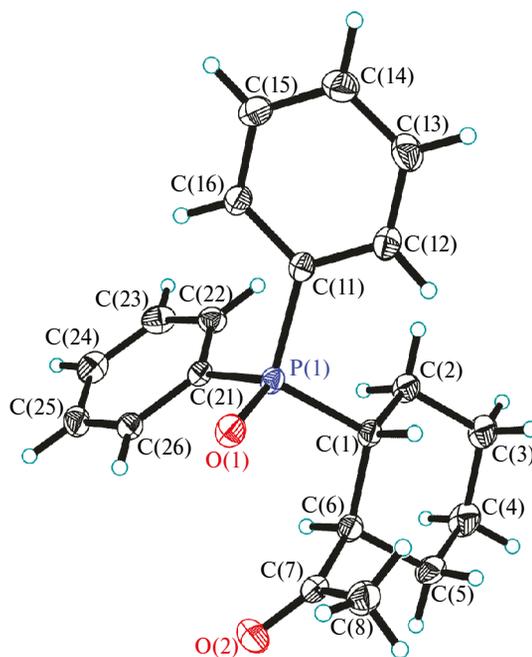


Рис. 1. Молекулярная структура лиганда L. Тепловые эллипсоиды показаны с 50%-ной вероятностью.

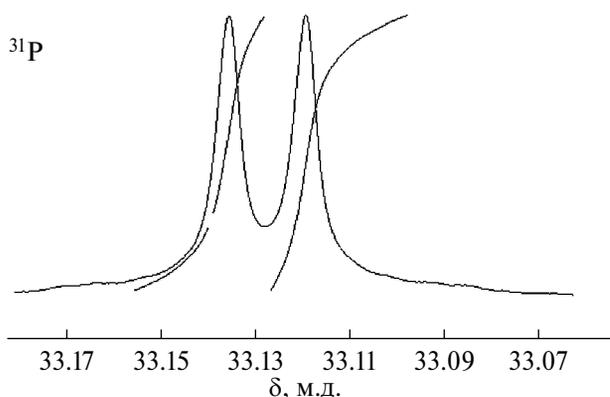


Рис. 2. Спектр ЯМР ³¹P{¹H} 0.1 М раствора лиганда в L-PhCHMeNH₂.

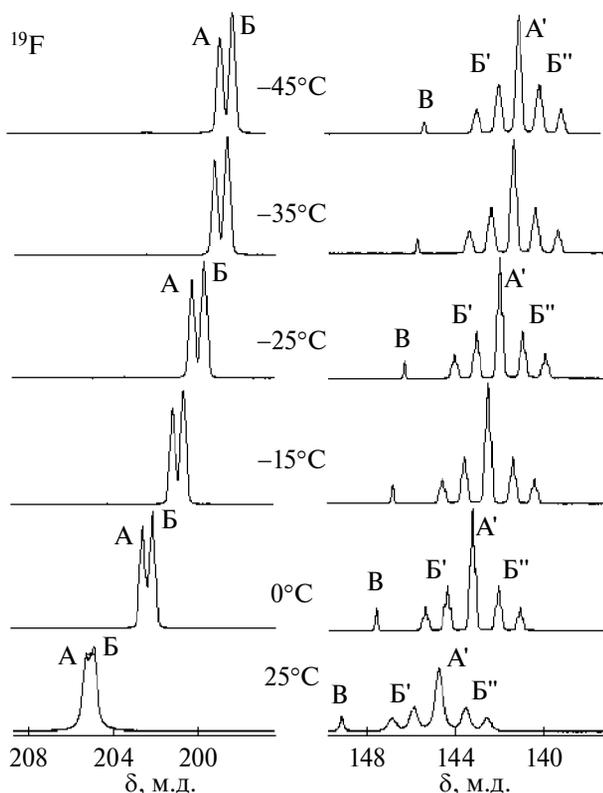


Рис. 3. Температурная зависимость спектров ЯМР¹⁹F{¹H} раствора $TiF_4 + 2L$ в CH_2Cl_2 . А, А' — линии рацемических, Б, Б', Б'' — мезо-диастереомеров *цис*- TiF_4L_2 . В — линия *транс*- TiF_4L_2 .

Существование лиганда в растворе в виде рацемической смеси двух энантиомеров подтверждено методом ЯМР³¹P{¹H}. В спектре раствора L в $L-PhCHMeNH_2$ ($c = 0.1$ моль/л) наблюдалось два синглетных сигнала равной интенсивности (рис. 2).

