

УДК 546.831.16

## СТЕРЕОХИМИЯ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ *цис*-ТЕТРАФТОРОКОМПЛЕКСОВ ТИТАНА С ЭНАНТИОМЕРАМИ $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Et}$ В $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

© 2019 г. Е. Г. Ильин<sup>1</sup>, \*, А. С. Паршаков<sup>1</sup>, В. И. Привалов<sup>1</sup>,  
Е. И. Горюнов<sup>2</sup>, И. Б. Горюнова<sup>2</sup>, Э. Е. Нифантьев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

\*e-mail: eg\_ilin@mail.ru

Поступила в редакцию 26.09.2018 г.

После доработки 29.03.2019 г.

Принята к публикации 10.04.2019 г.

Методом ЯМР  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  изучено комплексообразование  $\text{TiF}_4$  с фосфорилированным кетонем  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Et}$  (L), имеющим асимметрический атом углерода в алифатическом углеводородном радикале и представляющим собой рацемическую смесь энантиомеров. Определен состав образующихся в растворе комплексов и на основе анализа спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  с применением концепции гетеротропности проведено отнесение резонансных линий к двум хиральным оптически активным рацемическим и *мезо*-стереоизомеру *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$ . Показано преимущественное влияние конфигурации сосуществующих в координационной сфере энантиомеров монодентатного лиганда на аксиальные атомы фтора смешанных октаэдрических *цис*-тетрафторокомплексов  $d^0$ -переходных металлов. Разработан новый эффективный метод синтеза лиганда L.

**Ключевые слова:** тетрафторид титана, комплексы, дифенилфосфорилалканоны, энантиомеры, оптическая стереоизомерия, ЯМР, растворы

**DOI:** 10.1134/S0132344X19090056

Координационные соединения фторидов  $d^0$ -переходных металлов находят применение в ряде важных каталитических процессов как прекурсоры в синтезе новых классов координационных соединений, в медицине и др. [1–3]. В частности, для активации связей фтор–углерод фторорганических соединений – важной области органической химии из-за ее практических применений для решения проблем окружающей среды, в фармацевтике и катализе (например, для дефторирования фторалканов путем комбинации фторидного прекатализатора и силана) [4]. Показана перспективность применения комплексов фторидов металлов как новых переносчиков  $^{18}\text{F}$  радиоизотопа в медицине, первоначально основанного на использовании фторорганических соединений [5, 6]. Постоянный научный интерес привлекает развитие неплатиновой противоопухолевой терапии. Например, фторсодержащие соединения титана типа  $\text{Cr}^{\text{R}2}\text{TiF}_2$  ( $\text{Cr}^{\text{R}} = 4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)\text{C}_3\text{H}_4$ ,  $3\text{-MeO-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)\text{C}_3\text{H}_4$ ) обладают высокой противоопухолевой активностью и при меньшей токсичности только в 2 раза ниже “золотого стандарта” – *цис*-платины [7–9]. Комплексные соединения фторидов  $d^0$ -переходных металлов активно исследовали [10] в качестве модельных систем для

установления особенностей природы химической связи в комплексах этих элементов. Активными реагентами по отношению к фторидам – жестким кислотам Льюиса – являются фосфорилсодержащие основания. Для исследования новых классов координационных соединений фторидов  $d^0$ -переходных металлов интересны функционализированные фосфиноксиды, различающиеся числом, природой (P=O, C(O)R, C(O)NR<sub>2</sub>, C(O)OH, NH<sub>2</sub>, NRH и др.) и относительным расположением функциональных групп. Ранее методом ЯМР  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  изучены реакции  $\text{TiF}_4$  с представителями нового класса лигандов – дифенилфосфорилалканонами  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$  (L<sup>1</sup>) [11] и  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{-(CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{NMe}_2$  (L<sup>2</sup>) [12]. Показано, что при двукратном избытке лиганда последние координируются к  $\text{TiF}_4$  через группу P=O с образованием *цис*- $\text{TiF}_4(\text{L}^{1,2})_2$ . В эквимольном растворе  $\text{TiF}_4 : \text{L}^2$  образуются димерные и полиядерные комплексы с фторными мостиками. При двукратном избытке  $\text{TiF}_4$  в качестве мостиков, наряду с ионами  $\text{F}^-$ , выступает L<sup>2</sup>, использующий при координации группы P=O и C=O [12]. Замена метильного радикала в группе C=O на –NR<sub>2</sub> приводит к воз-

