

Том 50, Номер 6

ISSN 0132-344X
Июнь 2024



КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Журнал представляет оригинальные статьи и обзоры
по всем аспектам теоретической и экспериментальной
координационной химии



НАУКА
— 1727 —

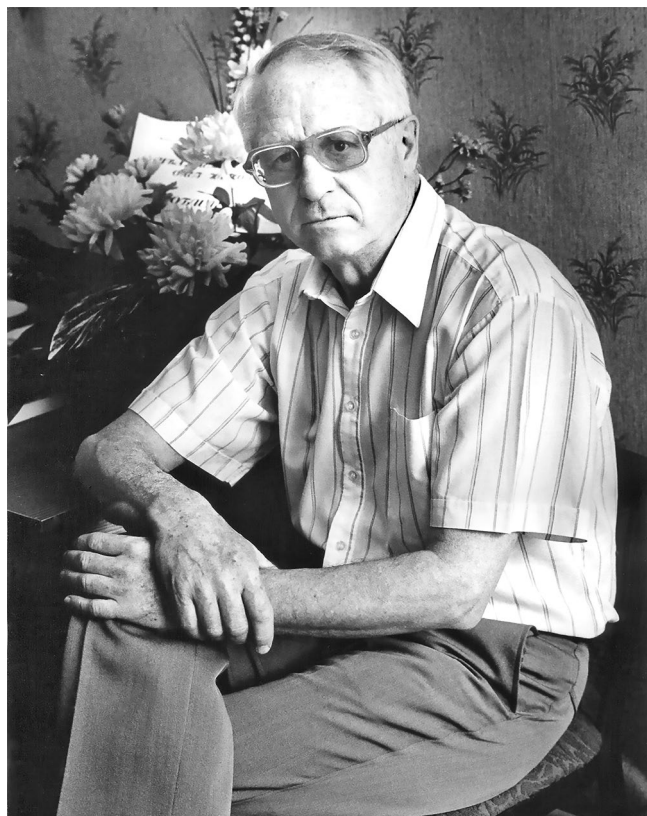


СОДЕРЖАНИЕ

Том 50, номер 6, 2024

К девяностолетию Олега Николаевича Чупахина	355
Комплекс Sm(III) на основе 5-фенил-2,2'-бипиридина с остатком ДТТА в положении С6: синтез, кристаллическая структура, фотофизические свойства <i>А. П. Криночкин, С. Е. Ватолина, В. С. Гавико, И. А. Литвинов, М. И. Валиева, Я. К. Штайц, С. С. Рыбакова, Д. С. Копчук, Г. В. Зырянов, В. Л. Русинов</i>	356
Циклопентадиенильные комплексы диспрозия мономерного и полимерного строения на основе аценафтен-1,2-дииминового лиганда <i>Д. А. Лукина, А. А. Скатова, Е. А. Козлова, И. Л. Федюшкин</i>	363
Взаимодействие лиофильных цинк(II)порфиринов с бычьим сывороточным альбумином <i>О. И. Койфман, Н. Ш. Лебедева, Е. С. Юрина, Ю. А. Губарев, С. А. Сырбу, А. Н. Киселев, М. А. Лебедев</i>	374
Структурное разнообразие гетеролигандных 1,2,4-трифенилциклопентадиенил- бипиридиновых комплексов R3Э <i>Д.А. Бардонов, К.А. Лысенко, С.С. Дегтярева, И.Э. Нифантьев, Д.М. Ройтерштейн</i>	385
Высокоэффективные катализаторы дегидрирования диметиламин-борана на основе полусэндвичевых иминофосфонамидных комплексов родия <i>Р. И. Некрасов, Т. А. Пеганова, А. М. Кальсин, Н. В. Белкова</i>	394
Взаимодействие 2,3,4,5,6-пентафторбензамида с гидридом калия: неожиданная активация связи С—F и димеризация фторорганического лиганда <i>Д.С. Ямбулатов, Т.В. Астафьева, Ю.К. Воронина, С.А. Николаевский, М.А. Кискин, И.Л. Еременко</i>	402

К ДЕВЯНОСТОЛЕТИЮ ОЛЕГА НИКОЛАЕВИЧА ЧУПАХИНА



9 июня 2024 г. отметил юбилей академик Олег Николаевич Чупахин, известный ученый, специалист в различных областях органической химии и химической технологии. О.Н. Чупахин является организатором нового научного направления — нуклеофильное ароматическое замещение водорода. Под его руководством проведены имеющие мировой приоритет обширные систематические исследования реакций нуклеофильного ароматического замещения водорода, сформулированы основы теории и практики этого направления. С использованием методологии прямой нуклеофильной атаки на незамещенный углерод разработаны оригинальные синтетические методы построения разнообразных органических соединений, предназначенных для биологических испытаний: предложены одностадийные региоселективные методы построения сложных гетероциклических структур, в том числе каркасных, алкалоидоподобных, супрамолекулярных соединений, углеродных материалов.

О.Н. Чупахин успешно работает в области создания лекарственных веществ: открыта но-

вая группа противовирусных препаратов широкого спектра действия, препарат “Триазавирин” широко применяется в современных условиях для терапии вирусных инфекций. Он является руководителем раздела “Здоровье населения” региональной научно-технической программы “Урал”, членом президиума правления Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, членом Национального комитета российских химиков, а также редколлегий “Журнала органической химии”, журналов “Химия гетероциклических соединений”, “Химия твердого топлива”, “Макрогетероциклы”.

Научные достижения О.Н. Чупахина отмечены многочисленными наградами. Олег Николаевич — лауреат Государственной премии Российской Федерации в области науки и технологий за 2011 г. (2012), премии Совета Министров СССР (1990), Демидовской премии (2007), премии Всесоюзного химического общества им. Д.М. Менделеева (1986), премии имени И.Я. Постовского УрО РАН (2004), премии имени Н.Д. Зелинского РАН (2005), международной премии Prix Galien Russia в категории “Лучшее исследование в России” 2016 г., конкурса Фонда содействия отечественной науке в номинации “Выдающиеся ученые РАН” (2007). О.Н. Чупахин награжден орденом Дружбы (1995), орденом Почета (2003), медалью “За полезное” (2007), Почетной грамотой УрФУ “За большой творческий вклад в подготовку высококвалифицированных специалистов, эффективную работу по развитию и совершенствованию учебного процесса, активную научную деятельность и в связи с 85-летием со дня рождения” (2019), Золотой медалью им. А.М. Бутлерова (2024) и др. Ему объявлена Благодарность Министра здравоохранения Российской Федерации “За значительный вклад в развитие медицинской химии и создание оригинальных отечественных лекарственных препаратов” (2019), Благодарность Президента РФ (2024). О.Н. Чупахин — автор и соавтор свыше 1000 научных работ, в том числе 10 монографий, автор и соавтор более чем 250 авторских свидетельств и патентов.

Поздравляем Олега Николаевича с юбилеем и желаем ему доброго здоровья и дальнейших успехов.

Редколлегия

Посвящается 90-летию академика Олега Николаевича Чупахина

УДК 546.659

КОМПЛЕКС Sm(III) НА ОСНОВЕ 5-ФЕНИЛ-2,2'-БИПИРИДИНА С ОСТАТКОМ ДТТА В ПОЛОЖЕНИИ С6: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. А. П. Криночкин^{1, 2, *}, С. Е. Ватолина¹, В. С. Гавико^{1, 3}, И. А. Литвинов⁴,
М. И. Валиева^{1, 2}, Я. К. Штайц¹, С. С. Рыбакова¹, Д. С. Копчук^{1, 2},
Г. В. Зырянов^{1, 2}, В. Л. Русинов^{1, 2}

¹Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

²Институт органического синтеза, Уральское отделение РАН, Екатеринбург, Россия

³Институт физики металлов, Уральское отделение РАН, Екатеринбург, Россия

⁴Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

*e-mail: a.p.krinochkin@urfu.ru

Поступила в редакцию 21.02.2024 г.

После доработки 02.03.2024 г.

Принята к публикации 15.03.2024 г.

Синтезирован новый самариевый комплекс 5-фенил-2,2'-бипиридина с остатком ДТТА (диэтилентриаминотетрауксусной кислоты) в положении С6 — $[(L_2)Sm_2Na_5(H_2O)_9(C_2O_4)]_n$ (I), его структура изучена методом РСА (CCDC № 2217968). Установлено, что данный комплекс в кристалле представляет собой одномерный координационный полимер, причем фрагменты 2,2'-бипиридина не хелатируют катион Sm^{3+} . Для комплекса показан люминесцентный отклик на добавление избытка катионов цинка.

Ключевые слова: комплексы самария(III), 2,2'-бипиридины, диэтилентриаминотетрауксусная кислота, люминесценция, РСА, координационный полимер

DOI: 10.31857/S0132344X24060012, EDN: MVWFQK

Люминесцентные водорастворимые комплексы катионов лантанидов(III) представляют интерес с точки зрения фосфоресцентного иммуноанализа [1, 2] в качестве сенсоров на катионы металлов [3], а также синглетный кислород [4]. В качестве лигандов для катионов лантанидов(III) могут быть использованы 2,2'-бипиридины, имеющие в α -положении остаток полиаминокислотной кислоты (ДТТА или ДОЗА), присоединенный через метиленовый мостик [5, 6]. Такая структура лиганда обусловлена координационным числом катиона лантанида(III), равным 9, а также его жестким характером. В частности, нашей научной группой был проведен цикл работ по получению лигандов для катионов лантанидов(III) такого типа на основе (ди)арилсодержащих бипиридинов и изучению фотофизических свойств их комплексов [7–9]. Так, в качестве лигандов были использованы 5-арил-2,2'-бипиридины с остатком ДТТА в положении С6; ком-

плексы катиона европия(III) с ними показали наличие характеристичной люминесценции Eu^{3+} с квантовым выходом до 12.8% [10]. В настоящей работе мы представляем неожиданные результаты рентгеноструктурного анализа комплекса катиона самария(III) $[(L_2)Sm_2Na_5(H_2O)_9(C_2O_4)]_n$ (I) на основе одного из лигандов этого ряда, а именно 5-фенил-2,2'-бипиридина с остатком ДТТА в положении С6 (L).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре UV-2600 (Shimadzu). Спектры люминесценции снимали на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian) и корректировали с помощью встроенного программного обеспечения на нестабильность источника возбуждения и нелинейность детектора. Масс-спектр (тип ионизации — электроспрей) регистрировали на приборе

Agilent 6545 Q-TOF LC-MS (Agilent Technologies). Элементный анализ выполняли на CHN анализаторе PE 2400 II (Perkin Elmer). Синтез лиганда L выполняли в соответствии с методикой [10]. В качестве растворителей использовали дистиллированную воду и метанол (х.ч.).

Синтез комплекса $[(L)_2Sm_2Na_5(H_2O)_9(C_2O_4)]_n$ (I). Лиганд L (23 мг, 0.03 ммоль) растворяли в воде (8 мл). К раствору добавляли NaOH (9.4 мг, 0.24 ммоль). К полученному раствору прибавляли соль $SmCl_3 \cdot 6H_2O$ (10.9 мг, 0.03 ммоль), образовавшуюся смесь концентрировали при комнатной температуре в течение 2 ч. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении. Продукт экстрагировали из остатка горячим метанолом (3×20 мл). Нерастворившуюся часть отфильтровывали, метанол из фильтрата удаляли при пониженном давлении. Выход 17 мг (0.020 ммоль, 68%). ESI-MS, m/z ($I_{отн}$, %): найдено 727.12; рассчитано 727.12 $[M-Na]^+$.

Найдено, %: C 33.51, H 5.45, N 6.35.

Для $C_{60}H_{76}N_{10}O_{29}Na_5Sm_2 \cdot 18H_2O$

вычислено, %: C 33.66, H 5.27, N 6.54.

Кристаллы комплекса I, пригодные для PCA, получали в результате медленного упаривания его раствора в H_2O .

PCA комплекса I проведен на оборудовании ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” Института физики металлов УрО РАН. Эксперимент проведен для пластинчатого бежевого кристалла $0.280 \times 0.190 \times 0.060$ мм на автоматическом четырехкружном дифрактометре с CCD-детектором Rigaku XtaLAB Synergy по стандартной процедуре (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование с шагом 1°) при $T = 295(2)$ К. Данные измеренных отражений проиндексированы, интегрированы и масштабированы с использованием пакета программ CrysAlis-Pro. Структура расшифрована прямым методом по программе SHELXT [11] и уточнена методом наименьших квадратов по F^2 с использованием программы SHELXL [12]. Неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода при атомах азота и кислорода выявлены из разностных рядов Фурье. Все остальные атомы водорода помещены в вычисленные положения в соответствии со стереохимическими критериями и уточнены по “схеме наездника”. Кристалл содержит большие свободные объемы $1062.8 \text{ \AA}^3$, 24% на элементарную ячейку, в которых не удалось выявить и уточнить сольватные мо-

лекулы, поэтому использовано уточнение с неопределенным растворителем с применением процедуры SQUEEZE программы PLATON [13]. Установлено, что рассчитанные свободные объемы элементарной ячейки могут содержать 27 сольватных молекул воды.

Основные кристаллографические параметры соединения I: кристалл $C_{60}H_{58}N_{10}Na_5O_{20}Sm_2 \cdot 9(H_2O)$ [+ вода], моноклинный, пространственная группа $P2_1/n$, $Z = 2$, при 295 К; $a = 18.6930(4)$; $b = 9.9504(2)$; $c = 24.1619(6) \text{ \AA}$, $\beta = 101.415(2)^\circ$, $V = 4405.28(17) \text{ \AA}^3$, $\rho(\text{выч.}) = 1.349 \text{ г/см}^3$, $\mu = 1.410 \text{ мм}^{-1}$. Диапазон съемки $2.3^\circ < \theta < 26.4^\circ$, измерено 638243 отражения, независимых 9013 ($R_{int} = 0.283$), из них наблюдаемых 7073 отражения с $I > 2\sigma(I)$. Окончательные значения факторов расходимости $R_1 = 0.0756$, $wR_2 = 0.1416$ по наблюдаемым отражениям с $I > 2\sigma(I)$, $R_1 = 0.0968$, $wR_2 = 0.1505$ по всем отражениям, фактор добротности GOOF = 1.13. Пики остаточной электронной плотности $1.87/-0.67 \text{ е \AA}^{-3}$.

Результаты PCA депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2217968; deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами был описан синтез лиганда L в результате модификации его 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазинового предшественника [10]. Комплекс I был также получен по описанной методике в результате взаимодействия тетранатриевой соли лиганда L, полученной *in situ*, с хлоридом самария [10]. Кристаллы его комплекса, пригодные для PCA, были получены в результате медленного упаривания его водного раствора. В результате было обнаружено, что структура комплекса I не соответствует ожидаемой согласно ранее опубликованным данным [7, 9]. В частности, для одного из комплексов на основе DO3A-содержащего лиганда был выполнен PCA, и в том случае имело место одновременное участие в хелатировании катиона европия(III) фрагментами 2,2'-бипиридина и DO3A [7]. А именно, комплекс I представляет собой сложную полиядерную структуру, образующую одномерный координационный полимер (схема 1). “Мономерное звено” этого полимера является центросимметричным десятиядерным фрагментом, образованным тремя атомами натрия и двумя атомами самария(III). Геометрия этого фрагмента представлена на рис. 1 и 2.

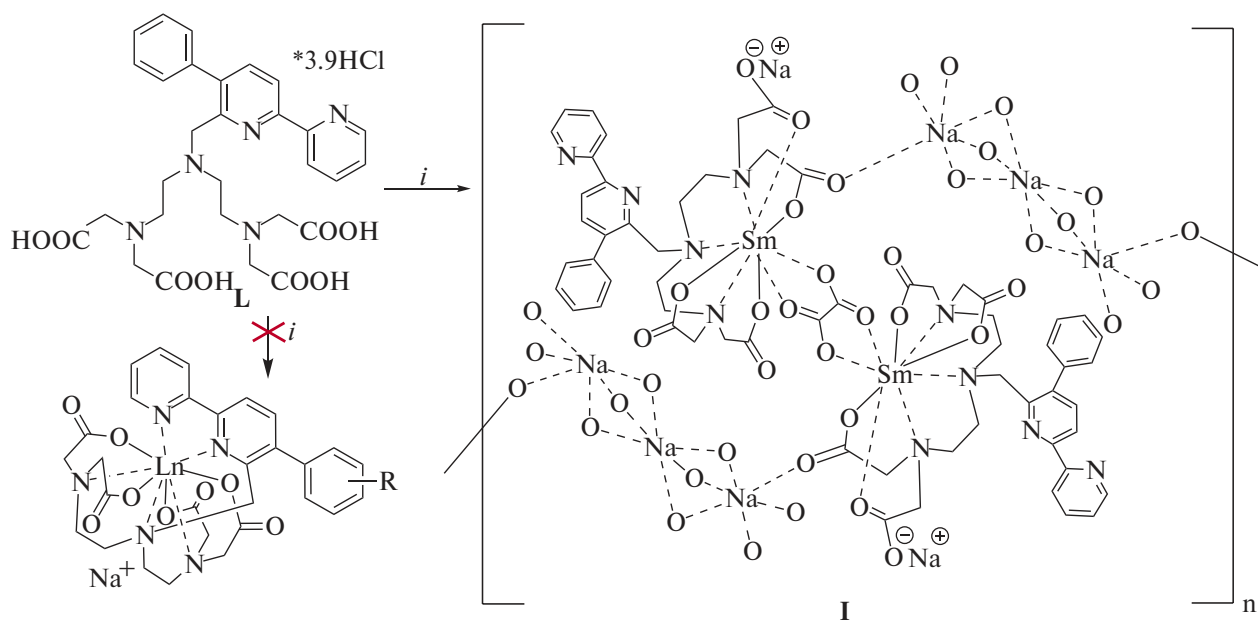


Схема 1. Реагенты и условия: NaOH, H₂O, $T_{\text{комн}}$, затем SmCl₃ • 6H₂O, $T_{\text{комн}}$, 2 ч.

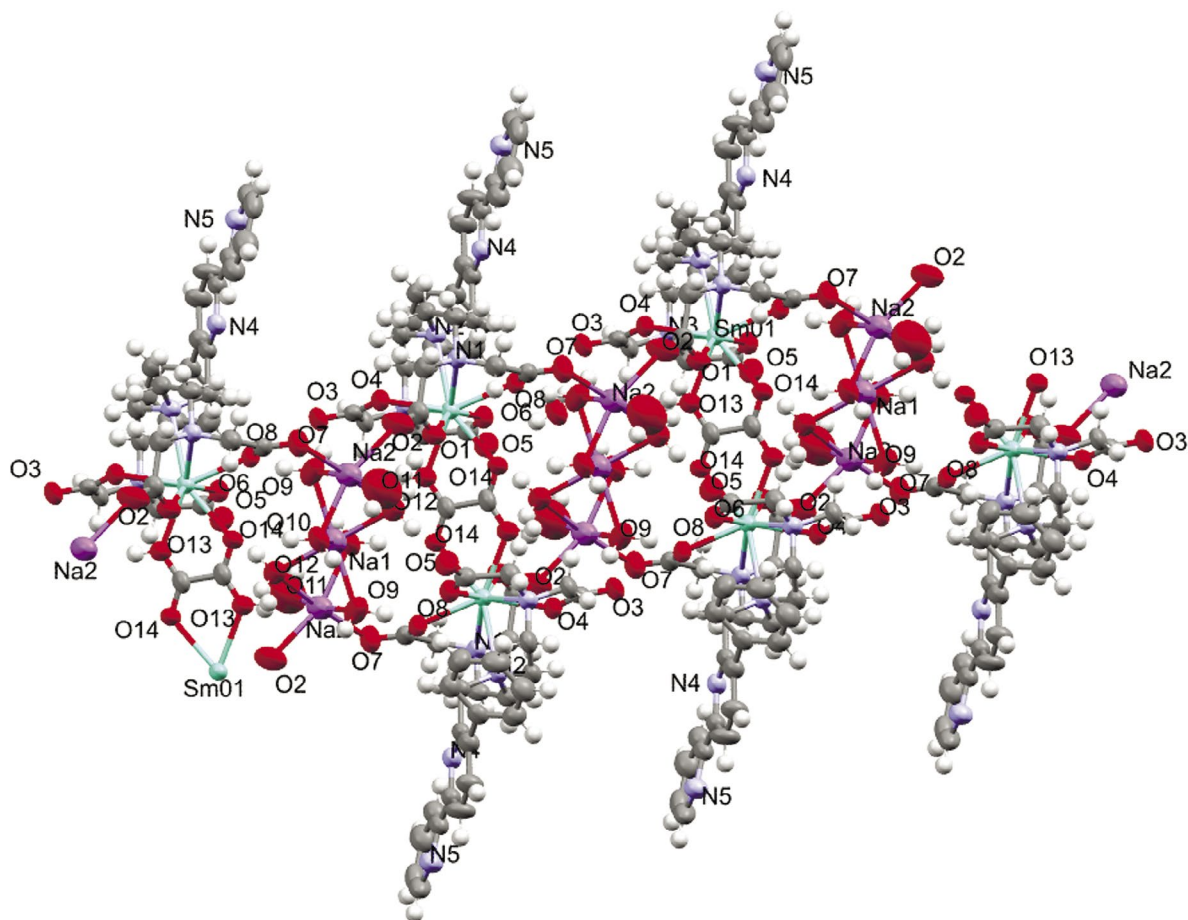


Рис. 1. Фрагмент координационного полимера комплекса I в кристалле. Атомы натрия показаны фиолетовым цветом, самария — светло-зеленым, кислорода — красным, азота — синим и углерода — серым. Атомы H не показаны для ясности.

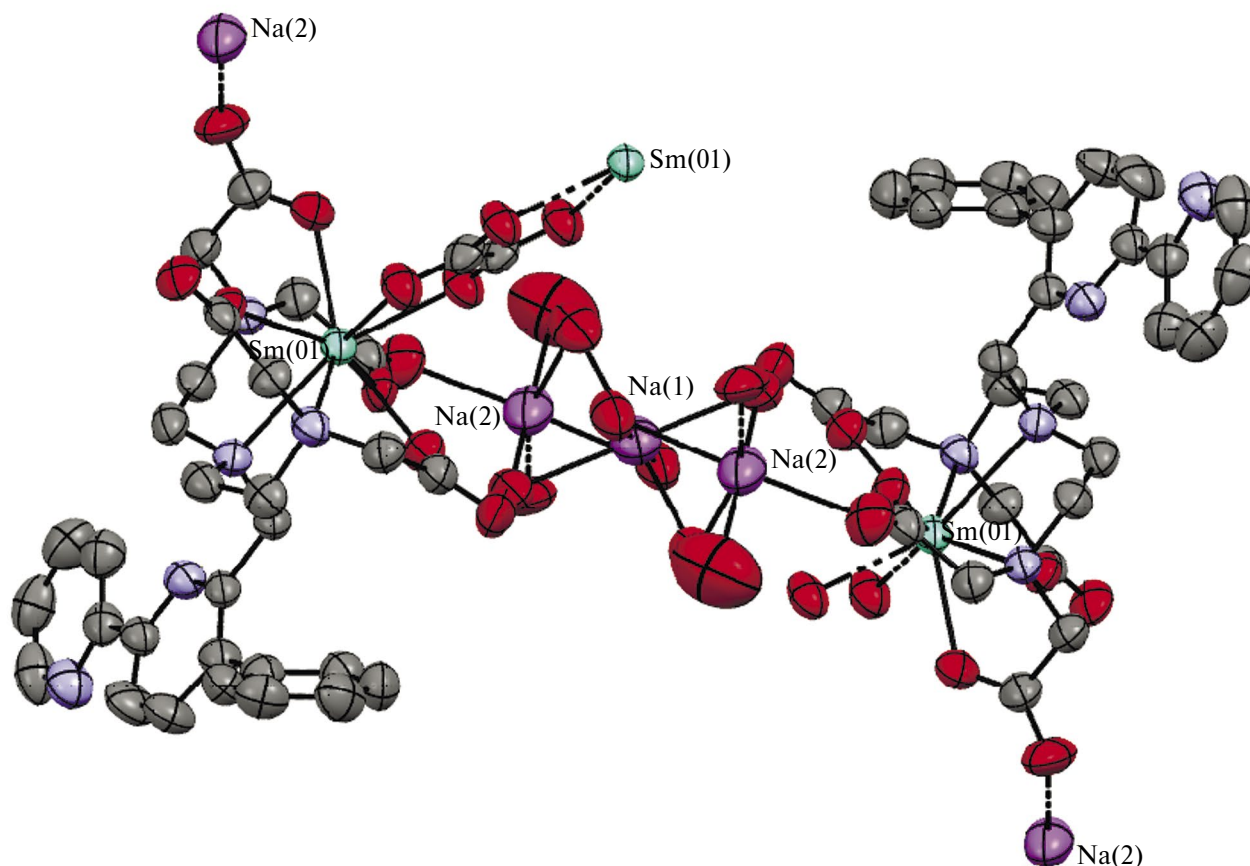


Рис. 2. Геометрия “мономерного звена” координационного полимера I. Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%. Атомы натрия показаны фиолетовым цветом, самария — светло-зеленым, кислорода — красным, азота — синим и углерода — серым. Атомы H не показаны для ясности.

Центральная часть звена образована тремя катионами натрия, один из которых находится в центре симметрии (рис. 3). Катионы натрия имеют октаэдрическую координацию и окружены молекулами воды. Центральный ион координирован молекулами воды, которые являются мостиковыми между ним и концевыми ионами натрия. Терминальные катионы натрия связаны с четырьмя молекулами воды (три из которых мостиковые) и двумя атомами кислорода аминокислотных фрагментов, принадлежащих к различным самариевым комплексам.

Что касается соответствия зарядов в составе комплекса I, то имеются девять положительных зарядов (2Sm^{3+} , 3Na^{+}) при наличии следующих отрицательных: 2L^{4-} , $\text{C}_2\text{HO}_4^{-}$, т.е. в сумме 9^{-} . Катион $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_8\text{O}_4]^{3+}$ координирует две депротонированные гидроксильные группы, а также две карбонильные группы четырех лигандов (атомы O(2) и O(7) двух различных лигандов, т.е. это фрагмент, который соединяет комплексы в координационный полимер),

в то время как фрагмент $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_8\text{O}_4]^{+}$ становится однозарядным катионом, и этот заряд нейтрализуется однозарядным анионом щавелевой кислоты. Катион $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_8\text{O}_4]^{+}$ координирует четыре соседних комплекса сразу. Рис. 1 показывает, что молекула щавелевой кислоты связывает два фрагмента $\{\text{SmL}\}$, в то время как фрагмент $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_8\text{O}_4]^{-}$ — четыре молекулы комплекса. Благодаря этому в кристалле формируется одномерный координационный полимер. В данном случае гидроксильная группа молекулы щавелевой кислоты разупорядочена центром симметрии между двумя катионами самария. В результате этого положительные и отрицательные заряды в составе структуры компенсируют друг друга, но два самариевых комплекса, связанных через молекулы кислоты, образуют однозарядный анион, который компенсирует заряд катиона $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_8\text{O}_4]^{+}$.

При уточнении структуры оказалось, что в кристалле имеются крупные полости, в которых не обнаружено сольватных молекул;

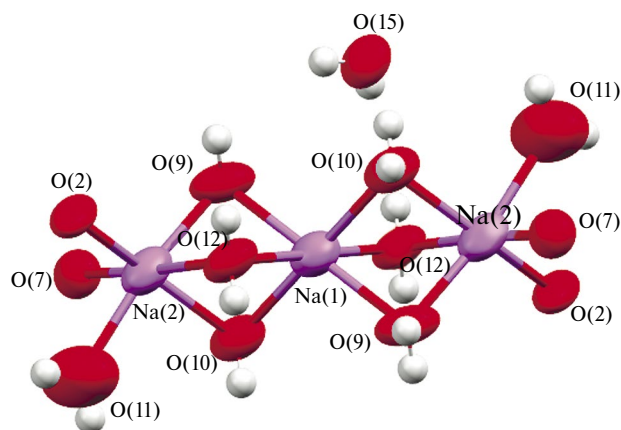


Рис. 3. Координация центрального фрагмента (Na_3O_{12}) комплекса I, атомы O(2) и O(7) входят в состав аминокислотных лигандов; оставшиеся атомы кислорода принадлежат молекулам воды. Атомы водорода показаны в виде белых сфер произвольного радиуса; также показана идентифицированная и уточненная молекула кристаллизационной воды (атом O(15)).

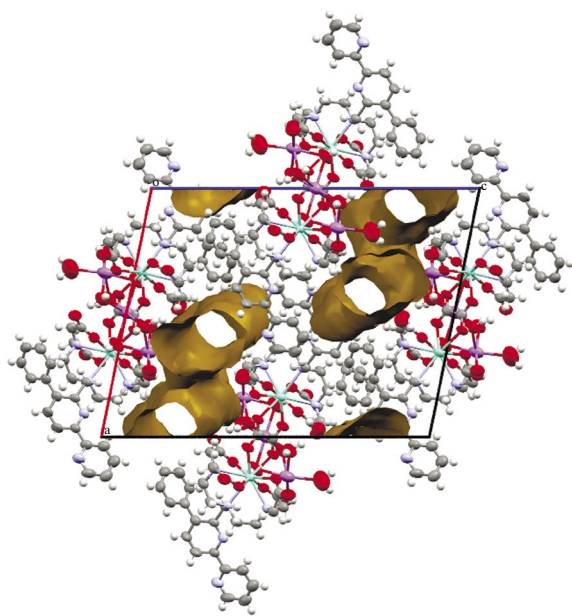


Рис. 4. Фрагмент упаковки в кристалле комплекса I; показаны свободные объемы (VOIDS) (проекция по оси b).

в разностных рядах Фурье электронной плотности нет сильных пиков, которые можно было бы отнести к сольватным молекулам. Структура далее была уточнена с использованием процедуры SQUEEZE (уточнение с неопределенным растворителем). Объем полостей в ячейке кристалла составляет $1062 \text{ \AA}^3$

или 24% от объема ячейки. На ячейку приходится четыре канала примерно цилиндрической формы, диаметр канала около $6 \text{ \AA}$. В этом свободном объеме могут находиться до 27 молекул воды (до семи молекул в асимметрической части кристалла), а рассчитанные плотность кристалла и коэффициент линейного поглощения не соответствуют реальным. Поскольку кристалл был выращен в водной среде, наиболее вероятным является вариант, когда полости содержат в основном молекулы воды, которые не имеют фиксированных положений и не вносят вклад в структурные амплитуды и интенсивности измеряемых отражений (рис. 4). Полости представляют собой бесконечные каналы вдоль кристаллографической оси b , и в этих каналах небольшие молекулы могут перемещаться относительно свободно, не образуя кристаллической упорядоченности.

Относительно вопроса происхождения оксалат-аниона в составе кристаллов можно предположить его образование с участием углекислого газа из воздуха. А именно, подобные превращения, катализируемые соединениями самария, ранее были описаны в [14, 15].

Также нами был изучен отклик комплекса I на добавление избытка катионов цинка к его водному раствору. При этом было обнаружено заметное увеличение интенсивности испускания при небольшом батохромном смещении максимума (спектры представлены на рис. 5). Данное поведение при хелатировании катионов цинка ранее было описано для незамещенного 5-арил-2,2'-бипиридина [16]. Таким образом, этот факт косвенно подтверждает наличие свободного фрагмента 2,2'-бипиридина для комплекса I.

