

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736:541.49:538.111

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ДИ-ТРЕТ-БУТИЛАМИНСОДЕРЖАЩЕГО МОНОРЕБЕРНО-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ТРИС-ДИОКСИМАТНОГО КЛАТРОХЕЛАТА ЖЕЛЕЗА(II)

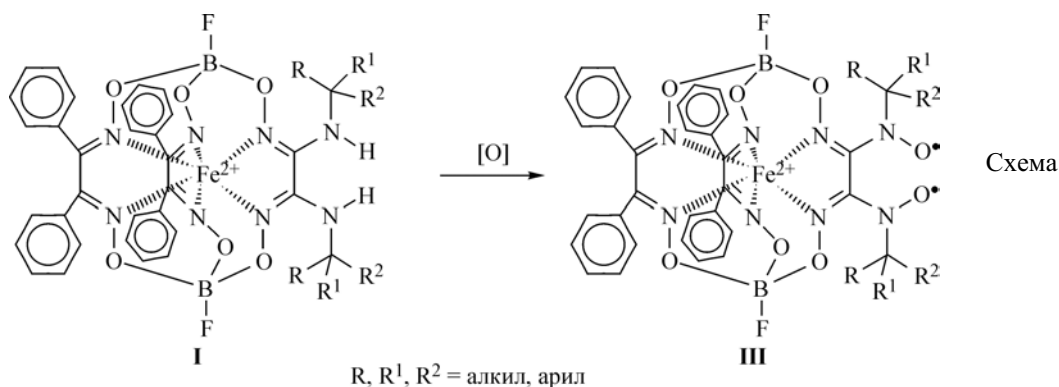
© 2007 А.Б. Бурдуков^{1*}, Н.В. Первухина¹,
М.А. Вершинин¹, Я.З. Волошин²¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

Статья поступила 21 июля 2006 г.

Методом рентгеноструктурного анализа определено строение *трис*-диоксиматного клатрохелата железа 1,8-бис(фторобора)-2,7,9,14,15,20-гексаокса-3,6,10,13,16,19-гексааза-4,5,11,12-тетрафенил-17,18-бис(*трет*-бутиламино)-бицикло[6.6.6]эйкоза-3,5,10,12,16,18-гексаен(2-)железо(2+). Соединение имеет молекулярную структуру, кристаллизуется в триклинной сингонии: $a = 10,7673(2)$, $b = 11,9520(4)$, $c = 22,5473(7)$ Å, $\alpha = 75,729(1)$, $\beta = 89,161(1)$, $\gamma = 65,334(1)^\circ$, $V = 2542,64(13)$ Å³, $Z = 2$, пр. гр. $P\bar{1}$.

Ключевые слова: клатрохелаты, железо(II), структуры.

Стерически-затрудненные вторичные аминогруппы *трис*-диоксиматных клатрохелатов железа(II) являются возможными синтетическими предшественниками соответствующих нитроксильных заместителей в диоксиматном фрагменте (см. схему). В ходе предпринятого нами исследования в этой области был выделен и структурно охарактеризован методом РСА клатрохелат железа(II), содержащий два *трет*-бутиламинных заместителя (комплекс I), молекулярная структура которого будет описана в настоящем сообщении.



Экспериментальная часть. Клатрохелат I получен из дихлоридного предшественника II (1,8-бис(фторобора)-2,7,9,14,15,20-гексаокса-3,6,10,13,16,19-гексааза-4,5,11,12-тетрафенил-17,18-дихлор-бицикло[6.6.6]эйкоза-3,5,10,12,16,18-гексаен(2-)железо(2+)) путем нуклеофильного замещения атомов хлора действием *трет*-бутиламина, как было описано ранее в [1]. Кристаллы соединения, пригодные для РСА, были получены испарением раствора комплекса I в толуоле. Уточнение параметров элементарной ячейки и получение набора интенсивностей для монокристалла соединения I·C₆H₅CH₃ проведено на автоматическом дифрактометре Bruker Nonius X8 APEX с 4К CCD детектором [2]. Дифракционные данные получены по стан-

* E-mail: alex@cys.che.nsk.su

дартной методике при 293 К (излучение MoK_α , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Поглощение учтено полуэмпирически с использованием интенсивностей эквивалентных рефлексов.

Структура расшифрована прямым методом с использованием программы SIR-2004 [3] и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием комплекса программ SHELX-97 [4]. Атомы водорода локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические данные и параметры расшифровки кристалла $\text{I} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ суммированы в табл. 1, основные длины связей и валентные углы приведены в табл. 2. Структура соединения депонирована в Кембриджском банке структурных данных (№ 612412) и может быть получена по адресу <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/request/>.