Поскольку преимущественное образование тетрафторидом титана комплексов с монодентатными лигандами TiF_4X_2 наблюдается при введении двух и более молей лиганда на моль TiF_4 [3, 4], соответствующие растворы были приготовлены и изучены методом ЯМР ¹⁹F и ³¹P. На рис. 3 приведена температурная зависимость спектра ЯМР ¹⁹F{¹H} раствора с отношением $TiF_4 : L$ несколько выше двух в CH_2Cl_2 .

При комнатной температуре в спектре ЯМР ¹⁹F{¹H} наблюдались две группы резонансных линий А, Б в области 205 м.д. и А', Б', Б'' — в области 145 м.д. (см. рис. 3). Положение этих сигналов и равенство суммарных интенсивностей указывало на присутствие в растворе двух тетрафторокомплексов титана *цис*- TiF_4L_2 . При сравнении областей химических сдвигов с известными

данными [4–6] линии А и Б в слабом поле мы отнесли к резонансным сигналам атомов фтора F², находящимся в *транс*-положении к группам P=O на ординатах октаэдра F²—Ti—OP...L, а сигналы Б', А', Б'' в более сильном поле — к атомам фтора F¹, расположенным в *транс*-положении друг к другу, на ординате F¹—Ti—F¹.

Спектр ЯМР¹⁹F первого порядка октаэдрического комплекса *цис*- MF_4X_2 представляет собой два триплета равной интенсивности, отвечающие двум парам неэквивалентных атомов фтора — на ординатах F¹—Ti—F¹ и F²—T—X октаэдра [4–6, 13]. Появление большего числа мультиплетных резонансных линий, по нашему мнению, указывает на присутствие в растворе диастереоизомеров тетрафторокомплекса *цис*- TiF_4L_2 , образование которых может быть связано с тем, что L представляет собой рацемическую смесь двух энантиомеров (1R,2S) и (1S,2R).

Два триплета А, А' равной интенсивности отнесены к диастереомеру *цис*- TiF_4L_2 , имеющему две неэквивалентные позиции атомов фтора, в котором атомы фтора на ординате F¹—Ti—F¹ эквивалентны. Три группы линий — дублет дублетов Б и дублеты триплетов Б' и Б'' с соотношением интенсивностей 2 : 1 : 1 (спектр ЯМР второго порядка A_2XU) связаны с присутствием в растворе диастереомера *цис*- TiF_4L_2 , в котором атомы фтора в *транс*-положении друг к другу F¹—Ti—F¹ неэквивалентны. Сохраняющаяся при изменении хим. сдвигов дублеты триплетов Б' и Б'' (с уменьшением температуры образца) величина разности резонансных частот между триплетами в дублетах Б' и Б'' равная 286.1 Гц, позволяет отнести ее к константе спин-спинового взаимодействия между неэквивалентными атомами фтора F¹ и F¹, расположенными в *транс*-положении друг к другу ($KCCB J_{F1F1'}$).

Малоинтенсивный синглет В в этой области (см. рис. 3) несколько в более слабом поле отнесен к изомеру *транс*- TiF_4L_2 . В спектрах ЯМР ¹⁹F тетрафторокомплексов d⁰-переходных металлов MF_4X_2 сигналы *транс*-изомеров расположены в области химических сдвигов сигналов атомов фтора F¹ на ординате F¹—M—F¹ *цис*-изомеров [14]. Как отмечалось выше, сигналы атомов фтора F², находящихся в *транс*-положении к молекулярному донору, на ординате F²—Ti—O=P располагаются существенно в более слабом поле (линии А и Б рацемического и мезо-диастереоизомеров *цис*- TiF_4L_2 соответственно). Относительно малая интенсивность сигнала *транс*- TiF_4L_2 по

сравнению с линиями *цис*-изомера TiF_4L_2 связана с упрочнением в *цис*-изомере связей двух ионов фтора F^2 (расположенных в *транс*-положении к более слабому молекулярному донору — $\text{P}=\text{O}$ группе $\text{F}^2\text{—Ti—O}=\text{P}$) с центральным ионом титана, тогда как в *транс*-изомере атомы фтора располагаются в *транс*-положении друг к другу $\text{F}^1\text{—M—F}^1$ [14].