Таким образом, нами впервые был получен самариевый комплекс 5-фенил-2,2'-бипиридина с остатком ДТТА в положении С6, и его структура была изучена методом РСА. В результате неожиданно было зафиксировано, что данный комплекс в кристалле представляет собой сложную полиядерную структуру, образующую одномерный координационный полимер, причем фрагменты 2,2'-бипиридина при этом не хелатируют катион Sm^{3+} . Для комплекса показан люминесцентный отклик на добавление избытка катионов цинка, что также косвенно подтверждает наличие свободных 2,2'-бипиридинов в его составе.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

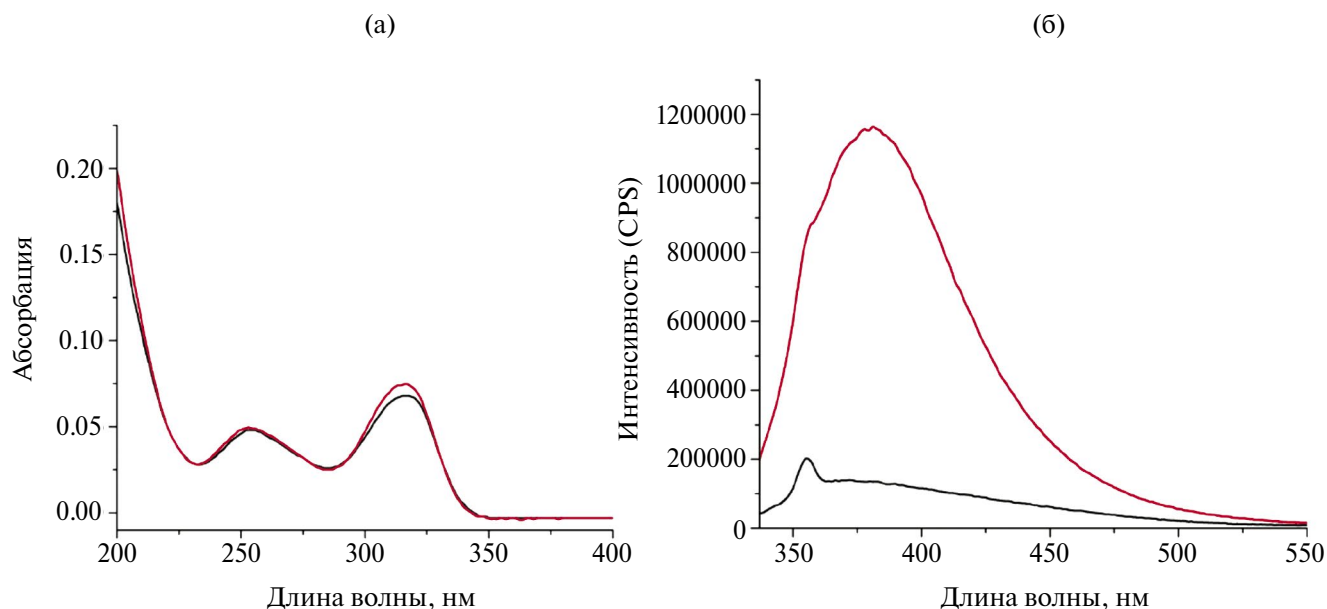


Рис. 5. Спектры поглощения (а) и испускания (б) комплекса I до (черные линии) и после (красные линии) добавления избытка катионов Zn^{2+} в воде при комнатной температуре.

БЛАГОДАРНОСТИ

Настоящая работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Спектроскопия и анализ органических соединений” (ЦКП САОС) ИОС УрО РАН. РСА комплекса I был проведен на оборудовании ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” Института физики металлов УрО РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант № 075-15-2022-1118 от 29 июня 2022 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hovinen J., Guy P.M. // *Bioconjugate Chem.* 2009. V. 20. P. 404.
2. Hagan A.K., Zuchner T. // *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011, V. 400. P. 2847.
3. Hanaoka K., Kikuchi K., Kojima H. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 12470.
4. Song B., Wang G., Tan M. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 13442.
5. Cross J.P., Dadabhoy A., Sammes P.G. // *J. Lumin.* 2004. V. 110. P. 113.
6. Quici S., Cavazzini M., Marzanni G. et al. // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. P. 529.
7. Prokhorov A.M., Kozhevnikov V.N., Kopchuk D.S. et al. // *Tetrahedron.* 2011. V. 67. P. 597.
8. Krinochkin A.P., Kopchuk D.S., Kim G.A. et al. // *Polyhedron.* 2017. V. 134. P. 59.
9. Krinochkin A.P., Kopchuk D.S., Kim G.A. et al. // *ChemistrySelect.* 2019. V. 4. P. 6377.
10. Krinochkin A.P., Kopchuk D.S., Kim G.A. et al. // *Polyhedron.* 2020. V. 181. Art. 114473.
11. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3.
12. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
13. Spek A.L. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 9.
14. Evans W.J., Perotti J.M., Brady J.C. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 5204.
15. Evans W.J., Seibel C.A., Ziller J.W. et al. // *Inorg. Chem.* 1998. V. 37. P. 770.
16. Kozhevnikov V.N., Shabunina O.V., Kopchuk D.S. et al. // *Tetrahedron.* 2008. V. 64. P. 8963.

Samarium(III) Complex Based on 5-Phenyl-2,2'-bipyridine with the Diethylenetriaminotetraacetic Acid Residue in the C6 Position: Synthesis, Crystal Structure, and Photophysical Properties

A. P. Krinochkin^{a, b, *}, S. E. Vatolina^a, V. S. Gaviko^{a, c}, I. A. Litvinov^d, M. I. Valieva^{a, b},
Ya. K. Shtaitz^a, S. S. Rybakova^a, D. S. Kopchuk^{a, b}, G. V. Zyryanov^{a, b},
and V. L. Rusinov^{a, b}

^a Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

^b Postovskii Institute of Organic Synthesis, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

^c Mikhchev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

^d Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia

*e-mail: a.p.krinochkin@urfu.ru

Abstract—New samarium complex of 5-phenyl-2,2'-bipyridine with the diethylenetriaminotetraacetic acid (DTTA) residue in the C6 position, $[(L_2)Sm_2Na_5(H_2O)_9(C_2O_4)]_n$ (**I**), is synthesized. The structure of complex **I** is studied by XRD (CIF file CCDC no. 2217968). The complex in the crystal is found to be a onedimensional coordination polymer, and the 2,2'-bipyridine fragments do not chelate the Sm^{3+} cation. The complex is characterized by a luminescence response to the addition of an excess of zinc cations.

Keywords: samarium(III) complexes, 2,2'-bipyridines, diethylenetriaminotetraacetic acid, luminescence, XRD, coordination polymer

REFERENCES

- Hovinen J., Guy P.M. // *Bioconjugate Chem.* 2009. V. 20. P. 404.
- Hagan A.K., Zuchner T. // *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011, V. 400. P. 2847.
- Hanaoka K., Kikuchi K., Kojima H. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 12470.
- Song B., Wang G., Tan M. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 13442.
- Cross J.P., Dadabhoy A., Sammes P.G. // *J. Lumin.* 2004. V. 110. P. 113.
- Quici S., Cavazzini M., Marzanni G. et al. // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. P. 529.
- Prokhorov A.M., Kozhevnikov V.N., Kopchuk D.S. et al. // *Tetrahedron*. 2011. V. 67. P. 597.
- Krinochkin A.P., Kopchuk D.S., Kim G.A. et al. // *Polyhedron*. 2017. V. 134. P. 59.
- Krinochkin A.P., Kopchuk D.S., Kim G.A. et al. // *ChemistrySelect*. 2019. V. 4. P. 6377.
- Krinochkin A.P., Kopchuk D.S., Kim G.A. et al. // *Polyhedron*. 2020. V. 181. Art. 114473.
- Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A*. 2015. V. 71. P. 3.
- Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C*. 2015. V. 71. P. 3.
- Spek A.L. // *Acta Crystallogr. C*. 2015. V. 71. P. 9.
- Evans W.J., Perotti J.M., Brady J.C. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 5204.
- Evans W.J., Seibel C.A., Ziller J.W. et al. // *Inorg. Chem.* 1998. V. 37. P. 770.
- Kozhevnikov V.N., Shabunina O.V., Kopchuk D.S. et al. // *Tetrahedron*. 2008. V. 64. P. 8963.

УДК 546.664 + 5 47.514.72 + 547.1

ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДИСПРОЗИЯ МОНОМЕРНОГО И ПОЛИМЕРНОГО СТРОЕНИЯ НА ОСНОВЕ АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНОВОГО ЛИГАНДА

© 2024 г. Д. А. Лукина¹, А. А. Скатова¹, Е. А. Козлова¹, И. Л. Федюшкин^{1, *}

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

*e-mail: igorfed@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 14.11.2023 г.

После доработки 08.02.2024 г.

Принята к публикации 08.02.2024 г.

Взаимодействие $[\text{Dpp-bian})\text{DyI}(\text{Dme})_2]$ ($\text{Dpp-bian} = 1,2\text{-бис}[(2,6\text{-диизопропилфенил})\text{имино}]$ аценафтен; $\text{Dme} = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) с Cr^*K ($\text{Cr}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) в толуоле и последующая кристаллизация из бензола приводят к образованию кристаллов 1D-координационного полимера $[(\text{Dpp-bian})\text{DyIKCr}^*]_n$ (I) $\cdot 2.6 \text{ C}_6\text{H}_6$ (26%) и кристаллов мономерного комплекса $[(\text{Dpp-bian})\text{DyCr}^*(\text{Dme})]$ (II) $\cdot 1.5 \text{ C}_6\text{H}_6$ (12%). Проведение этой же реакции в 1,2-диметоксиэтаноле и последующая кристаллизация из бензола позволяют выделить только комплекс II $\cdot 1.5 \text{ C}_6\text{H}_6$ с выходом 48%. Полученные соединения охарактеризованы ИК и УФ-спектроскопией, элементным и термогравиметрическим анализом. Их молекулярные структуры установлены методом РСА (CCDC № 2298407 (I), 2298408 (II)).

Ключевые слова: диспрозий, циклопентадиенил, 1,2-бис(арилимино)аценафтен, координационный полимер, редокс-активный лиганд

DOI: 10.31857/S0132344X24060024, EDN: MVSNXD

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) все больше привлекают внимание ученых благодаря наличию высокой пористости и широкому спектру практического применения [1], включая хранение газов [2], разделение сложных смесей [3, 4], а также катализ [5]. В частности, благодаря применению в составе топливных элементов и суперконденсаторов, они стали объектами активного изучения [1]. Наличие магнитных или фотоактивных центров (например, катионов *d*- или *f*-элементов, органических радикальных лигандов) в металл-органических полимерных молекулах [6] позволяет создавать молекулярные магниты [7], фотомagnетики и фотоактивные материалы на их основе [8–10], которые могут использоваться для получения новых типов носителей информации, квантовых компьютеров и различных магнито- и оптико-механических устройств.

Поскольку структура металл-органических координационных полимеров и их свойства зависят от степени окисления металла и состояния восстановления лигандов, наличие редокс-активных центров обеспечивает возможность получения МОКП с переключаемыми свойствами

[11–14]. В этом контексте возникает интерес к лигандам, которые могут отдавать или принимать электроны при координации металлоцентра в пределах структуры МОКП. 1,2-Бис(арилимино)аценафтенны имеют жесткую структуру и способны действовать как электронные, так и протонные губки. Наиболее широко используемым лигандом этого семейства является 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен (**Dpp-bian**), который способен выступать в качестве резервуара электронов, образуя анион-радикал или дианион при восстановлении металлами 1-й [15], 2-й [16] и 13-й [17, 18] групп, а также лантаноидами [19–22]. В случае щелочных металлов и лантанидов возможно образование соединений с три- и тетра-анионами **Dpp-bian** [15, 23–25]. В химии редкоземельных элементов $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ лиганды позволяют создавать молекулярные системы необычного строения, демонстрирующие интересные спектральные, магнитные и химические свойства. Недавно синтезированы комплексы двухвалентных иттербия, самария и европия с объемным лигандом $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$, $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Yb}(\text{Dme})]$, $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Sm}]$ и $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Eu}(\text{Thf})_2]$ ($\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian} = 1,2\text{-бис}[(2,6\text{-дигидро-4-метил-2-пропил-1-бензгидрил-4-метил-1-фенил})\text{имино}]$ аценафтен).

фенил)имино]аценафтен) [26, 27]. Отсутствие (ограниченное присутствие) молекул растворителя в координационной сфере атомов металлов в этих соединениях вынуждает катионы металлов “координировать” фенильные кольца. Это взаимодействие носит в основном электростатический характер и сводится к взаимодействию катиона с π -системами фенильных колец. Нами впервые в комплексе редкоземельного элемента, а именно комплексе иттербия [(Dpp-bian)Yb(μ -Cl)(Dme)]₂, реализован термоиндуцированный перенос электрона металл–лиганд (валентная таутомерия) [28]. На основе редокс-активного Dpp-bian синтезирован 1D-координационный полимер [(Dpp-bian)Eu(4,4-Bipy)(Thf)₂·4(Thf)]_n [29], в котором в качестве линкера выступает 4,4-бипиридил (4,4-Bipy). Элементарное звено координационного полимера содержит три парамагнитных центра: (Dpp-bian)^{•-} ($S=1/2$), (4,4'-Bipy)⁻ ($S=1/2$) и Eu²⁺ ($S=7/2$). При низкой температуре возникает их магнитное упорядочение. Исследование полевой зависимости намагниченности показало, что полимер европия является метамагнетиком при температурах ниже 4 К. Известны также примеры 1D-координационных полимеров, содержащих лантаноиды, в которых линкерами являются циклопентадиенильные лиганды [30–34]. Показано, что реакции Cr^{*}K (Cr^{*} = C₅Me₅) с комплексами лантана [(Dpp-bian)LaI(Thf)₂]₂ [24] и самария [(Ar^{BIG}-bian)SmI(dme)] [35] в сольватирующих растворителях приводят к образованию соответствующих мономерных комплексов [(Dpp-bian)LaICr^{*}][Na(18-crown-6)(Thf)₂], [(Dpp-bian)LaCr^{*}(Thf)] [24] и [(Ar^{BIG}-bian)SmICr^{*}][K(Dme)₄] [35]. Таким образом, получение координационных полимеров на основе металлокомплексов лантаноидов, содержащих циклопентадиенильные и редокс-активные лиганды, является актуальной задачей.

В настоящей работе мы сообщаем о получении комплексов диспрозия [(Dpp-bian)DyIK-Cr^{*}]_n (I) и [(Dpp-bian)DyCr^{*}(Dme)] (II) и изучении их строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения I и II чувствительны к кислороду и влаге воздуха, поэтому все манипуляции по их синтезу, выделению и идентификации выполняли в вакууме с использованием техники Шленка или в атмосфере аргона (Glovebox M. Braun). Лиганд Dpp-bian получен по известной методике [36]. 1,2-Диметоксиэтан (ДМЭ), толуол и бензол сушили над комплексом натрия

с бензофенонкетилем и отбирали конденсацией в вакууме непосредственно перед использованием. ИК-спектры регистрировали на спектрометре ФСМ-1201. Образцы соединений готовили в инертной атмосфере аргона в виде суспензий в вазелиновом масле. Элементный анализ выполняли сжиганием образцов в автоматическом анализаторе Elementar Vario EL Cube. Выходы продуктов I и II рассчитаны на исходное количество Dpp-bian. УФ-спектры регистрировали на спектрометрах Termo Evolution 201 и Perkin-Elmer λ 25. Термогравиметрический анализ (ТГА) выполняли на TGA/DSC 3+ METTLER TOLEDO в диапазоне температур 40–400°C в токе азота, скорость потока 50 мл мин⁻¹, скорость нагрева 5°C мин⁻¹, массы образцов 15.858 и 9.034 мг для I и II соответственно.

Синтез [(Dpp-bian)DyIKCr^{*}]_n (I) · 2.6 C₆H₆. К избытку металлического диспрозия (30 г, 185 ммоль) в 30 мл ДМЭ добавляли 0.064 г (0.25 ммоль) I₂ и 0.25 г (0.5 ммоль) Dpp-bian. Смесь нагревали при температуре 100°C в течение 3 ч. Цвет раствора изменился с оранжевого на синий. Полученный раствор отделяли фильтрованием и меняли растворитель на толуол (15 мл). К толуольному раствору добавляли 0.09 г (0.5 ммоль) Cr^{*}K. Реакционную смесь нагревали в течение 30 мин до изменения цвета раствора на зеленый. Бесцветный осадок иодида калия отделяли центрифугированием, растворитель удаляли в вакууме, остаток растворяли в бензоле (4 мл). Из раствора получили зеленые кристаллы соединения I · 2.6 C₆H₆, пригодные для РСА. Выход 0.15 г (26%).

Найдено, %: С 63.07; Н 6.12; N 2.23.
Для C_{61.53}H_{72.75}N₂IKDy ($M = 1168.84$)
вычислено, %: С 63.22; Н 6.27; N 2.39.

ИК-спектр (вазелиновое масло; ν , см⁻¹): 1609 сл, 1578 ср, 1306 с, 1250 ср, 1221 сл, 1208 сл, 1188 сл, 1159 сл, 1103 ср, 1055 сл, 1036 ср, 1003 сл, 933 сл, 916 ср, 887 сл, 872 сл, 822 ср, 800 ср, 777 ср, 762 ср, 675 с, 623 ср, 596 сл, 547 сл, 513 сл, 491 сл.

Последующей кристаллизацией из концентрированного маточного раствора (1 мл) получены темные, почти черные кристаллы комплекса [(Dpp-bian)DyCr^{*}(Dme)] (II) · 1.5 C₆H₆ с выходом 12% (0.06 г), пригодные для рентгеноструктурного анализа.

Синтез [(Dpp-bian)DyCr^{*}(Dme)] (II) · 1.5 C₆H₆. К избытку металлического диспрозия (30 г, 185 ммоль) в 30 мл ДМЭ добавляли 0.064 г

(0.25 ммоль) I_2 и 0.25 г (0.5 ммоль) Dpp-bian. Смесь нагревали при температуре 100°C в течение 3 ч. Цвет раствора изменился с оранжевого на синий. Котфильтрованному от избытка металла синему раствору добавляли 0.09 г (0.5 ммоль) Sr^*K . Цвет раствора изменился на зеленый. Растворитель удаляли в вакууме, остаток растворяли в бензоле (5 мл), раствор отделяли от осадка иодида калия центрифугированием и декантацией. Из концентрированного раствора (2 мл) получены темные кристаллы комплекса $\text{II} \cdot 1.5 \text{C}_6\text{H}_6$ с выходом 0.24 г (48%), пригодные для РСА.

Найдено, %: С 70.37; Н 7.18; N 2.51.

Для $\text{C}_{59}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_2\text{Dy}$ ($M = 1005.70$)

вычислено, %: С 70.46; Н 7.42; N 2.78.

ИК-спектр (вазелиновое масло; ν , cm^{-1} : 1612 сл, 1580 ср, 1430 с, 1300 с, 1252 ср, 1219 сл, 1208 сл, 1190 сл, 1159 сл, 1126 ср, 1099 ср, 1049 ср, 1028 ср, 1003 сл, 953 ср, 932 сл, 916 ср, 889 сл, 870 сл, 852 ср, 818 ср, 806 ср, 800 сл, 771 ср, 764 с, 675 с, 623 ср, 640 сл, 511 сл, 493 сл.

РСА полученных соединений проведен на дифрактометре Oxford Xcalibur Eos (графитовый монохроматор, MoK_α -излучение, ω -сканирование, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Экспериментальные наборы интенсивностей интегрированы с помощью программы CrysAlisPro [37]. Поправки на поглощение введены с использованием алгоритма масштабирования SCALE3 ABSPACK, реализованного в программе CrysAlisPro. Структуры решены с использованием программы SHELXT [38]

и уточнены полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с помощью программы SHELXL [39]. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в изотропном приближении с использованием модели “наездника”: $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{C})$ для метильных групп, $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ для всех остальных групп.

В комплексе I изопропильный и арильный фрагменты разупорядочены по двум положениям. Инструкции RIGU, EADP и DFIX использованы для ограничения геометрических характеристик и анизотропных параметров атомных смещений при уточнении разупорядоченных фрагментов. Вклад молекул растворителя в общее рассеяние рентгеновского излучения комплекса I учтен с помощью программы SQUEEZE [40]. На каждую молекулу комплекса приходится около 2.6 молекулы бензола. В комплексе II молекулы бензола и фрагмент координированного ДМЭ разупорядочены по двум положениям. Инструкции RIGU, EADP, DFIX и ISOR использованы для ограничения геометрических характеристик и анизотропных параметров атомных смещений при уточнении разупорядоченных фрагментов. Основные кристаллографические характеристики комплексов I и II приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы — в табл. 2.

Структуры депонированы в Кембриджской базе структурных данных (CCDC № 2298407 (I) и 2298408 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры РСА для соединений I $\cdot 2.6 \text{C}_6\text{H}_6$ и II $\cdot 1.5 \text{C}_6\text{H}_6$

Параметр	Значение	
	I $\cdot 2.6 \text{C}_6\text{H}_6$	II $\cdot 1.5 \text{C}_6\text{H}_6$
Брутто-формула	$\text{C}_{61.53}\text{H}_{72.75}\text{N}_2\text{IKDy}$	$\text{C}_{59}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_2\text{Dy}$
M	1168.84	1005.7
Температура	298(2)	298(2)
Сингония	Ромбическая	Триклинная
Пр. группа	$Fdd2$	$P\bar{1}$
a , $\text{\AA}$	31.8240(14)	11.9242(2)
b , $\text{\AA}$	30.0889(10)	12.7222(2)
c , $\text{\AA}$	21.9899(8)	17.5679(4)
α , град	90	89.2338(16)
β , град	90	89.5520(17)
γ , град	90	82.1441(16)
V , $\text{\AA}^3$	21056.4(14)	4321.54(12)
Z	16	2

Таблица 1. Окончание

Параметр	Значение	
	I · 2.6 C ₆ H ₆	II · 1.5 C ₆ H ₆
ρ(выч.), г/см ³	1.475	1.265
μ, см ⁻¹	2.126	1.457
F(000)	9503	1048
Размеры кристаллов	0.45 × 0.19 × 0.19	0.79 × 0.62 × 0.36
Диапазон сбора данных по θ, град	2.252–25.350	2.083–25.681
Число отражений: измеренных/независимых	39664/9636	23645/9919
R _{int}	0.0488	0.0272
R ₁ , wR ₂ (все отражения)	0.0492, 0.0931	0.0426, 0.0933
R ₁ , wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0383, 0.0867	0.0361, 0.0903
S(F ²)	1.01	1.065
Δρ _{min} /Δρ _{max} , е/Å ³	0.669/–0.491	0.712/–0.790

Таблица 2. Некоторые длины связей и углы в соединениях I · 2.6 C₆H₆ и II · 1.5 C₆H₆

Связь	I	II
	d, Å	
C(1)–C(2)	1.417(13)	1.404(5)
N(1)–C(1)	1.401(10)	1.391(4)
N(2)–C(2)	1.376(11)	1.396(5)
Dy–N(1)	2.187(7)	2.214(3)
Dy–N(2)	2.214(7)	2.207(3)
Dy–I	3.0026(7)	
K–I	3.450(3)	
Dy–Cr [*] _{centr.}	2.375	2.358
K–Cr [*] _{centr.}	2.787	
Угол	ω, град	
N(1)Dy–(2)	59.5(3)	58.54(11)
N(1)DyN(2)	84.2(3)	83.11(12)
DyIK	92.49(5)	

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие эквимольных количеств [(Dpp-bian)DyI(Dme)₂] [41] и Cr^{*}K (Cr^{*} = C₅Me₅) (схема 1) в толуоле при кипячении в течение 30 мин приводит к изменению цвета раствора с синего на зеленый. Кристаллизацией из бензола получены соединения [(Dpp-bian)DyIKCr^{*}]_n (I) · 2.6 C₆H₆ (26%) и [(Dpp-bian)DyCr^{*}(Dme)] (II) · 1.5 C₆H₆ (12%) в виде темных кристаллов.

Соединение I не содержит координированного растворителя и поэтому имеет полимерную структуру. Напротив, в соединении II атом

диспрозия координирует одну молекулу ДМЭ, что способствует образованию мономерного комплекса. Чтобы доказать образование мономерной структуры комплекса II присутствием молекул ДМЭ в координационной сфере диспрозия, была проведена реакция эквимольных количеств исходного соединения [(Dpp-bian)DyI(Dme)₂] и Cr^{*}K в координирующемся ДМЭ. В процессе реакции цвет раствора изменяется с синего на зеленый, а последующая кристаллизация из бензола приводит к образованию кристаллов комплекса II с выходом 48%. Его состав и строение подтверждены ИК-спектроскопией и методом РСА. Наличие полосы валентных ко-

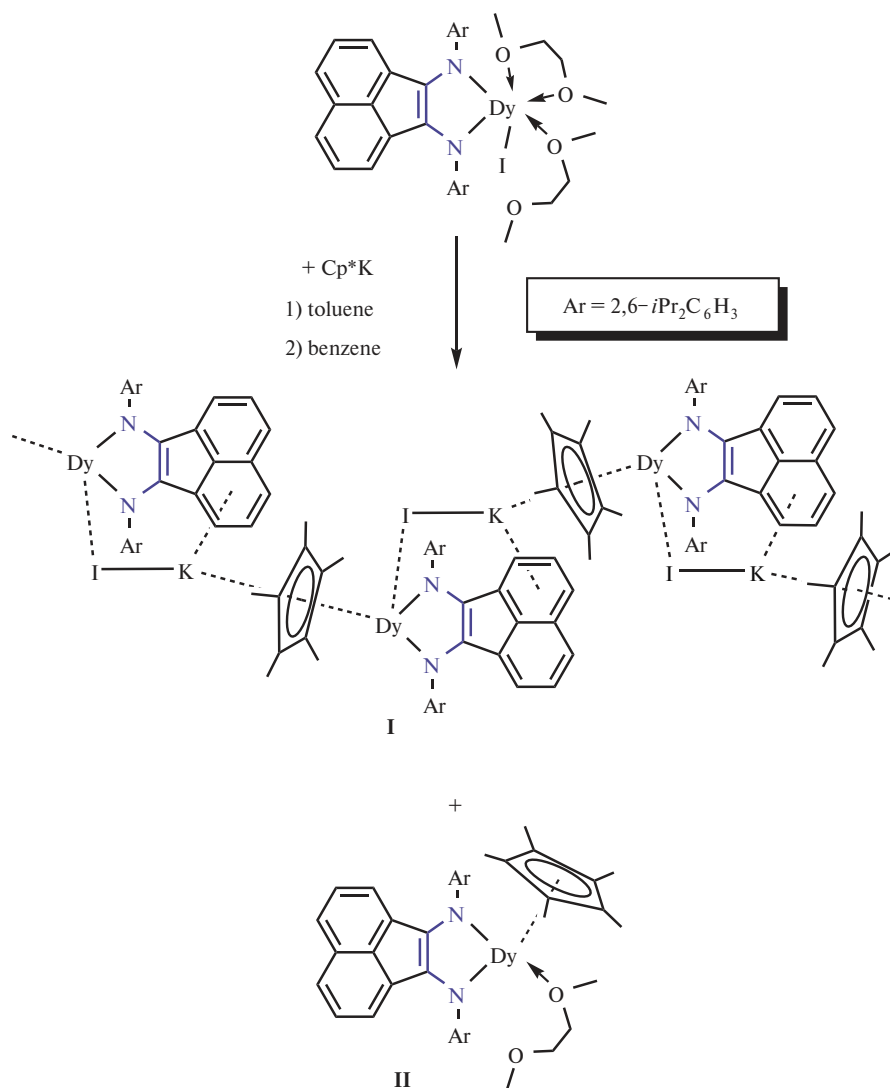


Схема 1.

лебаний одинарной связи C—N в ИК-спектрах комплексов I и II (1306 и 1300 см⁻¹ соответственно) подтверждает дианионное состояние лиганда Dpp-bian. Универсальным инструментом для определения состояния восстановления Dpp-bian в комплексах металлов в растворе является УФ-спектроскопия, поскольку значения максимумов поглощения (Dpp-bian)⁰, (Dpp-bian)⁻ и (Dpp-bian)²⁻ существенно различаются [42]. Из-за своей полимерной природы соединение I плохо растворимо в бензоле: при растворении образуется слегка окрашенный в зеленый цвет раствор с максимумами пропускания и поглощения при 513 и 733 нм соответственно (рис. 1). Спектр соединения II в бензоле имеет максимум поглощения при 606 нм (синий цвет, максимум пропускания 465 нм) (рис. 1), что характерно для комплексов лантаноидов(III) с дианионным

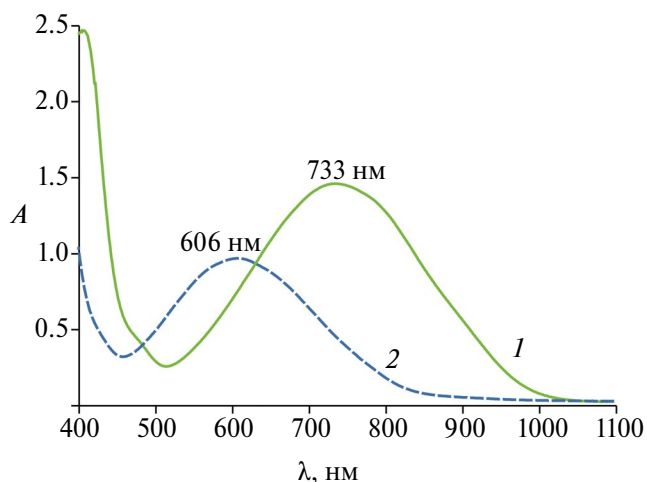


Рис. 1. Электронные спектры поглощения комплексов I (1) и II (2) в бензоле.

аценафтен-1,2-дииминовым лигандом Dpp-bian. Так, максимум поглощения раствора комплекса $[(\text{Dpp-bian})\text{Sm}(\mu\text{-Br})(\text{Dme})]_2$ в ТГФ составляет 640 нм [20], а соединения иттербия $[(\text{Dpp-bian})\text{Yb}[\text{SC}(\text{S})\text{NMe}_2](\text{Dme})]$ в ДМЭ — 691 нм [43]. Из-за высокой чувствительности соединений I и II к кислороду и влаге коэффициенты экстинкции не могли быть достоверно определены.

Термогравиметрический анализ (ТГА) продукта I демонстрирует плавную кривую потери массы (рис. 2а). При нагревании образца 40–345°C происходит постепенное разрушение координационного полимера. ТГА анализ соединения II показывает две стадии потери массы (рис. 2б). На первой стадии (133–162°C, V_{max} при 146°C) происходит освобождение молекул растворителя, присутствующего в кристаллической ячейке. На следующей стадии происходит полное разрушение комплекса (162–338°C, V_{max} при 306°C). Количественно оценить потерю массы в обоих соединениях трудно, поскольку стадии накладываются друг на друга.

По данным РСА, соединение I представляет собой 1D-координационный полимер (рис. 3) и состоит из бесконечных одномерных зигзагообразных цепей. Сборка полимера происходит за счет связывания фрагмента $\{(\text{Dpp-bian})\text{Dy}\}$ одновременно с пентаметилциклопентадиенильным лигандом и ионной парой KI, которые выступают в качестве линкеров. В соединении I Dpp-bian лиганд находится в дианионном состоянии, что подтверждают длины связей в диими-

новом фрагменте $\text{N}(1)\text{C}(1)\text{C}(2)\text{N}(2)$: $\text{N}(1)–\text{C}(1)$ 1.401(10), $\text{N}(2)–\text{C}(2)$ 1.376(11), $\text{C}(1)–\text{C}(2)$ 1.417(13) Å (табл. 2). Так, в комплексах лантаноидов с дианионом Dpp-bian упомянутые длины связей имеют значения 1.407(6), 1.391(6) и 1.418(6) Å соответственно для $[(\text{Dpp-bian})\text{LaCr}^*(\text{Thf})]$ [24] и 1.403(3), 1.397(3) и 1.384(3) Å для $[(\text{Dpp-bian})\text{SmBr}(\text{Dme})]_2$ [20]. Расстояния $\text{Dy}–\text{N}$ (2.187(7) и 2.214(7) Å) указывают на присутствие иона Dy^{3+} в продукте I [44]. Пятичленный металлоцикл в соединении I не плоский, значение двугранного угла между плоскостями NCCN и NDyN составляет 138.2°. Расстояния между атомом диспрозия и атомами углерода циклопентадиенильного лиганда лежат в узком интервале (2.637(9)–2.676(9) Å), что свидетельствует о η^5 -координации последнего. Расстояние $\text{Dy}–\text{Cr}_{\text{centr}}$ (2.375 Å) меньше, чем в комплексе самария $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{SmICr}^*][\text{K}(\text{Dme})_4]$ (2.430 Å) [35] и соединениях лантана $[(\text{Dpp-bian})\text{LaICr}^*][\text{Na}(18\text{-crown-6})(\text{Thf})_2]$ и $[(\text{Dpp-bian})\text{LaCr}^*(\text{Thf})]$ (2.535 и 2.505 Å соответственно) [24]. Наблюдаемая зависимость отражает уменьшение ионного радиуса центрального атома при переходе от лантана к самарию и далее к диспрозию. В *трис*(пентаметилциклопентадиенил)диспрозии $[\text{Cr}^*_3\text{Dy}]$, расстояние $\text{Dy}–\text{Cr}_{\text{centr}}$ немного больше, чем в соединении I, а расстояния $\text{Dy}–\text{C}(\text{Cr})$ лежат в интервале 2.505–2.544 Å [45].

