

УДК 543.442+544.18+547.1

## ПРИРОДА КОНФОРМАЦИОННОГО ПОЛИМОРФИЗМА В КРИСТАЛЛАХ КОМПЛЕКСА $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{—CH=CH}_2)_2$

© 2019 г. Г. К. Фукин<sup>1</sup>, \*, Е. В. Баранов<sup>1</sup>, А. В. Черкасов<sup>1</sup>, Р. В. Румянцев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

\*e-mail: gera@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 27.12.2018 г.

После доработки 01.02.2019 г.

Принята к публикации 14.03.2019 г.

В процессе кристаллизации комплекса  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{—CH=CH}_2)_2$  при быстром испарении растворителя (бензол) образуются моноклинные кристаллы (I), тогда как при медленном — триклинные (II). Кроме того, моноклинные кристаллы в течение полугода самопроизвольно трансформируются в триклинные. Показано, что наличие пустот около одного из карбоксилатных лигандов в моноклинной фазе комплекса  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{—CH=CH}_2)_2$  приводит к уменьшению энергии межмолекулярных взаимодействий и, как следствие, к изменению его конформации с заметным понижением энергии кристаллической решетки. Другими словами, наличие пустот в кристалле моноклинной фазы позволяет реализовать более термодинамически выгодную конформацию молекул в кристалле. Определено несколько структурных моделей комплекса  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{—CH=CH}_2)_2$  (CIF files № 1887561 (I<sub>IAM</sub>) — модель невзаимодействующих атомов, 1887562 (I) — мультипольная модель, 1887563 (II<sub>IAM</sub>) — модель невзаимодействующих атомов, 1887564 (II) — мультипольная модель).

**Ключевые слова:** комплекс трифенилсурьмы с винилуксусной кислотой, прецизионный PCA, конформационные полиморфы, теория Р. Бейдера “Атомы в молекулах”

DOI: 10.1134/S0132344X19080024

Карбоксилатные комплексы триарилсурьмы проявляют противоопухолевую активность [1–8], что потенциально важно при лечении онкологических заболеваний. Однако существуют и побочные эффекты, основным из которых является высокая токсичность таких препаратов. Поэтому большинство исследований карбоксилатных производных Sb(V) направлены на изучение взаимосвязи химических и фармакологических свойств этих соединений с целью минимизации побочных эффектов и повышения их эффективности. Широкий практический интерес представляют работы по использованию карбоксилатных комплексов триарилсурьмы в полимеризации [9–11], реакциях кросс-сочетания [12–14], а также при создании фоторезистов в микроэлектронике [15]. В свою очередь, мы обнаружили, что в процессе кристаллизации комплекса  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{—CH=CH}_2)_2$  (I) при быстром испарении растворителя (бензол) образуются моноклинные кристаллы, тогда как при медленном — триклинные. Моноклинные кристаллы в течение полугода самопроизвольно трансформируются в триклинные.

Настоящее исследование посвящено причинам самопроизвольной трансформации моноклинных

кристаллов комплекса  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{—CH=CH}_2)_2$  (I) в триклинные.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез винилуксусного комплекса трифенилсурьмы(V) I проводили по известной методике, описанной в [16].

**Прецизионный PCA** комплекса I и его конформационной полиморфной модификации (II) при 100 К проведен на автоматических дифрактометрах (графитовые монохроматоры,  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) Oxford Xcalibur (Eos детектор) для I и Bruker D8 QUEST (CMOS детектор) для II. Экспериментальные наборы интенсивностей интегрированы с помощью программ CrysAlisPro [17] и SAINT [18]. Программы SCALE3 ABSPACK [19] и SADABS [20] использованы для введения поправок на поглощение. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК по  $F^2$  (SHELXTL) [21]. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно в модели “наездника”.