В общем случае для комплекса *цис*- TiF_4L_2 , содержащего два лиганда L, каждый из которых имеет два асимметрических атома углерода, теоретически возможно образование 2^4 оптических диастереоизомеров, т.е. 16 [9]. Однако L представляет собой рацемическую смесь двух энантиомеров (1R,2S) и (1S,2R), следовательно, диастереоизомеров комплекса *цис*- TiF_4L_2 может быть лишь четыре: $\text{TiF}_4\text{L}_{1R,2S}\text{L}_{1R,2S}$, $\text{TiF}_4\text{L}_{1S,2R}\text{L}_{1S,2R}$, $\text{TiF}_4\text{L}_{1R,2S}\text{L}_{1S,2R}$, $\text{TiF}_4\text{L}_{1S,2R}\text{L}_{1R,2S}$.

В спектре ЯМР $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ мы наблюдаем сигналы двух диастереоизомеров *цис*- TiF_4L_2 , в одном из которых атомы фтора, расположенные в *транс*-положении друг к другу эквивалентны, а в другом — неэквивалентны.

Для отнесения групп линий А, А' и Б, Б', Б'' в спектрах ЯМР ^{19}F к возможным диастереоизомерам комплекса *цис*- TiF_4L_2 были взяты за основу фундаментальные работы по определению стереохимической конфигурации хиральных молекул органических соединений методами спектроскопии ЯМР [15, 16]. В частности, рассмотрение органических молекул, имеющих два асимметрических центра, разделенных углеродным атомом. Молекулы, содержащие симметрично расположенные хиральные группы (G_R , G_S), разделенные одним атомом углерода, существуют в формах мезо- или оптически неактивного изомера и оптически активных рацемических изомеров (схема 2) [17]. Для таких молекул соотношения симметрии между протонами позволяют различать мезо- и рацемические изомеры методом ЯМР [18].



Схема 2.

В рацемических изомерах хиральные группы (G_R или G_S) имеют одинаковую абсолютную конфигурацию и могут поменяться операцией симметрии C_2 , протоны у мостикового атома углерода являются изохронными [16] и в спектрах ПМР не различаются. В мезо-изомере хиральные группы имеют противоположные конфигурации [16] и не могут быть совмещены никакой операцией симметрии, поэтому протоны у мостикового атома углерода диастереотопны и должны быть анизохронными [16], т.е. могут различаться в спектрах ПМР.

Аналогичные рассуждения, по нашему мнению, могут быть перенесены и на органические молекулы, содержащие подобно лиганду L только два типа стереоизомеров — (1S,2R) и (1R,2S), для которых рацемические и мезо-изомеры (схема 3) также можно различить с использованием спектроскопии ЯМР.



Схема 3.

Заменяв атом углерода на атом титана, а атомы водорода — на аксиальные атомы фтора F^1 , мы применили это к диастереоизомерам октаэдрического комплекса *цис*- TiF_4L_2 и отнесли два сигнала равной интенсивности А, А' к рацемическому диастереомеру, представляющему собой смесь энантиомеров — *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_{1R,2S}\text{L}_{1R,2S}$ и *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_{1S,2R}\text{L}_{1S,2R}$, а группу линий Б, Б', Б'' — к мезо-диастереомеру $\text{TiF}_4\text{L}_{1R,2S}\text{L}_{1S,2R}$ (схема 4).

В спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ при 25°C (рис. 4) интенсивная широкая линия Б+В в области 51.8 м.д. отнесена к обменному сигналу атомов фосфора координированных лигандов диастереомеров *цис*- TiF_4L_2 Б + В. Малоинтенсивная линия А в более слабом поле в области 55.2 м.д. отнесена к атомам фосфора *транс*- TiF_4L_2 .