Молекулярные цепочки в кристалле соединения I располагаются почти перпендикулярно друг другу (рис. 4) и формируют полости, занятые молекулами растворителя.

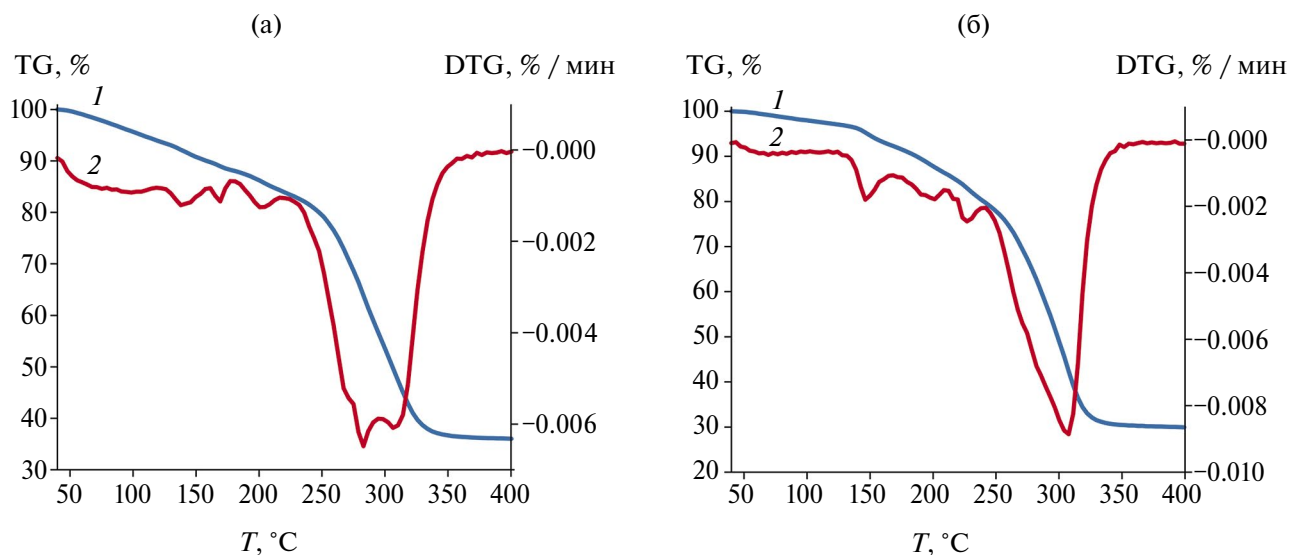


Рис. 2. Термогравиметрический анализ комплексов I (а) и II (б): ТГ (1), ДТГ (2).

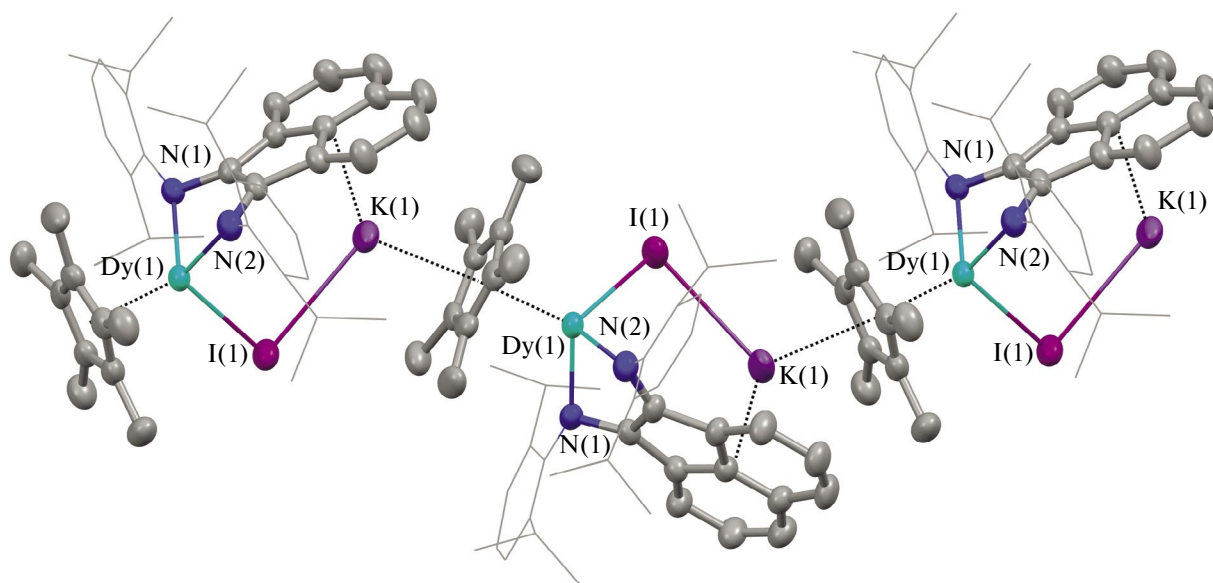


Рис. 3. Фрагмент молекулярной структуры 1D-координационного полимера I. Атомы водорода не показаны.

В отличие от полимера I, комплекс II имеет мономерную структуру (рис. 5). Благодаря заполнению координационной сферы атома диспрозия молекулой ДМЭ, молекула II не содержит иодида калия. При этом атом диспрозия координирует дииминовый и пентаметилциклопентадиенильный лиганды, а также молекулу ДМЭ, которая связана монодентатно. На две молекулы комплекса в кристалле приходится три молекулы бензола. Длины связей дииминового фрагмента N(1)–C(1), N(2)–C(2) и C(1)–C(2) (1.391(4), 1.396(5) и 1.404(5) Å соответственно) находятся в хорошем согласии со значениями для тех же связей в продукте I, что подтверждает дианионное состояние лиганда в обоих случаях. Расстояния Dy–N (2.207(3) и 2.214(3) Å) в комплексе II аналогичны расстояниям Dy–N в полимере I. Пятичленный металлоцикл в комплексе II не плоский, значение двугранного угла между плоскостями NCCN и NDyN составляет 138.4°, что близко к значению соответствующего угла в продукте I (138.2°). Расстояние Dy–Cr_{centr} равно 2.358 Å (для сравнения: в полимере I это расстояние составляет 2.375 Å).

Молекулы комплекса II в кристалле расположены парами, которые ориентированы друг к другу циклопентадиенильными лигандами, лежащими в параллельных плоскостях (рис. 6). Такое взаимное расположение нейтральных молекул, насколько нам известно, ранее никогда не наблюдалось. Расстояние между центрами циклопентадиенильных колец 4.09 Å превышает

геометрический критерий для межмолекулярного π...π-стекинга [46], по-видимому, из-за электростатического отталкивания циклопентадиенильных колец.

Таким образом, нами показано, что при взаимодействии иодного комплекса диспрозия [(Dpp-bian)DyI(Dme)₂] с Cr⁺K в зависимости от природы растворителя образуются соединения различного строения: в несольватирующем толуоле — преимущественно бессольватный 1D-координационный полимер диспрозия на основе Dpp-bian лиганда [(Dpp-bian)DyIK-Cr⁺]_n (I), а в сольватирующем ДМЭ — мономерный комплекс [(Dpp-bian)DyCr⁺(Dme)] (II), содержащий одну молекулу монодентатно связанного ДМЭ. Связующими звеньями в сборке полимера I являются как молекула иодида калия, так и пентаметилциклопентадиенильный лиганд. Необычное взаимодействие пентаметилциклопентадиенильных колец в кристалле в комплексе II требует детального изучения спектральными и расчетными методами и будет выполнено в ближайшее время.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проводили с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН”.

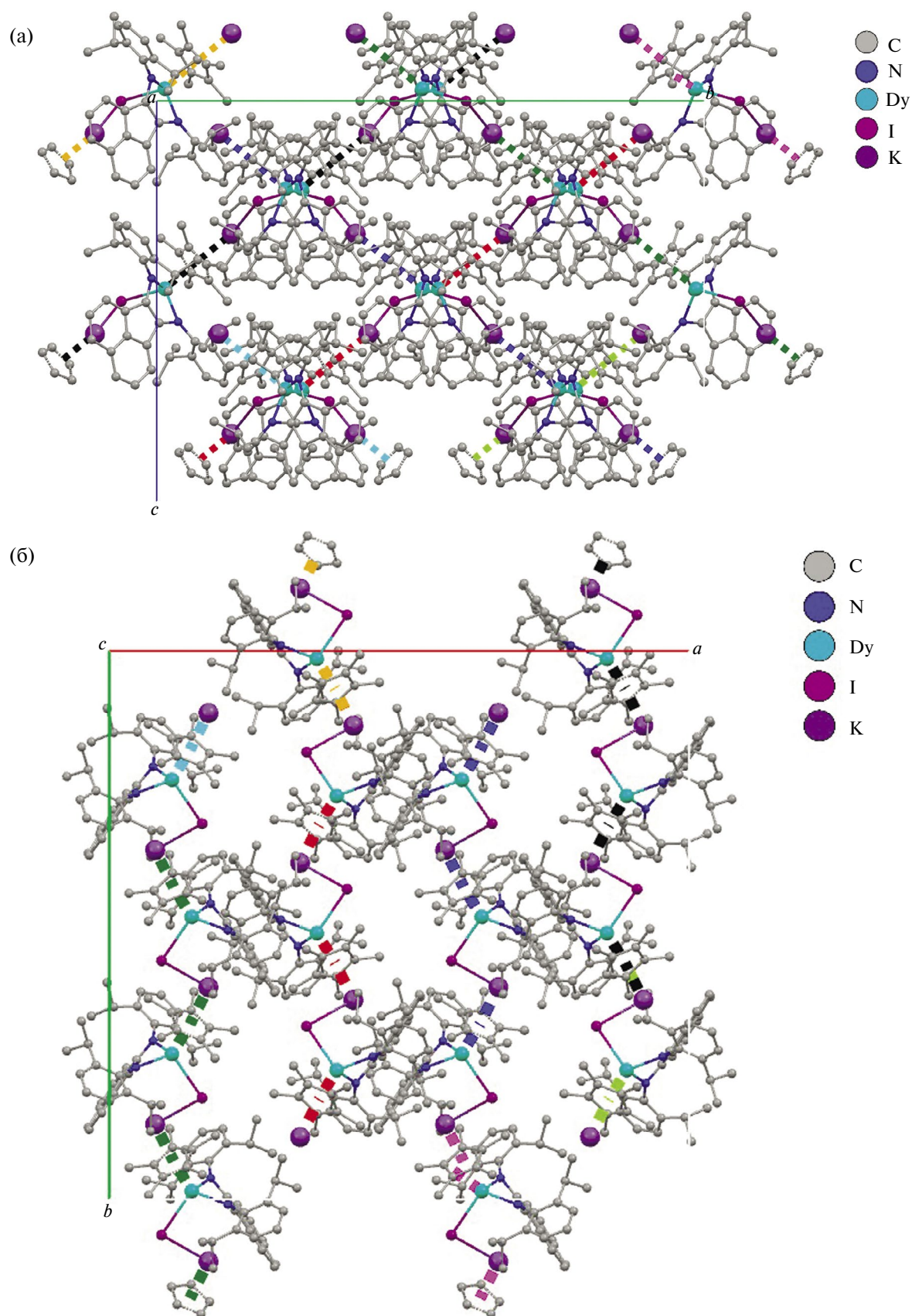


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса I. Представлены кристаллографические проекции вдоль оси *a* (а) и вдоль оси *c* (б). Атомы водорода и молекулы растворителя не показаны.

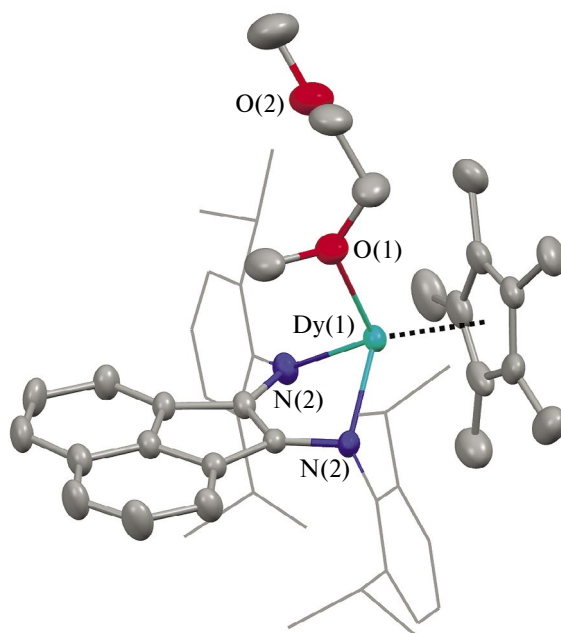


Рис. 5. Молекулярная структура комплекса II. Атомы водорода не показаны.

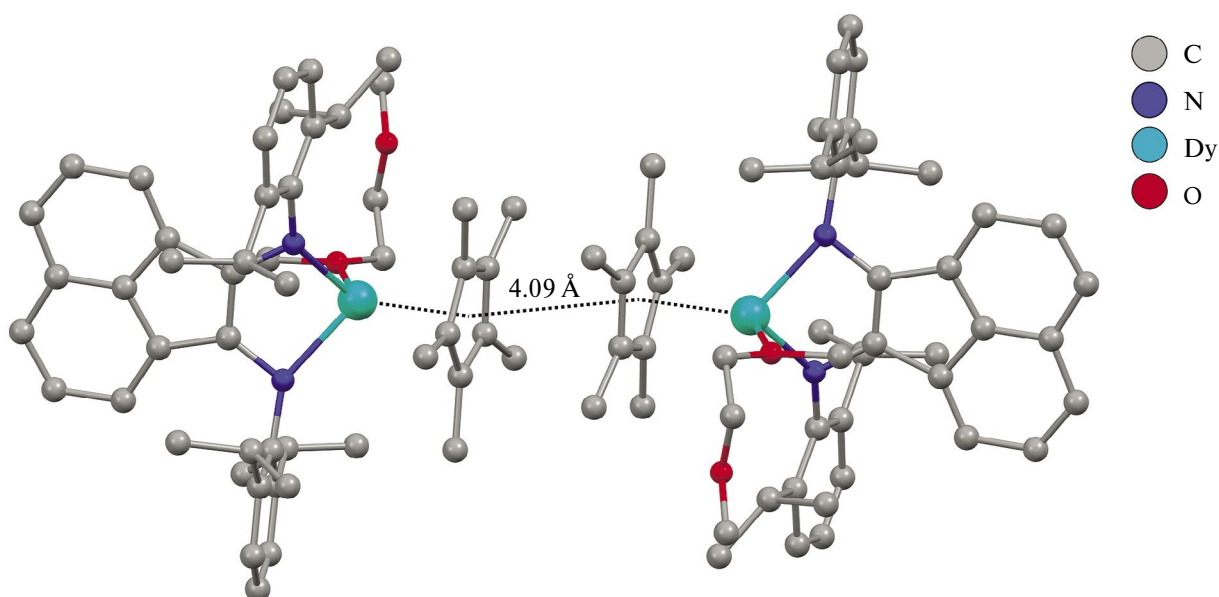


Рис. 6. Образование пар молекул комплекса II в кристалле. Атомы водорода не показаны.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00336-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Furukawa H., Cordova K.E., O'Keeffe M. et al. // Science. 2013. V. 341. № 6149. P. 1230444-1.
2. Lin R.-B., Xiang S., Zhou W. et al. // Chem. 2020. V. 6. № 2, P. 337.
3. Li J.-R., Kuppler R.J., Zhou H.-C. // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. № 5. P. 1477.
4. Li J.-R., Sculley J., Zhou. H.-C. // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 2. P. 869
5. Lee J., Farha O.K., Roberts J. et al. // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. № 5. P. 1450.
6. Agafonov M.A., Alexandrov E.V., Artyukhova N.A. et al. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. P. 671.

7. Kurmoo M. // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. № 5. P. 1353.
8. Lustig W.P., Mukherjee S., Rudd N.D. et al. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. № 11. P. 3242.
9. Cui Y., Yue Y., Qian G. et al. // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 2. P. 1126.
10. Rocha J., Carlos L.D., Paz F.A.A. et al. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 2. P. 926.
11. Bazyakina N.L., Makarov V.M., Ketkov S.Yu. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 5. P. 3238.
12. D'Alessandro D.M. // Chem. Commun. 2016. V. 52. № 58. P. 8957.
13. Calbo J., Golomb M.J., Walsh A. // J. Mater. Chem. A. 2019. № 28. V. 7. P. 16571.
14. Kharitonov A.D., Trofimova O.Y., Meshcheryakova I.N. et al. // CrystEngComm. 2020. V. 22. № 28. P. 4675.
15. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Chudakova V.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 42. № 28. P. 3294.
16. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Chudakova V.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2003. V. 2003. № 18. P. 3336.
17. Lukoyanov A.N., Fedushkin I.L., Hummert M. et al. // Russ. Chem. Bull. 2006. V. 55. P. 422.
18. Fedushkin I.L., Lukoyanov A.N., Tishkina A.N. et al. // Chem. Eur. J. 2010. V. 16. № 25. P. 7563.
19. Fedushkin I.L., Maslova O.V., Baranov E.V. et al. // Inorg. Chem. 2009. V. 48. № 6. P. 2355.
20. Fedushkin I.L., Maslova O.V., Hummert M. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 6. P. 2901.
21. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Yambulatov D.S. et al. // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. P. 38.
22. Fedushkin I.L., Lukoyanov A.N., Baranov E.V. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 8. P. 4301.
23. Fedushkin I.L., Lukina D.A., Skatova A.A. et al. // Chem. Commun. 2018. V. 54. № 92. P. 12950.
24. Fedushkin I.L., Lukoyanov A.N., Baranov E.V. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 8. P. 4301.
25. Lukina D.A., Skatova A.A., Lukoyanov A.N. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 9. P. 2941.
26. Lukina D.A., Skatova A.A., Sokolov V.G. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 41. P. 14445.
27. Sokolov V.G., Lukina D.A., Skatova A.A. et al. // J. Struct. Chem. 2023. V. 64. № 9. P. 1724.
28. Fedushkin I.L., Maslova O.V., Morozov A.G. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. № 42. P. 10584.
29. Bazyakina N.L., Moskalev M.V., Rumyantsev R.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2023. V. 72. P. 507.
30. Apostolidis C., Deacon G.B., Dornberger E. et al. // Chem. Commun. 1997. № 11. P. 1047.
31. Schumann H., Heim A., Demtschuk J. et al. // Organometallics. 2003. V. 22. № 1. P. 118.
32. Sulway S.A., Layfield R.A., Tuna F. et al. // Chem. Commun. 2012. V. 48. № 10. P. 1508.
33. Lamberts W., Lueken H. // Inorg. Chim. Acta. 1987. V. 132. № 1. P. 119.
34. Evans W.J., Rego D.B., Ziller J.W. et al. // Organometallics. 2007. V. 26. № 19. P. 4737.
35. Sokolov V.G., Lukina D.A., Skatova A.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. P. 2119.
36. Paulovicova A.A., El-Ayaan U., Shibayama K. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2001. V. 2001. № 10. P. 2641.
37. Rigaku Oxford Diffraction. (2021). CrysAlis Pro software system, version 1.171.41.122a, Rigaku Corporation, Wroclaw, Poland.
38. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
39. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
40. Spek A.L. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 9.
41. Dodonov V.A., Makarov V.M., Zemnyukova M.N. et al. // Organometallics. 2023. V. 42. № 18. P. 2558.
42. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Chudakova V.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2004. V. 2004. № 2. P. 388.
43. Skatova A.A., Yambulatov D.S., Fedushkin I.L. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 400.
44. Long J., Tolpygin A.O., Cherkasov A.V. et al. // Organometallics. 2019. V. 38. P. 748.
45. Woen D.H., Kotyk C.M., Mueller T.J. et al. // Organometallics. 2017. V. 36. № 23. P. 4558.
46. Janiak C. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2000. P. 3885.

Monomeric and Polymeric Cyclopentadienyl Dysprosium Complexes Based on the Acenaphthene-1,2-diimine Ligand

D. A. Lukina^a, A. A. Skatova^a, E. A. Kozlova^a, and I. L. Fedushkin^{a, *}

^a Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia

*e-mail: igorfed@iomc.ras.ru

Abstract—The reaction of [(Dpp-bian)DyI(Dme)₂] (Dpp-bian is 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene, Dme is CH₃OCH₂CH₂OCH₃) with Cp*K (Cp* is C₅Me₅) in toluene followed by crystallization from benzene affords crystals of the 1D coordination polymer [(Dpp-bian)DyIKCp*]_n (I) • 2.6C₆H₆ (26%) and crystals of the monomeric complex [(Dpp-bian)DyCp*(Dme)] (II) • 1.5C₆H₆ (12%). The same reaction

in 1,2-dimethoxyethane followed by crystallization from benzene makes it possible to isolate only complex **II** • 1.5C₆H₆ in a yield of 48%. The synthesized compounds are characterized by IR and UV spectroscopy and elemental and thermogravimetric analyses. Their molecular structures are determined by XRD (CIF files CCDC nos. 2298407 (**I**) and 2298408 (**II**)).

Keywords: dysprosium, cyclopentadienyl, 1,2-bis(arylimino)acenaphthene, coordination polymer, redox-active ligand

REFERENCES

1. Furukawa H., Cordova K.E., O'Keeffe M. et al. // *Science*. 2013. V. 341. № 6149. P. 1230444-1.
2. Lin R.-B., Xiang S., Zhou W. et al. // *Chem*. 2020. V. 6. № 2, P. 337.
3. Li J.-R., Kuppler R.J., Zhou H.-C. // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. № 5. P. 1477.
4. Li J.-R., Sculley J., Zhou. H.-C. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. № 2. P. 869
5. Lee J., Farha O.K., Roberts J. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. № 5. P. 1450.
6. Agafonov M.A., Alexandrov E.V., Artyukhova N.A. et al. // *J. Struct. Chem.* 2022. V. 63. P. 671.
7. Kurmoo M. // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. № 5. P. 1353.
8. Lustig W.P., Mukherjee S., Rudd N.D. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. № 11. P. 3242.
9. Cui Y., Yue Y., Qian G. et al. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. № 2. P. 1126.
10. Rocha J., Carlos L.D., Paz F.A.A. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. № 2. P. 926.
11. Bazyakina N.L., Makarov V.M., Ketkov S.Yu. et al. // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. № 5. P. 3238.
12. D'Alessandro D.M. // *Chem. Commun.* 2016. V. 52. № 58. P. 8957.
13. Calbo J., Golomb M.J., Walsh A. // *J. Mater. Chem. A*. 2019. № 28. V. 7. P. 16571.
14. Kharitonov A.D., Trofimova O.Y., Meshcheryakova I.N. et al. // *CrystEngComm*. 2020. V. 22. № 28. P. 4675.
15. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Chudakova V.A. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. V. 42. № 28. P. 3294.
16. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Chudakova V.A. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003. V. 2003. № 18. P. 3336.
17. Lukoyanov A.N., Fedushkin I.L., Hummert M. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2006. V. 55. P. 422.
18. Fedushkin I.L., Lukoyanov A.N., Tishkina A.N. et al. // *Chem. Eur. J.* 2010. V. 16. № 25. P. 7563.
19. Fedushkin I.L., Maslova O.V., Baranov E.V. et al. // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. № 6. P. 2355.
20. Fedushkin I.L., Maslova O.V., Hummert M. et al. // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 6. P. 2901.
21. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Yambulatov D.S. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2015. V. 64. P. 38.
22. Fedushkin I.L., Lukoyanov A.N., Baranov E.V. // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. № 8. P. 4301.
23. Fedushkin I.L., Lukina D.A., Skatova A.A. et al. // *Chem. Commun.* 2018. V. 54. № 92. P. 12950.
24. Fedushkin I.L., Lukoyanov A.N., Baranov E.V. // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. № 8. P. 4301.
25. Lukina D.A., Skatova A.A., Lukoyanov A.N. et al. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. № 9. P. 2941.
26. Lukina D.A., Skatova A.A., Sokolov V.G. et al. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. № 41. P. 14445.
27. Sokolov V.G., Lukina D.A., Skatova A.A. et al. // *J. Struct. Chem.* 2023. V. 64. № 9. P. 1724.
28. Fedushkin I.L., Maslova O.V., Morozov A.G. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. № 42. P. 10584.
29. Bazyakina N.L., Moskalev M.V., Rumyantsev R.V. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2023. V. 72. P. 507.
30. Apostolidis C., Deacon G.B., Dornberger E. et al. // *Chem. Commun.* 1997. № 11. P. 1047.
31. Schumann H., Heim A., Demtschuk J. et al. // *Organometallics*. 2003. V. 22. № 1. P. 118.
32. Sulway S.A., Layfield R.A., Tuna F. et al. // *Chem. Commun.* 2012. V. 48. № 10. P. 1508.
33. Lamberts W., Lueken H. // *Inorg. Chim. Acta*. 1987. V. 132. № 1. P. 119.
34. Evans W.J., Rego D.B., Ziller J.W. et al. // *Organometallics* 2007. V. 26. № 19. P. 4737.
35. Sokolov V.G., Lukina D.A., Skatova A.A. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2021. V. 70. P. 2119.
36. Paulovicova A.A., El-Ayaan U., Shibayama K. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001. V. 2001. № 10. P. 2641.
37. Rigaku Oxford Diffraction. (2021). CrysAlis Pro software system, version 1.171.41.122a, Rigaku Corporation, Wroclaw, Poland.
38. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A*. 2015. V. 71. P. 3.
39. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C*. 2015. V. 71. P. 3.
40. Spek A.L. // *Acta Crystallogr. C*. 2015. V. 71. P. 9.
41. Dodonov V.A., Makarov V.M., Zemnyukova M.N. et al. // *Organometallics*. 2023. V. 42. № 18. P. 2558.
42. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Chudakova V.A. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004. V. 2004. № 2. P. 388.
43. Skatova A.A., Yambulatov D.S., Fedyushkin I.L. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2018. V. 44. P. 400.
44. Long J., Tolpygin A.O., Cherkasov A.V. et al. // *Organometallics*. 2019. V. 38. P. 748.
45. Woen D.H., Kotyk C.M., Mueller T.J. et al. // *Organometallics*. 2017. V. 36. № 23. P. 4558.
46. Janiak C. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2000. P. 3885.

УДК 547.97:551.464.796

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛИОФИЛЬНЫХ ЦИНК(II)ПОРФИРИНОВ С БЫЧЬИМ СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ

©2024 г. **О. И. Койфман**^{1, 2}, **Н. Ш. Лебедева**¹, **Е. С. Юрина**¹, **Ю. А. Губарев**¹,
С. А. Сырбу^{1, 2}, **А. Н. Киселев**¹, **М. А. Лебедев**^{1, 2}

¹ Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

² Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: yurina_elena77@mail.ru

Поступила в редакцию 20.12.2023 г.

После доработки 06.02.2024 г.

Принята к публикации 16.02.2024 г.

Проведено палладий-каталитическое гетерелирование монобромфенилзамещенного порфирина-та цинка(II) малыми гетероциклами (бензотиазолом, бензоксазолом, N-метилбензимидазолом). В результате получены и идентифицированы органорастворимые несимметричные гетерилфенилзамещенные порфирилаты цинка(II). Спектральными методами изучено взаимодействие гетерилзамещенных порфирилатов цинка(II) с альфаспиральными белками на примере бычьего сывороточного альбумина в водно-органическом растворителе. Установлено, что при титровании исследуемых цинк(II)порфиринов альбумином в натрий-фосфатном буфере реализуется ряд равновесий, включая комплексообразование и агрегацию. Для порфиринов, содержащих остатки N-метилбензимидазола и бензоксазола, доминируют процессы самоагрегации, инициируемые поглощением белком молекул органического растворителя. Установлено, что более гидрофобный характер цинк(II)порфирина с остатком бензотиазола способствует протеканию процессов комплексообразования с белком. Показано, что фотохимические свойства цинк(II)порфирина с остатком бензотиазола, способность к фотоокислению альфаспирального белка, высокое сродство белка к указанному порфирину делают его перспективным кандидатом для оценки использования в фотодинамической инактивации.

Ключевые слова: цинк(II)порфирины, гетерилзамещенные порфирины, синтез, белок, комплекс, фотоинактивация

DOI: 10.31857/S0132344X24060034, EDN: MVOYPS

Микробные инфекции во всем мире остаются основной причиной смертности людей [1, 2]. Появление патогенных бактерий с множественной лекарственной устойчивостью является основным фактором, приводящим к возникновению пандемии инфекционных заболеваний. В 2019 году Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) включила устойчивость к противомикробным препаратам (УПП) в десятку крупнейших угроз глобальному здоровью [3]. Таким образом, поиск новых, более эффективных антибактериальных методов лечения стал предметом интенсивных и постоянных исследований [4]. Использование фотодинамической инактивации (ФДИ) в качестве безантибиотического подхода к инактивации патогенных микроорганизмов представляется очень перспективным [5–7]. Порфирины являются наиболее перспектив-

ными фотосенсибилизаторами для ФДИ, что обусловлено их уникальными фотохимическими свойствами и практически неограниченной возможностью функционализации для повышения селективности связывания с тем или иным биосубстратом — мишенью [8–10]. Ранее нами были получены положительные результаты по выявлению литической активности грамположительных бактерий стафилококкового ряда водорастворимыми несимметрично замещенными порфиринами, содержащими на периферии порфиринового цикла гетероциклические фрагменты [11]. Следует отметить, что при получении водорастворимых порфиринов возникает ряд проблем: трудоемкий и многостадийный синтез, трудности с очисткой готового вещества. В этом плане более перспективно использование органорастворимых порфиринов как потенциальных

фотосенсибилизаторов для инактивации бактерий и патогенов. Один из путей проникновения фотоинактиватора в клетку является взаимодействие с альфаспиральными трансмембранными белками, имеющими высокое сродство к лиофобным соединениям. Трансмембранные белки являются интегральными белками клеточной мембраны, в водных средах они агрегируют и являются седиментационно неустойчивыми, поэтому первичные исследования проводят на модельных альфаспиральных белках — альбуминах. В [12–16] была показана возможность взаимодействия глобулярных белков с гидрофобными природными порфиринами.

Цель настоящей работы — изучение взаимодействия ассиметричных, синтетических порфиринов с альфаспиральными белками на примере бычьего сывороточного альбумина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали бычий сывороточный альбумин (**БСА**), фракция V (Acros Organics). Все растворы готовили в PBS буфере (Sigma-Aldrich) с pH 7.4. Для приготовления растворов использовали воду I типа (18 МОм/см), полученную системой водоочистки UP-2010, ULAB (Китай). Для обеспечения растворимости порфиринов использовали ДМФА (ч.д.а). Растворы готовили таким образом, чтобы концентрация БСА составляла 0.08 мас. %, а концентрация ДМФА не превышала 0.19 М [19, 20]. Растворители перед использованием высушивали и перегоняли. В работе использовали соединения с чистотой не менее 99% (Реахим, ЭКОС-1, Aldrich, Fluka).

Электронные спектры поглощения (ЭСП) и спектры флуоресценции альбумина и его комплексов с порфиринами регистрировали на спектрофотометре AvaSpec-2048 (Avantes BV, Нидерланды) при 25°C в температурно-контролируемой ячейке. В качестве источника возбуждающего света при исследовании флуоресценции альбумина использовали монохроматический светодиод LEDUVTOP-295 (Sensor Electronic Technology, Inc. USA).

