

УДК 546.47/.49

СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА ИОДИДА КАДМИЯ(II) С 3,4-ДИФЕНИЛ-1-(ПИРИДИН-2-ИЛ)-6,7-ДИГИДРО-5*H*-ЦИКЛОПЕНТА[*c*]ПИРИДИНОМ

© 2019 г. А. Ф. Хасанов^{1,2}, П. А. Слепухин^{1,2}, *, Д. С. Копчук^{1,2}, А. П. Криночкин^{1,2}, И. С. Ковалев², Г. В. Зырянов^{1,2}, Г. А. Ким¹, В. Л. Русинов^{1,2}, О. Н. Чупахин^{1,2}

¹Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: slepukhin@ios.uran.ru

Поступила в редакцию 02.04.2018 г.

После доработки 18.05.2018 г.

Принята к публикации 15.06.2018 г.

Методом РСА исследована и установлена структура комплекса иодида кадмия(II) с 3,4-дифенил-1-(пиридин-2-ил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[*c*]пиридином (CIF file CCDC № 1833097). Изучен вопрос о возможности координации фенильных заместителей лиганда на центральный ион кадмия. Степень участия π -системы фенильного заместителя лиганда в координации на центральный ион проанализирована с привлечением квантово-химических расчетов.

Ключевые слова: иодид кадмия(II), производные 2,2'-дипиридила, комплексообразование, РСА

DOI: 10.1134/S0132344X19010031

В настоящее время химия координационных соединений кадмия привлекает особое внимание из-за их высокой биотоксичности и связанных с ней экологических проблем [1–4]. Кроме этого, на основе кадмиевых комплексов можно построить координационные полимеры с перспективными прикладными свойствами [5]. Также кадмиевые комплексы на основе производных бипиридинов интересны своими фотофизическими характеристиками [6, 7].

В Кембриджском банке структурных данных к настоящему времени представлено около 150 структур комплексов кадмия на основе лигандов 2,2'-бипиридинового типа [8]. При этом в большинстве случаев в качестве лигандов использованы производные фенантролинов, а не 2,2'-бипиридинов (**2,2-Viru**). Ранее мы рассмотрели структуры трех комплексов кадмия на основе (поли)арилзамещенных 2,2-Viru (по данным РСА [9]) и показали, что длина связи Cd–N зависит от структуры органического лиганда. В рамках данной работы мы изучили методом РСА структуру комплекса на основе 3,4-дифенил-1-(пиридин-2-ил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[*c*]пиридина (**L¹**) с CdI₂ и сравнили ее с рядом ранее описанных комплексов кадмия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Настоящая работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Спектроскопия и анализ органических соединений” (ЦКП САОС).

Спектры ЯМР ¹H записывали на спектрометре Bruker Avance-400 (400 МГц), внутренний стандарт – SiMe₄. Температуры плавления измеряли на приборе Voëtius. Масс-спектры (тип ионизации – электроспрей) записывали на приборе MicrOTOF-Q II фирмы Bruker Daltonics (Бремен, Германия). Элементный анализ выполняли на CHN анализаторе PE 2400 II фирмы Perkin Elmer. 3-(2-Пиридил)-5,6-дифенил-1,2,4-триазин (**L²**) получали по описанному ранее методу [10].

Синтез L¹. Смесь **L²** (345 г, 1.1 ммоль) и 1-морфолиноциклопентена (0.89 мл, 5.5 ммоль) перемешивали при 200°C в отсутствие растворителя в атмосфере аргона в течение 2 ч. Затем добавляли дополнительную порцию 1-морфолиноциклопентена (0.45 мл, 2.75 ммоль) и смесь перемешивали при тех же условиях еще в течение часа. Продукт очищали колоночной хроматографией (элюент: гексан, затем этилацетат). Растворитель из фракций, содержащих продукт, удаляли при пониженном давлении. Остаток обрабатывали этанолом, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали спиртом и высушивали. Аналитический

образец получали перекристаллизацией из этанола. Выход 265 мг (0.76 ммоль, 69%). $T_{пл} = 172-174^\circ\text{C}$.