Сигнал в области 40 м.д. указывал на присутствие незначительного избытка свободного лиганда L, а его ширина свидетельствовала об участии в процессах обмена лигандов. С понижением температуры до -45°C сигнал свободного лиганда L сужался и смещался в более силь-

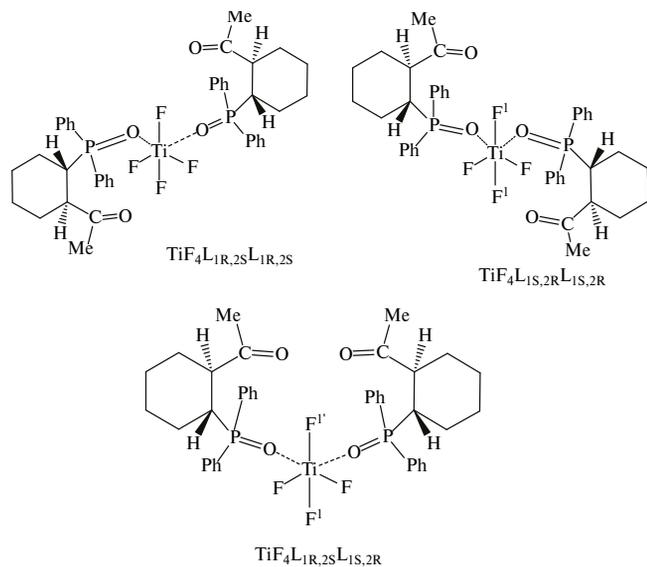


Схема 4.

ное поле, а обменный сигнал в области ~ 55 м.д. разделялся. При этом удалось различить линии атомов фосфора лигандов, принадлежащих индивидуальному диастереомерам *цис*- TiF_4L_2 .

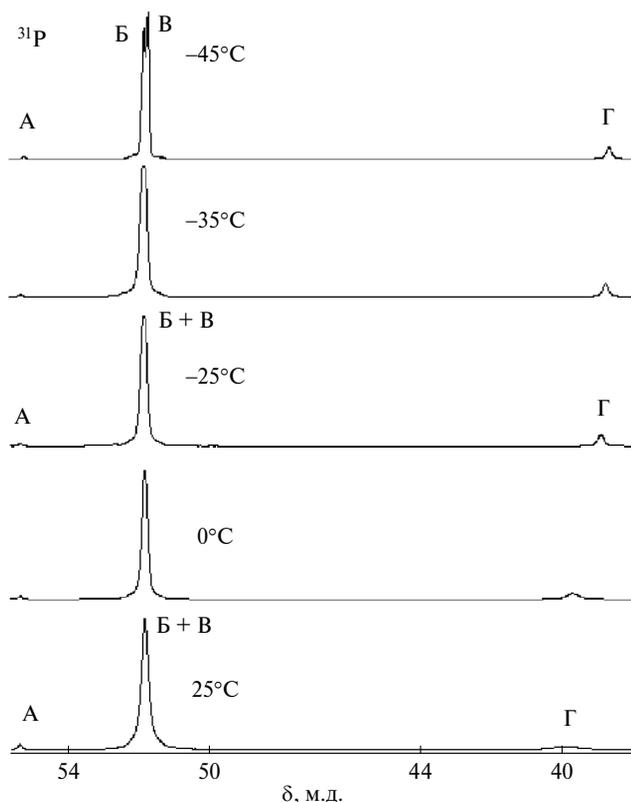


Рис. 4. Температурная зависимость спектров ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ раствора $\text{TiF}_4 + 2\text{L}$ в CH_2Cl_2 . А — сигнал *транс*- TiF_4L_2 , Б, В — линии рацемических и мезо-диастереоизомеров *цис*- TiF_4L_2 , Г — сигнал свободного лиганда.

Таким образом, на основе анализа спектров ЯМР ^{19}F , с применением концепции гетеротропности, сделано заключение об относительной стереохимической конфигурации присутствующих в растворе рацемического и мезо-диастереоизомеров октаэдрического комплекса *цис*- TiF_4L_2 . В мезо-диастереомере *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_{1\text{R},2\text{S}}\text{L}_{1\text{S},2\text{R}}$ атомы фтора F^1 , расположенные на одной ординате октаэдра в *транс*-положении друг к другу, стерически неэквивалентны и различаются по величинам химических сдвигов и между ними наблюдается КССВ $J_{\text{F}^1\text{F}^1}$.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что неэквивалентность атомов фтора F^1 , находящихся в *транс*-положении друг к другу, в мезо-диастереомере *цис*- TiF_4L_2 проявляется в спектрах ЯМР $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ уже при комнатной температуре, тогда как для изученных ранее мезо-стереоизомеров *цис*- $\text{TiF}_4[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{Me}]_2$ (*цис*- $\text{TiF}_4\text{L}'_2$) [9] и *цис*- $\text{TiF}_4[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CHMeCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Et}]_2$ (*цис*- $\text{TiF}_4\text{L}''_2$) [10] сигналы F^1 в этих условиях представляли собой группу перекрывающихся широких резонансных линий. Более того, в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ *цис*- TiF_4L_2 (см. рис. 4) при снижении температуры до -45°C сигналы атомов фосфора рацемического и мезо-диастереоизомеров *цис*- TiF_4L_2 разделялись, тогда как в случае энантиомеров *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}'_2$ и *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}''_2$ вплоть до заморозания раствора наблюдался обменный сигнал. По нашему мнению, в случае *цис*- TiF_4L_2 замедление протекающих в растворе динамических и обменных процессов связано с наличием в L объемного циклогексанового кольца, ограничивающего подвижность лиганда в координационной сфере центрального иона. Кроме этого, в отличие от *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}'_2$ и *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}''_2$, для которых суммарные концентрации рацемических энантиомеров и концентрации мезо-энантиомеров равны, т.е. подчиняются статистическому распределению, в случае *цис*- TiF_4L_2 относительная концентрация мезо-диастереомеров несколько выше, что может быть связано с тонкими эффектами внутрисферных взаимодействий оптических центров (1R,2S)- и (1S,2R)-стереоизомеров лиганда с ионами фтора.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках Государственного задания Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН и Инсти-