Измерения времени жизни флуоресценции проводили с помощью высокопроизводительного спектрометра времени жизни и стационарного состояния флуоресценции FluoTime 300 (Pico Quant, Германия) с лазером 450 нм в качестве источника возбуждения. Функцию отклика при-

бора (IRF) системы измеряли с помощью сигнала рассеянного света разбавленной суспензии коллоидного диоксида кремния (LUDOX®). Измеряли кривые затухания флуоресценции и получали времена жизни флуоресценции путем реконволюции кривых затухания с использованием программного пакета EasyTau 2 (PicoQuant, Германия).

Квантовый выход синглетного кислорода определяли на основе реакции фотолиза 1,3-дифенилизобензофурана [17] в насыщенном возду-

хом ДМФА по уравнению $\Phi_{\Delta} = \Phi_{\Delta}^{Std} \cdot \frac{R I_{abs}^{Std}}{R^{Std} I_{abs}}$,

где Φ_{Δ}^{Std} — квантовый выход синглетного кислорода 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, который в ДМФА составляет 0.64 [18]. R^{Std} и R — скорости фотолиза 1,3-дифенилизобензофурана в присутствии стандарта и исследуемого вещества соответственно. Количество света, поглощенного стандартом I_{abs}^{Std} и исследуемым веществом I_{abs} , определяли радиометрически с помощью спектрофотометра AvaSpec-2048 (Avantes BV).

Квантовый выход флуоресценции определяли по стандарту ZnTPP по методике, описанной в [19].

ЭСП исследуемых соединений регистрировали в дихлорметане на спектрофотометре UV/VIS Hitachi U2001 (Япония) при комнатной температуре в диапазоне 200–1000 нм. Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе Bruker Avance-500 (США). В качестве внутренних стандартов использовали сигналы растворителей. Масс-спектры MALDI-TOF положительных ионов регистрировали на времяпролетном масс-спектрометре с матрично-ассоциированной лазерной десорбцией Shimadzu AXIMA Confidence (Япония) и на приборе Bruker Daltonics Ultraflex (США). Индивидуальность и чистоту соединений устанавливали методом ТСХ (Silufol)

Синтез 5(4'-бромфенил)-10,15,20-трифенилпорфина (Por). К кипящему раствору 2 мл трифторуксусной кислоты в 250 мл *пара*-ксилола при пропускании тока азота прибавляли из капельной воронки за 20 мин раствор 5 мл (72 ммоль) пиррола, 3.3 г (18 ммоль) 4-бромбензальдегида и 5.5 мл (54 ммоль) бензальдегида в 50 мл *пара*-ксилола. Смесь кипятили 40 мин в токе

азота и затем 1 ч — в токе воздуха. Раствор охлаждали и нейтрализовали 20 мл 25%-ного раствора аммиака. Ксилол отгоняли с водяным паром, остаток в колбе отфильтровывали, высушивали при комнатной температуре, растворяли в 200 мл хлороформа и хроматографировали на колонке с Al_2O_3 (II ст. активности по Брокману), элюируя смесью хлороформ–гексан (1 : 1). Собирали первую темно-красную зону 5-(4'-бромфенил)-10,15,20-трифенилпорфина, содержащую в качестве примеси попутно образующийся тетрафенилпорфин. Элюат упаривали до 5 мл, монобромпорфирин осаждали 50 мл метанола и высушивали при комнатной температуре до постоянного веса. Выход 1.14 г (23%). R_f 0.67 (силуфол, хлороформ). ЭСП (хлороформ), λ_{max} , нм (lgε): 648 (3.63), 590 (3.77), 551 (3.91), 515 (4.26), 491 (5.64). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z : рассчитано для $\text{C}_{44}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{Br}$ 693.6312; найдено 694.4227 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Синтез 5-(4'-бромфенил)-10,15,20-трифенилпорфинат цинка (ZnPor). Растворяли 3 г (4.3 ммоль) Por и 4,7 г (0.021 моль) безводного ацетата цинка в смеси 200 мл метанола и 100 мл хлороформа. Смесь кипятили 1.5 ч, контролируя протекание реакции с помощью ЭСП. Смесь охлаждали, отгоняли избыток растворителя, остаток хроматографировали на колонке с Al_2O_3 (III ст. активности по Брокману), элюируя хлороформ. Растворитель отгоняли, остаток промывали водой, отфильтровывали и высушивали при комнатной температуре до постоянной массы. Выход 3.3 г (98%).

ЯМР ^1H (δ, м.д.): 9.02–8.99 м (2H, $\text{H}^{8,12}$), 8.97–8.96 м (2H, $\text{H}^{2,18}$), 8.27–8.24 м (4H, $\text{H}^{3,7,13,17}$), 8.14–8.12 м (1H, $\text{H}^{4-\text{HPh}}$), 7.78–7.73 м (10H; 8H, $\text{H}^{2,6-\text{HPh}}$; 2H, $\text{H}^{4-\text{HPh}}$), 7.59–7.51 м (8H, $\text{H}^{3,5-\text{HPh}}$) (CDCl_3). ЭСП: λ_{max} , нм (lgε): 595(3.70), 551(4.14), 424(5.51) (CHCl_3). MALDI-TOF MS, m/z : рассчитано для $\text{C}_{44}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{BrZn}$ 757.0156; найдено 757.5608.

Синтез 5-[4'-(1'',3''-бензотиазол-2''-ил)фенил]-10,15,20-трифенилпорфинат цинка (ZnPorS). В колбе на 100 мл, снабженной магнитной мешалкой и обратным холодильником, кипятили при перемешивании в течение 52 ч смесь 1 г (0.132 ммоль) ZnPor, 0.0592 г (0.264 ммоль) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 0.0575 г (0.264 ммоль) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.34 г (0.132 ммоль) трифенилфосфина, 0.364 г (1.342 ммоль) карбоната калия и 290 мкл (0.264 ммоль) бензотиазола в 45 мл толуола. Далее смесь охлаждали до комнатной температуры и добавляли 50 мл хлористого метилена и фильтровали. Осадок промывали

10 мл хлористого метилена, объединенные органические фракции упаривали в вакууме. Остаток растворяли в 30 мл хлористого метилена и хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя первоначально смесью гексан–хлористый метилен (1 : 1) (сходит зона примесей тетрафенилпорфина), затем хлористым метиленом, собирая темно-красную зону моногетерилпорфирина. Растворитель упаривали досуха. Выход 0.152 г (75%). R_f 0.61 (силуфол, хлороформ). ЯМР ^1H (δ, м.д.): 8.99–8.95 м (4H, $\text{H}^{3,7,13,17}$), 8.49–8.47 д (2H, $\text{H}^{8,12}$, $J = 7.85$), 8.37–8.35 д (2H, $\text{H}^{2,18}$, $J = 7.83$), 8.23–8.21 м (2H, $\text{H}^{4-\text{HPh}}$), 8.12–8.09 т (1H, $\text{H}^{4-\text{HPh}}$, $J = 7.14$; $J = 5.28$), 8.05–8.03 д (2H, $\text{H}^{2,6-\text{HPh}}$, $J = 8.1$), 7.80–7.74 м (6H; 4H, $\text{H}^{3,5-\text{HPh}}$; 2H, $\text{H}^{2,6-\text{HPh}}$), 7.23–7.21 м (4H, $\text{H}^{2,6-\text{HPh}}$), 7.65–7.63 м (1H, от бензотиазола), 7.62–7.59 т (1H, бензотиазола $J = 7.72$; $J = 7.60$), 7.57–7.55 д (1H, от бензотиазола $J = 7.57$), 7.51–7.48 т (1H, бензотиазола $J = 7.72$; $J = 7.59$) 7.21–7.20 м (4H=3,5-Ph) (CDCl_3). ЭСП (λ_{max} , нм (lgε): 596(3.75), 551(4.16), 424(5.52) (CHCl_3). MALDI-TOF MS, m/z : рассчитано: $\text{C}_{51}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{SZn}$, 811.2819; найдено: 811.6123.

Синтез 5-[4'-(1'',3''-бензooksазол-2''-ил)фенил]-10,15,20-трифенилпорфинат цинка (ZnPorO). В колбе на 100 мл, снабженной магнитной мешалкой и обратным холодильником, кипятили при перемешивании в течение 52 ч смесь 1 г (0.132 ммоль) ZnPor, 0.0592 г (0.264 ммоль) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 0.0575 г (0.264 ммоль) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.34 г (0.132 ммоль) трифенилфосфина, 0.364 г (1.342 ммоль) карбоната калия и 0.314 г (0.264 ммоль) бензоксазола в 45 мл толуола. Далее смесь охлаждали до комнатной температуры и добавляли 50 мл хлористого метилена и фильтровали. Осадок промывали 10 мл хлористого метилена, объединенные органические фракции упаривали в вакууме. Остаток растворяли в 30 мл хлористого метилена и хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя первоначально смесью гексан–хлористый метилен (1 : 1) (сходит зона примесей тетрафенилпорфина), затем хлористым метиленом, собирая темно-красную зону моногетерилпорфирина. Растворитель упаривали досуха. Выход 0.131 г (64%). R_f 0.72 (силуфол, хлороформ). ЯМР ^1H (δ, м.д.): 9.00–8.95 м (4H, $\text{H}^{3,7,13,17}$), 8.67–8.66 д (2H, $\text{H}^{8,12}$, $J = 7.67$), 8.42–8.40 д (2H, $\text{H}^{2,18}$, $J = 6.65$), 8.24–8.23 м (2H, $\text{H}^{4-\text{HPh}}$), 8.12–8.11 м (1H, $\text{H}^{4-\text{HPh}}$), 7.96–7.94 м (2H, $\text{H}^{2,6-\text{HPh}}$), 7.94–7.92 м (6H, 4H, $\text{H}^{3,5-\text{HPh}}$; 2H, $\text{H}^{2,6-\text{HPh}}$), 7.79–7.73 м (4H, 2,6-HPh), 7.57–7.51 м (2H, от бензоксазола), 7.48–7.46 м (2H от бензоксазола), 7.22–7.20 д (4H, $\text{H}^{3,5-\text{HPh}}$; $J = 8.06$) (CDCl_3). ЭСП: λ_{max} , нм (lgε): 595(3.71),

552(4.10), 424(5.46) (CHCl_3). MALDI-TOF MS, m/z : рассчитано $\text{C}_{51}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{OZn}$, 795.2154; найдено: 795.4511.

Синтез 5-[4'-(N-метил-1'',3''-бензимидазол-2''-ил)фенил]-10,15,20-трифенилпорфинат цинка (ZnPorN). В колбе на 100 мл, снабженной магнитной мешалкой и обратным холодильником, кипятили при перемешивании в течение 52 ч смесь 1 г (0.132) ZnPor, 0.0592 г (0.264 ммоль) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 0.0575 г (0.264 ммоль) $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, 0.34 г (0.132 ммоль) трифенилфосфина, 0.364 г (1.342 ммоль) карбоната калия и 0.349 г (0.264 ммоль) 1-метилбензимидазола в 45 мл толуола. Далее смесь охлаждали до комнатной температуры и добавляли 50 мл хлористого метилена и фильтровали. Осадок промывали 10 мл хлористого метилена, объединенные органические фракции упаривали в вакууме. Остаток растворяли в 30 мл хлористого метилена и хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя первоначально смесью гексан—хлористый метилен (1 : 1) (сходит зона примесей тетрафенилпорфина), затем хлористым метиленом, собирая темно-красную зону моногетерилпорфина. Растворитель упаривали досуха. Выход 0.18 г (89%). R_f 0.55 (силуфол, хлороформ). ЯМР ^1H (δ , м.д.): 8.99–8.98 м (2H, $\text{H}^{8,12}$), 8.97–8.96 м (2H, $\text{H}^{2,18}$), 8.26–8.24 м (4H, $\text{H}^{3,7,13,17}$), 8.14–8.12 м (1H, $\text{H}^{4-\text{HPh}}$), 7.79–7.73 м (10H; 8H, $\text{H}^{2,6-\text{HPh}}$; 2H, $\text{H}^{4-\text{HPh}}$), 7.58–7.51 м (8H, $\text{H}^{3,5-\text{HPh}}$), 7.42–7.39 м (4H, N-метилбензимидазола), 3.88 с (3H N-Me) (CDCl_3). ЭСП: λ_{max} , нм (lg ϵ): 595(3.70), 552(4.13), 424(5.50) (CHCl_3). MALDI-TOF MS, m/z : рассчитано $\text{C}_{52}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{Zn}$, 808.2671; найдено 808.6229.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза несимметричных гетерилзамещенных порфиринов ZnPorX (X = S, O, N) исходным соединением служил несимметричный Por, который был получен “смешанно-альдегидной” конденсацией бензальдегида и 4-бромбензальдегида (соотношение 3 : 1) с пирролом (схема 1). Реакцию проводили в кипящей смеси изомерных ксилолов с добавкой трифторуксусной кислоты (1%) в качестве катализатора. Первую стадию реакции (образование порфириногена) проводили в инертной атмосфере, вторую (окисление порфириногена до порфина) — в токе кислорода воздуха. Образующаяся смесь порфиринов была разделена с помощью двукратной колоночной хроматографии на окиси алюминия. Далее бромзамещенный порфин переводили

ли в ZnPor аналогично [21]. Затем по разработанным нами ранее методикам [22] проводили палладий-катализируемое сочетание бромзамещенного порфина цинка(II) с гетероциклом (бензотиазолом, бензоксазолом, N-метилбензимидазолом). В качестве каталитической системы использовали $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (20/20 мол. %) в присутствии трифенилфосфина в качестве лиганда и K_2CO_3 в качестве основания. Реакции каталитического гетерилирования протекали в течение 30 ч с образованием гетерилпорфиринов ZnPorX (X = S, O, N). Следует отметить, что, несмотря на более кислый характер связи C—H в молекуле бензоксазола и, следовательно, большую реакционную способность, выход ZnPorO наиболее низкий (64%), в отличие от бензоксазолзамещенного трипиридилпорфина, синтезированного нами ранее [11]. Очистку несимметричных гетерилпорфиринов ZnPorX проводили с помощью колоночной хроматографии на силикагеле, используя в качестве элюента последовательно: смесь гексан—хлористый метилен (1 : 1), затем хлористый метилен.

Синтезированные комплексы цинк(II) порфиринов имеют характерные для металлокомплексов порфиринов ЭСП, соответствующие симметрии макрогетероцикла D_{4h} , что проявляется в интенсивном поглощении в области полосы Core (~425 нм) и двух менее интенсивных полос в видимой части спектра (~560, 600 нм). В качестве примера на рис. 1(а). представлен типичный ЭСП ZnPorO в ДМФА и PBS—ДМФА (0.19 М). Следует отметить, что в водных средах с содержанием ДМФА 0.19 М ЭСП металлопорфиринов менее разрешенные, полоса Core уширена и смещена батохромно. Перечисленные спектральные изменения при переходе от органической в водно-органическую среду говорят о самоассоциации металлопорфириновых молекул. Аналогично эффект растворителя проявляется и в спектрах флуоресценции металлопорфиринов (рис. 1(б)). Флуоресценция металлопорфиринов в значительной степени обеспечивается π -электронной системой макроцикла, и на нее существенно влияет микроокружение флуорофора. π — π -Взаимодействия в составе самоассоциатов цинкпорфиринов приводят к диссипации поглощенной световой энергии и уменьшению вероятности флуоресценции.

Введение гетерильного заместителя, содержащего остаток бензотиазола, бензоксазола, N-метилбензимидазола в молекулу 5,10,15,20-те-

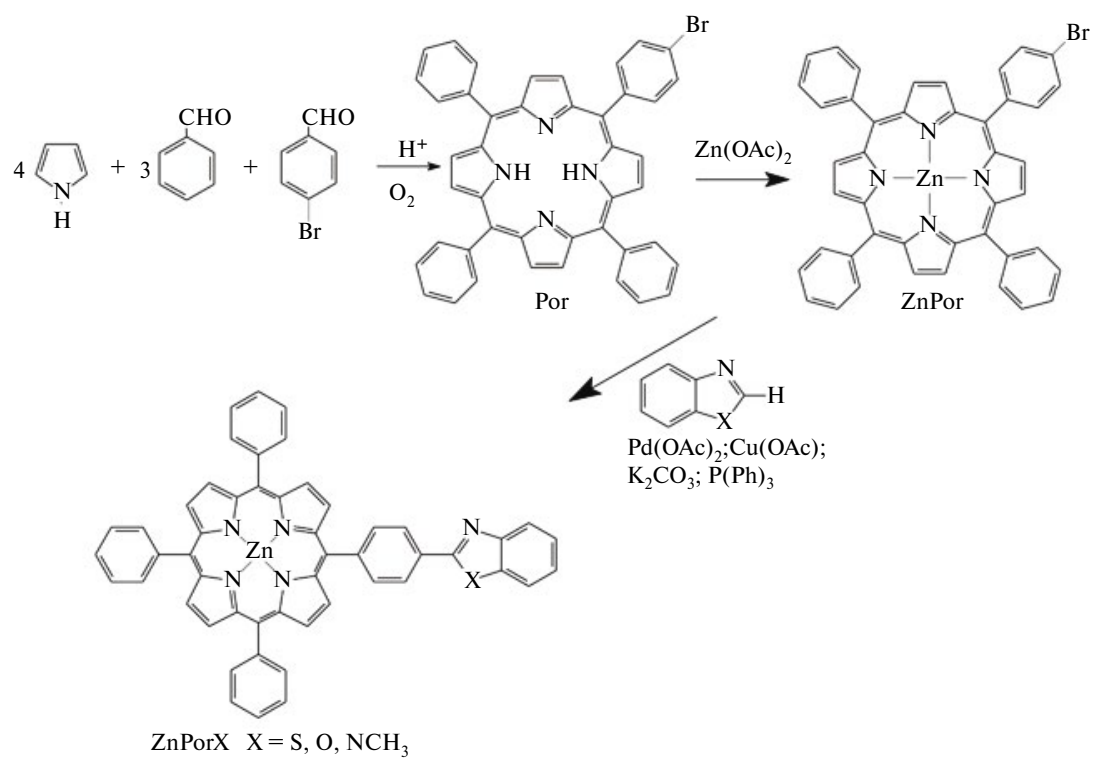


Схема 1. Синтез несимметричных гетерилзамещенных цинк(II)порфиринов

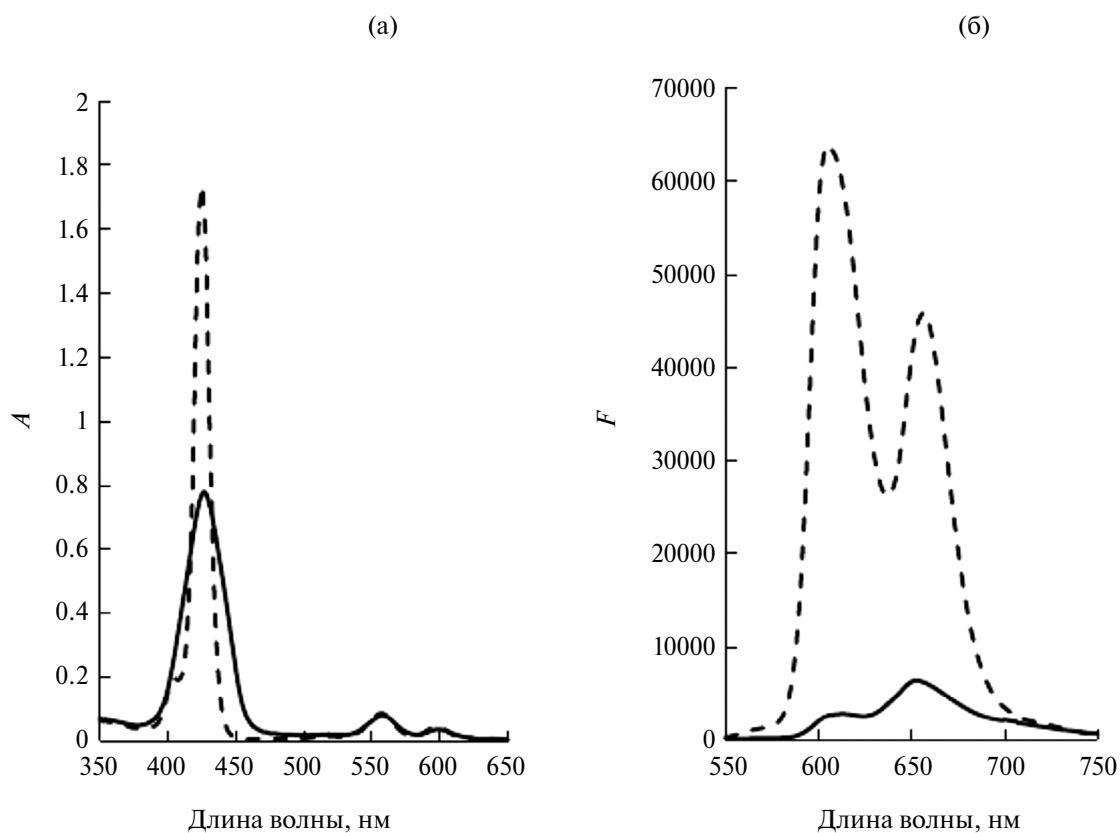
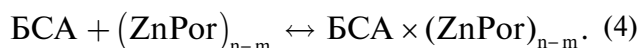
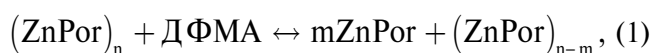


Рис. 1. ЭСП ZnPorO (8.2×10^{-6} М) (а) и его спектр флуоресценции (б) в ДМФА (пунктирная линия) и PBS-ДМФА (0.19 М) (сплошная линия).

трафенилпорфирината цинка приводит к увеличению квантового выхода флуоресценции (табл. 1). Вероятно, введение объемного заместителя в паразоложение фенильного кольца металлопорфирина препятствует вращению периферийного заместителя, тем самым частично стабилизируя состояние макрокольца порфирина и уменьшая вероятность диссипации энергии на колебательные процессы. Квантовый выход синглетного кислорода, напротив, несколько снижается при введении в молекулу цинк(II)тетрафенилпорфирина гетерильного заместителя (табл. 1), но остается достаточно высоким и позволяет рассматривать синтезированные соединения как потенциальные фотосенсибилизаторы для ФДИ.

Как было показано выше, синтезированные порфирины в среде PBS–ДМФА (0.19М) находятся преимущественно в ассоциированном состоянии, их седиментационная устойчивость в растворе сохраняется благодаря сольватации диметилформамидом. При титровании растворов исследуемых цинк(II)порфиринов альбумином в ЭСП регистрируется уменьшение оптической плотности в области полосы Соре, причем если в случае ZnPorS изменения не превышают 1.5%, то для ZnPorO и ZnPorN уменьшение поглощения в области 425 нм составляет 16 и 54% соответственно (рис. 2). При этом падение оптической плотности в ЭСП ZnPorN в области Соре при введении первой дозы альбумина составляет 43%, а в случае ZnPorO изменения при титровании более равномерные. Полученные результаты позволяют предположить, что в исследуемых растворах реализуется ряд равновесий:



Вероятно, в случае ZnPorN и ZnPorO доминируют процессы (2), (1) и, возможно, (4) и (3) для ZnPorO. В случае ZnPorS достаточно быстро протекают процессы (2) и (3). Для уточнения характера межмолекулярного взаимодействия было выполнено обратное флуоресцентное титрование БСА-растворов растворами цинк(II)порфиринов при длине волны возбуждающего света 295 нм. В данных условиях флуоресценция альбумина обусловлена наличием в полипептидной цепи флуорофоров — триптофановых остатков. При титровании альбумином ZnPorS регистрируется тушение флуоресценции (рис. 3), что говорит о непосредственной близости тушителя ZnPorS к триптофановым остаткам в полипептидной цепи белка, т.е. протекании процесса (3). Константа аффинности БСА к ZnPorS достаточно высока 6.05×10^5 , к сожалению аффинность альбумина к остальным исследуемым цинк(II)порфиринам определить не удалось по причине невозможности корректного учета эффекта внутреннего фильтра для порфиринов ZnPorO и ZnPorN.

Так как время жизни флуоресценции флуорофора чувствительно к его сольватному/псевдосольватному микроокружению, нами была изучена кинетика тушения флуоресценции цинк(II)порфиринов в ДМФА, PBS–ДМФА (0.3 М), PBS–ДМФА–БСА (0.19 М). Время жизни флуоресценции анализируемых цинк(II)порфиринов в ДМФА и водно-органических средах описывается биэкспоненциальной зависимостью.

Для аппроксимации полученных экспериментальных данных для цинк(II)порфиринов в ДМФА и PBS–ДМФА использовалась биэкспоненциальная модель затухания:

Таблица 1. Фотохимические свойства металлопорфиринов в аэрированном ДМФА при $\lambda_{\text{возб}} = 525$ нм

Комплекс	$\Phi_f^*, \lambda_{\text{возб}} = 525$ нм	$\Phi_{\Delta}^{**}, \lambda_{\text{возб}} = 525$ нм
ZnPorS	0.09	0.52
ZnPorO	0.05	0.47
ZnPorN	0.04	0.54
ZnTPP [19]	0.03	0.7

* Φ_f — квантовый выход флуоресценции.

** Φ_{Δ} — квантовый выход синглетного кислорода.

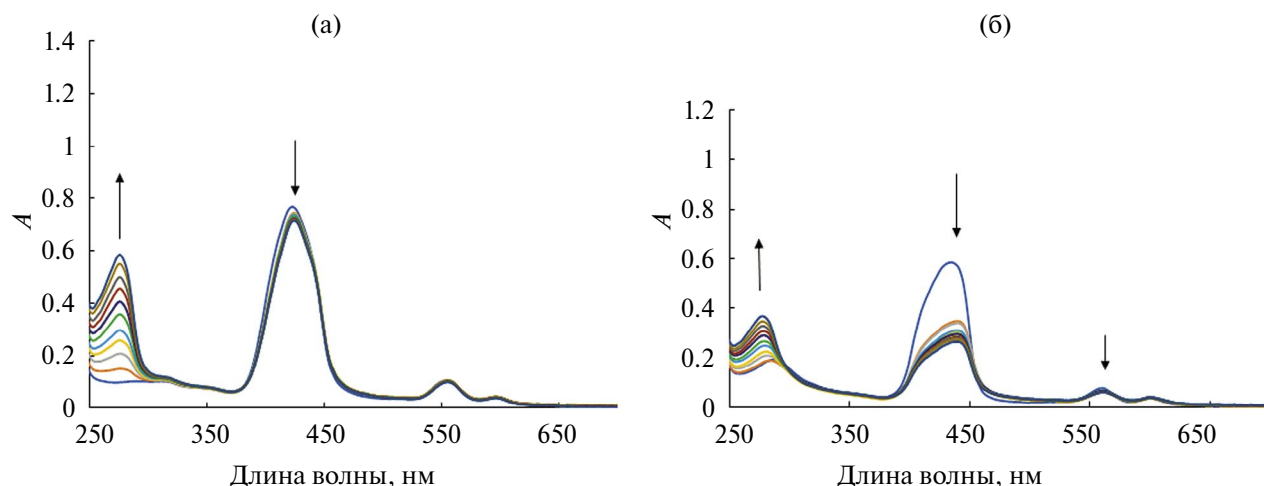


Рис. 2. ЭСП ZnPorS (4.99×10^{-6} М) (а) и ZnPorN (6×10^{-6} М) (б) в PBS–ДМФА (0.19 М) при титровании БСА ($0\text{--}6 \times 10^{-6}$ М).

$$I = A_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}}.$$

Среднее время жизни уровня было рассчитано по формуле:

$$\tau_{av} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2},$$

где A_1 и A_2 — предэкспоненциальные множители, τ_1 и τ_2 — время жизни.

Полученные значения представлены в табл. 2. Предэкспоненциальные множители (A_i) отражают долю флуоресцирующих молекул с временем жизни флуоресценции (τ_i). Как можно видеть из полученных данных в ДМФА и PBS–ДМФА, имеются две компоненты, одна из которых — короткоживущая ($\tau = 0.06\text{--}1.8$ нс). В научной литературе считается, что происхождение этого короткоживущего состояния обусловлено димеризацией/самоассоциацией порфиринов [23] или эффектом самотушения из-за процесса резонансной передачи энергии по Ферстеру [24].

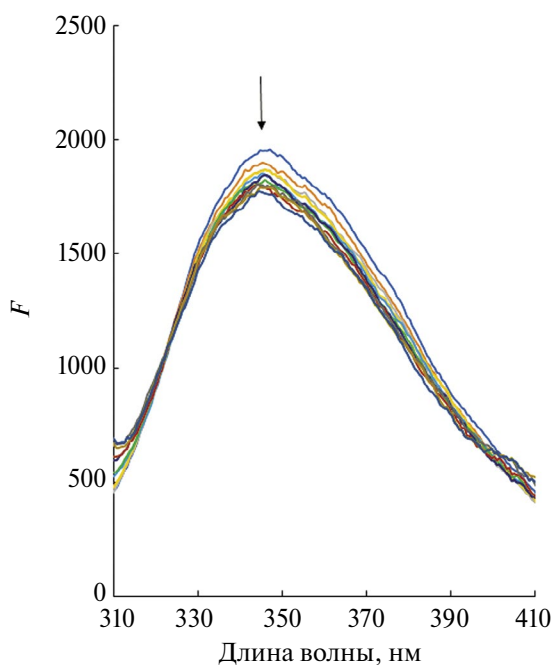


Рис. 3. Корректированные спектры флуоресценции БСА (2.24×10^{-5} М) при титровании ZnPorS ($0\text{--}7.82 \times 10^{-6}$ М) в PBS–ДМФА (0.19 М) с учетом поглощения ZnPorS.

Таблица 2. Время жизни флуоресценции цинк(II)порфиринов в растворах

Среда	τ_1 , нс	A_1 , %	τ_2 , нс	A_2 , %	τ_3 , нс	A_3 , %	$\tau_{\text{сред}}$, нс	χ^2
ZnPorO								
PBS–ДМФА (0.3 М)	0.064	99.98	2.170	0.02			0.081	1.57
ДМФА	1.339	67.41	2.22	32.59			1.729	1.25
БСА–ДМФА (0.19 М)–PBS	0.149	90.86	1.112	7.53	4.87	1.62	1.665	1.42
ZnPorN								
PBS–ДМФА (0.3 М)	0.124	99.85	1.55	0.15			0.150	1.41
ДМФА	1.521	83.57	2.62	16.43			1.797	1.15
БСА–ДМФА (0.19М)–PBS	1.756	93.27	6.47	6.73			2.75	1.32
ZnPorS								
PBS–ДМФА (0.3М)	1.80	93.75	5	6.25				1.52
ДМФА	1.43	69.78	2.29	30.22			1.779	1.19
БСА–ДМФА (0.19М)–PBS	0.20	90.42	1.05	8.64	5.46	0.95	1.282	1.41

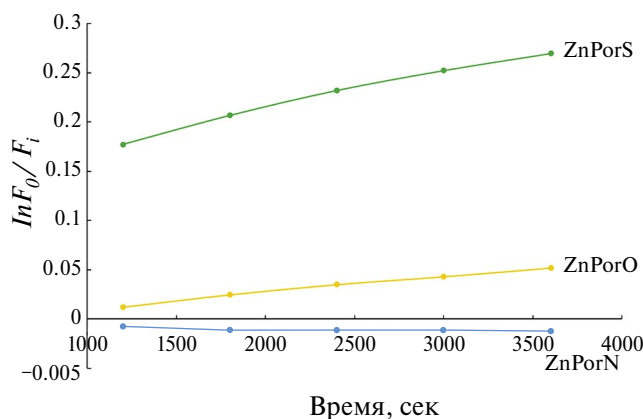


Рис. 4. Константы наблюдаемой скорости фотоокисления БСА в присутствии ZnPorX при облучении светом 425 нм, оцененные как отношение флуоресценции БСА до облучения ($\ln F_0$) к флуоресценции БСА (F_i) при облучении.

Следует отметить, что доля более долгоживущей компоненты ($\tau = 2\text{--}2.8$ нс) увеличивается при переходе от водно-органического растворителя к органическому (табл. 2). Вероятно, данное время флуоресценции присуще мономерным формам цинк(II)порфиринов преимущественно сольватированным молекулами ДМФА. Присутствие в анализируемых растворах альбумина меняет кинетику флуоресценции цинк(II)порфиринов появляется длительноживущая компонента ($\tau = 4.87\text{--}6.47$). Следует отметить, что в случае ZnPorO и ZnPorS в растворе БСА кинетика тушения описывается трехэкспоненциальной

зависимостью. При этом флуорофор в растворе находится как минимум в трех различных с точки зрения сольватного окружения состояниях, что согласуется с участием цинк(II)порфиринов в процессах (1, 3, 4).