**Таблица 1.** Основные кристаллографические характеристики и параметры прецизионного РСА для мультипольной модели уточнения в комплексах I и II

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	C <sub>26</sub> H <sub>25</sub> O <sub>4</sub> Sb	C <sub>26</sub> H <sub>25</sub> O <sub>4</sub> Sb
<i>M</i>	523.216	523.216
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	12.4174(2)	8.1823(3)
<i>b</i> , Å	22.1246(4)	8.8194(3)
<i>c</i> , Å	8.8020(2)	17.9141(7)
$\alpha$ , град	90	77.880(1)
$\beta$ , град	104.647(2)	89.821(1)
$\gamma$ , град	90	62.885(1)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2339.59(8)	1118.62(7)
<i>Z</i>	4	2
$\rho$ (выч.), г см <sup>-3</sup>	1.486	1.554
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1.208	1.263
<i>F</i> (000)	1056	528
Размер кристалла, мм	0.45 × 0.35 × 0.20	0.46 × 0.18 × 0.16
Область $\theta$ , град	3.02–51.42	2.34–51.43
Число собранных/независимых отражений	971802/25476	336077/28905
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0394/0.0314	0.0177/0.0144
GOOF	0.993	0.998
Остаточная электронная плотность, e Å <sup>-3</sup>	0.320/–0.449	0.311/–0.856

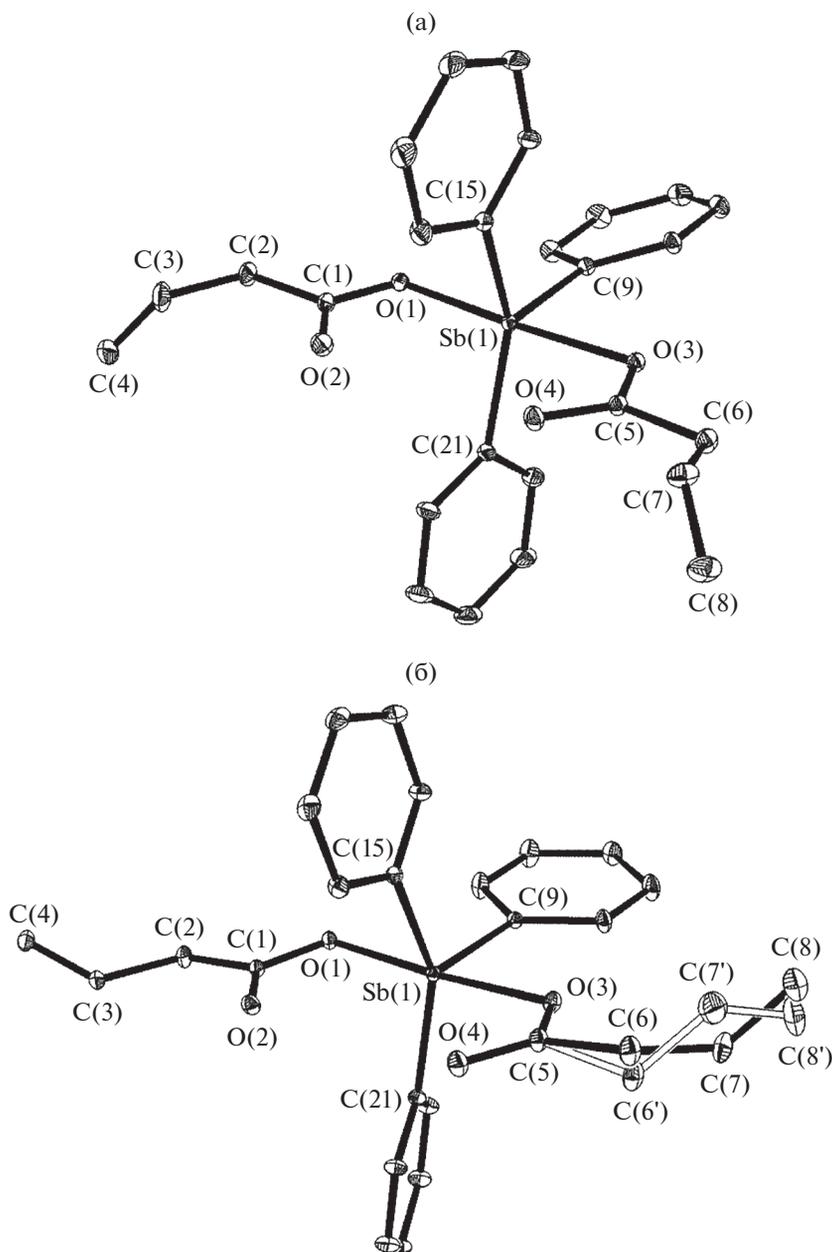
Мультипольное уточнение комплексов I и II проведено в рамках модели Хансена–Коппенса [22] с использованием программного пакета MoPro [23]. Все атомы водорода в прецизионном РСА перед мультипольным уточнением нормализованы на идеальные нейтронографические расстояния [24]. Уровень мультипольного разложения был гексадекапольным для атома сурьмы, октапольным для всех неводородных атомов и дипольным для атомов водорода. Все связанные пары атомов удовлетворяют тесту Хиршфельда [25]. Топологический анализ экспериментальной функции  $\rho(\mathbf{r})$  проведен при помощи программного пакета WINXPRO [26].

