

УДК 548.737

**НОВЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТРИМЕРА ПЕРФТОР-ОРТО-ФЕНИЛЕНРТУТИ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**© 2010 Н.А. Семенов<sup>1</sup>, И.Ю. Багрянская<sup>1\*</sup>, А.В. Алексеев<sup>2</sup>, Ю.В. Гатилов<sup>1</sup>, Э. Лорк<sup>3</sup>, Р. Мевс<sup>3</sup>, Г.-Ф. Рошенталер<sup>3</sup>, А.В. Зибарев<sup>1,4</sup><sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск<sup>3</sup>Институт неорганической и физической химии Бременского университета, ФРГ<sup>4</sup>Новосибирский государственный университет

Статья поступила 26 мая 2009 г.

Медленным испарением на воздухе раствора циклического тримера перфтор-орто-фениленртути (**1**) и 2,1,3-бензотиадиазола (**2**) в ТГФ получен комплекс  $1 \cdot 2_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{0,59}$  (**3**), в качестве примеси к которому обнаружен комплекс **1** с ди(тетрагидрофур-2-ил)овым эфиром (**4**; вероятно продукт окисления ТГФ) состава  $1 \cdot 4_2$  (**5**). Структура комплексов **3** и **5** установлена методом РСА. В комплексе **3** молекула **1** участвует во взаимодействиях  $\text{Hg} \dots \text{N}$  и  $\pi_{\text{F}} \dots \text{H} - \text{C}$  с одной молекулой **2** и в стэкинг-взаимодействии  $\pi_{\text{F}} \dots \pi_{\text{H}}$  — с другой. Комплекс **5** образован взаимодействиями  $\text{Hg} \dots \text{O}$  с участием обоих гетероциклов молекулы **4**.

**Ключевые слова:** гетероциклические соединения, полимеркуромакроциклы (антикрауны), молекулярные комплексы, рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ.

**ВВЕДЕНИЕ**

Макроциклические полидентатные основания и кислоты Льюиса широко используются для молекулярного распознавания и связывания в виде комплексов соответственно катионов и анионов. Основания представлены, в частности, краун-эфиром, кислоты — перфторированными полимеркуромакроциклами, такими как циклический тример перфтор-орто-фениленртути (**1**, схема 1). Для полимеркуромакроциклов предложено общее название антикрауны, поскольку по способности координировать ионы они — антиподы краун-эфиров [ 1, 2 ]. Помимо анионов антикрауны образуют комплексы с нейтральными молекулами, например, ароматических соединений [ 1—3 ]. Кристаллическая структура 1:1 комплексов антикрауна **1** с такими соединениями, в частности нафталином, состоит из стопок чередующихся молекул **1** и арена [ 3 ].

Недавно нами синтезирована и структурно охарактеризована новая группа магнито-активных веществ — соли сера-азотных гетероциклических  $\pi$ -анион-радикалов (в частности, [1,2,5]-тиадиазол[3,4-*c*][1,2,5]тиадиазолидила и 2,1,3-бензотиадиазолидила) [ 4—9 ], в том числе с катионами щелочных металлов (Li, Na, K), инкапсулированными в соответствующие краун-эфиры [ 7—9 ]. Интерес представляют также соли, в которых в отсутствие краун-эфира, координирующего катион, гетероциклический  $\pi$ -анион-радикал был бы координирован с антикрауном **1**. Поиск в Кембриджской базе структурных данных (КБСД) [ 10 ] показал, что комплексы

\* E-mail: bagryan@nioch.nsc.ru

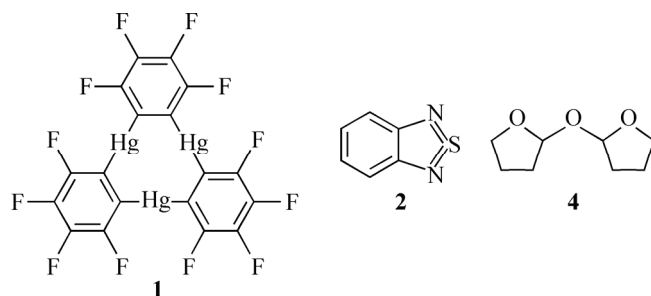


Схема 1

антикрауна **1** с гетероциклическими соединениями весьма редки, а S- и N-гетероциклы представлены в них лишь 4-фенилпиридином, карбазолом и его N-метилпроизводным, тетрагидрофульваленом, 1,3,5-трипианом и 1,4,7-трипианциклононаном [ 11—15 ].