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м.д.): 2.05–2.14 (м., 2H, 6- CH_2), 2.84 (т., 2H, $^3J = 7.6$ Гц, 7- CH_2), 2.53 (т., 2H, $^3J = 7.6$ Гц, 5- CH_2), 7.13–7.22 (м., 5H, Ph), 7.24–7.33 (м, 3H, Ph, H-5 (Py)), 7.38–7.44 (м., 2H, Ph), 7.80–7.86 (д. д. д., 1H, $^3J = 8.0$, 8.0 и 2.0 Гц, H-4 (Py)), 8.39 (д., 1H, $^3J = 7.8$ Гц, H-3 (Py)), 8.72 (д., 1H, $^3J = 4.8$ Гц, H-6 (Py)). Масс-спектр m/z ($I_{отн}$, %): 349.17 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ (100), вычислено 349.17.

Найдено, %: C 86.02; H 5.88; N 7.88.

Для $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2$

вычислено, %: C 86.17; H 5.79; N 8.04.

Синтез (3,4-дифенил-1-(пиридин-2-ил)-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]-пиридин)диiodокадмия(II) (I) · 2CH₃CN. Кристаллы комплекса I, пригодные для PCA, получали медленным упариванием раствора лиганда L^1 (20 мг) и CdI_2 (21 мг, 1 экв.) в ацетонитриле (5 мл).

Найдено, %: C 43.65; H 3.36; N 7.11.

Для $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{I}_2\text{Cd}$

вычислено, %: C 43.72; H 3.29; N 7.03.

PCA комплекса I проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Xcalibur 3 с CCD-детектором по стандартной процедуре (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование с шагом 1° при $T = 295(2)$ К). Введена эмпирическая поправка на поглощение ($\mu(\text{MoK}_\alpha) = 2.815$ мм $^{-1}$). Сбор и обработка данных проведены с использованием программного пакета CrysAlisPro [11]. Решение и уточнение струк-

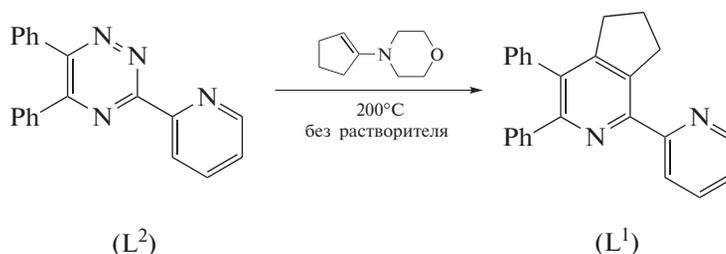
туры проведено по программе OLEX [12] с использованием программного пакета SHELX [13]. Неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в изотропном приближении в модели “наездника” с зависимыми изотропными тепловыми параметрами. Результаты уточнения структуры и основные кристаллографические параметры: кристалл моноклинный, $a = 16.7324(9)$, $b = 8.1348(4)$, $c = 23.0488(11)$ Å, $\beta = 107.384(6)^\circ$, $V = 2994.0(3)$ Å 3 , пр. гр. $P2_1/n$, $M = 796.74$, $Z = 4$. На углах рассеяния $3.7^\circ < 2\theta < 61.58^\circ$ собрано 16300 отражений, из них 8129 независимых ($R_{int} = 0.0374$), в том числе 4939 с $I > 2\sigma(I)$. Окончательные параметры уточнения структуры: $R_1 = 0.0994$, $wR_2 = 0.1338$ (все отражения); $R_1 = 0.0492$, $wR_2 = 0.1004$ ($I > 2\sigma(I)$), GOOF on F^2 1.018. Пики остаточной электронной плотности 0.93/–1.18 $e\text{Å}^{-3}$.