тута элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН (№ 075-03-2023-642) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафиулина А. М., Матвеева А. Г., Евтушенко А. В. и др. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. № 9. С. 1551.
2. Горюнов Е. И., Бодрин Г. В., Горюнова И. Б. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 3. С. 779.
3. Ильин Е. Г., Паршаков А. С., Яржемский В. Г. и др. // Докл. РАН. 2015. Т. 465. № 3. С. 314.
<https://doi.org/10.7868/S0869565215330166>
4. Ильин Е. Г., Паршаков А. С., Данилов В. В. и др. // Докл. РАН. 2016. Т. 471. № 2. С. 163.
<https://doi.org/10.7868/S0869565216320116>
5. Ильин Е. Г., Паршаков А. С., Данилов В. В. и др. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 5. С. 318. <https://doi.org/10.1134/S0132344X18050067> (I'in E. G., Parshakov A. S., Danilov V. V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 619).
<https://doi.org/10.1134/S1070328418100068>
6. Ильин Е. Г., Паршаков А. С., Привалов В. И. и др. // Докл. РАН. 2016. Т. 467. № 5. С. 547.
<https://doi.org/10.7868/S086956521611013X>
7. Ильин Е. Г., Паршаков А. С., Александров Г. Г. и др. // Докл. РАН. 2016. Т. 470. № 2. С. 176.
<https://doi.org/10.7868/S0869565216260121>
8. Ильин Е. Г., Ковалёв В. В., Нифантьев Э. Е. // Докл. РАН. 2018. Т. 479. № 3. С. 283.
<https://doi.org/10.7868/S0869565218090104>
9. Ильин Е. Г., Паршаков А. С., Данилов В. В. и др. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 5. С. 290 (I'in E. G., Parshakov A. S., Danilov V. V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 340).
<https://doi.org/10.1134/S1070328419030035>
10. Ильин Е. Г., Паршаков А. С., Привалов В. И. и др. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 9. С. 569 (I'in E. G., Parshakov A. S., Privalov V. I. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 667).
<https://doi.org/10.1134/S1070328419090057>
11. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G. M., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
12. Sheldrick G. M. // Acta Cryst. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
13. Groom C. R., Bruno I. J., Lightfoot M. P., Ward S. C. // Acta Crystallogr. B. 2016. V. 72. P. 171.
<https://doi.org/10.1107/S2052520616003954.14>
14. Buslaev Yu. A., Ilyin E. G. // J. Fluor. Chem. 1984. V. 25. № 1. P. 57.
15. Поманов В. М. Стереохимия. М.: Химия, 1988.
16. Gaudemer A., Minkin V. I., Jacques J. Stereochemistry Fundamental and Methods. V. 1 / Ed. Kagan H. B. Stuttgart, 1977. P. 73.
17. Eliel E. L., Wilen S. H., Doile M. P. Basic Organic Stereochemistry. New York: Wiley, 2001.
18. Mislow K., Raban M. Topics in Stereochemistry. V. 1 / Ed. Allinger N. L., Eliel E. L. New York: Wiley-Interscience, 1967.