В связи с этим нами предпринято модельное изучение комплексообразования соединения **1** с 2,1,3-бензотриазолом (**2**, схема 1) — 10π-электронным гетероаналогом нафталина, легко образующим стабильный анион-радикал [ 4 ]. Для координационной химии гетероцикла **2** (архетипа обширного класса веществ [ 16, 17 ]) работа имеет самостоятельное значение, так как данные представлены весьма слабо — в КБСД [ 10 ] найдено лишь 12 структур, в которых его молекула координирована атомом N с ионами Cu (10 соединений), Ag (1) и Ru (1).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения **1** [ 18 ] и **2** [ 19 ] синтезированы известными методами, ТГФ (99 % ОСЧ, А.С.С. reagent; H<sub>2</sub>O ≤ 0,05 %; пероксид ≤ 0,015 %) получен от Aldrich и использован без очистки.

Раствор 0,523 г (0,5 ммоль) **1** и 0,136 г (1 ммоль) **2** в 5 мл ТГФ выпаривали досуха на воздухе при комнатной температуре в течение 5—20 дней (в разных экспериментах). Комплекс **3** получен в виде бесцветных кристаллов с количественным выходом. Термически комплекс **3** стабилен до 99—100 °С, затем разлагается с образованием жидкой и твердой фаз.

Бесцветные кристаллы комплекса **5** обнаружены как минорная примесь к комплексу **3**, полученному в наиболее длительных экспериментах.

Рентгеноструктурный эксперимент (см. таблицу) выполнен на четырехкружном дифрактометре Bruker P4 для комплекса **3** и на дифрактометре Bruker Карра Apex II с двухкоординатным CCD-детектором для комплекса **5** с использованием 2θ/ω- и ω—φ-сканирования соответственно. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении (кроме атомов Н) по программе SHELXL-97 [ 20 ]. Положения атомов Н локализованы геометрически и уточнены в модели наездника. Их параметры рассчитывали в каждом цикле уточнения по координатам соответствующих атомов С. В комплексе **3** атомы Н молекулы H<sub>2</sub>O локализовать не удалось. Геометрические параметры всех молекул соответствуют среднестатистическим величинам [ 21 ]. Анализ межмолекулярных взаимодействий проведен с использованием программ PLATON [ 22 ] и MERCURY [ 23 ]. Рентгеноструктурные данные депонированы в КБСД как CCDC 727765 (**3**) и CCDC 727764 (**5**).

Рентгенографический эксперимент выполнен на автоматизированном порошковом дифрактометре ДРОН-3М (*R* = 192 мм, CuK<sub>α</sub>-излучение, Ni-фильтр, сцинтилляционный детектор с амплитудной дискриминацией, щели Соллера на первичном и отраженном пучках 2,5°) для углов 2θ 5—40° с шагом сканирования 0,02°. Для приготовления образцов исходный порошок тщательно растирали в агатовой ступке и насеивали на гладкую сторону стандартной кварцевой кюветы, покрытую тонким слоем силиконовой вакуумной смазки. Рентгенофазовый анализ проведен с помощью КБСД [ 24 ].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Медленное испарение на воздухе раствора соединений **1** и **2** в ТГФ в мольном соотношении 1:2 привело к образованию кристаллического комплекса **1**·**2**·H<sub>2</sub>O<sub>0,59</sub> (**3**), строение которого