Важной частью исследований является оценка способности порфиринов в составе биоструктур вызывать их необратимые изменения. Были определены константы наблюдаемой скорости фотоокисления белка в присутствии цинк(II)порфиринов и при фотооблучении светом 425 нм. Следует отметить, что окисление белка

было обнаружено только в системах, где в качестве фотосенсибилизатора применялся ZnPorS (рис. 4). Остальные цинк(II)порфирины не проявляют яркого фотокаталитического действия.

Таким образом, проведенные исследования в ряду структурных аналогов несимметричных цинк(II)порфиринов показали, что фотохимические свойства ZnPorS, способность к фотоокислению альфаспирального белка, высокое сродство белка к указанному порфирину делает его перспективным кандидатом для оценки использования в ФДИ.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-20140). Часть исследовательских работ проведены с использованием ресурсов Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mancuso G., Midiri A., Gerace E. et al. // *Pathogens*. 2021. V. 10. P. 1310. <https://doi.org/10.3390/pathogens10101310>
2. Urban-Chmiel R., Marek A., Stepień-Pysniak D. et al. // *Antibiotics*. 2022. V. 11. № 8. P. 1079. <https://doi.org/10.3390/antibiotics11081079>
3. Ten threats to global health in 2019 // *World Health Organization*. 2019. V. 22. P. 2021. <https://www.who.int/news-room/spotlight/ten-threats-to-global-health-in-2019>
4. Kenawy E.R., Worley S.D., Broughton R. // *Biomacromolecules*. 2007. V. 8. № 5. P. 1359. <https://doi.org/10.1021/bm061150q>
5. Stojiljkovic I., Evavold B.D., Kumar V. // *Expert opinion on investigational drugs*. 2001. V. 10. № 2. P. 309. <https://doi.org/10.1517/13543784.10.2.309>
6. König K., Teschke M., Sigusch B. et al. // *Cellular Mol. Biol.* 2000. V. 46. № 7. P. 1297.
7. Lebedeva N.S., Gubarev Y.A., Koifman M.O. et al. // *Molecules*. 2020. V.25. P. 4368 <https://www.mdpi.com/1420-3049/25/19/4368>
8. Lebedeva N.S., Koifman O.I. // *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2022. V. 48. №. 1. P. 1. <https://doi.org/10.1134/S1068162022010071>
9. Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P. et al. // *Macroheterocycles*. 2020. V. 13. № 4. P. 183. <https://doi.org/10.6060/mhc200814k>
10. Koifman O.I., Ageeva T.A., Kuzmina N. S. et al. // *Macroheterocycles*. 2022. V. 15. № 4. P. 207. DOI: 10.6060/mhc224870k
11. Kiselev A.N., Lebedev M.A., Syrbu S.A. et al. // *Russ. Chem. Bull.* V. 71. № 12. P. 2691. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3698-5>
12. Lebedeva N.S., Yurina E.S., Gubarev Y.A. et al. // *Mendeleev Commun.* 2017. V. 27. № 1. P. 47-49. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.01.014>
13. Lebedeva N.S., Yurina E.S., Gubarev Y.A. et al. // *J. Includ. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2019. V. 95. № 3–4. P. 199. <https://doi.org/10.1007/s10847-019-00947-1>
14. Yurina E.S., Gubarev Y.A., Kiselev A.N. et al. // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. № 2. P. 211. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.03.027>
15. Lebedeva N.S., Yurina E.S., Gubarev Y.A. et al. // *Spectrochim. Acta. A*. 2021. V. 246. P. 118975. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118975>
16. Lebedeva N.S., Yurina E.S., Gubarev Y.A. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. V. 89. P. 565. <https://doi.org/10.1134/S1070363219030368>
17. Ogunsipe A., Nyokong T. // *J. Mol. Struct.* 2004. V.689. P.89. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2003.10.024>
18. Ormond A.B., Freeman H.S. // *Dyes Pigments*. 2013. V. 96. № 2. P. 440. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.09.011>
19. Figueiredo T.L.C. Johnstone, R. A., Sørensen, A.M.S. et al. // *Photochem. Photobiol.* 1999. V. 69. № 5. P. 517. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1999.tb03322.x>
20. Лебедева Н.Ш., Малькова Е.А., Губарев Ю.А. и др. // *Ученые записки Петрозаводского гос. ун-та*. 2014. Т. 1. № 8 (145). С. 12.
21. Rothmund P., Menotti A.R. // *J. Am. Chem. Soc.* 1948. V. 70. № 5. P. 1808. <https://doi.org/10.1021/ja01185a047>
22. Kiselev A.N., Syrbu S.A., Lebedeva N.Sh. et.al. // *Inorganics*. 2022. V. 10. № 63. P. 1. <https://doi.org/10.3390/inorganics10050063>
23. Akins D.L., Özçelik S., Zhu H. R. et al. // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. № 34. P. 14390. <https://doi.org/10.1021/jp961013v>
24. Ghosh M., Nath S., Hajra A. et al. // *J. Lumin.* 2013. V. 141. P. 87. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.03.025>

Interaction of Lyophilic Zinc(II) Porphyrins with Bovine Serum Albumin

O. I. Koifman^{a, b, †}, N. Sh. Lebedeva^a, E. S. Yurina^{a, *}, Yu. A. Gubarev^a, S. A. Syrbu^{a, b},
A. N. Kiselev^a, and M. A. Lebedev^{a, b}^a G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia^b Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

*e-mail: yurina_elena77@mail.ru

Abstract—Palladium-catalyzed heterylation of monobromophenyl-substituted zinc(II) porphyrin with small heterocycles (benzothiazole, benzoxazole, and N-methylbenzimidazole) was carried out. As a result, unsymmetrical heterylphenyl-substituted zinc(II) porphyrins soluble in organic solvents were obtained. The interaction of heteryl-substituted zinc(II) porphyrins with alpha-helical proteins was studied by spectral methods using bovine serum albumin in aqueous organic solvents. It was found that the titration of the zinc(II) porphyrins with albumin in a sodium phosphate buffer involves a number of equilibria including complexation and aggregation. In the case of porphyrins containing N-methylbenzimidazole and benzoxazole residues, self-aggregation processes initiated by absorption of organic solvent molecules by the protein predominate. It was found that more hydrophobic nature of zinc(II) porphyrin with benzothiazole residue promotes the complex formation with the protein. The photochemical properties of zinc(II) porphyrin with a benzothiazole residue, capacity for the photooxidation of the alpha-helical protein, and the high affinity of protein to this porphyrin make it a promising candidate for the potential applicability for photodynamic inactivation.

Keywords: zinc(II) porphyrins, heteryl-substituted porphyrins, synthesis, protein, complex, photoinactivation

REFERENCES

- Mancuso G., Midiri A., Gerace E. et al. // *Pathogens*. 2021. V. 10. P. 1310.
<https://doi.org/10.3390/pathogens10101310>
- Urban-Chmiel R., Marek A., Stepień Pysniak D. et al. // *Antibiotics*. 2022. V. 11. № 8. P. 1079.
<https://doi.org/10.3390/antibiotics11081079>
- Ten threats to global health in 2019 // *World Health Organization*. 2019. V. 22. P. 2021.
<https://www.who.int/news-room/spotlight/ten-threats-to-global-health-in-2019>
- Kenawy E.R., Worley S.D., Broughton R. // *Biomacromolecules*. 2007. V. 8. № 5. P. 1359.
<https://doi.org/10.1021/bm061150q>
- Stojiljkovic I., Evavold B.D., Kumar V. // *Expert opinion on investigational drugs*. 2001. V. 10. № 2. P. 309.
<https://doi.org/10.1517/13543784.10.2.309>
- König K., Teschke M., Sigusch B. et al. // *Cellular Mol. Biol.* 2000. V. 46. № 7. P. 1297.
- Lebedeva N.S., Gubarev Y.A., Koifman M.O. et al. // *Molecules*. 2020. V.25. P. 4368
<https://www.mdpi.com/1420-3049/25/19/4368>
- Lebedeva N.S., Koifman O.I. // *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2022. V. 48. №. 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1134/S1068162022010071>
- Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P. et al. // *Macroheterocycles*. 2020. V. 13. № 4. P. 183.
<https://doi.org/10.6060/mhc200814k>
- Koifman O.I., Ageeva T.A., Kuzmina N. S. et al. // *Macroheterocycles*. 2022. V. 15. № 4. P. 207.
<https://doi.org/10.6060/mhc224870k>
- Kiselev A.N., Lebedev M.A., Syrbu S.A. et al. // *Russ. Chem. Bull.* V. 71. № 12. P. 2691.
<https://doi.org/10.1007/s11172-022-3698-5>
- Lebedeva N.S., Yurina E.S., Gubarev Y.A. et al. // *Mendeleev Commun.* 2017. V. 27. № 1. P. 47-49.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.01.014>
- Lebedeva N.S., Yurina E.S., Gubarev Y.A. et al. // *J. Inclus. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2019. V. 95. № 3—4. P. 199.
<https://doi.org/10.1007/s10847-019-00947-1>
- Yurina E.S., Gubarev Y.A., Kiselev A.N. et al. // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. № 2. P. 211.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.03.027>
- Lebedeva N.S., Yurina E.S., Gubarev Y.A. et al. // *Spectrochim. Acta. A*. 2021. V. 246. P. 118975.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118975>
- Lebedeva N.S., Yurina E.S., Gubarev Y.A. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. V. 89. P. 565.
<https://doi.org/10.1134/S1070363219030368>
- Ogunsipe A., Nyokong T. // *J. Mol. Struct.* 2004. V.689. P.89.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2003.10.024>
- Ormond A.B., Freeman H.S. // *Dyes Pigments*. 2013. V. 96. № 2. P. 440.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.09.011>
- Figueiredo T.L.C. Johnstone, R. A., Sørensen, A.M.S. et al. // *Photochem. Photobiol.* 1999. V. 69. № 5. P. 517.
<https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1999.tb03322.x>
- Lebedeva N.Sh., Mal'kova E.A., Gubarev Yu.A., et al. *Uch. Zap. Petrozavodsk. Gos. Univ.* 2014 vol. 1. № 8 (145). P. 12.

21. Rothmund P., Menotti A.R. // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 5. P. 1808.
<https://doi.org/10.1021/ja01185a047>
22. Kiselev A.N., Syrbu S.A., Lebedeva N.Sh. et.al. // Inorganics. 2022. V. 10. № 63. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/inorganics10050063>
23. Akins D.L., Özçelik S., Zhu H. R. et al. // J. Phys Chem. 1996. V. 100. № 34. P. 14390.
<https://doi.org/10.1021/jp961013v>
24. Ghosh M., Nath S., Hajra A. et al. // J. Lumin. 2013. V. 141. P. 87.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.03.025>

УДК 47–386+541.49

СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ 1,2,4-ТРИФЕНИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ-БИПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РЗЭ

© 2024 г. Д. А. Бардонов^{1,2}, К. А. Лысенко^{2,3}, С. С. Дегтярева^{1,2}, И. Э. Нифантьев^{1,3},
Д. М. Ройтерштейн^{1,4,*}

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

*e-mail: roiter@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.11.2023 г.

После доработки 29.11.2023 г.

Принята к публикации 04.12.2023 г.

Взаимодействие трифенилциклопентадиенилкалия и бипиридина с тетрагидрофуранатами хлоридов лантана, празеодима, эрбия, лютеция и скандия приводит к образованию биядерных $[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{Ln}(\text{Bipy})\text{Cl}(\mu_2\text{-Cl})_2]$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (I), Pr (II)) и моноядерных $[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{Ln}(\text{Bipy})\text{Cl}_2(\text{THF})]$ ($\text{Ln} = \text{Er}$ (III), Lu (IV), $[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{Sc}(\text{Bipy})\text{Cl}_2]$ (V) комплексов ($\text{Cp}^{\text{Ph}_3} = 1,2,4$ -трифенилциклопентадиенил, $\text{Bipy} =$ бипиридин). Уменьшение ионного радиуса иона РЗЭ в ряду $\text{La} \dots \text{Sc}$ ведет к образованию моноядерных комплексов вместо биядерных и уменьшению координационного числа центрального иона. Вследствие копланарного расположения двух различных π -систем наблюдается стэкинг-взаимодействие между трифенилциклопентадиенильным лигандом и бипиридином. Молекулярное строение комплексов I–V установлено методом рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2308609 (I), 2308608 (II), 2308610 (III), 2308611 (IV), 2308607 (V)).

Ключевые слова: лантаниды, трифенилциклопентадиенильный лиганд, бипиридин, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X24060049, **EDN:** MVGNFK

Арилзамещенные циклопентадиенильные лиганды играют важную роль в создании новых типов металлоорганических соединений $4f$ -элементов [1–6].

Ранее мы показали, что сочетание в координационной сфере иона редкоземельного элемента (РЗЭ) одновременно полифенилзамещенного циклопентадиенильного лиганда и полидентатного N -гетероциклического лиганда позволяет получать моноядерные моноциклопентадиенильные комплексы на основе три- и тетрафенилзамещенных циклопентадиенильных лигандов, чего не удастся достичь без их использования [7–9]. Ранее мы сообщали о синтезе и изучении строения трифенилцикло-

пентадиенильных и тетрафенилциклопентадиенильных комплексов середины $4f$ -ряда, а именно комплексов Nd , Tb , Gd с бипиридиновым лигандом [8]. Относительно более простое, по сравнению с полиядерными структурами, характерными для моноциклопентадиенильных соединений с полиарилзамещенными циклопентадиенильными лигандами, строение комплексов типа $[(\text{C}_5\text{H}_{5-n}\text{Ph}_n)\text{LnCl}_2(\text{Bipy})(\text{THF})_n]$ позволяет более детально проанализировать особенности их молекулярного строения и упаковки в кристаллической решетке.

Цель настоящей работы — синтез циклопентадиенил-бипиридиновых комплексов РЗЭ: $[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{Ln}(\text{Bipy})\text{Cl}(\mu_2\text{-Cl})_2]$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (I), Pr (II)),

$[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{Ln}(\text{Bipy})\text{Cl}_2(\text{THF})]$ ($\text{Ln} = \text{Er}$ (III), Lu (IV)), $[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{Sc}(\text{Bipy})\text{Cl}_2]$ (V) ($\text{Cp}^{\text{Ph}_3} = 1,2,4$ -трифенилциклопентадиенил, $\text{Bipy} =$ бипиридин) и установление различий в их строении в зависимости от величины ионного радиуса металла—комплексообразователя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений I–V проводили в атмосфере предварительно очищенного аргона в среде безводных растворителей с использованием перчаточного бокса СПЕКС-ГБ2. Тетрагидрофуран предварительно высушили над NaOH и перегоняли над калием/бензофеноном. Гексан перегоняли над калий-натриевой эвтектикой/бензофеноном. Толуол перегоняли над натрием/бензофеноном. $\text{LnCl}_3(\text{THF})_n$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Er}, \text{Lu}, \text{Sc}$) получали в соответствии с методикой [10]. Бензилкалий получали по модифицированной литературной методике [11]. 1,2,4-Трифенилциклопентадиен получали по известной методике [12], перекристаллизовывали из абсолютного спирта и высушивали в динамическом вакууме, бипиридин возгоняли в вакууме перед использованием. Элементный анализ комплексов I и III выполняли на приборе Thermo Scientific FLASH 2000 CHNS/O Analyzer с добавкой оксида кобальта Co_3O_4 для полноты сгорания. Элементный анализ комплексов II, IV, V проводили на приборе Leco TruSpec Micro CHNS analyzer.

Синтез $[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{LaCl}_2(\text{Bipy})]_2$ (I). Раствор бензилкалия (0.034 г, 0.26 ммоль) в 5 мл ТГФ медленно при перемешивании добавляли к 10 мл раствора $\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{H}$ в ТГФ (0.074 г, 0.25 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 15 мин, полученный раствор 1,2,4-трифенилциклопентадиенкалия медленно прибавляли к перемешиваемой суспензии $\text{LaCl}_3(\text{THF})_2$ (0.097 г, 0.25 ммоль) в 15 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали 12 ч, затем прибавляли раствор Bipy (0.039 г, 0.25 ммоль) в 2 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали 12 ч, выпавший осадок отделяли центрифугированием (4000 об/мин, 10 мин). Осадок экстрагировали ТГФ (2 × 5 мл ТГФ) для растворения остатка комплекса и снова центрифугировали. К объединенному раствору аккуратно добавляли 40 мл гексана, избегая смешения слоев. Через 3 сут образовались кристаллы комплекса I. Кристаллы сушили в динамическом вакууме. Выход I 0.098 г (0.074 ммоль, 59%) в виде оранжевого кристаллического порошка.

Найдено, %: С 59.66; Н 4.23; N 4.16.

Для $\text{C}_{66}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{Cl}_4\text{La}_2$

вычислено, %: С 60.11; Н 3.83; N 4.25.

Пригодные для РСА кристаллы получали в результате медленной диффузии гексана в раствор I в ТГФ. По данным РСА, элементарная ячейка комплекса I содержит одну молекулу ТГФ. Эта молекула теряется при высушивании в вакууме.

Синтез $[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{PrCl}_2(\text{Bipy})]_2$ (II) выполняли по описанной выше методике исходя из 0.068 г (0.52 ммоль) PhCH_2K , 0.147 г (0.5 ммоль) $\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{H}$, 0.196 г (0.5 ммоль) $\text{PrCl}_3(\text{THF})_2$ и 0.078 г (0.5 ммоль) Bipy ; объединенный раствор комплекса в ТГФ после центрифугирования реакционной смеси упаривали до объема 10 мл. К сконцентрированному раствору аккуратно добавляли 20 мл гексана. Выпавший через 2 сут желто-зеленый порошок растворяли в 50 мл ТГФ, к раствору аккуратно добавляли 50 мл гексана. Через 4 сут образовались кристаллы комплекса II. Кристаллы сушили в динамическом вакууме. Выход II 0.172 г (0.130 ммоль, 52%) в виде желто-зеленого кристаллического порошка.

Найдено, %: С 59.53; Н 4.10; N 4.25.

Для $\text{C}_{66}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{Cl}_4\text{Pr}_2$

вычислено, %: С 59.93; Н 3.81; N 4.24.

Пригодные для РСА кристаллы получали в результате медленной диффузии гексана в раствор II в ТГФ. По данным РСА, элементарная ячейка комплекса II содержит одну молекулу ТГФ. Эта молекула теряется при высушивании в вакууме.

Синтез $[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{ErCl}_2(\text{Bipy})(\text{THF})]$ (III) выполняли по описанной выше для I методике исходя из 0.034 г (0.26 ммоль) PhCH_2K , 0.074 г (0.25 ммоль) $\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{H}$, 0.122 г (0.25 ммоль) $\text{ErCl}_3(\text{THF})_3$ и 0.039 г (0.25 ммоль) Bipy . Выход III 0.114 г (0.150 ммоль, 60%) в виде оранжевого кристаллического порошка.

Найдено, %: С 58.60; Н 4.39; N 3.76.

Для $\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{OCl}_2\text{Er}$

вычислено, %: С 58.49; Н 4.38; N 3.69.

Пригодные для РСА кристаллы получали в результате медленной диффузии гексана в раствор III в ТГФ.

Синтез $[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{LuCl}_2(\text{Bipy})(\text{THF})]$ (IV) выполняли по описанной выше для I методике исходя из 0.034 г (0.26 ммоль) PhCH_2K , 0.074 г (0.25 ммоль) $\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{H}$, 0.124 г (0.25 ммоль) $\text{LuCl}_3(\text{THF})_3$ и 0.039 г (0.25 ммоль) Bipy ; полученный при центрифугировании реакционной

смеси осадок экстрагировали 4×15 мл ТГФ. Выход IV 0.078 г (0.102 ммоль, 41%) в виде оранжевого кристаллического порошка.

Найдено, %: C 57.67; H 4.27; N 3.53.

Для $C_{37}H_{33}N_2OCl_2Lu$

вычислено, %: C 57.90; H 4.34; N 3.65.

Пригодные для PCA кристаллы получали в результате медленной диффузии гексана в раствор IV в ТГФ.

Синтез $[Cr^{Ph3}ScCl_2(Bipy)]$ (V) выполняли по описанной выше для I методике исходя из 0.034 г (0.26 ммоль) $PhCH_2K$, 0.074 г (0.25 ммоль) $Cr^{Ph3}H$, 0.092 г (0.25 ммоль) $ScCl_3(THF)_3$ и 0.039 г (0.25 ммоль) $Bipy$; объединенный раствор комплекса в ТГФ после центрифугирования реакционной смеси упаривали досуха. Полученный темный порошок промывали 10 мл толуола и снова растворяли в 7 мл ТГФ. К раствору аккуратно добавляли 20 мл гексана. Через несколько дней образовались кристаллы комплекса V. Кристаллы сушили в динамическом вакууме. Выход V 0.117 г (0.207 ммоль, 83%) в виде желтого кристаллического порошка.

Найдено, %: C 69.77; H 5.09; N 4.44.

Для $C_{33}H_{25}N_2Cl_2Sc$

вычислено, %: C 70.11; H 4.46; N 4.96.

Пригодные для PCA кристаллы получали в результате медленной диффузии гексана в раствор V в ТГФ. Судя по данным PCA, элементарная ячейка комплекса V содержит одну молекулу ТГФ. Эта молекула теряется при высушивании в вакууме.

PCA комплексов I–V проведен на дифрактометре Bruker Quest D8 (детектор Photon-III, MoK_{α} -излучение, ω -сканирование). Интенсивности отражений получены в программе SAINT [13]. Учет поглощения кристаллом проведен полуэмпирически по эквивалентным отражениям в программе SADABS [14]. Структуры расшифрованы прямым методом в программе SHELXT [15] и уточнены МНК в анизотропном полноматричном приближении по F^2_{hkl} в программе SHELXL-2018 [16]. При уточнении разупорядоченных фрагментов использованы ограничения для параметров атомных смещений и позиционных параметров (DFIX и EADP). Анализ разностных синтезов электронной плотности и параметров атомных смещений показал, что в кристаллах I, II и V наблюдается сильное разупорядочение растворителя (по-видимому, преимущественно ТГФ). Вклад

данных разупорядоченных молекулы исключен из структурных факторов при помощи программы SQUEEZE [17]. Атомы водорода во всех структурах рассчитаны по модели жесткого тела (расстояние C–H = 0.980 Å для метильных, 0.990 Å для метиленовых и 1.000 Å для циклопентадиенильных атомов водорода) и уточнены в относительном изотропном приближении $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для соединений I–V приведены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры структур I–V депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2308607–2308611) deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие тетрагидрофуранатов хлоридов РЗЭ $LnCl_3(THF)_x$ ($Ln = La, Pr, Er, Lu, Sc$; ТГФ = тетрагидрофуран) с трифенилциклопентадиенилкалием, а затем с бипиридином в тетрагидрофуране приводит к образованию гетеролигандных комплексов, содержащих в координационной сфере металла трифенилциклопентадиенильный и бипиридиновый лиганды.

Интересно, что подобное лигандное окружение иона РЗЭ — трифенилциклопентадиенильный и бипиридиновый лиганды в сочетании с двумя хлоридными лигандами — приводит к весьма разнообразной геометрии координационной сферы металла и, как следствие, к широкому разнообразию структур комплексов, одинаковых с точки зрения набора лигандов. В случае лантана и празеодима образуются биядерные комплексы $[Cr^{Ph3}Ln(Bipy)Cl(\mu_2-Cl)]_2$ ($Ln = La$ (I), Pr (II); схема 1). Комплексы I и II были получены перекристаллизацией из смесей ТГФ–гексан в соотношении 1 : 1 в виде оранжево-желтых (I) и желто-зеленых (II) кристаллов мало-растворимых в THF и не растворимых в толуоле.

Строение I и II было установлено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1, табл. 1, 2). В биядерных изоструктурных комплексах I и II, молекулы которых расположены на центрах инверсии, фрагменты $[Cr^{Ph3}Ln(Bipy)Cl]$ соединены двумя мостиковыми хлоридными лигандами. Таким образом, каждый из катионов Ln^{3+} координирован трифенилциклопентадиенил-анионом, двумя мостиковыми и одним терминальным хлоридными лигандами и двумя атомами азота бипиридинового лиганда (координационное число металла равно 8). Лиганды образуют

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для соединений I–V

Параметр	Значение				
	I	II	III	IV	V
Брутто формула	$C_{66}H_{50}N_4Cl_4La_2, C_4H_8O$	$C_{66}H_{50}N_4Cl_4Pr_2, C_4H_8O$	$C_{37}H_{33}N_2OCl_2Er$	$C_{37}H_{33}N_2OCl_2Lu$	$C_{33}H_{25}N_2OCl_2Sc, C_4H_8O$
<i>M</i>	1390.82	1394.79	759.81	767.52	637.51
<i>T</i> , К	110(2)	120(2)	100(2)	110(2)	110(2)
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная	Ромбическая	Ромбическая	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$Pbca$	$Pbca$	$P2_1/c$
<i>Z</i> (<i>Z'</i>)	2 (1)	2 (1)	8 (1)	8 (1)	4 (1)
<i>a</i> , Å	17.852(2)	17.794(4)	16.4730(5)	16.4684(14)	14.746(3)
<i>b</i> , Å	10.1669(16)	10.134(2)	16.5182(5)	16.4320(18)	14.701(3)
<i>c</i> , Å	18.544(3)	18.503(4)	23.365(1)	23.306(2)	15.749(3)
β , град	109.348(4)	108.982(7)	90	90	109.49(3)
<i>V</i> , Å ³	3175.6(8)	3155.0(12)	6357.7(4)	16.4684(14)	3218.4(13)
ρ (выч.), г см ^{−3}	1.445	1.454	1.588	1.617	0.427
μ , мм ^{−1}	1.541	1.735	2.840	3.333	0.689
<i>F</i> (000)	1392	1400	3032	3056	1328
$2\theta_{max}$, град (полнота)	52 (0.998)	54	58 (1.000)	48 (0.994)	58 (0.993)
Число измеренных отражений	21938	16280	46953	47223	22946
Число независимых отражений	6230	6800	6258	6208	8494
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	4416	3791	5019	4291	4514
Количество уточняемых параметров	202	344	388	388	343
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0678	0.0863	0.0338	0.0393	0.0597
wR_2 (все данные)	0.1668	0.2242	0.0843	0.0894	0.1596
GOOF	1.049	1.001	0.929	1.019	0.939
Остаточная электронная плотность (min/max), e Å ^{−3}	−1.745/1.882	−1.445/1.465	−0.719/0.984	−1.037/0.573	−0.354/0.342

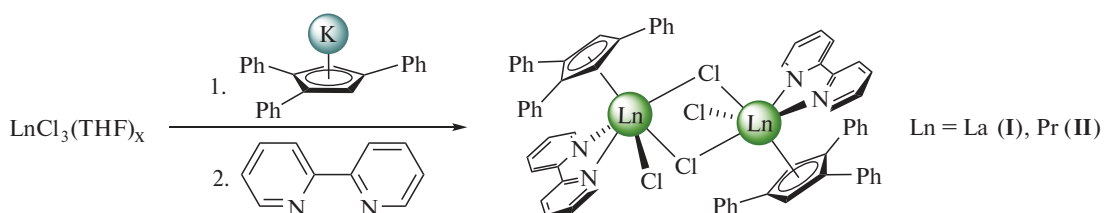


Схема 1. Получение трифенилциклопентадиенил-бипиридиновых комплексов лантана и празеодима.

вокруг металлов псевдооктаэдрическое окружение, считая, что циклопентадиенильный лиганд занимает одну из вершин октаэдра. Расстояния $Ln-Cl_{терм}$ заметно короче расстояний $Ln-Cl_{мост}$ (см. табл. 2), а значения углов $\angle_{центрoид} LnCl_{терм}$ в I и II составляют 105.4° и 104.7° соответственно.

Аналогичные реакции тетрагидрофуранатов эрбия, лутетия и скандия с трифенилциклопентадиенилкалием и бипиридином приводят к образованию мооядерных комплексов $[Cp^{Ph3}Ln(Bipy)Cl_2(THF)]$ ($Ln = Er$, (III) Lu (IV)), $[Cp^{Ph3}Sc(Bipy)Cl_2]$ (V) (схема 2).

В отличие от лантана и празеодима, ионы которых имеют сравнительно большие ионные радиусы, остальные члены 4f-ряда дают моноядерные комплексы $[\text{Cr}^{\text{Ph}_3}\text{Ln}(\text{Bipy})\text{Cl}_2(\text{THF})]$ (III, IV) (КЧ 8) ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Lu}$), подобные описанным нами ранее [8] аналогичным три- и тетрафенилциклопентадиенильным комплексам Nd, Gd, Tb. Для скандия же, имеющего наименьший из всех РЗЭ ионный радиус, образуется комплекс $[\text{Cr}^{\text{Ph}_3}\text{Ln}(\text{Bipy})$

$\text{Cl}_2]$ (V) (КЧ 7). Как и в описанных ранее комплексах, в полученных соединениях присутствуют стэкинг-взаимодействия между фенильными заместителями циклопентадиенильных колец и бипиридиновыми лигандами. Особенности данных взаимодействий будут рассмотрены нами далее.