Наличие разупорядоченного аллильного фрагмента в II приводит к некоторым отклонениям от стандартной схемы мультипольного уточнения, в которой координаты атомов, их тепловые и мультипольные параметры уточняются последовательно. Здесь мы “разбили” молекулу на два блока. Первый содержал атомы комплекса со 100- и 80%-ной заселенностью позиций, а второй блок только с 20%-ной. Сначала уточняли одинаковые параметры в одном блоке (100%-ная + 80%-ная

заселенность позиций), а затем (20%-ная заселенность позиций) в другом и так для каждого уточняемого параметра. Кроме того, разупорядоченность аллильного фрагмента привела к тому, что мы отдельно использовали программу WINXPRO для анализа топологии электронной плотности двух различных конформаций II (IIa и IIб). Заселенности позиций для каждого разупорядоченного аллильного фрагмента в этом случае были равны единице.

Основные кристаллографические характеристики и параметры РСА для мультипольной модели уточнения в комплексах I и II приведены в табл. 1.

Структуры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (КБСД) (№ 1887561 (I<sub>IAM</sub>) – модель невзаимодействующих атомов, 1887562 (I) – мультипольная модель, 1887563 (II<sub>IAM</sub>) – модель невзаимодействующих атомов, 1887564 (II) – мультипольная модель; [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).



**Рис. 1.** Молекулярное строение  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2)_2$ : а – молекула моноклинной фазы (I); б – молекула триклинной фазы (II). Один из карбоксилатных лигандов в триклинной фазе разупорядочен по двум положениям с заселенностью позиций 80% (фрагмент C(6)C(7)C(8), соединение IIa) и 20% (фрагмент C(6')C(7')C(8'), соединение IIб). Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода для наглядности не показаны.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью изучения самопроизвольного фазового перехода моноклинных кристаллов I в триклинные II были проведены их прецизионные РСА. Молекулярное строение комплексов представлено на рис. 1. Координационное окружение центрального атома Sb в комплексах I и II промежуточное между тригонально-бипирамидальным и тетрагонально-пирамидальным. Параметр  $\tau$  для обоих комплексов равен 0.50 [27]. Комплексы I и II

имеют *cis*-расположение карбоксилатных групп. Основные расстояния Sb(1)–O(1, 3), Sb(1)–O(2, 4) и Sb(1)–C(Ph) в комплексах I и II лежат в диапазонах 2.1196(3)–2.1512(8), 2.7778(9)–2.9816(4) и 2.1063(4)–2.1190(3) Å соответственно. Анализ КБСД [28] показывает, что такие расстояния характерны для карбоксилатных комплексов трифенилсурьмы(V). Следует отметить, что трансформация моноклинных кристаллов I в триклинные II приводит к появлению двух конформеров

**Таблица 2.** Расстояния и основные топологические параметры в КТ(3, -1)\* в координационной сфере атома сурьмы в комплексе  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_2$  в моноклинной и триклинной фазах