Кристаллохимические данные для комплексов **3** и **5**

Соединение	<b>3</b>	<b>5</b>
Формула	$C_{18}F_{12}Hg_3+2(C_6H_4N_2S)+0,59(H_2O)$	$C_{18}F_{12}Hg_3+2(C_8H_{14}O_3)$
Молекулярная масса	1327,75	1362,33
Температура, К	173(2)	173(2)
Длина волны, Å	0,71073	0,71073
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$C2/c$	$C2/c$
$a, b, c, \text{Å}$	36,582(11), 10,666(2), 17,482(4)	14,933(3), 13,574(3), 18,563(4)
$\beta$ , град.	115,87(4)	97,282(10)
Объем, Å <sup>3</sup>	6138(3)	3732,4(14)
$Z$	8	4
$d_x$ , г/см <sup>3</sup>	2,874	2,424
Коэффициент поглощения, мм <sup>-1</sup>	15,214	12,413
$F(000)$	4806	2512
Размер кристалла, мм	0,35×0,20×0,15	0,25×0,10×0,02
Диапазон $\theta$ , град.	2,53 – 27,50	2,0 – 25,5
Диапазон индексов	$-47 \leq h \leq 47, -13 \leq k \leq 13,$ $-20 \leq l \leq 20$	$-17 \leq h \leq 18, -11 \leq k \leq 16,$ $-22 \leq l \leq 22$
Число отраж. / независ. отражений	15122 / 6796 [ $R(\text{int}) = 0,0567$ ]	22467 / 3447 [ $R(\text{int}) = 0,042$ ]
Полнота данных по $\theta$ , %	96,4	98,9
Коррекция поглощения	Эмпирическая	SADABS
Добротность по $F^2$	1,02	0,87
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0454, wR2 = 0,0919$	$R1 = 0,0268, wR2 = 0,0687$
$R$ (все данные)	$R1 = 0,0877, wR2 = 0,1047$	$R1 = 0,0430, wR2 = 0,0806$
Макс. / мин. дифф. электронной плотности, е/Å <sup>3</sup>	1,860 / -2,596	1,16 / -0,70

подтверждено РСА (см. таблицу). Источником воды для **3**, вероятно, была атмосфера. По данным РФА **3** является основным продуктом. В качестве минорной примеси к **3**, однако, обнаружены кристаллы 1:2 комплекса **1** с ди(тетрагидрофур-2-ил)овым эфиром (**4**, схема 1) [25], строение которого установлено РСА (соединение **5**, см. таблицу). Образование **4** связано, по видимому, с окислением ТГФ на воздухе, возможно, катализируемым антикрауном **1** (каталитические свойства **1** активно изучаются [1]). Отметим, что комплекс **1** с ТГФ неизвестен [10], лишь в 1:1 комплексе **1** с карбазолом, полученном из этого растворителя, молекулы ТГФ входят в кристаллическую решетку, образуя водородные связи  $O \dots H-N$  с молекулами карбазола и не взаимодействуя с **1** [14].

При испарении раствора **1** и **2** в мольном соотношении 1:1 в ТГФ (или в  $CH_2Cl_2$ , т.е. в условиях образования комплекса **1** с нафталином [3]) кристаллы, пригодные для РСА, не были получены. В случае испарения раствора в ТГФ РФА мелкокристаллического остатка показал, что он не является ни смесью индивидуальных соединений **1** (учитывали четыре известных полиморфа [10]) и **2** [26], ни смесью комплекса **3** с индивидуальным **2**. Вероятно, продукт представляет собой молекулярный комплекс **1** и **2**, не идентичный **3**, и в этом направлении целесообразна дальнейшая работа.

Кристаллическая упаковка комплекса **3** характеризуется большим числом сокращенных по сравнению с суммой соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов межмолекулярных контактов, приводящих к сложной трехмерной архитектуре (рис. 1). В частности, молекулы **1** связаны в бесконечные цепи межмолекулярными контактами  $C-F \dots \pi_F$  с расстоянием между атомами F и центроидами фениленовых групп, варьирующимся в интервале 3,21—3,50 Å.

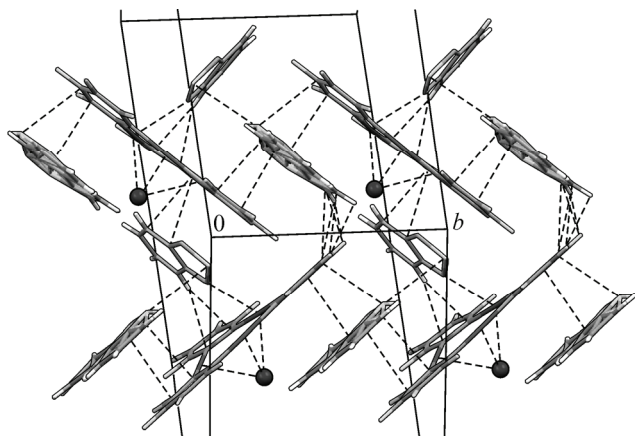


Рис. 1. Кристаллическая упаковка комплекса 3. Штрихами показаны сокращенные межмолекулярные контакты