Комплексы III и IV изоструктурны, катион лантанида в них координирован циклопентадие-

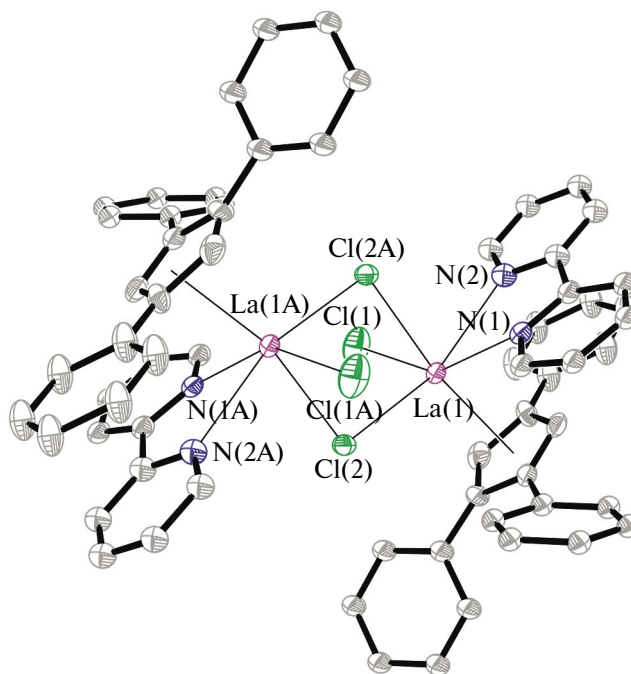


Рис. 1. Строение комплекса I в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($\rho = 50\%$). Здесь и далее атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

Таблица 2. Основные структурные параметры трифенилциклопентадиенил-бипиридиновых комплексов

Ком- плекс	Длины связей $\text{Ln}-\text{Cl}$, Å	Длины связей $\text{Ln}-\text{N}$, Å	Длина связи $\text{Ln}-\text{O}$, Å	Расстояние $\text{Ln}-\text{Cr}_{\text{центр}}_{\text{оид}}$, Å	Угол разворота фенильного кольца в положении 4, град	Углы разворота фенильных колец в положениях 1 и 2, град	Угол NLnN , град
I	2.739(3) (терм.); 2.928(2), 2.830(2) (мост.)	2.59(1)–2.69(1)		2.60	5.9	41.4, 34.0	58.6(4)–62.3(4)
II	2.689(3) (терм.); 2.793(3), 2.886(3) (мост.)	2.59(1)		2.542	12.0	34.0, 38.1	62.6(3)
III	2.5715(9), 2.5774(9)	2.451(3)–2.456(3)	2.452(2)	2.409	7.2	22.1, 50.5	66.8(1)
IV	2.539(1), 2.546(1)	2.411–2.412 (5)	2.437(4)	2.384	6.3	21.8, 51.5	67.92(15)
V	2.315(1), 2.324 (1)	2.315(3)–2.324(2)		2.209	6.8	43.3, 39.9	69.7(1)

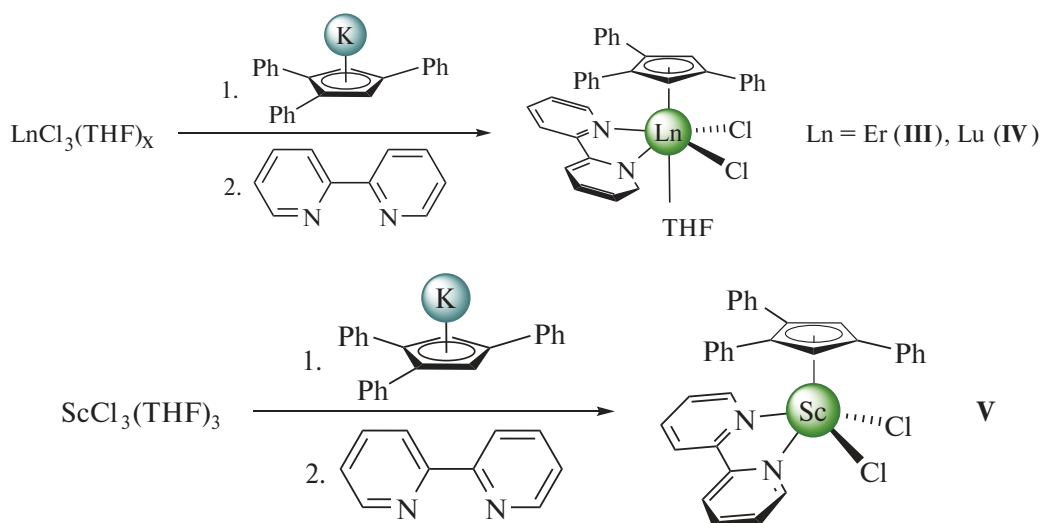
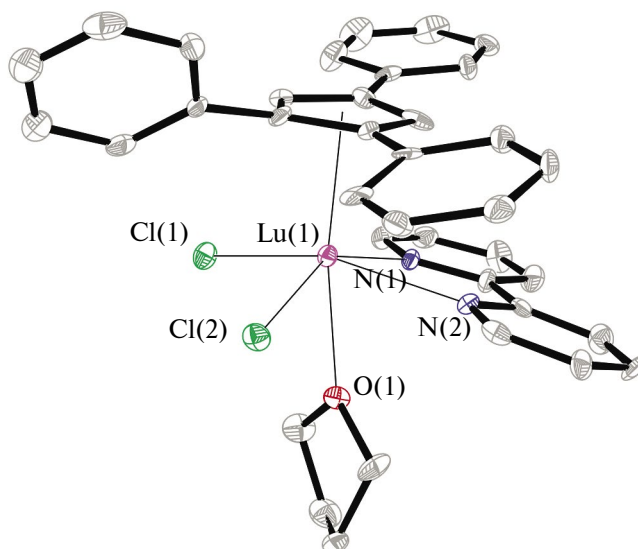


Схема 2. Синтез комплексов III–V.

Рис. 2. Строение комплекса IV в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($\rho = 50\%$).

нильным анионом, двумя хлоридными лигандами, двумя атомами азота бипиридина и атомом кислорода молекулы ТГФ (рис. 2). От комплексов более легких лантанидов комплексы III и IV отличаются, в первую очередь, геометрией бипиридинового лиганда: атом лантанида практически не выходит из плоскости бипиридинового лиганда.

Комплекс V от комплексов III и IV отличается отсутствием координированного с катионом металла тетрагидрофурана, $K^+(Sc)$ 7 (рис. 3). Координационный полиэдр металла можно описать как искаженную тетрагональную пирамиду, в вершине которой лежит цикlopentадие-

нильный лиганд. Расстояние от скандия до плоскости ClCINN составляет 0.896 Å. Отсутствие в координационной сфере сольватной молекулы ТГФ, которая экранирует π -систему бипиридина, приводит к несколько другой межмолекулярной упаковке. Если во всех рассмотренных выше соединениях межмолекулярные взаимодействия преимущественно являются взаимодействиями $H...H$ и $C...H$, то в V реализуется стэкинг-взаимодействие с расстоянием $C...C$ 3.45 Å (рис. 4).

Как нами отмечалось выше, в кристаллах I–V во всех случаях можно предположить наличие внутримолекулярного стэкинг-взаимодействия

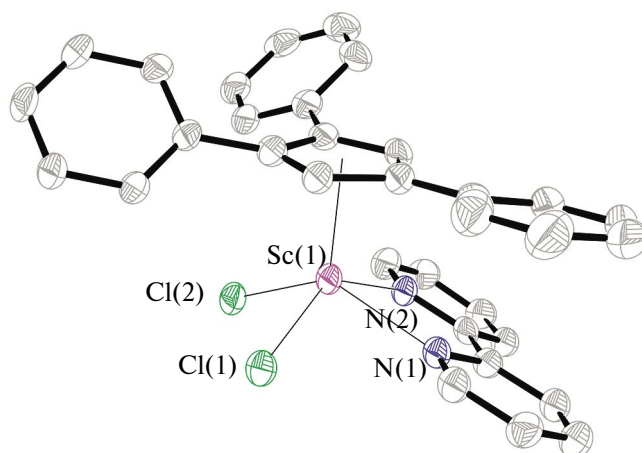


Рис. 3. Строение комплекса V в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($\rho = 50\%$).

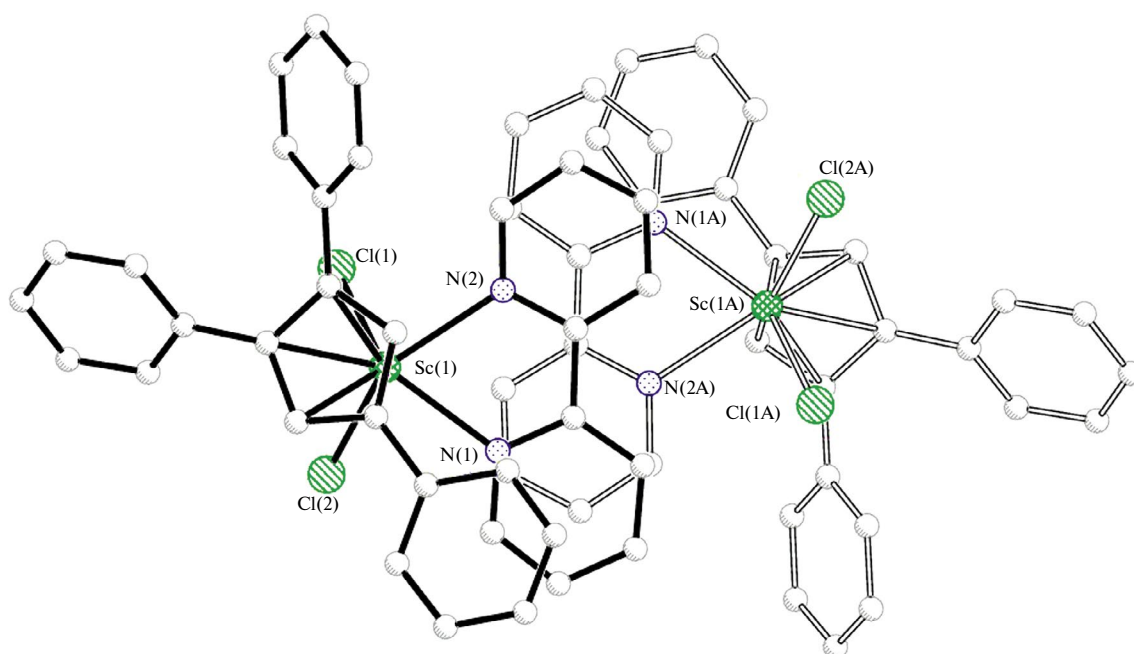


Рис. 4. Центросимметричные стэкинг-димеры в кристаллической структуре V.

(рис. 5). Данный факт обусловлен тем, что в исследуемых комплексах хлорид-анионы и атомы азота располагаются приблизительно в одной плоскости (среднеквадратическое отклонение не более $0.05 \text{ \AA}$). Указанная плоскость оказывается копланарной цикlopентадиенильному лиганду, что, в свою очередь, способствует перекрыванию π -систем фенильных заместителей и бипиридинового лиганда. Учитывая, что фенильные заместители в положениях 1 и 2 всегда развернуты по отношению к цикlopентадиенильному лиганду, единственной возможной парой циклов, которые могут образо-

вывать стэкинг-взаимодействия, являются фенильный фрагмент в положении 4 цикlopентадиенильного лиганда и бипиридин. Эффективность стэкинг-взаимодействия регулируется и ионным радиусом иона редкоземельного элемента.

Следует отметить, что в трех различных типах комплексов (с точки зрения кристаллической симметрии) характер перекрывания π -систем фактически не меняется, а углы между фенильным заместителем в положении 4 и пиридиновым кольцом составляют 8.6° в ком-

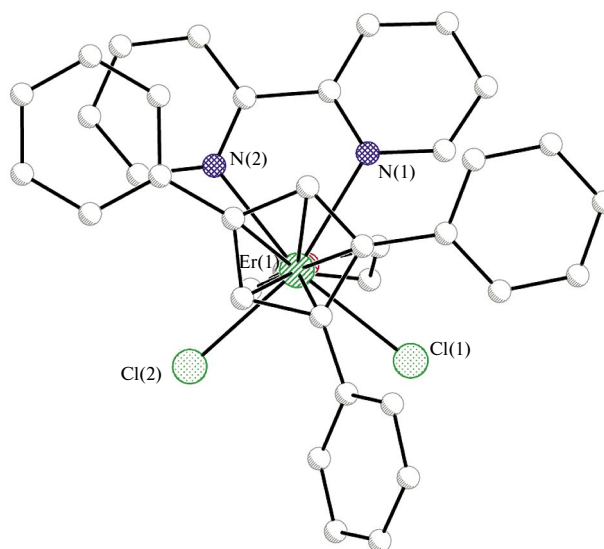


Рис. 5. Характер наложения π -систем, вовлеченных во внутримолекулярные стэкинг-взаимодействия.

плексах I и II, 17° в III и IV и 19° в V. Кратчайшие расстояния между атомами углерода разных ароматических колец лежат в интервале 3.1–3.3 Å.

В результате данной работы были получены и структурно охарактеризованы моно- и биядерные гетеролигандные трифенилциклопентадиенилбипиридиновые комплексы РЗЭ, общей характеристикой которых является копланарное расположение двух различных π -систем (трифенилциклопентадиенильный лиганд и бипиридин), которые могут реализовывать стэкинг-взаимодействие. Интересно, что эта закономерность наблюдается как для моноядерных, так и для биядерных комплексов. Учитывая, что указанные π -системы могут выступать в качестве лигандов-антенн π -типа (трифенилциклопентадиенильный лиганд) и σ -типа (бипиридин), это открывает возможность получения, с использованием данного набора лигандов, также и гетерометаллических комплексов, перспективных с точки зрения фотофизических свойств.

Авторы сообщают, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00312).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arndt S., Okuda J. // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 6. P. 1953.
2. Edelmann F.T. // Comprehensive Organometallic Chemistry III, Elsevier, 2007. 190 p.
3. Day B. M., Guo F. S., Layfield R.A. // Acc. Chem. Res. 2018. V. 51. № 8. P. 1880.
4. Evans W.J., Davis B.L. // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 6. P. 2119.
5. Harder S., Naglav D., Ruspig C. et al. // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. № 37. P. 12272.
6. Kelly R.P., Bell T.D.M., Cox R.P. et al. // Organometallics. 2015. V. 34. № 23. P. 5624.
7. Bardonov D., Komarov P.D., Ovchinnikova V.I. et al. // Organometallics. 2021. V. 40. № 9. P. 1235.
8. Bardonov D.A., Puntus L.N., Taidakov I.V. et al. // Mendeleev Commun. V. 32. № 2. P. 198.
9. Roitershtein D.M., Puntus L.N., Vinogradov A.A. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 16. P. 10199.
10. Edelmann F.T., Poremba P. // Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry (Herrmann/Brauer) / Eds Edelmann F.T., Herrmann W.A., Stuttgart (Germany): Verlag, 1997. P. 34.
11. Lochmann L., Trekoval J. // J. Organomet. Chem. 1987. V. 326. № 1. P. 1.
12. Hirsch S.S., Bailey W.J.J. // Org. Chem. 1978. V. 43. № 21. P. 4090.
13. Bruker. APEX-III. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2019.

14. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 3.
15. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
16. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2013. V. 71. P. 3.
17. Spek A.L. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71 № 1. P. 9.

STRUCTURAL DIVERSITY OF HETEROLIGAND 1,2,4-TRIPHENYLCYCLOPENTADIENYL-BIPYRIDINE COMPLEXES OF RARE EARTH METALS

**D. A. Bardonov^{a, b}, K. A. Lysenko^{b, c}, S. S. Degtyareva^{a, b}, I. E. Nifantiev^{a, c},
and D. M. Roitershtein^{a, d, *}**

^a Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^b National Research University, Higher School of Economics, Moscow, Russia

^c Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

^d Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*e-mail: roiter@yandex.ru

Abstract—The reaction of triphenylcyclopentadienyl potassium and bipyridine with lanthanum, praseodymium, erbium, lutetium, and scandium chloride tetrahydrofuranates results in the formation of binuclear $[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{Ln}(\text{Bipy})\text{Cl}(\mu_2\text{-Cl})_2]$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (I), Pr (II)) and mononuclear $[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{Ln}(\text{Bipy})\text{Cl}_2(\text{THF})]$ ($\text{Ln} = \text{Er}$ (III), Lu (IV), $[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{Sc}(\text{Bipy})\text{Cl}_2]$ (V) complexes ($\text{Cp}^{\text{Ph}_3} = 1,2,4\text{-triphenylcyclopentadienyl}$, Bipy = bipyridine). The decrease in the REE radius in the series $\text{La} \dots \text{Sc}$ results in the formation of mononuclear instead of binuclear complexes and in a decrease in the coordination number of the central ion. The coplanar arrangement of two different π -systems gives rise to stacking interactions between the triphenylcyclopentadienyl ligand and bipyridine. The molecular structure of complexes I–V was established by X-ray diffraction analysis (CCDC nos. 2308609 (I), 2308608 (II), 2308610 (III), 2308611 (IV), 2308607 (V)).

Keywords: lanthanides, triphenylcyclopentadienyl ligand, bipyridine, X-ray diffraction analysis

REFERENCES

1. Arndt S., Okuda J. // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 6. P. 1953.
2. Edelmann F.T. // Comprehensive Organometallic Chemistry III, Elsevier, 2007. 190 p.
3. Day B.M., Guo F.S., Layfield R.A. // Acc. Chem. Res. 2018. V. 51. № 8. P. 1880.
4. Evans W.J., Davis B.L. // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 6. P. 2119.
5. Harder S., Naglav D., Ruspic C. et al. // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. № 37. P. 12272.
6. Kelly R.P., Bell T.D.M., Cox R.P. et al. // Organometallics. 2015. V. 34. № 23. P. 5624.
7. Bardonov D., Komarov P.D., Ovchinnikova V.I. et al. // Organometallics. 2021. V. 40. № 9. P. 1235.
8. Bardonov D.A., Puntus L.N., Taidakov I.V. et al. // Mendeleev Commun. V. 32. № 2. P. 198.
9. Roitershtein D.M., Puntus L.N., Vinogradov A.A. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 16. P. 10199.
10. Edelmann F.T., Poremba P. // Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry (Herrman/Brauer) / Eds Edelmann F.T., Herrmann W.A., Stuttgart (Germany): Verlag, 1997. P. 34.
11. Lochmann L., Trekoval J. // J. Organomet. Chem. 1987. V. 326. № 1. P. 1.
12. Hirsch S.S., Bailey W.J.J. // Org. Chem. 1978. V. 43. № 21. P. 4090.
13. Bruker. APEX-III. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2019.
14. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 3.
15. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
16. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2013. V. 71. P. 3.
17. Spek A.L. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71 № 1. P. 9.

УДК 541.49

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ДИМЕТИЛАМИН-БОРАНА НА ОСНОВЕ ПОЛУСЭНДВИЧЕВЫХ ИМИНОФОСФОНАМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ

© 2024 г. Р. И. Некрасов¹, Т. А. Пеганова¹, А. М. Кальсин¹, Н. В. Белкова^{1, *}¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 13.12.2023 г.

После доработки 16.01.2024 г.

Принята к публикации 18.01.2024 г.

Изучено дегидрирование диметиламин-борана (ДМАБ), катализируемое иминопосфонамидными комплексами родия(III) $[\text{Cp}^*\text{RhCl}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{N}-p\text{-Tol})(\text{NR})\}]$ (**Ia**, $\text{R} = p\text{-Tol}$; **Ib**, $\text{R} = \text{Me}$), а также образующимися из них *in situ* фульвеновыми $[(\eta^4\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)\text{Rh}(\text{NPN})]$ (**IIa**, **IIb**) и диеновыми $[(\eta^4\text{-C}_5\text{Me}_5\text{H})\text{Rh}(\text{NPN})]$ (**IIIa**, **IIIb**) комплексами родия(I). Наиболее активными оказались катализаторы **IIIa**, **IIIb**, демонстрируя в толуоле при 40°C активность TOF 110 (**IIIa**) и 540 ч⁻¹ (**IIIb**). В более полярном и координирующем ТГФ их активность значительно снижается. В то же время скорость дегидрирования ДМАБ комплексами **Ia**, **Ib** в 10–30 раз ниже, а фульвеновые комплексы **IIa**, **IIb** после активного начального периода (<20% конверсии) быстро дезактивируются. Кинетические исследования показали, что реакция имеет первый порядок по субстрату и по катализатору. Модельные ЯМР ¹¹B эксперименты подтверждают, что реакция протекает через промежуточное образование мономера $\text{Me}_2\text{N}=\text{BH}_2$, который быстро димеризуется в $(\text{Me}_2\text{N}-\text{BH}_2)_2$. На основании предварительных данных ЯМР ³¹P и литературных сведений предположен механизм дегидрирования ДМАБ с образованием нестабильного гидридного интермедиата $[\text{Cp}^*\text{RhH}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{N}-p\text{-Tol})(\text{NR})\}]$ (**IVa**, **IVb**).

Ключевые слова: иминопосфонамидные комплексы родия, дегидрирование амин-боранов, катализ, механизм реакции

DOI: 10.31857/S0132344X24060053, EDN: MVDOVM

Амин-бораны $\text{RR}'\text{NH} \cdot \text{BH}_3$ рассматриваются как соединения для химического хранения водорода, а также как соединения-предшественники для создания BN-керамики и новых полимерных материалов — так называемых неорганических полимеров [1–5]. Каталитическое дегидрирование — дегидросочетание и дегидрополимеризация — амин-боранов являются предметом активных исследований, поскольку разработка надежных, устойчивых и управляемых процессов остается во многом нерешенной задачей. Множество разработанных катализаторов дегидрирования действуют, в том числе посредством различных механизмов взаимодействия металл–лиганд [6–13], и в литературе продолжают появляться новые комплексы [14–16]. Обратимое переключение между различными режимами координации, обнаруженное в этих соединениях, показывает разнообразные варианты активации и образования полярных и неполярных связей как путем последовательности

окислительного присоединения / восстановительного элиминирования, так и без изменения степени окисления центрального атома металла.

В настоящей работе представлены предварительные результаты дегидрирования диметиламин-борана (ДМАБ, $\text{Me}_2\text{NH}-\text{BH}_3$), катализируемого иминопосфонамидными комплексами родия(III) $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(\text{NPN})]$ (**Ia**, $\text{NPN} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{N}-p\text{-Tol})_2$; **Ib**, $\text{NPN} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{N}-p\text{-Tol})(\text{NMe})$), а также получающимися *in situ* комплексами родия(I) — фульвеновыми комплексами $[(\eta^4\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)\text{Rh}(\text{NPN})]$ (**IIa**, **IIb**) и предположительно диеновыми комплексами $[(\eta^4\text{-C}_5\text{Me}_5\text{H})\text{Rh}(\text{NPN})]$ (**IIIa**, **IIIb**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты проводили в атмосфере аргона с использованием техники Шленка в растворителях, очищенных стандартными ме-

тодами. Спектры ЯМР ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ и $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ регистрировали на спектрометрах Bruker AMX 400 и Varian iNova 400. Химические сдвиги в спектрах ЯМР указаны в значениях м.д. (**δ**) относительно тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта (спектры ЯМР ^1H), 85% H_3PO_4 и $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ в качестве внешнего стандарта (спектры ЯМР ^{31}P и ^{11}B соответственно). Дейтерорастворители C_6D_6 и толуол- d_8 перед использованием сушили от следов влаги и кислорода воздуха над бензофенон-кетимом натрия. Комплексы $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]$ [17] и $[\text{Cr}^*\text{RhCl}(\text{NPN})]$ (Ia, Ib) [18] получали по известным методикам. ДМАБ приобретали в Sigma-Aldrich и дополнительно очищали возгонкой в вакууме. Гексаметилдисилазид натрия $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ синтезировали по методике [19].

Каталитические исследования проводили в стандартном эксперименте. Предварительно приготовленный раствор ДМАБ (0.163 М в толуоле, 1.85 мл, 0.30 ммоль) переносили в двугорлую круглодонную колбу на 30 мл, снабженную трехходовым клапаном и плотно прилегающей резиновой септой. Смесь термостатировали при 40°C. Необходимое количество катализатора (1–4 мол. %, 3–12 мкмоль) переносили в раствор ДМАБ при перемешивании либо в твердом виде (Ia, Ib), либо шприцем свежеприготовленный раствор Ia, Ib или IIIa, IIIb (0.025 М в толуоле, 0.24 мл). Мониторинг выделения водорода из ДМАБ проводили с помощью прибора Man on the Moon 203 X102 kit, соединенного посредством беспроводной сети к программному обеспечению, которое выводило на компьютер в режиме online зависимость давления от времени в течение 2–6 ч [10]. Время начинали отсчитывать с момента введения катализатора. Конечные кинетические данные реферировали с учетом давления толуола в холостом эксперименте при 313 К и использовали при расчете количества эквивалентов H_2 . Расчет выполняли в приближении идеального газа ($pV = nRT$).

Синтез *in situ* $[(\eta^4\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)\text{Rh}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{N-}p\text{-Tol})(\text{NR})\}]$ (IIa, R = *p*-Tol; IIb, R = Me). В сосуде Шленка суспендировали хлоридный комплекс Ia (Ib) (15 мкмоль) в 0.55 мл толуола, затем по каплям добавляли раствор NaHMDs (0.38 М в толуоле, 40 мкл, 15 мкмоль) и перемешивали 15 мин. Далее свежеприготовленный *in situ* раствор Ia (Ib) использовали в каталитических экспериментах в течение 2–4 ч.

Синтез *in situ* катализатора IIIa (IIIb). В сосуде Шленка суспендировали хлоридный ком-

плекс Ia (75 мг, 110 мкмоль) в 3 мл толуола, затем по каплям добавляли раствор NaBHEt_3 в ТГФ (110 мкл, 1.0 М, 110 мкмоль) при –20°C, смесь перемешивали 15 мин и отогревали до комнатной температуры. Желто-зеленый раствор упаривали досуха и сушили 15 мин в вакууме масляного насоса без нагревания. Сухой остаток растворяли в 4.4 мл толуола для приготовления 0.025 М раствора IIIa, IIIb для использования в каталитических экспериментах. NMR ^{31}P (C_6D_6): IIIa — 40.4 м.д. (д., $J_{\text{PRh}} = 13.4$). IIIb — 47.2 м.д. (д., $J_{\text{PRh}} = 13.1$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В недавнем исследовании Nozaki была показана активность бипиридных комплексов $[\text{Cr}^*\text{Rh}(\text{Bipy})(\text{THF})](\text{OTf})_2$ в каталитическом дегидрировании ДМАБ и высказано предположение об участии гидридных $\text{Cr}^*\text{Rh}(\text{III})\text{H}$ и η^4 -циклопентадиеновых комплексов родия(I) в качестве интермедиатов каталитического цикла [20]. Недавно нами было показано, что взаимодействие иминофосфонамидных комплексов родия(III) $[\text{Cr}^*\text{RhCl}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{N-}p\text{-Tol})(\text{NR})\}]$ (Ia, Ib) с основанием в изопропанол не приводит к ожидаемым гидридным комплексам $[\text{Cr}^*\text{RhH}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{N-}p\text{-Tol})(\text{NR})\}]$ (IVa, R = *p*-Tol; IVb, R = Me), а дает фульвеновые комплексы $[(\eta^4\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)\text{Rh}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{N-}p\text{-Tol})(\text{NR})\}]$ (IIa, IIb) [18]. Мы предприняли попытку синтеза гидридов Rh(III) IVa, IVb с использованием NaBHEt_3 , которые в условиях синтеза дают продукт перегруппировки IIIa, IIIb, и протестировали полученные комплексы III, а также комплексы I, II в дегидрировании ДМАБ.

При обработке суспензии Ia, Ib в толуоле или ТГФ раствором NaBHEt_3 (ТГФ) при пониженной температуре происходит образование новых комплексов IIIa, IIIb. В спектре ЯМР ^{31}P новых соединений наблюдается дублет при 40.4 (IIIa) и 47.2 м.д. (IIIb) с характерной большой константой $J_{\text{PRh}} = 13.1\text{--}13.4$ Гц. Так, для иминофосфонамидных комплексов родия(III) константа J_{PRh} не превышает 9 Гц и коррелирует в первую очередь с величиной хелатного угла NRhN (68°–69°). Наблюдаемая для IIIa, IIIb величина J_{PRh} характерна для иминофосфонамидных комплексов родия(I) Ia, Ib ($J_{\text{PRh}} = 13.6\text{--}13.8$ Гц) и для 16 ϵ комплексов $[\text{Cr}^*\text{Rh}(\text{NPN})]^+(\text{PF}_6^-)$ (Va, Vb) ($J_{\text{PRh}} = 13.0\text{--}14.4$ Гц) [18], в которых угол NRhN значительно шире (около 72°). Также в спектре ЯМР ^1H (C_6D_6) комплекса IIIa наблюдается два типа метильных групп Cr^* -коль-

ца при 2.20 м.д. (с, 6H) и 0.90 (с, 6H) и один дублет от метильной группы половинной интенсивности при 2.06 м.д. (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$, 3H), которая спин-спиновое связана с кватертом при 1.64 м.д. (кв, $J = 6.8$, 1H). При этом NPN-лиганд в IIIa является симметричным и представлен одним набором сигналов от *n*-толильных заместителей при 2.22 (с, 6H, Me_{Tol}) и 6.95 м.д. (с, 8H, H_{Tol}), а сигналы от Ph-колец наблюдаются в виде двух сильно уширенных горбов при 7.8–8.2 (4H) и 7.0–7.3 м.д. (6H). По-видимому, эти комплексы являются диеновыми комплексами родия(I) $[(\eta^4\text{-C}_5\text{Me}_5\text{H})\text{Rh}(\text{NPN})]$ (схема 1). Комплексы IIIa, IIIb образуются в виде единственного изомера, однако, спектры ЯМР не позволяют однозначно определить *эндо*-H или *экзо*-H конфигурацию диенового лиганда. Все попытки выделить в чистом виде IIIa, IIIb оказались безуспешны ввиду их высокой чувствительности к следам влаги или воздуха, поэтому эти соединения получали только *in situ* без выделения, однако для каталитических экспериментов требовалась смена растворителя с полным удалением следов ТГФ (см. далее).

При взаимодействии Ia, Ib с NaHBEt_3 , по-видимому, первоначально образуются гидридные

комплексы IVa, IVb, затем перегруппировывающиеся в IIIa, IIIb. К сожалению, зафиксировать гидридные сигналы методом ЯМР не удалось даже при -20°C по причине высокой скорости перегруппировки. Подобная перегруппировка наблюдалась ранее для ареновых иминофосфонидных комплексов рутения, в которых удалось охарактеризовать гидридные комплексы $[(\eta^6\text{-арен})\text{RuH}(\text{NPN})]$ и η^5 -циклогексадиенильные продукты $[(\eta^5\text{-аренH})\text{Ru}(\text{NPN})]$ внутримолекулярной атаки гидридного лиганда по η^6 -ареновому кольцу, приводящей исключительно к *эндо*-H комплексам [21].

Комплексы Ia, Ib, IIa, IIb и IIIa, IIIb (4 мол. %) были изучены в качестве катализаторов процесса дегидрирования ДМАБ при 40°C в толуоле и ТГФ. В толуоле η^4 -циклопентадиеновые комплексы IIIa, IIIb демонстрируют очень высокую активность в этом процессе, достигая TOF 110 (IIIa) и 540 ч^{-1} (IIIb), и реакция заканчивается менее чем за полчаса (рис. 1). В обоих случаях реакция проходит полностью с выделением 1 экв. H_2 . Однако использование более полярного и координирующего растворителя ТГФ

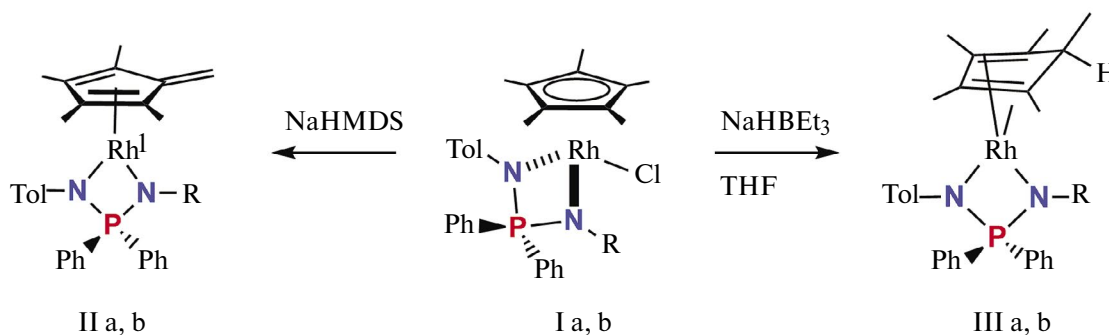


Схема 1. Синтез комплексов IIa, IIb и IIIa, IIIb.

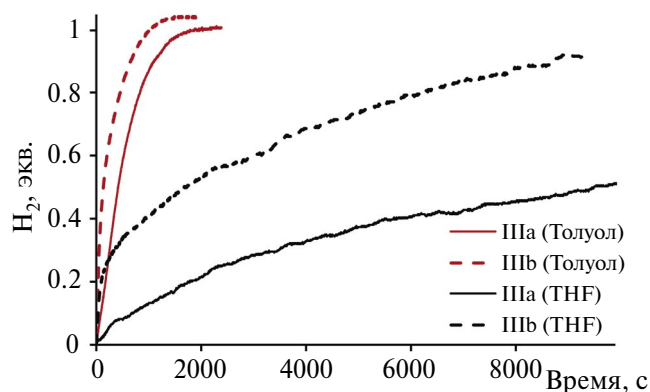


Рис. 1. Дегидрирование ДМАБ, катализируемое комплексами IIIa, IIIb в толуоле и ТГФ. Условия: $T = 40^\circ\text{C}$, $[\text{Rh}] = 5.8 \text{ mM}$, $[\text{ДМАБ}] = 0.145 \text{ M}$, $V_{\text{ра}} = 2.1 \text{ мл}$.

снижает активность катализаторов почти на порядок, и полная конверсия не достигается даже через 3 ч. Важно отметить, что более основной атом азота в IIIb значительно (в 5 раз) увеличивает начальную активность катализатора (<30% конверсии) как в толуоле, так и в ТГФ. Наблюдаемые активности на порядок выше найденных ранее для $\text{Cp}^*\text{Rh(III)}$ комплексов с κ^1 -N-пиразолатными (TOF 28 ч^{-1} при 45°C) [22] и 2,2'-бипиридиновыми (TOF 52 ч^{-1} при 50°C) [20] лигандами и сопоставимы с производительностью наиболее активных катализаторов

$[(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)\text{Rh}(\text{H}_3\text{B}-\text{NR}_3)]$ (TOF 1250 ч^{-1} при 25°C) [23] и *fac*- $[(\text{CO})_3(\text{бис}(\text{NHC}))\text{MnBr}]$ (TOF 1200 ч^{-1} при 60°C) [24].