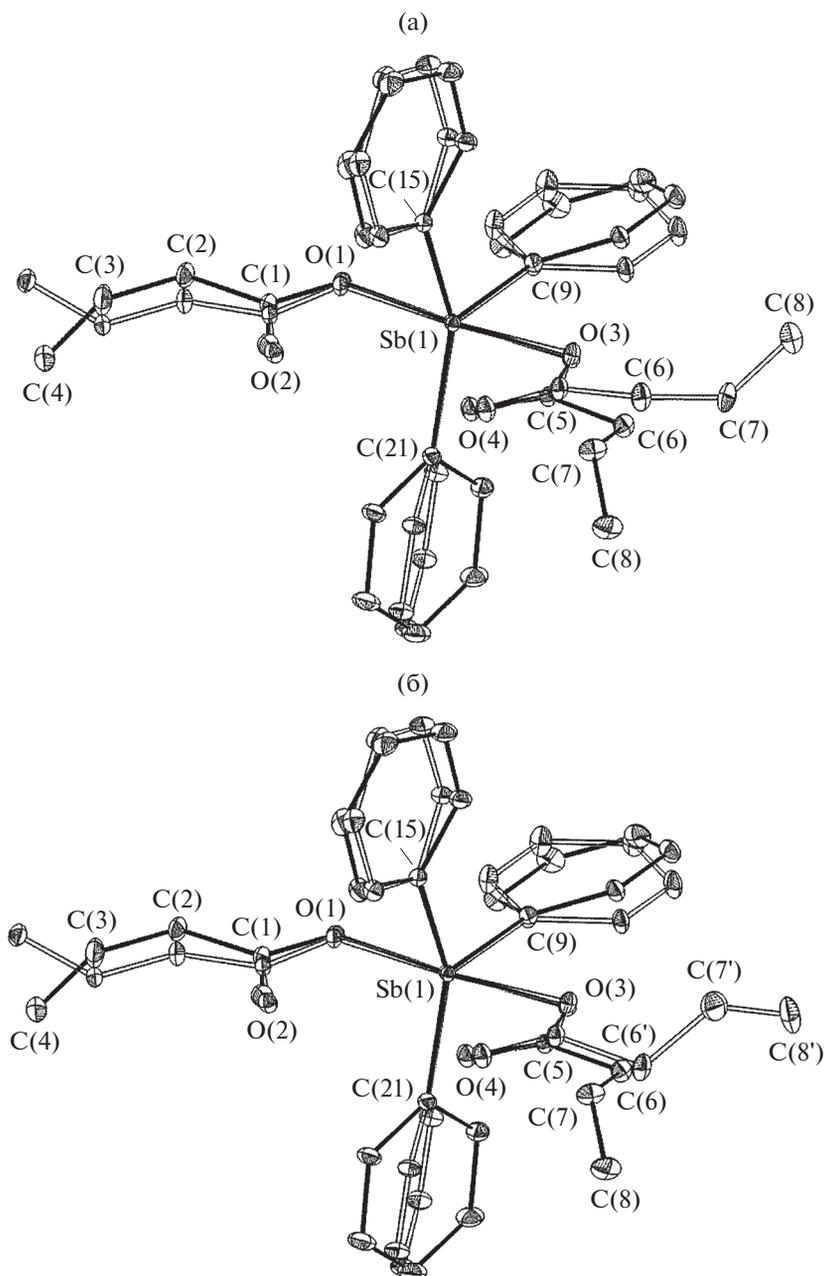
Связь	Расстояние, Å	$v(\mathbf{r})$ , а.е.	$\rho(\mathbf{r})$ , а.е.	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , а.е.	$h_e(\mathbf{r})$ , а.е.
Моноклинная фаза (I)					
Sb(1)–O(1)	2.1255(9)	–0.102	0.077	0.272	–0.017
Sb(1)–O(3)	2.1512(8)	–0.092	0.071	0.257	–0.014
Sb(1)···O(2)	2.8384(10)	–0.017	0.024	0.068	0.0001
Sb(1)···O(4)	2.7778(9)				
Sb(1)–C(9)	2.1166(11)	–0.205	0.137	–0.040	–0.108
Sb(1)–C(15)	2.1102(12)	–0.166	0.117	0.063	–0.075
Sb(1)–C(21)	2.1081(12)	–0.191	0.128	0.055	–0.089
Триклинная фаза (II)					
Sb(1)–O(1)	2.1196(3)	–0.138	0.099	0.198	–0.044
Sb(1)–O(3)	2.1277(3)	–0.128	0.094	0.205	–0.039
Sb(1)···O(2)	2.8021(4)				
Sb(1)···O(4)	2.9816(4)				
Sb(1)–C(9)	2.1190(3)	–0.147	0.105	0.161	–0.053
Sb(1)–C(15)	2.1089(3)	–0.161	0.113	0.116	–0.066
Sb(1)–C(21)	2.1063(4)	–0.174	0.121	0.058	–0.080

\* КТ(3, -1) – критическая точка (3, -1).