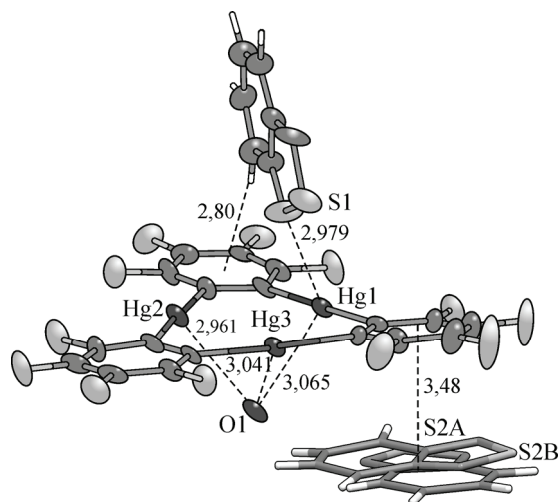


Рис. 2. Структура комплекса 3

В комплексе 3 молекула 1 связана в общем случае с молекулой  $H_2O$  и двумя молекулами гетероцикла 2 (рис. 2). Одна из них разупорядочена по двум положениям в соотношении 0,41:0,59 — молекулы А и В соответственно, для которых на рис. 2 указаны атомы S2A и S2B. В тех случаях, когда молекула 2 занимает положение А со статистическим весом 0,41, в кристалл 3 входит молекула  $H_2O$  с весом 0,59. Атом О молекулы  $H_2O$  координирован со всеми тремя атомами Hg 1, расстояния O...Hg приведены на рис. 2. С противоположной стороны плоскости молекулы с 1 координирована молекула 2 как  $n$ -донорный лиганд, расстояние N...Hg 2,98(1) Å (см. рис. 2). Этот контакт сопровождается взаимодействием C—H... $\pi_F$ : один из атомов Н молекулы 2 взаимодействует с  $\pi$ -системой ближайшей фениленовой группы 1 (см. рис. 2) с расстоянием Н...центроид кольца 2,80 Å. С той же стороны, что молекула  $H_2O$ , с 1 координирована вторая молекула 2, разупорядоченная по двум положениям (см. рис. 2; в такие контакты вовлечены обе фениленовые группы 1, не участвующие во взаимодействии C—H... $\pi_F$ ; на рисунке контакт показан лишь для одной из них). Геометрические характеристики контакта типичны для  $\pi$ -стэкинга полифтораренов с аренами — интересного структурного явления, физическая природа которого связана с дисперсионными и мультипольными взаимодействиями (см., например, [27—34] и ссылки в них). Плоскости 1 и 2 практически параллельны. Расстояния от центроидов фторированных колец до плоскостей, в которых лежат все неводородные атомы разупорядоченных молекул 2, составляют  $\sim 3,48$  Å, межцентроидные расстояния находятся в диапазоне 3,50—3,90 Å (см. рис. 1, 2). Поскольку в  $\pi_F$ ... $\pi_H$ -стэкинг-взаимодействии вовлечены молекулы в обеих ориентациях А и В (см. рис. 2), то оно не зависит от присутствия (отсутствия) молекулы  $H_2O$ , т.е. не является вынужденным, обусловленным тем, что  $H_2O$  исключает координацию 2 с атомами Hg с этой стороны молекулярной плоскости 1. Структурное разупорядочение сера-азотных гетероциклов в условиях  $\pi_F$ ... $\pi_H$ -стэкинг-взаимодействия с полифтораренами наблюдалось нами ранее [34]. Отметим также, что в 1:1 комплексе 1 с нафталином  $\pi_F$ ... $\pi_H$ -стэкинг-взаимодействие не обнаружено — компоненты комплекса связаны взаимодействиями Hg... $\pi_H$  [3].