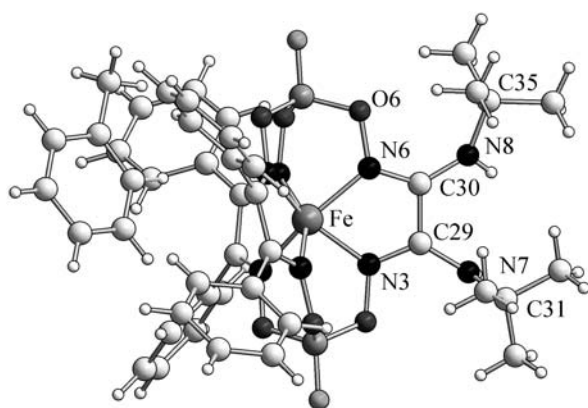
Т а б л и ц а 1

<i>Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента</i>	
Брутто-формула	$\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{F}_2\text{FeN}_8\text{O}_6$
Молекулярная масса	1004,52
Сингония	Триклинная
Пространственная группа	$P\bar{1}$
Параметры элементарной ячейки	
$a, b, c, \text{ \AA}$	10,7673(2), 11,9520(4), 22,5473(7)
$\alpha, \beta, \gamma, \text{ град.}$	75,729(1), 89,161(1), 65,334(1)
Объем, \AA^3	2542,6 (1)
Z	2
$d_{\text{выч}}, \text{ г/см}^3$	1,312
Коэффициент поглощения, мм^{-1}	0,361
Размер кристалла, мм	0,20×0,12×0,08
Диапазон сбора данных по θ , град.	1,87 – 23,26
I_{hkl} измеренных	14093
$I_{hkl} > 2\sigma_I$	7184 ($R_{int} = 0,0218$)
Макс. и мин. пропускание	0,9717 и 0,9313
GOOF для F^2_{hkl}	1,082
$R_1 (I > 2\sigma_I)$	0,0509
wR_2	0,1510

Т а б л и ц а 2

Основные длины связей $d, \text{ \AA}$ и валентные углы ω , град. в молекуле **I**

Связь	d	Валентный угол	ω
Fe — N(1)	1,897(3)	N(1) — Fe — N(4)	114,5(1)
Fe — N(4)	1,898(3)	N(1) — Fe — N(2)	87,5(1)
Fe — N(2)	1,900(3)	N(4) — Fe — N(2)	78,5(1)
Fe — N(3)	1,902(3)	N(1) — Fe — N(3)	86,9(1)
Fe — N(5)	1,915(3)	N(4) — Fe — N(3)	153,5 (1)
Fe — N(6)	1,938(3)	N(2) — Fe — N(3)	87,5(1)
N(6) — C(30)	1,306(4)	N(1) — Fe — N(5)	78,1(1)
N(3) — C(29)	1,304(4)	N(4) — Fe — N(5)	87,9(1)
C(30) — N(8)	1,356(4)	N(2) — Fe — N(5)	154,1(1)
C(29) — N(7)	1,403(4)	N(3) — Fe — N(5)	112,8(1)
N(8) — C(35)	1,470(5)	N(1) — Fe — N(6)	153,4(1)
N(7) — C(31)	1,478(6)	N(4) — Fe — N(6)	87,1(1)
		N(2) — Fe — N(6)	113,1(1)
		N(3) — Fe — N(6)	77,9(1)
		N(5) — Fe — N(6)	87,8(1)



Молекулярная структура клатрохелата I

Результаты и их обсуждение. Клатрохелат I был выделен в кристаллическую твердую фазу в виде сольвата с толуолом состава I·C₆H₅CH₃. Заселенность позиции сольватной молекулы толуола была принята равной единице и не уточнялась в ходе решения структуры. Как и большинство известных клатрохелатных *трис*-диоксиматов железа(II) [5], клатрохелат I является внутрикомплексным соединением (см. рисунок). Координационный

полиэдр инкапсулированного иона железа(II) имеет существенно искаженное тригонально-призматическое (ТП) окружение: угол искажения φ от тригональной призмы ($\varphi = 0^\circ$) к тригональной антипризме ($\varphi = 60^\circ$) составляет $27,6^\circ$. В работе [1], исходя из величины квадрупольного расщепления (КР) в мессбауэровском ⁵⁷Fe спектре (КР = 0,41 мм/с) и на основании концепции парциальных КР [6], было предсказано, что этот угол находится в диапазоне $25\text{--}30^\circ$. Это демонстрирует хорошую корреляцию предсказанных и экспериментально определенных значений КР. Высота h координационного полиэдра составляет $2,30 \text{ \AA}$ и является характерной для борсодержащих *трис*-диоксиматных клатрохелатов железа(II) с углом искажения приближающимся к 30° [5].