Результаты PCA зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1833097; deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Квантово-химические расчеты проводили по программе Orca 4.0.1, методом *ab initio* в базе def2-TZVP. Оптимизацию геометрии молекулы не проводили, трехмерную модель взяли из данных PCA.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Лиганд L^1 мы получили с использованием описанной ранее “1,2,4-триазиновой” методологии [14, 15] в результате реакции аза-Дильса-Альдера с обратными электронными требованиями между 1,2,4-триазином L^2 (диеном) [10] и 1-морфолиноциклопентеном (диенофилом) в отсутствие растворителя при 200°C согласно схеме.



Кристаллы комплекса кадмия I с лигандом L^1 получены кристаллизацией из его насыщенного раствора в ацетонитриле посредством медленного упаривания при комнатной температуре. По данным PCA, моноядерный нейтральный комплекс состава $\text{Cd}(\text{L}^1)_2$ (рис. 1) кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе в виде сольвата с двумя молекулами CH_3CN , не

входящими в ближнюю координационную сферу комплексообразователя. Координационный полиэдр атома Cd – искаженный тетраэдр, близкий к тригональной пирамиде. При этом атом кадмия отклоняется от плоскости атомов I(1)I(2)N(8) на (0.268 Å). Длины связей: Cd(1)–I(1) 2.7213(6), Cd(1)–I(2) 2.7148(6), Cd(1)–N(8) 2.305(4), Cd(1)–N(1) 2.300(5) Å и не демонстрируют значительных

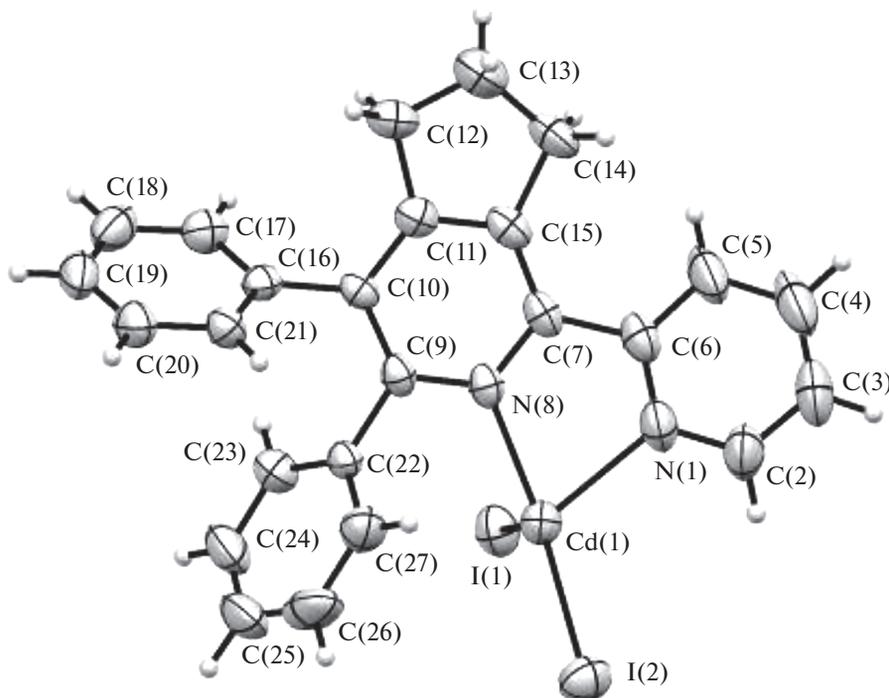


Рис. 1. Структура комплекса I, по данным РСА, в тепловых эллипсоидах 50%-ной вероятности.

отклонений от нормы, причем длины двух связей Cd–N одинаковы в пределах погрешности эксперимента. Лиганд L^1 – типичный хелатирующий агент α,α -дипиридилного типа, хелатный валентный угол $N(1)Cd(1)N(8)$ $70.89(16)^\circ$. Атом кадмия выходит из плоскости атомов $N(1)C(6)C(7)N(8)$ на 0.441 \AA . Длина связи $C(6)–C(7)$ в металлохелатном цикле (1.507 \AA) указывает на незначительный эффект сопряжения π -систем пиридилных колец.