В то же время каталитические свойства в толуоле соответствующих хлоридных комплексов Ia, Ib и фульвеновых комплексов IIa, IIb оказались многократно хуже, чем у IIIa, IIIb (рис. 2): комплексы Ia, Ib в 10–30 раз менее активны (TOF 25–30 ч^{-1}), а фульвеновые комплексы IIa, IIb быстро дезактивируются уже при конверсии ~20%, несмотря на высокую начальную активность.

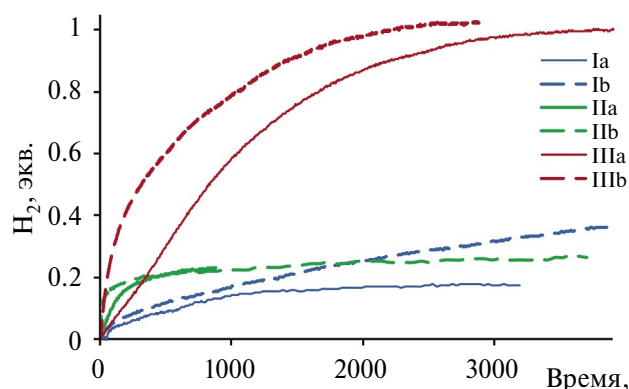


Рис. 2. Дегидрирование ДМАБ, катализируемое комплексами Ia, Ib и IIa, IIb в толуоле, в сравнении с IIIa, IIIb. Условия: $T = 40^\circ\text{C}$, $[\text{Rh}] = 2.9 \text{ мМ}$, $[\text{ДМАБ}] = 0.145 \text{ М}$, $V_{\text{р-ра}} = 2.1 \text{ мл}$.

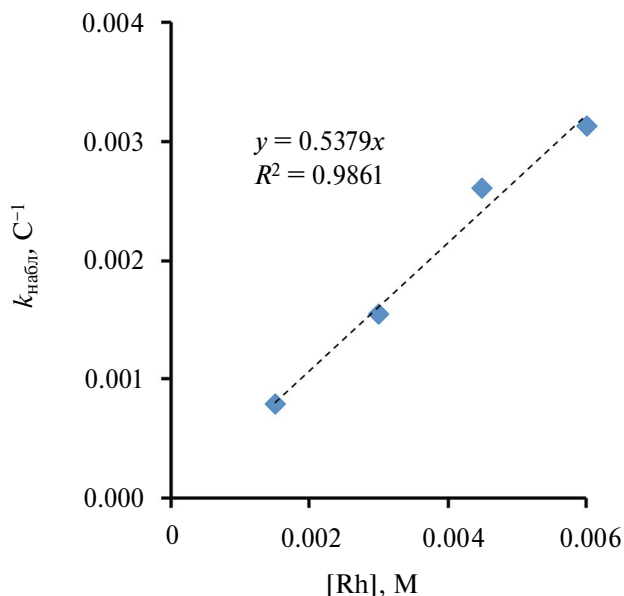
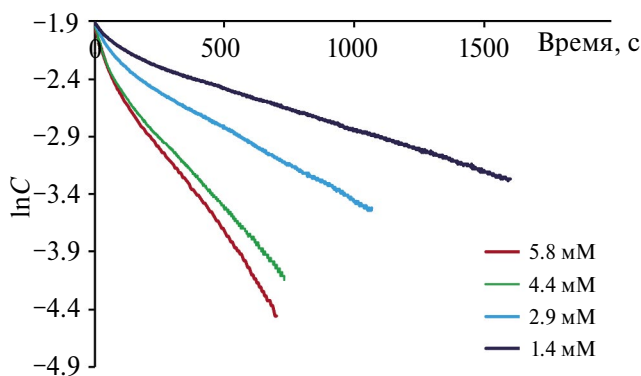


Рис. 3. Дегидрирование ДМАБ (0.145 М), катализируемое комплексом IIIb при 40°C в толуоле в зависимости от концентрации катализатора: кинетические кривые первого порядка (слева) и зависимость $k_{\text{набл}}$ от $[\text{Rh}]$.

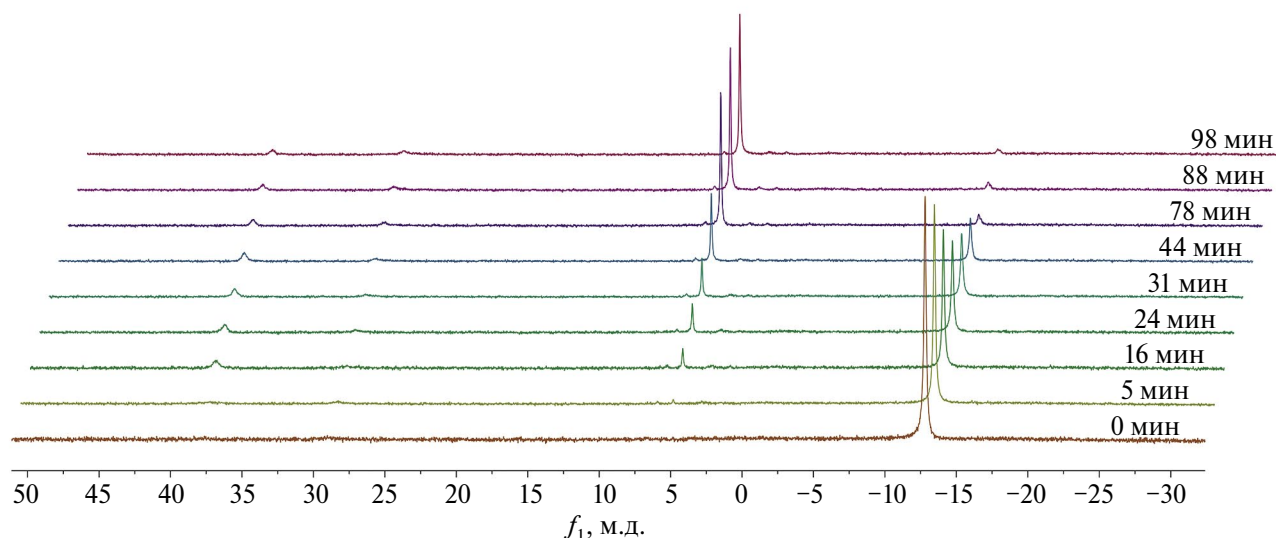


Рис. 4. Кинетика дегидрирования ДМАБ (0.085 М, $\delta_B = 13$ м.д.), катализируемого комплексом IIIa (0.008 М) при 18°C в толуоле- d_8 . Изменения спектра ЯМР ^{11}B смеси.

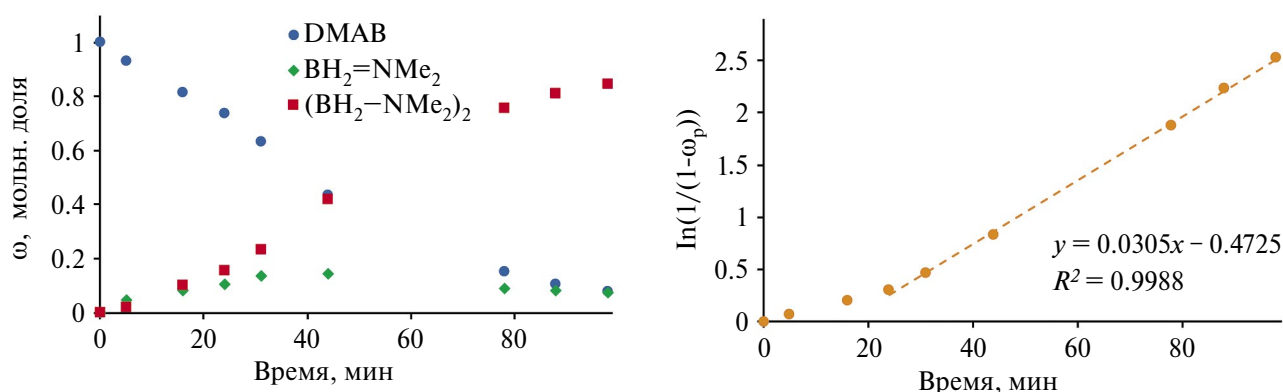


Рис. 5. Графики изменения относительных концентраций борсодержащих продуктов реакции (слева) и кинетическая кривая первого порядка с расчетом наблюдаемой константы скорости реакции (справа). Условия, как на рис. 4.

Исследования кинетики реакции были проведены с варьированием концентрации IIIb при постоянной начальной концентрации ДМАБ (рис. 3). Реакция имеет первый порядок по ДМАБ и по катализатору, найденная при этом константа скорости второго порядка $k_2 = 0.54 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$ при 40°C.

На примере комплекса IIIa была изучена кинетика дегидрирования ДМАБ с мониторингом продуктов реакции методом ЯМР ^{11}B (рис. 4), которая подтверждает первый порядок реакции по субстрату (рис. 5). При этом в результате реакции ожидаемо получается димер $(\text{Me}_2\text{N}-\text{BH}_2)_2$ ($\delta_B = 5.2$ м.д.) с первоначальным накоплением небольших количеств мономера $\text{Me}_2\text{N}=\text{BH}_2$ ($\delta_B = 38.1$ м.д.), что свидетельствует о димери-

зации $\text{Me}_2\text{N}=\text{BH}_2$ вне координационной сферы атома металла (так называемого *off-metal* dimerization). В результате была получена константа скорости второго порядка $k_2 = 0.065 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$ при 18°C (рис. 5).

Предварительное исследование эволюции комплекса IIIa в процессе катализа методом ЯМР в толуоле- d_8 , к сожалению, не дало возможности зафиксировать интермедиаты. Сразу же после добавления ДМАБ к раствору катализатора сигнал IIIa исчезает, и никаких новых сигналов не появляется, что, по-видимому, свидетельствует о быстрых для метода ЯМР превращениях промежуточно образующихся комплексов. После окончания катализа в спектре ЯМР ^{31}P наблюдаются только два сигнала, относя-

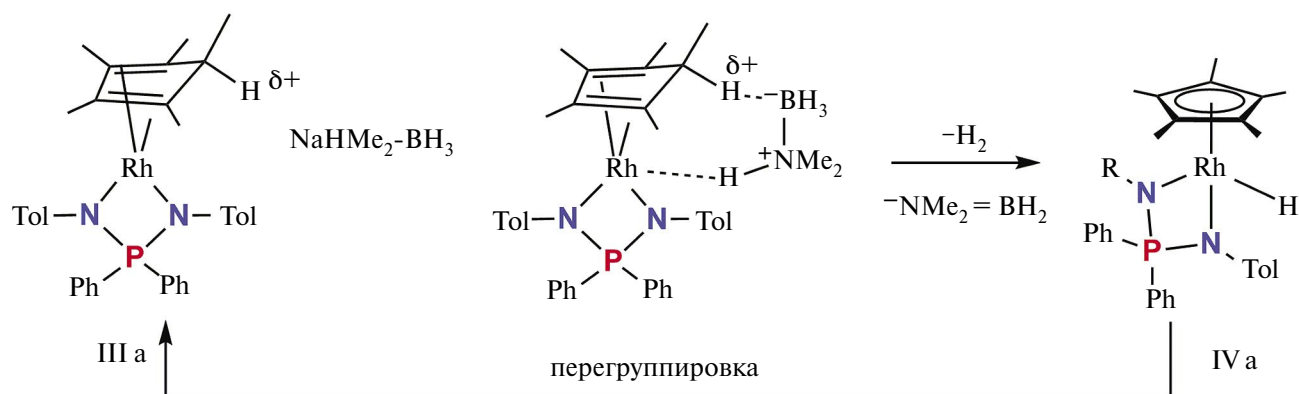


Схема 2. Предполагаемая изомеризация IIIa в IVa под действием ДМАБ, сопровождаемая переносом атома водорода от Cr^*H к атому Rh и выделением H_2 .

щихся к исходному комплексу IIIa (дублет при $\delta_p = 40.4$ м.д.) и новому неидентифицированному комплексу с сигналом при $\delta_p = 37.7$ м.д.

Дополнительные эксперименты показали, что комплекс IIIa не реагирует с $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ (ТМАБ), т.е. наличие кислого атома водорода необходимо для инициации каталитического цикла. В недавнем исследовании каталитического дегидрирования ДМАБ бипиридилными комплексами $\text{Cr}^*\text{Rh(III)}$ был предложен механизм с содействием Cr^* -лиганда, участвующего в переносе ионов водорода от атома металла с трансформацией в лиганд $\eta^4\text{-C}_5\text{Me}_5\text{H}$ [20]. Вероятно, предложенный механизм каталитического дегидрирования ДМАБ бипиридилными комплексами $\text{Cr}^*\text{Rh(III)}$ с содействием Cr^* -лиганда, участвующего в переносе Rh-H от атома металла с трансформацией в лиганд $\eta^4\text{-C}_5\text{Me}_5\text{H}$ [20], реализуется и для IIIa, IIIb. На первой стадии происходит координация ДМАБ кислым NH-протоном к нуклеофильному атому родия(I) с образованием диводородной связи $\text{B-H} \cdots \text{H-Cr}^*$ между координированным ДМАБ и протоном лиганда $\eta^4\text{-C}_5\text{Me}_5\text{H}$, а последующий перенос протона приводит к выделению H_2 и образованию гидридных комплексов $[\text{Cr}^*\text{RhH(NPN)}]$ (IVa, IVb) (схема 2). Следует отметить, что данный механизм может реализоваться только для *эндо*-H изомера комплексов IIIa, IIIb, образующихся, по-видимому, в результате внутримолекулярной перегруппировки гидридных интермедиатов IVa, IVb.

В заключение отметим, что иминофосфонамидные комплексы родия, исследованные в данной работе, проявляют высокую активность в каталитическом дегидрировании модельного субстрата — ДМАБ. Наибольшей активностью (на порядок больше полусэндвичевых комплексов

родия, описанных ранее в литературе) обладают катализаторы, полученные *in situ* действием NaHBEt_3 на хлоридные комплексы Ia, Ib, и являющиеся, по данным ЯМР, η^4 -циклопентадиеновыми комплексами IIIa, IIIb. Для выяснения деталей механизма, объясняющего столь высокую активность именно для иминофосфонамидных комплексов родия, нами будут предприняты дополнительные исследования, включающие модельные ЯМР-эксперименты и квантово-химические расчеты.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность ЦКП ИНЭОС РАН “Центр Исследования строения молекул”, действующему при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, за предоставление доступа к оборудованию для измерения спектров ЯМР.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-13-00459П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Colebatch A.L., Weller A.S. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. P. 1379. <https://doi.org/10.1002/chem.201804592>
2. Staubitz A., Robertson A.P.M., Manners I. // Chem. Rev. 2010. V. 110. p. 4079. <https://doi.org/10.1021/cr100088b>
3. Du V.A., Jurca T., Whittell G.R., Manners I. // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 1055. <https://doi.org/10.1039/C5DT03324A>

4. *Resendiz-Lara D.A., Stubbs N.E., Arz M.I. et al. // Chem. Commun.* 2017. V. 53. P. 11701.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00412>
5. *Kumar A., Daw P., Milstein D. et al. // Chem. Rev.* 2022. V. 122. P. 385.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00555>
6. *Alig L., Fritz M., Schneider S. et al. // Chem. Rev.* 2019. V. 119. P. 2681.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b02406>
7. *Glüer A., Förster M., Celinski V.R. et al. // ACS Catal.* 2015. V. 5. P. 7214.
<https://doi.org/10.1021/acs.organo.8b00488>
8. *Luconi L., Osipova E.S., Giambastiani G. et al. // Organometallics.* 2018. V. 37. P. 3142.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02673>
9. *Todisco, S., Luconi, L., Giambastiani, G et al. // Inorg. Chem.* 2017. V. 56. P. 4296.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02673>
10. *Titova E.M., Osipova E.S., Pavlov A.A. et al. // ACS Catal.* 2017. V. 7. P. 2325.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00412>
11. *Sewell L.J., Huertos M.A., Dickinson M.E. et al. // Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 4509.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00412>
12. *Johnson H.C., Leitao E.M., Whittell G.R. et al. // J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 9078.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00412>
13. *Douglas T.M., Chaplin A.B., Weller A.S. et al. // J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 15440.
<http://dx.doi.org/10.1021/ja906070r>
14. *Kirkina V.A., Osipova E.S., Filippov O.A. et al. // Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. P. 276.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.05.004>
15. *Brodie C.N., Sotorrios L., Boyd T.M. et al. // ACS Catal.* 2022, vol. 12. P. 13050.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.2c03778>
16. *Brodie C.N., Boyd T.M., Sotorrios L. et al. // J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. P. 21010.
<https://doi.org/10.1021/jacs.1c10888>
17. *White C., Yates A., Maitlis P.M. et al. // Inorg. Synth.* 1992. V. 29. P. 228.
<https://doi.org/10.1002/9780470132609.ch53>
18. *Nekrasov R.I., Peganova T.A., Fedyanin I.V. et al. // Inorg. Chem.* 2022. V. 61. P. 16081.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02478>
19. *Kruger C.R., Niederprum H. // Inorg. Synth.* 1966. V. 8. P. 15.
20. *Pal S., Kusumoto S., Nozaki K. // Organometallics.* 2018. V. 37. P. 906.
<https://doi.org/10.1021/acs.organo.7b00889>
21. *Sinopalnikova I.S., Peganova T.A., Belkova N.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 2018. P. 2285.
<https://doi.org/10.1002/ejic.20170134423>
22. *Pal S., Iwasaki T., Nozaki K. // Dalton Trans.* 2021, V. 50. P. 7938.
<https://doi.org/10.1039/D1DT01705E>
23. *Dallanegra R., Robertson A.P.M., Chaplin A. B. et al. // Chem. Commun.* 2011. V. 47. P. 3763.
<https://doi.org/10.1039/C0CC05460G>
24. *Gulyaeva E.S., Osipova E.S., Kovalenko S.A. et al. // Chem. Sci.* 2024. V. 15. P. 1409.
<https://doi.org/10.1039/D3SC05356C>

Half-Sandwich Iminophosphonamide Rhodium Complexes as Highly Efficient Catalysts for Dehydrogenation of Dimethylamine-Borane

R. I. Nekrasov^a, T. A. Peganova^a, A. M. Kal'sin^a, and N. V. Belkova^{a, *}

^a Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

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

Abstract—The dehydrogenation of dimethylamine-borane (DMAB) catalyzed by the iminophosphonamide rhodium(III) complexes [Cp*RhCl(Ph₂P(N-*p*-Tol)(NR))]₂ (Ia, R = *p*-Tol; Ib, R = Me) in situ formed fulvene [(η⁴-C₅Me₄CH₂)Rh(NPN)] (IIa, IIb) and diene [(η⁴-C₅Me₅H)Rh(NPN)] (IIIa, IIIb) rhodium(I) derivatives is studied. Catalysts IIIa and IIIb turn out to be the most active and demonstrate a TOF activity of 110 (IIIa) and 540 h⁻¹ (IIIb) at 40°C in toluene. The activity decreases significantly in more polar and coordinating THF. At the same time, the rate of DMAB dehydrogenation by complexes Ia and Ib is lower by 10–30 times, and fulvene complexes Ia and Ib are rapidly deactivated after the active initial period (<20% conversion). The kinetic studies show that the reaction has the first order with respect to the substrate and catalyst. The model ¹¹B NMR experiments confirm that the reaction proceeds via the intermediate formation of a monomer Me₂N=BH₂, which rapidly dimerizes to (Me₂N-BH₂)₂. The mechanism of DMAB dehydrogenation with the formation of unstable hydride intermediate [Cp*RhH{Ph₂P(N-*p*-Tol)(NR)}] (IVa, IVb) is proposed on the basis of the preliminarily ³¹P NMR results and published data.

Keywords: iminophosphonamide rhodium complexes, dehydrogenation of amino-boranes, catalysis, reaction mechanism

REFERENCES

1. Colebatch A.L., Weller A.S. // *Chem. Eur. J.* 2019. V. 25. P. 1379.
<https://doi.org/10.1002/chem.201804592>
2. Staubitz A., Robertson A.P.M., Manners I. // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. p. 4079.
<https://doi.org/10.1021/cr100088b>
3. Du V.A., Jurca T., Whittell G.R., Manners I. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 1055.
<https://doi.org/10.1039/C5DT03324A>
4. Resendiz-Lara D.A., Stubbs N.E., Arz M.I. et al. // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. P. 11701.
5. Kumar A., Daw P., Milstein D. et al. // *Chem. Rev.* 2022. V. 122. P. 385.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00412>
6. Alig L., Fritz M., Schneider S. et al. // *Chem. Rev.* 2019. V. 119. P. 2681.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00555>
7. Glüer A., Förster M., Celinski V. R. et al. // *ACS Catal.* 2015. V. 5. P. 7214.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02406>
8. Luconi L., Osipova E. S., Giambastiani G. et al. // *Organometallics.* 2018. V. 37. P. 3142.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00488>
9. Todisco, S., Luconi, L., Giambastiani, G et al. // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. P. 4296.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02673>
10. Titova. E.M., Osipova. E.S., Pavlov. A.A. et al. // *ACS Catal.* 2017. V. 7. P. 2325.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03207>
11. Sewell L.J., Huertos M.A., Dickinson M.E. et al. // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 4509.
<https://doi.org/10.1021/ic302804d>
12. Johnson H.C., Leitao E.M., Whittell G.R. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 9078.
<https://doi.org/10.1021/ja503335g>
13. Douglas T.M., Chaplin A.B., Weller A.S. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 15440.
<http://dx.doi.org/10.1021/ja906070r>
14. Kirkina V.A., Osipova E.S., Filippov O.A. et al. // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. P. 276.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.05.004>
15. Brodie C.N., Sotorrios L., Boyd T.M. et al. // *ACS Catal.* 2022, vol. 12. P. 13050.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.2c03778>
16. Brodie C.N., Boyd T.M., Sotorrios L. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. P. 21010.
<https://doi.org/10.1021/jacs.1c10888>
17. White C., Yates A., Maitlis P.M. et al. // *Inorg. Synth.* 1992. V. 29. P. 228.
<https://doi.org/10.1002/9780470132609.ch53>
18. Nekrasov R.I., Peganova T.A., Fedyanin I.V. et al. // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. P. 16081.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02478>
19. Kruger C.R., Niederprum H. // *Inorg. Synth.* 1966. V. 8. P. 15.
20. Pal S., Kusumoto S., Nozaki K. // *Organometallics.* 2018. V. 37. P. 906.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00889>
21. Sinopalnikova I.S., Peganova T.A., Belkova N.V. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 2018. P. 2285.
<https://doi.org/10.1002/ejic.20170134423>
22. Pal S., Iwasaki T., Nozaki K. // *Dalton Trans.* 2021, V. 50. P. 7938.
<https://doi.org/10.1039/D1DT01705E>
23. Dallanegra R., Robertson A.P.M., Chaplin A. B. et al. // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. P. 3763.
<https://doi.org/10.1039/C0CC05460G>
24. Gulyaeva E.S., Osipova E.S., Kovalenko S.A. et al. // *Chem. Sci.* 2024. V. 15. P. 1409.
<https://doi.org/10.1039/D3SC05356C>

УДК 541.49

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2,3,4,5,6-ПЕНТАФТОРБЕНЗАМИДА С ГИДРИДОМ КАЛИЯ: НЕОЖИДАННАЯ АКТИВАЦИЯ СВЯЗИ С–F И ДИМЕРИЗАЦИЯ ФТОРОРГАНИЧЕСКОГО ЛИГАНДА

© 2024 г. Д. С. Ямбулатов^{1,*}, Т. В. Астафьева¹, Ю. К. Воронина¹,
С. А. Николаевский^{1,**}, М. А. Кискин¹, И. Л. Еременко¹

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

*e-mail: yambulatov@yandex.ru

**e-mail: sanikol@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 06.11.2023 г.

После доработки 04.12.2023 г.

Принята к публикации 06.12.2023 г.

Взаимодействие гидрида калия с 2,3,4,5,6-пентафторбензамидом (FBAм) в диметоксиэтаноле приводит к активации связи С–F в *para*-положении к группе С(О)NH₂ с последующей димеризацией FBAм с образованием калиевой соли с одной свободной амидной группой. Строение биядерного продукта реакции $\{(DME)_2K^+[C_6F_5-C(O)N-C_6F_4-C(O)NH_2]^- \}_2$ (I) установлено с помощью рентгеноструктурного анализа (CCDC 2311402), его чистота подтверждена методом ЯМР.

Ключевые слова: амиды карбоновых кислот, пентафторбензамид, гидрид калия, активация связи С–F, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X24060061, EDN: MVCLGI

Фторированные органические соединения представляют значительный интерес для химии материалов, фармацевтической и агрохимии, органической химии и химии полимеров [1–6]. Представители данного класса соединений успешно применяются в качестве противораковых, антиоксидантных, фунгицидных и других агентов, обладающих широким спектром биологической активности [7–10]. С другой стороны, соединения с фторсодержащими группами являются перспективными реагентами для получения самых разнообразных классов органических производных [11]. В связи с этим разработка эффективных методов получения фторорганических соединений, а также развитие методов активации связи С–F являются актуальными задачами современной химии и наук о материалах [12–18].

К настоящему времени известно большое число каталитических и некаталитических реакций активации связи С–F с участием соединений переходных металлов, в том числе металлов платиновой группы. Например, реакции кросс-сочетания фторсодержащих ароматических со-

единений, катализируемые соединениями никеля [19–21], палладия [22–24], рутения [25] и др. металлов; разрыв связи С–F с внедрением производного переходного металла [26–29]; каталитическое гидродефторирование [30–33] и многие другие [5]. С другой стороны, большое количество работ посвящено активации связи С–F с помощью производных неметаллов и соединений металлов главных групп без участия переходных металлов (значительный массив работ подробно рассмотрен в обзорной работе [17]). Реакции внедрения соединений непереходных металлов по связи С–F и реакции замещения атома фтора в ароматических фторидах как в присутствии родиевых или никелевых катализаторов, так и без дополнительного катализатора рассмотрены в работе [18]. В ряде работ описаны реакции восстановительного каталитического гидродефторирования фторбензолов гидридами металлов (NaH, LiAlH₄) в присутствии незначительных количеств солей переходных металлов [34–36], а также реакции замещения атома фтора в ароматическом кольце по механизму S_NAr на кислород-, сера- и углеродсодержащие нуклеофильные группы с участием гидридов

натрия с получением различных функциональных (в том числе гетероциклических) производных [37–42].

В настоящей работе мы показали, что взаимодействие пентафторбензамида с гидридом калия в среде диметоксиэтана также протекает с замещением атома фтора в *пара*-положении фенильного кольца одной молекулы пентафторбензамида на пентафторбензамидную группу другой с образованием калиевой соли вида $\{(DME)_2K^+[C_6F_5-C(O)N-C_6F_4-C(O)NH_2]^{-}\}_2$ (I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу соединения I проводили в инертной атмосфере с использованием стандартной техники Шленка. Коммерчески доступную суспензию гидрида калия в минеральном масле (Aldrich) предварительно обрабатывали абсолютированным гексаном с целью выделения порошкообразного КН, который хранили и взвешивали в сухом боксе. Диметоксиэтан (DME, Acros) осушали металлическим натрием, хранили над бензофенонкетилем натрия и отбирали методом вакуумной конденсации непосредственно перед реакцией; 2,3,4,5,6-пентафторбензамид (98%, ПиМ Инвест) использовали без предварительной очистки. ИК спектр соединения I регистрировали в диапазоне 400–4000 cm^{-1} на спектрофотометре Perkin Elmer Spectrum 65, оснащенный приставкой Quest ATR Accessory (Specac), методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Спектры ЯМР 1H и ^{19}F записывали на спектрометре Bruker AVANCE-300 с частотой 300 МГц, внутренний стандарт — тетраметилсилан, растворитель — $DMCO-d_6$.

Синтез $\{(DME)_2K^+[C_6F_5-C(O)N-C_6F_4-C(O)NH_2]^{-}\}_2$ (I). В стеклянную ампулу поместили 2,3,4,5,6-пентафторбензамид (0.211 г, 1 ммоль), откачивали в динамическом вакууме в течение 20 мин, далее конденсировали 15 мл DME и охлаждали раствор с помощью жидкого азота, не допуская заморозания реакционной смеси. Гидрид калия (0.040 г, 1 ммоль) добавляли порциями для контроля температуры реакционной среды и потока водорода. После добавления всего количества гидрида калия и прекращения выделения газа (2 ч) реакционная смесь представляла собой слегка желтоватый прозрачный раствор. Дальнейшее концентрирование (до 5 мл) и выдерживание раствора при 6°C (24 ч) позволили

получить кристаллы, пригодные для PCA. Маточный раствор декантировали, продукт промывали холодным DME. Выход кристаллического продукта I составил 0.113 г (34%).

Найдено, %: C 43.27; H 3.80.

Для $C_{96}H_{104}N_8O_{28}F_{36}K_4$

Вычислено, %: C 43.38; H 3.94.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3247 сл, 3002 сл, 2937 сл, 2899 сл, 2836 сл, 2727 сл, 1684 ср, 1650 ср, 1566 с, 1517 ср, 1478 с, 1407 с, 1363 с, 1289 сл, 1256 ср, 1196 ср, 1124 ср, 1090 с, 1062 с, 1033 ср, 988 оч.с, 941 ср, 904 ср, 853 ср, 795 ср, 742 ср, 652 ср, 570 сл, 486 ср, 438 сл, 409 сл. ЯМР 1H (300 МГц; $DMCO-d_6$; δ , м.д.): 3.22 (с., 12H, CH_3), 3.42 (с., 8H, CH_2), 7.81 (с., 1H, NH_2), 8.11 (с., 1H, NH_2). ЯМР ^{19}F (282 МГц; $DMCO-d_6$; δ , м.д.): -165.03 (м., 2F), -161.55 (м., 1F), -151.42 (м., 2F), -148.87 (м., 2F), -145.19 (м., 2F).

PCA монокристалла комплекса I выполнен на дифрактометре Bruker APEX II (CCD-детектор, MoK_{α} -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) [43]. Введена полуэмпирическая поправка на поглощение [44]. С помощью программного обеспечения Olex2 [45] структура решена на основе уникальных отражений домена I с помощью ShelXT [46] и уточнена с помощью hkl5 с пакетом уточнения olex2.refin [45] с минимизацией методом наименьших квадратов относительно F^2 в анизотропное приближение для неводородных атомов. Атомы водорода при атомах углерода органических лигандов генерированы геометрически и уточнены в модели “наездника”. Расчеты проведены с использованием программного пакета OLEX2 [45]. Уточнение структуры выполнено с учетом разупорядочения одной координированной и сольватной молекул диметоксиэтана и использованием стандартных ограничений ISOR, DFIX, EADP. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур для $I \cdot 2DME$: $C_{96}H_{104}F_{36}K_4N_8O_{28}$, $M = 2658.27$, размер кристалла $0.15 \times 0.12 \times 0.09 \text{ мм}$, $T = 120(2) \text{ К}$, триклинная сингония с пространственной группой $P\bar{1}$, $a = 11.745(8)$, $b = 12.516(8)$, $c = 22.832(14) \text{ \AA}$, $\alpha = 97.731(13)^\circ$, $\beta = 90.291(14)^\circ$, $\gamma = 116.601(14)^\circ$, $V = 2966(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\rho = 1.488 \text{ г/см}^3$, $\mu = 0.280 \text{ мм}^{-1}$, $\theta = 1.81^\circ - 25.00^\circ$, $-13 \leq h \leq 13$, $-14 \leq k \leq 14$, $0 \leq l \leq 27$; измерено отражений 19101, количество независимых отражений 10167, отражений с $I \geq 2\sigma(I)$ 7394, $R_{int} = 0.0460$, $T_{min}/T_{max} = 0.2752/0.3813$, $GOOF = 1.048$, $R_1 = 0.1002$, $wR_2 = 0.2597$ (при $I \geq 2\sigma(I)$), $R_1 = 0.1281$, $wR_2 = 0.2812$ (для всех данных), $\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max} = -0.904/0.962 \text{ e \AA}^{-3}$.