Согласно КБСД [10] комплекс 5 — первый пример координационного соединения эфира 4. В кристалле 5 молекула 1 и две молекулы 4 образуют тримеры, связанные между собой межмолекулярными контактами C—F... $\pi_F$  с расстояниями между атомами F и центроидами колец  $\sim 3,43$  Å (рис. 3). В независимой части элементарной ячейки находятся половина молекулы 1, через которую проходит ось  $C_2$ , и молекула эфира 4 (рис. 4). Атомы О обоих гетероциклов эфира 4 координированы с атомами Hg антикрауна 1 (см. рис. 4). При этом атом О одного гетеро-

цикла координирован с двумя атомами Hg (и эти контакты длиннее), а другого — с одним атомом Hg (и этот контакт короче, см. рис. 4).

Таким образом, в настоящей работе описаны два новых молекулярных комплекса **3** и **5** антикрауна **1** с гетероциклическими соединениями. Комплекс **3** — первый пример координационного соединения, образованного гетероциклом **2** с производным Hg. Одновременно наблюдаемые в комплексе **3** два типа координации молекул **2** ( $\sigma$  и  $\pi$ ) — явление довольно редкое. Комплекс **5** — первый пример координационного соединения эфира **4**. Отметим, что этот эфир, препаративно легко доступный [25, 35, 36], может представить интерес как растворитель и(или) лиганд в химии металлоорганических и координационных соединений.

Авторы благодарны DFG (проект 436 RUS 113/967/0-1R), Российскому фонду фундаментальных исследований (проект 09-03-00361), Президиуму РАН (проект 18.17) и СО РАН (интеграционный проект № 105) за финансовую поддержку их работы.

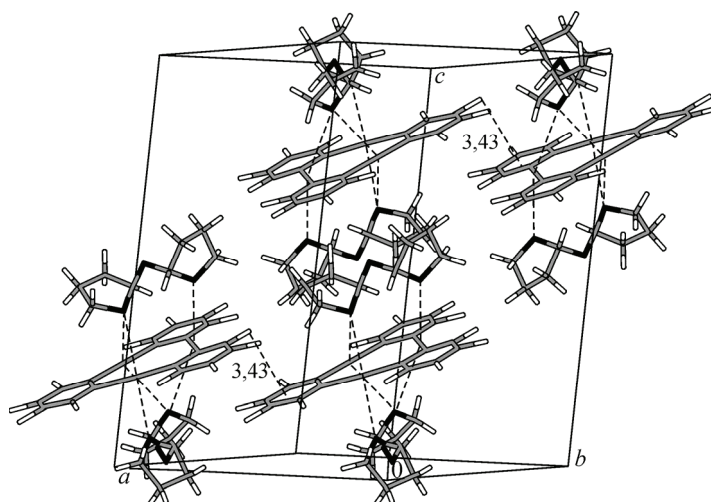


Рис. 3. Кристаллическая упаковка комплекса **5**. Штрихами показаны сокращенные межмолекулярные контакты

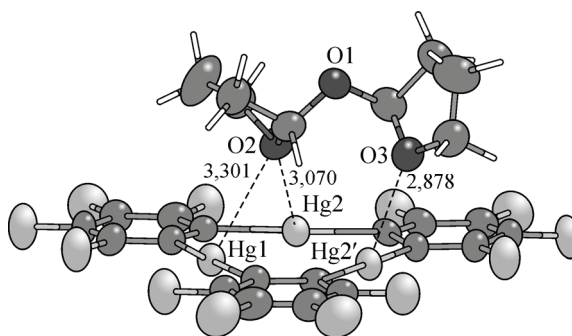


Рис. 4. Структура комплекса **5** (см. текст)