Расстояния Fe—N в координационном полиэдре изменяются в пределах $1,90\text{--}1,94 \text{ \AA}$. Следует отметить увеличение расстояния Fe—N до $1,938(3) \text{ \AA}$ (по сравнению с обычным $1,90(1) \text{ \AA}$) в случае донорного атома азота N(6), входящего в состав *трет*-бутиламидоксимного фрагмента клатрохелатного остова, в то время как для второго атома азота диаминдиоксиматного фрагмента расстояние Fe—N близко к стандартным значениям (см. табл. 2). Аналогичный эффект наблюдался и для другого клатрохелата железа(II) с объемными аминными заместителями в реберном фрагменте [7]. Следует отметить, что *трет*-бутиламинные заместители в молекуле I имеют существенно отличающиеся ориентации по отношению к клатрохелатному остову: одна из них практически копланарна соответствующему амидоксимному фрагменту (двугранный угол между плоскостями N(3)N(6)C(29)C(30) и C(30)N(8)C(35) составляет $17,5^\circ$, а вторая практически перпендикулярна этому фрагменту (двугранный угол между плоскостями N(3)N(7)C(29)C(30) и C(29)N(7)C(31) равен $86,3^\circ$). "Копланарный" *трет*-бутиламинный заместитель имеет короткий контакт с атомом кислорода O(6): расстояния от него до ближайших атомов углерода *трет*-бутильной группы составляют $3,05$ и $3,06 \text{ \AA}$, тогда как сумма ван-дер-ваальсового радиуса кислорода ($1,29 \text{ \AA}$ [8]) и эффективного радиуса метильной группы ($2,0 \text{ \AA}$ [9]) равна $3,29 \text{ \AA}$. По-видимому, увеличение расстояния Fe—N(6) в координационном полиэдре вызвано стерическими затруднениями, создаваемыми объемной *трет*-бутильной группой. Следует отметить, что валентный угол N(6)C(30)N(8) также увеличен до 132° .

В случае второго *трет*-бутиламинного заместителя не наблюдается каких-либо коротких контактов с атомами клатрохелатного остова. Расстояния C—N в *трет*-бутиламинных группах близки к $1,47 \text{ \AA}$ и типичны для производных *трет*-бутиламина [10]. Остальные длины связей и валентные углы в молекуле I также имеют обычные значения.

Таким образом, нами структурно охарактеризован бис-*трет*-бутиламинный *трис*-диоксиматный клатрохелат железа(II), в молекуле которого наблюдается незначительное искажение клатрохелатного остова из-за стерических затруднений, вызванных объемным *трет*-бутильным заместителем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 04-03-32302 и 06-03-32626) и ОХНМ РАН (программа № 7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Voloshin Ya.Z., Zavodnik V.E., Varzatskii O.A. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 2001. – **321**. – P. 116 – 134.
2. *Bruker AXS Inc.* (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
3. *Burla M.C., Caliandro R., Camalli M. et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* – 2005. – **38**. – P. 381 – 388.
4. *Sheldrick G.M.* (1997). SHELXS-97 and SHELXL-97. Programs for the Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany.
5. *Voloshin Ya.Z., Kostromina N.A., Krämer R.* Clathrochelates: synthesis, structure and properties. – Amsterdam: Elsevier, 2002.
6. *Voloshin Y.Z., Polshin E.V., Nazarenko A.Y.* // *Hyperfine Interact.* – 2002. – **141–142**. – P. 309.
7. *Бурдуков А.Б., Богуславский Е.Г., Резников В.А. и др.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* – 2005. – № 5. – С. 1097 – 1102.
8. *Зефирюв Ю.В., Зоркий П.М.* // *Успехи химии.* – 1989. – **LVIII**, № 5. – С. 713 – 746.
9. *Mathews C.K., Holde K.E.V.* Biochemistry. 2-d ed. – Menlo Park: The Benjamin&Cummings Publishing Company, Inc., 1996.
10. *Cambridge structural database ver. 5.27.* F. H. Allen, O. Kennard // *Chem. Design Automat. News.* – 1993. – **8**. – P. 31.