Кристаллографические параметры структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2311402; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие гидрида калия с перфторбензамидом в диметоксиэтаноле приводит не просто к образованию калиевой соли перфторбензамида, а к активации связи фтор-углерод в *para*-положении арильной группы с получением димерного продукта I с одной свободной амидной группой (схема 1).

Соединение I выделено в кристаллическом виде и охарактеризовано с помощью ЯМР ^1H , ^{19}F и ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа.

В спектре ЯМР ^1H соединения I протоны группы $\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ проявляются в виде двух синглетов при 7.81 и 8.11 м.д. ($\text{DMSO}-d_6$), которые смещены в более сильное поле по сравнению с таковыми для исходного перфторбензамида (8.16 и 8.31 м.д., [47]), также в спектре присутствуют сигналы от протонов диметоксиэтанола (синглеты при 3.22 и 3.42 м.д.). По данным спектроскопии ЯМР ^{19}F , в соединении I присутствуют пять неэквивалентных групп атомов фтора с соотношением интенсивностей 2 : 2 : 2 : 2 : 1, что согласуется со структурными данными.

По данным РСА, соединение I кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ с двумя центросимметричными независимыми молекулами $[\text{K}_2\text{L}_2(\text{DME})_4]$ (молекулы

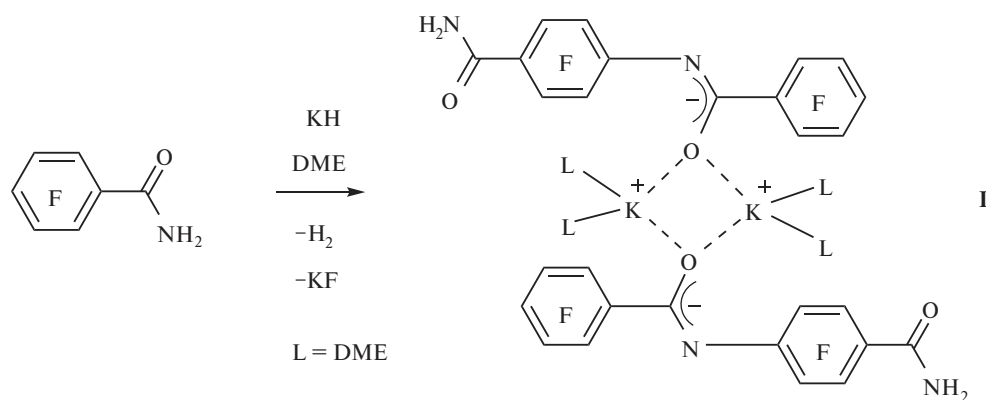


Схема 1.

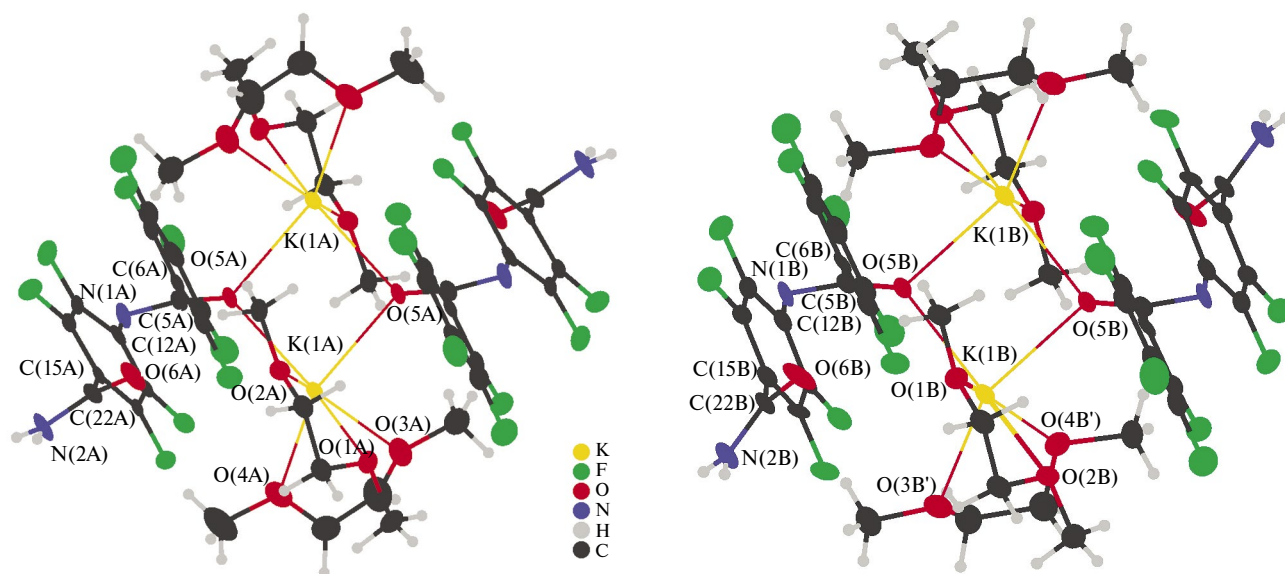


Рис. 1. Молекулярные структуры двух независимых молекул А (а) и В (б) в комплексе I (термические эллипсоиды с вероятностью 30%, сольватные молекулы и разупорядочение молекул DME в молекуле А не показаны).

А и В, рис. 1) и двумя сольватными молекулами DME в кристаллической ячейке. Исходя из строения, длин связей и углов (табл. 1), геометрия молекул $[K_2L_2(DME)_4]$ имеет близкое строение и может быть рассмотрена на примере одной из них. Центр инверсии расположен между атомами калия ($K...K$ 4.083(3) и 3.996(3) Å, здесь и далее для молекул А и В соответственно), каждый из которых координирует по две хелатные молекулы DME и два мостиковых атома кислорода двух фрагментов $C_6F_5-C(O)N-$ молекул L. Длины связей $K-O$ с мостиковыми атомами кислорода варьируются в диапазоне 2.696(5)–2.756(5) Å. В лиганде L длины связей во фраг-

менте $C_6F_5-C(O)N-$ ($C=O$ 1.235(7) и 1.255(7) Å, $C-N$ 1.310(8) и 1.324(8) Å) и амидном фрагменте ($C=O$ 1.229(7) и 1.220(7) Å, $C-N$ 1.314(8) и 1.310(8) Å) соответствуют известным литературным данным. Угол между фрагментом $C(O)N$ и кольцом C_6F_5 составляет 61.5(5)° и 66.7(5)°, угол с кольцом C_6F_4 – 72.3(4)° и 64.5(6)°, угол между амидным фрагментом и кольцом C_6F_4 – 82.4(5)° и 70.0(5)°. Протоны координированных молекул DME в $[K_2L_2(DME)_4]$ участвуют в образовании внутримолекулярных взаимодействий $C-H...N$, $C=O...N$, $C-H...O$ и $C-H...F$ (табл. 2, 3).

Таблица 1. Основные длины связей (Å) и углы (град) в структуре I

Связь	Молекула А	Молекула В	Угол	Молекула А	Молекула В
	d, Å			ω, град	
K—O(L)	2.722(4), 2.739(4)	2.696(5), 2.756(5)	K(1)O(5)K(1)	96.79(13)	94.27(13)
K—O(DME)	2.720(4)—2.868(5)	2.723(4)—2.854(5)	O(5)K(1)O(5)	83.21(13)	85.73(13)
C(5)—O(5)	1.235(7)	1.255(7)	O(5)C(5)C(6)	118.1(5)	118.1(5)
C(22)—O(6)	1.229(7)	1.220(7)	O(5)C(5)N(1)	130.5(5)	130.7(5)
C(5)—N(1)	1.310(8)	1.324(8)	C(5)N(1)C(12)	117.6(5)	116.5(5)
N(1)—C(12)	1.405(7)	1.398(7)	O(6)C(22)N(2)	125.1(5)	125.5(5)
C(22)—N(2)	1.314(8)	1.310(8)	O(6)C(22)C(15)	119.2(5)	118.8(5)
C(5)—C(6)	1.524(8)	1.531(7)	N(2)C(22)C(15)	115.7(5)	115.7(5)
C(22)—C(15)	1.511(7)	1.508(8)			

Таблица 2. Параметры взаимодействий $C-Y...N$ в кристаллической упаковке I (Cg_i – центроид ароматического цикла; $Y-Perp$ – кратчайшее расстояния от атома Y до плоскости цикла; $Cg_1-C(6B) \rightarrow C(11B)$, $Cg_2-C(12B) \rightarrow C(17B)$, $Cg_3-C(6A) \rightarrow C(11A)$, $Cg_4-C(12A) \rightarrow C(17A)$)

Взаимодействие	$Y...Cg$, Å	$Y-Perp$, Å	γ, град	$C-Y...Cg$, град	$C...Cg$, Å
$C(1B)-H(1BA)...Cg_1 (-x, 2-y, -z)$	2.86	2.75	16.39	143	3.707(9)
$C(2A)-H(2AD)...Cg_3 (1-x, 2-y, 1-z)$	2.81	2.69	16.82	144	3.662(8)
$C(18B)-H(18C)...Cg_2$	3.00	2.87	16.61	109	3.449(8)
$C(19A)-H(19E)...Cg_4$	2.97	2.08	19.52	113	3.477(8)
$C(22A)-O(6A)...Cg_1 (x, y, 1+z)$	3.470(6)	3.058	28.21	145.5(5)	4.537(7)
$C(22B)-O(6B)...Cg_3$	3.347(6)	2.978	27.17	162.7(5)	4.527(7)

Таблица 3. Параметры взаимодействий $D-H...A$ в кристалле I

Водородная связь	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	D–H...A, град
$N(2A)-H(2AA)...O(6B) (-x, 1-y, 1-z)$	0.88	2.03	2.909(7)	174
$N(2A)-H(2AB)...N(1A) (-x, 1-y, 1-z)$	0.88	2.03	2.910(7)	173
$N(2B)-H(2BA)...O(6A) (-x, 1-y, 1-z)$	0.88	2.06	2.932(7)	173
$N(2B)-H(2BB)...N(1B) (-x, 1-y, -z)$	0.88	2.08	2.926(7)	161
$C(1SA)-H(1SA)...F(8B) (-x, 1-y, -z)$	0.98	2.48	3.306(19)	141
$C(18B)-H(18B)...O(5B)$	0.98	2.57	3.377(8)	139
$C(21A)-H(21I)...F(13A)$	0.98	2.35	3.103(15)	132

Кристаллическая упаковка I определяется набором межмолекулярных невалентных контактов, в том числе π -стекинг-взаимодействий между тетрафторзамещенными фенильными ароматическими кольцами (табл. 4), контактами $C=O\cdots\pi$, $N-H\cdots O$ и $N-H\cdots N$ (табл. 2, 3). Межмолекулярные взаимодействия аромати-

ческих колец и H -связи между атомом N во фрагменте $C_6F_5-C(O)N-$ и амидной группой приводят к формированию супрамолекулярных цепочек (рис. 2). Цепочки молекул A выстраиваются вдоль вектора $[1\ 1\ 0]$, молекул B — вдоль вектора $[0\ 1\ 0]$ или оси $0b$, угол между этими векторами составляет 55.4° . Цепочки образу-

Таблица 4. Параметры взаимодействий $\pi\cdots\pi$ в кристаллической упаковке I*

Взаимодействие	$Cg\cdots Cg$, Å	$Cg\cdots Perp$, Å	α , град	Сдвиг, Å
$Cg_2\cdots Cg_2 (-x, 1-y, -z)$	3.592(4)	3.479(2)	0	0.895
$Cg_4\cdots Cg_4 (-x, 1-y, 1-z)$	3.640(4)	3.473(2)	0	1.093

* Cg_i — центроид фенильного цикла; $Cg-Perp$ — кратчайшее расстояние от Cg до плоскости соседнего цикла; α — угол между плоскостями $Cg, Cg_2-C(12)B \rightarrow C(17B), Cg_4-C(12A) \rightarrow C(17A)$; сдвиг — расстояние между центроидом Cg_i и проекцией центроида Cg_j на плоскость кольца i .

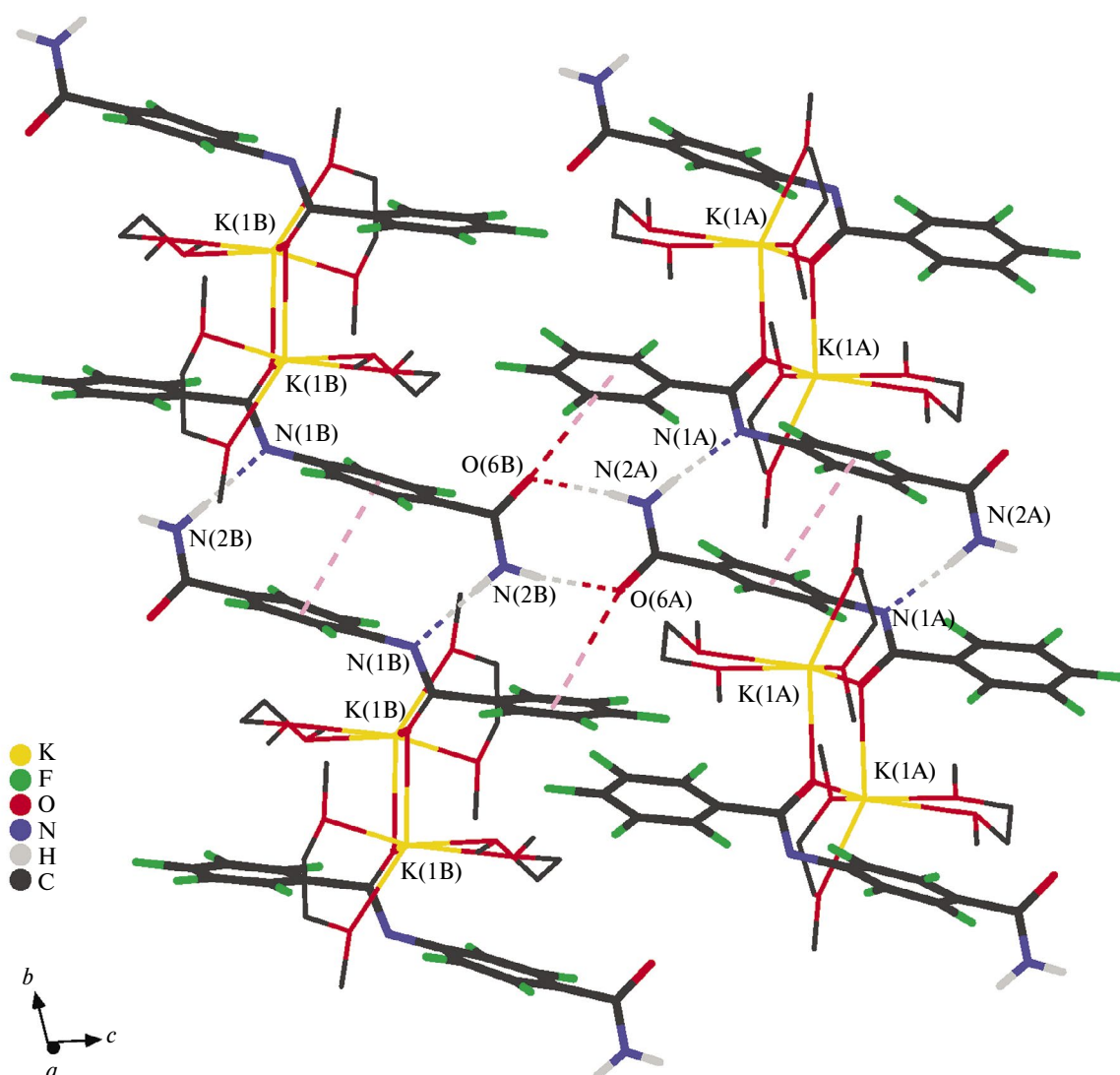


Рис. 2. Фрагмент упаковки I в кристалле (атомы водорода при молекулах DME и сольватные молекулы не показаны; пунктиром обозначены H -связи и взаимодействия $C=O\cdots\pi$, $\pi\cdots\pi$).

ют подрешетки из слоев параллельно плоскости *0ab* за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий, включая слабые контакты C—H...F (H...F 2.49, 2.63 Å). Каждая пара цепочек соседних подрешеток связана друг с другом парой H-связей между амидными группами и контактами C=O...π (рис. 2). В результате каждая молекула I участвует в формировании супрамолекулярной цепочки, которая связана с соседними неколлинеарно направленными цепочками, что приводит к формированию слоев, связанных в трехмерную сетку.

Следует отметить, что способность калиевых солей типа C₆F₅—XK к активации связей C—F известна достаточно давно. Одним из первых примеров такой активации, по-видимому, является получение поли(тетрафторфениленсульфида) (C₆F₄S)_n путем нагревания пентафтортиофенолята калия C₆F₄—SK в вакуумированной запаянной ампуле при температуре 240°C в течение трех часов [48, 49]. Предполагаемый механизм замещения атома фтора в FBAм с образованием димера представлен на схеме 2. В ходе реакции мы наблюдали выделение водорода, это позволяет предположить, что на первом этапе образуется монокалиевая соль пентафторбензамида, кото-

рая далее реагирует со свободным перфторбензамидом с промежуточным образованием слабосвязанного интермедиата Int-1, из которого при переносе отрицательного заряда на перфторированное кольцо пентафторбензамида образуется интермедиат Int-2, перераспределение зарядов и связей в котором с выделением протона и фторид-аниона в присутствии второй молекулы КН приводит к выделению водорода и фторида калия с образованием конечного продукта I. Данный механизм можно рассматривать как нуклеофильное замещение атома фтора в ароматическом кольце S_NAr, описанное в ряде работ [5, 37–42].

Таким образом, взаимодействие гидрида калия с перфторбензамидом в диметоксиэтане приводит к активации связи фтор–углерод в *para*-положении и образованию димерного продукта {(DME)₂K⁺[C₆F₅—C(O)N—C₆F₄—C(O)NH₂]}₂, строение которого установлено методом РСА, а его индивидуальность подтверждена методом ЯМР-спектроскопии.

Авторы сообщают, что у них нет конфликта интересов.

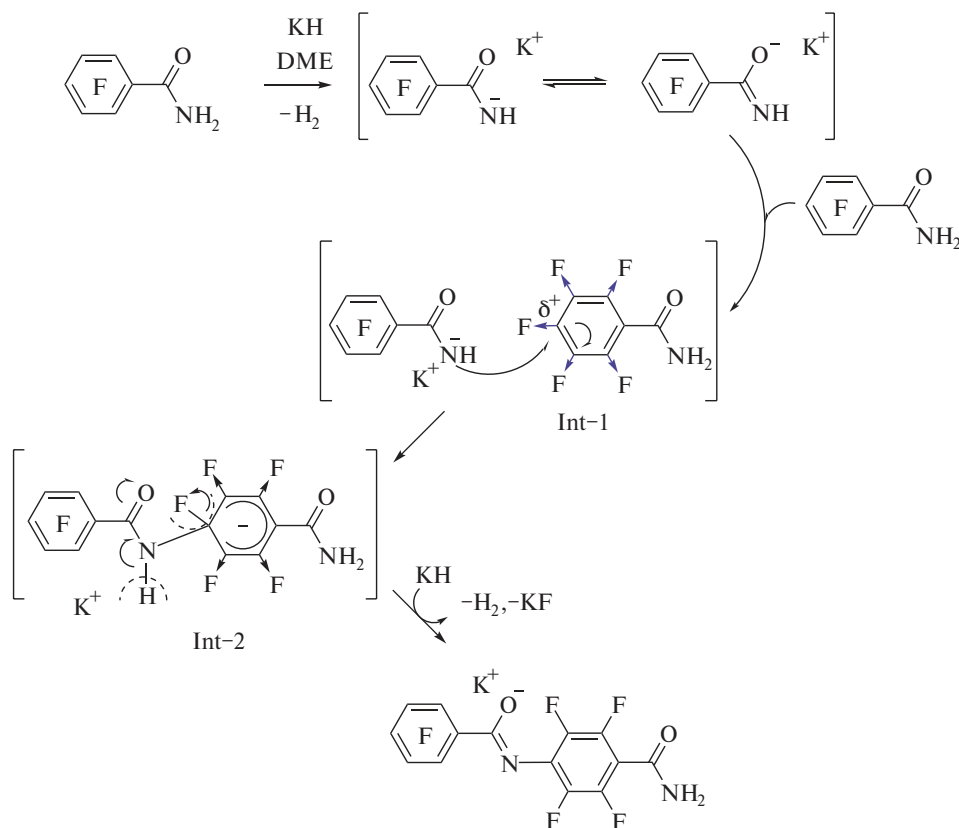


Схема 2.

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА, ЯМР, элементный анализ и ИК спектроскопия выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-13-00436-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hiyama T.* Organofluorine Compounds: Chemistry and Applications. Berlin: Springer, 2000. 272 p.
2. *Reichenbacher K., Süß H.I., Hulliger J.* // Chem. Soc. Rev. 2005. V. 34. P. 22.
3. *Kirsch P.* Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Reactivity, Applications, Weinheim (Germany): Wiley-VCH, 2013. 320 p.
4. *Nenajdenko V.* Fluorine in Heterocyclic Chemistry. V. 1, 2. Switzerland: Springer International Publishing, 2014. 681 p.
5. *Amii H., Uneyama K.* // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 2119.
6. *Yang K., Song M., Ali A. I. M. et al.* // Chem. Asian J. 2020. V. 15. P. 729.
7. *Purser S., Moore P.R., Swallow S.* // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 320.
8. *Wang J., Sánchez-Roselló M., Aceña J.L. et al.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 4. P. 2432.
9. *Nosova E.V., Lipunova G.N., Charushin V.N., Chupakhin O.N.* // J. Fluor. Chem. 2018. V. 212. P. 51.
10. *Mei H., Han J., Klika K.D. et al.* // Eur. J. Med. Chem. 2020. V. 186. P. 111826.
11. *Politanskaya L.V., Selivanova G.A., Panteleeva E.V. et al.* // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. P. 425.
12. *Ahrens T., Kohlmann J., Ahrens M., Braun T.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 931.
13. *Yang S.-D.* // Homogeneous Catalysis for Unreactive Bond Activation / Ed. Shi Z.-J., John Wiley & Sons, Inc., 2015. P. 203.
14. *Unzner T.A., Magauer T.* // Tetrahedron Lett. 2015. V. 56. P. 877.
15. *Politanskaya L., Tretyakov E.* // J. Fluor. Chem. 2020. V. 236. P. 109592.
16. *Fu L., Chen Q., Nishihara Y.* // Chem. Rec. 2021. V. 21. P. 3394.
17. *Ai H.-J., Ma X., Song Q., Wu X.-F.* // Sci. China Chem. 2021. V. 64. P. 1630.
18. *Chen W., Bakewell C., Crimmin M.R.* // Synthesis. 2017. V. 49. P. 810.
19. *Tobisu M., Xu T., Shimasaki T., Chatani N.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 19505.
20. *Zhang T., Nohira I., Chatani N.* // Org. Chem. Front. 2021. V. 8. P. 3783.
21. *Nohira I., Chatani N.* // ACS Catal. 2021. V. 11. P. 4644.
22. *Kim Y.M., Yu S.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 1696.
23. *Mikami K., Miyamoto T., Hatano M.* // Chem. Commun. 2004. V. 18. P. 2082.
24. *Cargill M. R., Sandford G., Tadeusiak A. J. et al.* // J. Org. Chem. 2010. V. 75. P. 5860.
25. *Kawamoto K., Kochi T., Sato M. et al.* // Tetrahedron Lett. 2011. V. 52. P. 5888.
26. *Reinhold M., Grady J.E., Perutz J.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 5268.
27. *Burling S., Elliott P.I.P., Jasim N. A. et al.* // Dalton Trans. 2005. V. 22. P. 3686.
28. *Nova A., Erhardt S., Jasim N. A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 15499.
29. *Chan P.K., Leong W.K.* // Organometallics. 2008. V. 27. P. 1247.
30. *Ishii Y., Chatani N., Yorimitsu S., Murai S.* // Chem. Lett. 1998. V. 27. P. 157.
31. *Vela J., Smith J.M., Yu Y. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 7857.
32. *Kuehnel M.F., Lentz D., Braun T.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 3328.
33. *Yan G.* // Chem. Eur. J. 2022. V. 28. Art. e202200231.
34. *Li H., Liao S., Xu Y.* // Chem. Lett. 1996. V. 25. P. 1059.
35. *Zhang Y., Liao S., Xu Y. et al.* // Synth. Commun. 1997. V. 27. P. 4327.
36. *Fuchibe K., Akiyama T.* // Synlett. 2004. V. 2. P. 1282.
37. *Robertson D.W., Krushinski J.H., Fuller R.W., Leander J.D.J.* // Med. Chem. 1988. V. 31. P. 1418.
38. *Schultz A.G., Guo Z.* // Tetrahedron Lett. 1995. V. 36. P. 659.
39. *Kowalczyk B.A.* // Synthesis. 1997. V. 7. P. 1411.
40. *Boivin J., Boutillier P., Zard S. Z.* // Tetrahedron Lett. 1999. V. 40. P. 2529.
41. *Rogers J.F., Green D.M.* // Tetrahedron Lett. 2002. V. 43. P. 3585.
42. *Ishihara K., Hasegawa A., Yamamoto H.* // Synlett. 2002. P. 1299.
43. SMART (Control) and SAINT (Integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
44. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D.* // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 3.
45. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. V. 42. 2009. P. 339.
46. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
47. *Prakash G.K.S., Munoz S.B., Papp A. et al.* // Asian J. Org. Chem. 2012. V. 1. P. 146.
48. *Kawazura H., Taketomi T.* // J. Polym. Sci. B. 1972. V. 10. P. 265.
<https://doi.org/10.1002/pol.1972.110100406>
49. *Сергеев В.А., Шитиков В.К., Неделькин В.И.* // Успехи химии. 1978. Т. 47. С. 2065. (*Sergeev V.A., Shitikov V.K., Nedel'kin V.I.* // Russ. Chem. Rev. 1978. V. 47. P. 1095).
<https://doi.org/10.1070/RC1978v047n11ABEH002295>

Reaction of 2,3,4,5,6-Pentafluorobenzamide with Potassium Hydride: Unexpected Activation of the C–F Bond and Dimerization of Organofluorine Ligand

D. S. Yambulatov^{a, *}, T. V. Astafeva^a, J. K. Voronina^a, S. A. Nikolaevskii^{a, **},
M. A. Kiskin^a, and I. L. Eremenko^a

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

*e-mail: yambulatov@yandex.ru

**e-mail: sanikol@igic.ras.ru

Abstract—The reaction of potassium hydride with 2,3,4,5,6-pentafluorobenzamide (FBAm) in dimethoxyethane results in activation of the C–F bond in the *para*-position to the C(O)NH₂ group followed by dimerization of FBAm to form a potassium salt with one free amide group. The structure of the binuclear reaction product $\{(DME)_2K+[C_6F_5-C(O)N-C_6F_4-C(O)NH_2]^{-}\}_2$ (**I**) was determined by X-ray diffraction (CCDC 2311402), the purity of the product was confirmed by NMR spectroscopy.

Keywords: carboxylic acid amides, pentafluorobenzamide, potassium hydride, C–F bond activation, X-ray diffraction

REFERENCES

1. Hiyama T. Organofluorine Compounds: Chemistry and Applications. Berlin: Springer, 2000. 272 p.
2. Reichenbacher K., Süß H.I., Hulliger J. // Chem. Soc. Rev. 2005. V. 34. P. 22.
3. Kirsch P. Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Reactivity, Applications, Weinheim (Germany): Wiley-VCH, 2013. 320 p.
4. Nenajdenko V. Fluorine in Heterocyclic Chemistry. V. 1, 2. Switzerland: Springer International Publishing, 2014. 681 p.
5. Amii H., Uneyama K. // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 2119.
6. Yang K., Song M., Ali A. I. M. et al. // Chem. Asian J. 2020. V. 15. P. 729.
7. Purser S., Moore P.R., Swallow S. // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 320.
8. Wang J., Sánchez-Roselló M., Aceña J.L. et al. // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 4. P. 2432.
9. Nosova E.V., Lipunova G.N., Charushin V.N., Chupakhin O.N. // J. Fluor. Chem. 2018. V. 212. P. 51.
10. Mei H., Han J., Klika K.D. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2020. V. 186. P. 111826.
11. Politanskaya L.V., Selivanova G.A., Panteleeva E.V. et al. // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. P. 425.
12. Ahrens T., Kohlmann J., Ahrens M., Braun T. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 931.
13. Yang S.-D. // Homogeneous Catalysis for Unreactive Bond Activation / Ed. Shi Z.-J., John Wiley & Sons, Inc., 2015. P. 203.
14. Unzner T.A., Magauer T. // Tetrahedron Lett. 2015. V. 56. P. 877.
15. Politanskaya L., Tretyakov E. // J. Fluor. Chem. 2020. V. 236. P. 109592.
16. Fu L., Chen Q., Nishihara Y. // Chem. Rec. 2021. V. 21. P. 3394.
17. Ai H.-J., Ma X., Song Q., Wu X.-F. // Sci. China Chem. 2021. V. 64. P. 1630.
18. Chen W., Bakewell C., Crimmin M.R. // Synthesis. 2017. V. 49. P. 810.
19. Tobisu M., Xu T., Shimasaki T., Chatani N. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 19505.
20. Zhang T., Nohira I., Chatani N. // Org. Chem. Front. 2021. V. 8. P. 3783.
21. Nohira I., Chatani N. // ACS Catal. 2021. V. 11. P. 4644.
22. Kim Y. M., Yu S. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 1696.
23. Mikami K., Miyamoto T., Hatano M. // Chem. Commun. 2004. V. 18. P. 2082.
24. Cargill M. R., Sandford G., Tadeusiak A. J. et al. // J. Org. Chem. 2010. V. 75. P. 5860.
25. Kawamoto K., Kochi T., Sato M. et al. // Tetrahedron Lett. 2011. V. 52. P. 5888.
26. Reinhold M., Grady J.E., Perutz J. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 5268.
27. Burling S., Elliott P.I.P., Jasim N. A. et al. // Dalton Trans. 2005. V. 22. P. 3686.
28. Nova A., Erhardt S., Jasim N. A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 15499.
29. Chan P.K., Leong W.K. // Organometallics. 2008. V. 27. P. 1247.
30. Ishii Y., Chatani N., Yorimitsu S., Murai S. // Chem. Lett. 1998. V. 27. P. 157.
31. Vela J., Smith J.M., Yu Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 7857.
32. Kuehnel M.F., Lentz D., Braun T. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 3328.
33. Yan G. // Chem. Eur. J. 2022. V. 28. Art. e202200231.
34. Li H., Liao S., Xu Y. // Chem. Lett. 1996. V. 25. P. 1059.
35. Zhang Y., Liao S., Xu Y. et al. // Synth. Commun. 1997. V. 27. P. 4327.
36. Fuchibe K., Akiyama T. // Synlett. 2004. V. 2. P. 1282.

37. Robertson D.W., Krushinski J.H., Fuller R.W., Leander J.D.J. // *Med. Chem.* 1988. V. 31. P. 1418.
38. Schultz A.G., Guo Z. // *Tetrahedron Lett.* 1995. V. 36. P. 659.
39. Kowalczyk B.A. // *Synthesis.* 1997. V. 7. P. 1411.
40. Boivin J., Boutillier P., Zard S. Z. // *Tetrahedron Lett.* 1999. V. 40. P. 2529.
41. Rogers J.F., Green D.M. // *Tetrahedron Lett.* 2002. V. 43. P. 3585.
42. Ishihara K., Hasegawa A., Yamamoto H. // *Synlett.* 2002. P. 1299.
43. SMART (Control) and SAINT (Integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
44. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // *J. Appl. Crystallogr.* 2015. V. 48. P. 3.
45. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* V. 42. 2009. P. 339.
46. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
47. Prakash G.K.S., Munoz S.B., Papp A. et al. // *Asian J. Org. Chem.* 2012. V. 1. P. 146.
48. Kawazura H., Taketomi T. // *J. Polym. Sci. B.* 1972. V. 10. P. 265.
<https://doi.org/10.1002/pol.1972.110100406>
49. Sergeev V.A., Shitikov V.K., Nedel'kin V.I. // *Russ. Chem. Rev.* 1978. V. 47. P. 1095.
<https://doi.org/10.1070/RC1978v047n11ABEH002295>