Оба фенильных заместителя в молекуле I развернуты на 60° к плоскости пиридинового цикла. Расстояние для атомов фенильных заместителей $C(16) \cdots C(22)$ 2.95 \AA позволяет говорить о частичном перекрывании π -систем последних. С учетом укороченного межмолекулярного контакта между фенильными заместителями соседних молекул $C(25) \cdots C(25)$ ($-x, 2 - y, 1 - z$) 3.354 \AA можно допускать наличие π -стэкинг-взаимодействия в ансамблях четырех фенильных колец молекулярной кристаллической упаковки.

По-видимому, отклонение от тетраэдрической конфигурации кадмия нельзя объяснить только стерическим влиянием объемных заместителей, особенно с учетом того, что ван-дер-ваальсовы радиусы атомов иода и углерода фенильных колец в молекуле не перекрываются. Ранее для комплексов CdI_2 с лигандами α,α -дипиридилного типа ($KЧ(Cd) 4$) тетракоординация не наблюда-

лась [8], а структурное многообразие ограничивалось пента- и гексакоординированными комплексами. Межатомное расстояние $C(27) \cdots Cd(1)$ 3.188 \AA между центральным ионом и фенильным заместителем позволяет допускать значительное перекрывание ароматической π -системы с электронной оболочкой кадмия и формирование связи по типу “сэндвичевой” структуры. В этом случае центральный ион Cd^{2+} приобретает довольно обычную искаженную тригонально-бипирамидальную конфигурацию, объясняющую наблюдаемое расположение заместителей ближней координационной сферы. Ранее подобный тип взаимодействия был отмечен для комплексов кадмия с порфириноидными лигандами [16].

Действительно, в результате расчета методом квантовой механики обнаружено перекрытие электронной плотности 121-й молекулярной орбитали с энергией -7.23 эВ между атомом Cd и фенильным кольцом для значения изоплотностной поверхности <0.028 (рис. 2). Аналогичного перекрытия для других молекулярных орбиталей не выявлено.

Таким образом, между центральным атомом и π -системой фенила наблюдается взаимодействие, промежуточное между простым ван-дер-ваальсовым контактом и формированием полноценного π -комплекса по типу металлоцена.

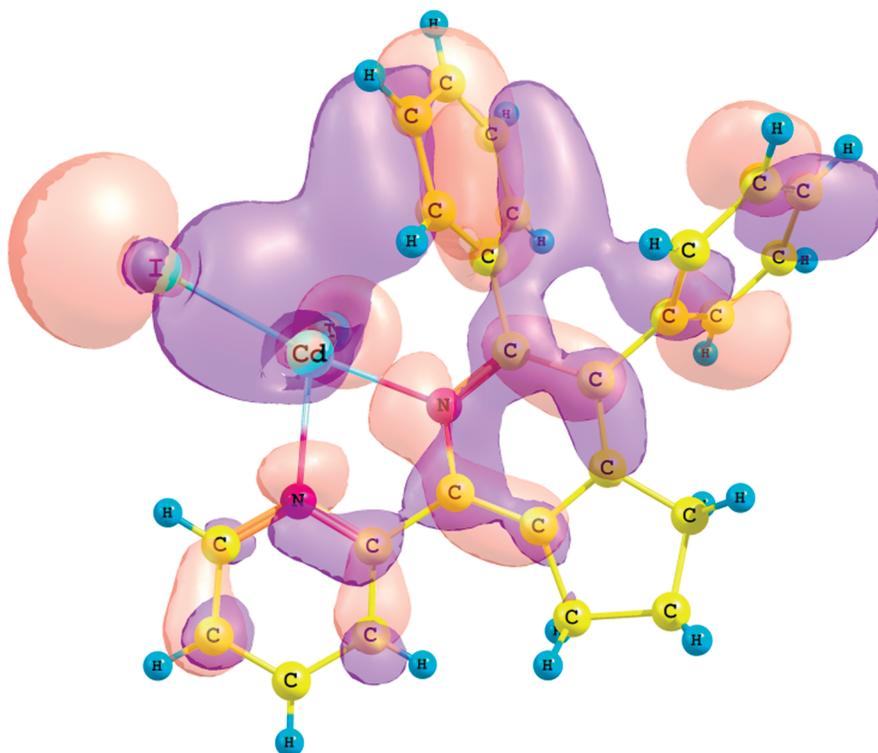


Рис. 2. 121-я молекулярная орбиталь соединения I (значение для изоплотностной поверхности 0.02).