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шур В.Б., Тихонова И.А. // Изв. АН. Сер. Хим. – 2003. – С. 2401 – 2416.
2. Shur V.B., Tikhonova I.A. // Encyclopedia of Supramolecular Chemistry / Eds. J.L. Atwood, J.W. Steed. – N. Y.: Marcel Dekker, 2004.
3. Haneline M.R., Tsunoda M., Gabbai F.P. // J. Amer. Chem. Soc. – 2002. – **124**. – P. 3737 – 3742.
4. Konchenko S.N., Gritsan N.P., Lonchakov A.V. et al. // Mendeleev Commun. – 2009. – **19**. – P. 7 – 9.
5. Konchenko S.N., Gritsan N.P., Lonchakov A.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2008. – P. 3833 – 3838.
6. Gritsan N.P., Lonchakov A.V., Lork E. et al. // Ibid. – P. 1994 – 1998.
7. Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Gritsan N.P. et al. // Ibid. – 2007. – P. 4751 – 4761.
8. Ikorskii V.N., Irtegovva I.G., Lork E. et al. // Ibid. – 2006. – P. 3061 – 3067.
9. Makarov A.Yu., Irtegovva I.G., Vasilieva N.V. et al. // Inorg. Chem. – 2005. – **44**. – P. 7194 – 7199.
10. Cambridge Structural Database, Version 5.30 (November 2008; updates February 2009). – University of Cambridge, UK.
11. Ball M.C., Brown D.S., Massey A.G., Wickens D.A. // J. Organomet. Chem. – 1981. – **206**. – P. 265 – 277.
12. Haneline M.R., Gabbai F.P. // C. R. Chim. – 2004. – **7**. – P. 871 – 876.
13. Burress C.N., Elbjeirami O., Omary M.A., Gabbai F.P. // J. Amer. Chem. Soc. – 2005. – **127**. – P. 12166 – 12167.
14. Burress C.N., Gabbai F.P. // Heteroatom Chem. – 2007. – **18**. – P. 195 – 201.
15. Tikhonova I.A., Tugashov K.I., Dolgushin F.M. et al. // Organometallics. – 2007. – **26**. – P. 5193 – 5198.
16. Ulrich H. // Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl). – Stuttgart: Thieme, 1994. – **E8d**. – S. 170 – 180.

17. *Weinstock L.M., Shinkai I.* // *Comprehensive Heterocyclic Chemistry I.* – Oxford: Pergamon Press, 1984. – **6.** – P. 513 – 543.
18. *Sartori P., Golloch A.* // *Chem. Ber.* – 1968. – **101.** – P. 2004 – 2009.
19. *Зубарев А.В., Фугаева О.М., Миллер А.О. и др.* // *Хим. гетероцикл. соед.* – 1990. – С. 1124 – 1133.
20. *Sheldrick G.M.* // *SHELX-97 – Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2).* – University of Göttingen, Germany. – 1997.
21. *Allen F.H., Kenard O., Watson D.G. et al.* // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II.* – 1987. – P. S1 – S19.
22. *Spek A.L.* // *J. Appl. Crystallogr.* – 2003. – **36.** – P. 7 – 13.
23. *Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P. et al.* // *Ibid.* – 2006. – **39.** – P. 453 – 457.
24. *Allen F.* // *Acta Crystallogr. B.* – 2002. – **58.** – P. 380 – 388.
25. *Paul R., Normant H.* // *Bull. Soc. Chim. France.* – 1938. – **5.** – P. 1148 – 1153.
26. *Suzuki T., Tsuji T., Okubo T. et al.* // *J. Org. Chem.* – 2001. – **66.** – P. 8954 – 8960.
27. *Dunitz J.R., Gavezzotti A., Schweizer W.B.* // *Helv. Chim. Acta.* – 2003. – **86.** – P. 4073 – 4092.
28. *Tsuzuki S., Honda K., Uchimaru T. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2002. – **124.** – P. 104 – 112.
29. *Sinnokrot M.O., Valeev E.F., Sherill C.D.* // *Ibid.* – P. 10877 – 10893.
30. *Lorenzo S., Lewis G.R., Dance I.* // *New J. Chem.* – 2000. – **24.** – P. 295 – 304.
31. *Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Lork E. et al.* // *J. Fluorine Chem.* – 2006. – **127.** – P. 746 – 754.
32. *Makarov A.Yu., Lork E., Mews R., Zibarev A.V.* // *Ibid.* – P. 437 – 442.
33. *Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Maksimov A.M. et al.* // *Ibid.* – 2005. – **126.** – P. 1281 – 1287.
34. *Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Yu.V., Lork E. et al.* // *Ibid.* – 2002. – **116.** – P. 149 – 156.
35. *Kruse C.G., Jonkers F.L., Dert V., Van der Gen A.* // *Rec. Trav. Chim.* – 1979. – **98.** – P. 371 – 380.
36. *Fisher R., Frank J., Merger F., Weyer H.J.* // *European Patent 388868 A2.* – 1990.