вследствие разупорядочения одного из аллильных фрагментов карбоксилатного лиганда в II с заселенностью позиций 80% (IIa) и 20% (IIб) (рис. 1б). Разупорядоченные фрагменты в триклинной фазе II приближенно связаны между собой зеркальной плоскостью, проходящей через карбоксилатную группу O(3)O(4)C(5). Суперпозиция молекул комплекса  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_2$  для моноклинной (I) и триклинной (IIa, IIб) фаз представлена на рис. 2. Наибольшие конформационные различия в структуре молекул комплекса I наблюдаются между фрагментами C(6)C(7)C(8) моноклинной (I) и триклинной (IIa) фаз (рис. 2а), а также фрагментами C(6)C(7)C(8) и C(6')C(7')C(8') в I и IIб (рис. 2б). Аллильный фрагмент C(6)C(7)C(8) винилуксусного лиганда (80%-ная заселенность позиций) в IIa развернут относительно аналогичного фрагмента C(6)C(7)C(8) в I вокруг оси  $C_2$ , проходящей вдоль связей C(5)–C(6) на  $\sim 170^\circ$  (рис. 2а). В свою очередь, фрагмент C(6')C(7')C(8') винилуксусного лиганда (20%-ная заселенность позиций) в IIб и C(6)C(7)C(8) в I приблизительно связаны между собой зеркальной плоскостью. Таким образом, самопроизвольная трансформация моноклинных кристаллов I приводит к образованию двух конформационных изомеров в триклинной фазе.

Для изучения природы химических связей в координационной сфере атомов Sb в I и II, мы использовали теорию Бейдера [29], согласно которой связи Sb(1)–O(1, 3) и Sb(1)–C(15, 21) в I относятся к типу промежуточных взаимодействий ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$ ,  $h_e(\mathbf{r}) < 0$ ), тогда как связь Sb(1)–C(9) является взаимодействием обобществленного типа ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$ ,  $h_e(\mathbf{r}) < 0$ ) (табл. 2). В II все взаимодействия в координационной сфере атома сурьмы промежуточные. Отметим, что в ранее исследованных дикарбоксилатных комплексах трифенилсурьмы связи Sb–C(Ph) характеризовались как взаимодействия промежуточного типа [30, 31], так и обобществленные [32].

Для изучения природы конформационного полиморфизма в кристаллах  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_2$  были найдены все взаимодействия между молекулами комплекса в моноклинной I и триклинной II фазах и оценена их энергия по корреляции Эспинозы–Моллинса–Лекомта [33]. Интересно отметить, что энергия межмолекулярных контактов лиганда O(1, 2)C(1–4) в моноклинной фазе I (–9.41 ккал/моль) практически совпадает с аналогичным значением энергии для этого лиганда в триклинной фазе II (–9.49 ккал/моль). Это согласуется с относительно небольшими конформационными изменениями



**Рис. 2.** Суперпозиция молекул комплекса  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{-CH=CH}_2)_2$  в моноклинной (I) и триклинной (IIa (a) и IIб (б)) фазах. Связи в молекулах моноклинной фазы представлены сплошными линиями, а в триклинной – контурными. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода для наглядности не показаны.

лиганда  $\text{O}(1.2)\text{C}(1\text{--}4)$  при переходе в триклинную фазу II. В свою очередь, лиганд  $\text{O}(3, 4)\text{C}(5\text{--}8)$  при переходе из моноклинной фазы I в триклинную II подвержен существенно большим конформационным изменениям. Энергия межмолекулярных контактов этого лиганда в I составляет  $-8.01$  ккал/моль, что меньше, чем в IIa ( $-10.25$  ккал/моль) и IIб ( $-8.42$  ккал/моль). В результате фазового перехода энергия кристаллической решетки понижается на  $\sim 5$  ккал/моль в IIa и  $\sim 3.5$  ккал/моль в IIб, а

также уменьшаются объемы молекул и, как следствие, возрастает плотность и коэффициент упаковки (табл. 3). Следует отметить, что объем аллильного фрагмента  $\text{C}(6)\text{C}(7)\text{C}(8)$  в I с учетом атомов водорода, полученный как сумма объемов атомных бассейнов, составляет  $76.3 \text{ \AA}^3$ , что заметно превышает объем аналогичного фрагмента в II ( $73.9 \text{ \AA}^3$  в IIa и  $72.9 \text{ \AA}^3$  в IIб). Такое различие можно интерпретировать наличием пустот около аллильного фрагмента  $\text{C}(6)\text{C}(7)\text{C}(8)$  в I, что позво-