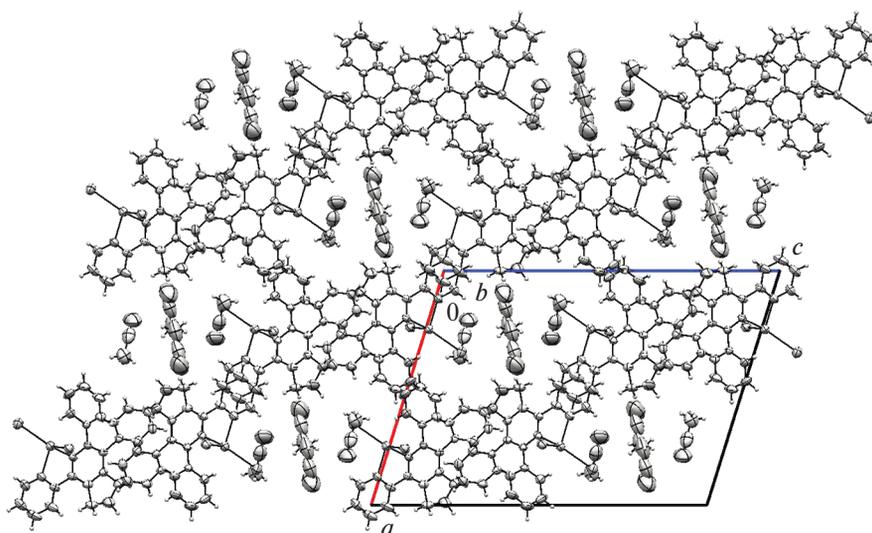


Рис. 3. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса I по данным РСА.

Укладка молекул в кристалле лестнично-паркетная. Имеются значительные поры, ориентированные вдоль оси $0b$ и заполненные молекулами растворителя CH_3CN (рис. 3). Существенно укороченные межмолекулярные контакты в кристалле отсутствуют.

Работа выполнена по программе научных исследований ИОС УрО РАН (проект № 115030310087 0398-2014-0030), при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-43-02020) и Совета по грантам Президента РФ (грант МК-644.2017.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Duruibe J.O., Ogwuegbu M.O.C., Egwurugwu J.N.* // Intern. J. Phys. Sci. 2007. V. 2. № 5. P. 112.
2. *Verma R., Dwivedi P.* // Recent Res. Sci. Technol. 2013. V. 5. № 5. P. 98.
3. *Pinot F.I., Kreps S.E., Bachelet M. et al.* // Rev. Environ. Health. 2000. V. 15. № 3. P. 299.
4. *Kazantzis G.* // IARC Sci. Publ. 1986. V. 71. P. 93.
5. *Seidel R.W., Goddard R., Zibrowius B., Opperl I.M.* // Polymers. 2011. V. 3. P. 1458.
6. *Kumara R., Bhargava P., Dwivedi A.* // Proc. Mater. Sci. 2015. V. 10. P. 37.
7. *Suna X.-Z., Huang Z.-L., Wang H.-Z. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. V. 631. P. 919.
8. Cambridge Structural Database. Version 5.39. 2017.
9. *Kopchuk D.S., Slepukhin P.A., Kovalev I.S. et al.* // Polyhedron. 2016. V. 110. P. 235.
10. *Case F.H.* // J. Org. Chem. 1965. V. 30. P. 931.
11. CrysAlisPro. Agilent Technologies. Version 1.171.36.28.
12. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
13. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
14. *Pabst G.R., Sauer J.* // Tetrahedron Lett. 1998. V. 39. P. 6687.
15. *Rykowski A., Branowska D., Kielak J.* // Tetrahedron Lett. 2000. V. 41. P. 3657.
16. *Stepień M., Latos-Grażyński L.* // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 15. P. 3838.