Stereochemistry of the *cis*-Tetrafluoro Complexes of Titanium with 1-Ac-2-[Ph₂P(O)]-Cyclohexane (1*RS*,2*SR*) Stereoisomers in CH₂Cl₂

E. G. I'in¹, *, A. S. Parshakov¹, V. I. Privalov¹, A. V. Churakov¹, G. V. Bodrin² and E. I. Goryunov²

¹Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

²Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*e-mail: eg_ilin@mail.ru

The monodentate phosphoryl-containing ligand 1-Ac-2-[Ph₂P(O)]-cyclohexane (L) bearing two asymmetric carbon atoms is synthesized. The study of its crystal structure shows that L is a racemic mixture of (1*R*,2*S*) and (1*S*,2*R*) stereoisomers. The complex formation of L with TiF₄ in CH₂Cl₂ is studied by ¹⁹F{¹H} and ³¹P{¹H} NMR spectroscopy. The compositions of the complexes formed in the solution are determined. Racemic and meso-diastereomers of the octahedral complex *cis*-TiF₄L₂ are formed in the solution as found by an analysis of the ¹⁹F and ³¹P NMR spectra taking into account the concept of heterotropy of organic compounds. The influence of the optical configuration of stereoisomers of the monodentate ligand coexisting in the coordination sphere of the [MF₄L₂] octahedral tetrafluoro complexes of transition d⁰ metals on the chemical shifts of the fluorine atoms arranged in the trans positions relative to each other is shown. In the meso-diastereomer of *cis*-TiF₄L₂, this results in a nonequivalence of the fluorine atoms on the F–Ti–F' ordinate of the octahedron, and the spin-spin coupling constant JFF' = 286.1 Hz is observed in the ¹⁹F{¹H} NMR spectrum.

Keywords: titanium tetrafluoride, complex formation, NMR, stereochemistry

REFERENCES

1. *Safulina A. M., Matveeva A. G., Evtushenko A. V. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. № 9. P. 2128.
2. *Goryunov E. I., Bodrin G. V., Goryunova I. B. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2013. № 3. P. 779.
3. *Il'in E. G., Parshakov A. S., Yarzhemskii V. G. et al.* // Dokl. Ross. Akad. Nauk. 2015. V. 465. № 3. P. 314.
4. *Il'in E. G., Parshakov A. S., Danilov V. V. et al.* // Dokl. Ross. Akad. Nauk. 2016. V. 471. № 2. P. 163.
5. *Il'in E. G., Parshakov A. S., Danilov V. V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 619.
<https://doi.org/10.1134/S1070328418100068>
6. *Il'in E. G., Parshakov A. S., Privalov V. I. et al.* // Dokl. Ross. Akad. Nauk. 2016. V. 467. № 5. P. 547.
7. *Il'in E. G., Parshakov A. S., Aleksandrov G. G. et al.* // Dokl. Ross. Akad. Nauk. 2016. V. 470. № 2. P. 176.
8. *Il'in E. G., Kovalev V. V., and Nifant'ev E. E.* // Dokl. Ross. Akad. Nauk. 2018. V. 479. № 3. P. 283.
9. *Il'in E. G., Parshakov A. S., Danilov V. V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 340.
<https://doi.org/10.1134/S1070328419030035>
10. *Parshakov A. S., Privalov V. I. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 667.
<https://doi.org/10.1134/S1070328419090057>
11. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G. M., and Stalke D. J.* // Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
12. *Sheldrick G. M.* // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
13. *Groom C. R., Bruno I. J., Lightfoot M. P., and Ward S. C.* // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater. 2016. V. 72. P. 171.
<https://doi.org/10.1107/S2052520616003954.14>
14. *Buslaev Yu. A., and Ilyin E. G.* // J. Fluorine Chem. 1984. V. 25. № 1. P. 57.
15. *Potapov V. M.* Stereoхимия (Stereochemistry). Moscow: Khimiya, 1988.
16. *Gaudemer A., Minkin V. I., and Jacques J.* // Stereochemistry Fundamental and Methods. V. 1. Kagan H. B., Ed. Stuttgart, 1977. P. 73.
17. *Eliel E. L., Wilen S. H., and Doile M. P.* Basic Organic Stereochemistry. New York: Wiley, 2001.
18. *Mislow K., and Raban M.* Topics in Stereochemistry // Allinger N. L., and Eliel E. L., Eds. New York: Wiley-Interscience, 1967. V. 1.