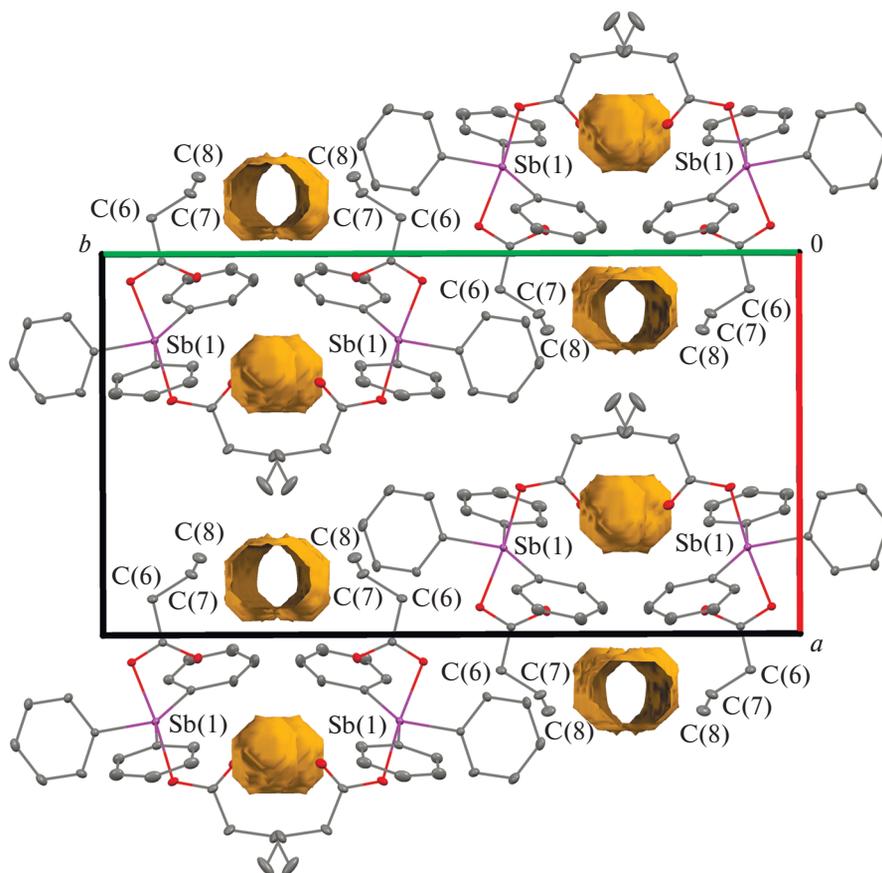


Рис. 3. Расположение пустот в моноклинной фазе I комплекса  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{-CH=CH}_2)_2$ .

Таблица 3. Энергетические и кристаллические характеристики комплекса  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{-CH=CH}_2)_2$

Моноклинная фаза (I)	Триклинная фаза (II)*
Энергия всех межмолекулярных контактов, ккал/моль	
-40.04	-45.72/-43.50
Плотность, г/см <sup>3</sup>	
1.486	1.554
Коэффициент упаковки, %	
70.2	73.3/73.1
Объем молекулы (сумма объемов полиэдров Вороного–Дирихле), Å <sup>3</sup>	
596.2	565.5
Объем молекулы (сумма объемов атомных бассейнов), Å <sup>3</sup>	
582.8	557.3

\* Через слэш приведены значения для IIб.

ляет изменять ему свою конформацию без разрушения кристалла (рис. 3).

Таким образом, наличие пустот около одного из карбоксилатных лигандов в моноклинной фазе I комплекса  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{-CH=CH}_2)_2$  приводит к уменьшению энергии межмолекулярных взаимодействий и, как следствие, к возможности изменения его конформации с заметным понижением энергии кристаллической решетки. Другими словами, наличие пустот в кристалле моноклинной фазы I позволяет реализовать более термодинамически выгодную конформацию молекул в кристалле.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

В работе использовано научное оборудование Центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН”.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-03-01257).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bajpai K., Singhal R., Srivastava R.C.* // Indian J. Chem. A. 1979. V. 18. P. 73.
2. *Singhal K., Rastogi R., Raj. P.* // Indian J. Chem. A. 1987. T. 26. P. 146.
3. *Ma Y., Li J., Xuan Z., Liu R.* // J. Organomet. Chem. 2001. V. 620. № 1–2. P. 235.
4. *Liu R.-C., Ma Y.-Q., Yu L. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2003. V. 17. № 9. P. 662.
5. *Yu L., Ma Y.-Q., Liu R.-C. et al.* // Polyhedron. 2004. V. 23. № 5. P. 823.
6. *Yu L., Ma Y.-Q., Wang G.-C. et al.* // Heteroat. Chem. 2004. V. 15. № 1. P. 32.
7. *Hadjikakou S.K., Ozturk I.I., Banti C.N. et al.* // J. Inorg. Biochem. 2015. V. 153. P. 293.
8. *Islam A., Rodrigues B.L., Marzano I.M. et al.* // Eur. J. Med. Chem. 2016. V. 109. P. 254.
9. US Patent № 3.287.210 (C1 167–30). November 22. 1966. Appl. December 26. 1967. V. 66. № 19. 85070.
10. *Карраер Ч., Морган М.* Металлоорганические полимеры. М.: Мир, 1981. С. 121.
11. *Котон М.М.* Металлоорганические соединения и радикалы. Наука, 1985. С. 13.
12. *Gushchin A.V., Moiseev D.V., Dodonov V.A.* // Russ. Chem. Bull. 2001. V. 50. № 7. P. 1291.
13. *Moiseev D.V., Gushchin A.V., Shavirin A.S. et al.* // J. Organomet. Chem. 2003. V. 667. № 1–2. P. 176.
14. *Qin W., Yasuike S., Kakusawa N. et al.* // J. Organomet. Chem. 2008. V. 693. № 17. P. 2949.
15. *Passarelli J., Murphy M., Del Re R. et al.* // SPIE Advanced Lithography. 2015. V. 9425. P. 94250T.
16. *Гуцин А.В., Шарутин Д.В., Прыткова Л.К. и др.* // Журн. общ. химии. 2011. Т. 81. № 3. С. 397.
17. Data Collection. Reduction and Correction Program. CrysAlis Pro-Software Package. Agilent Technologies, 2012.
18. SAINT. Data Reduction and Correction Program. Version 8.27B. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2012.
19. SCALE3 ABSPACK: Empirical Absorption Correction. CrysAlis Pro-Software Package. Agilent Technologies, 2012.
20. *Sheldrick G.M.* SADABS-2012/1. Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2012.
21. *Sheldrick G.M.* SHELXTL. V.6.14. Structure Determination Software Suite. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2003.
22. *Hansen N.K., Coppens P.* // Acta Crystallogr. A. 1978. V. 34. № 6. P. 909.
23. *Jelsch C., Guillot B., Lagoutte A. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2005. V. 38. № 1. P. 38.
24. *Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al.* // Perkin Trans. 2. 1987. № 12. P. S1.
25. *Hirshfeld F.* // Acta Crystallogr. A. 1976. V. 32. № 2. P. 239.
26. *Stash A., Tsirelson V.* // J. Appl. Crystallogr. 2002. V. 35. № 3. P. 371.
27. *Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J. et al.* // Dalton Trans. 1984. № 7. P. 1349.
28. *Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P. et al.* // Acta Crystallogr. 2016. V. 72. № 2. P. 171.
29. *Bader R.F.W.* Atoms in Molecules – A Quantum Theory. Oxford: Oxford Univ. Press, 1990.
30. *Fukin G.K., Samsonov M.A., Kalistratova O.S. et al.* // Struct. Chem. 2016. V. 27. № 1. P. 357.
31. *Fukin G.K., Samsonov M.A., Arapova A.V. et al.* // J. Solid State Chem. 2017. V. 254. P. 32.
32. *Фукин Г.К., Самсонов М. А., Баранов Е. В. и др.* // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 5. С. 325 (*Fukin G.K., Samsonov M.A., Varanov E.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 10. P. 626. doi 10.1134/S1070328418100020).
33. *Espinosa E., Molins E., Lecomte C.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 285. № 3–4. P. 170.