никновению хелатирующей способности, и лиганд  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NBu}_2$  ( $\text{L}^3$ ), в зависимости от соотношения реагентов, координируется к  $\text{TiF}_4$  хелатно с образованием комплекса  $(\eta^2\text{-L}^3)\text{TiF}_4$  или монодентатно через более сильную по основности группу  $\text{P}=\text{O}$  в *цис*- $\text{Ti}(\text{L}^3)_2\text{F}_4$  [12]. Наряду с аддуктами обнаружены стереоизомеры димерного катиона  $\{(\mu\text{-F})[\text{Ti}(\eta^2\text{-L}^3)\text{F}_3]_2\}^+$ , в котором фрагменты  $[(\eta^2\text{-L}^3)\text{TiF}_3]^+$  с хелатно координированным лигандом связаны фторным мостиком [13]. С увеличением длины углеводородного мостика в  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{NMe}_2$  ( $\text{L}^4$ ) высокая хелатирующая способность сохранялась, и методами ЯМР  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  и  $^{13}\text{P}\{^1\text{H}\}$  при низких температурах удалось наблюдать в растворе конформационную изомерию семичленного гетероцикла  $\text{TiOPCCSO}$  в комплексе  $(\eta^2\text{-L}^4)\text{TiF}_4$  [14]. В его монокристалле обнаружены четыре кристаллографически независимые молекулы  $(\eta^2\text{-L}^4)\text{TiF}_4$  [15], в которых геометрия хелатных циклов  $\text{TiOPCCSO}$  попарно практически совпадает и, следовательно, в кристалле, как и в растворе, существуют два конформационных изомера [15]. В реакции  $\text{L}^4$  с  $\text{TaF}_5$  лиганд не только координируется хелатно с замещением иона фтора и образованием катиона  $[(\eta^2\text{-L})\text{TaF}_4]^+$ , но и выступает в качестве мостиковой группы, связывая две молекулы пентафторида  $(\mu\text{-L})[\text{TaF}_5]_2$  [16].

Цель настоящей работы – изучение методом ЯМР  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  комплексообразования  $\text{TiF}_4$  с представителем дифенилфосфорилалканонов, имеющим асимметрический атом углерода, 5-дифенилфосфорилгексан-3-оном –  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Et}$  (**L**) и представляющим собой рацемическую смесь энантиомеров. Проявление диастереотопии атомов фтора в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  фторокомплексов с оптически-активными бидентатными хелатными лигандами показано на примере диоксо- [17] и оксофторокомплексов вольфрама [18, 19]. Представляло интерес установить возможность идентификации и оценки методом ЯМР  $^{19}\text{F}$  относительных концентраций рацемических и *мезо*-стереоизомеров смешанных фторокомплексов, содержащих во внутренней сфере два монодентатных оптически активных лиганда (*R* и *R*), (*S* и *S*) или (*R* и *S*). Это также открывает возможности, путем введения фторидной метки, определять оптическую чистоту некоторых лекарственных препаратов и биологически активных соединений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение  $\text{TiF}_4$  получали фторированием порошка металла элементарным фтором в кварцевой системе. Лиганд **L** синтезировали по специально разработанной нами методике из коммерчески до-

ступных соответствующих хлорфосфина и енона в присутствии  $\text{AcOH}$  в среде ацетонитрила по схеме 1:

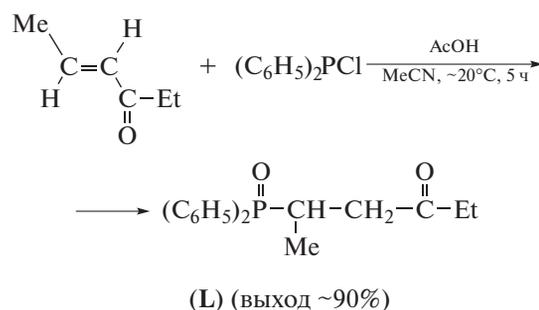


Схема 1.

Реакция протекает с высокой скоростью при комнатной температуре, легко масштабируется и позволяет получать аналитически чистое целевое соединение с выходом, близким к количественному.

**Синтез L.** К раствору 3.0 г (30.5 ммоль) гекс-4-ен-3-она в 24 мл абсолютного  $\text{MeCN}$  в атмосфере аргона последовательно прибавляли по каплям раствор 1.94 г (32.3 ммоль) ледяной  $\text{AcOH}$  в 14 мл абсолютного  $\text{MeCN}$  и раствор 6.42 г (29 ммоль) свежеперегнанного дифенилхлорфосфина в 10 мл абсолютного  $\text{MeCN}$ . Смесь перемешивали на магнитной мешалке 5 ч при комнатной температуре. Затем отгоняли растворитель, остаток выдерживали 2 ч при  $60^\circ\text{C}$  в вакууме (~1 Торр) и растворяли его в 40 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Полученный раствор фильтровали через основной носитель  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5.0 г), промывали 20 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Объединенные органические фильтраты упаривали в вакууме (~15 Торр), остаток растирали со смесью 25 мл  $\text{Et}_2\text{O}$  и 12.5 мл гексана. Образовавшийся кристаллический осадок отделяли, промывали смесью  $\text{Et}_2\text{O}$ –гексан (2 : 1) (2 × 37.5 мл) и сушили на воздухе. Получили 6.44 г лиганда **L**. Из промывных растворов дополнительно выделили 1.39 г продукта. Общий выход **L** 7.83 г (90%).  $T_{\text{пл}} = 97.5\text{--}98.5^\circ\text{C}$ .

Найдено, %: C 72.25; H 7.06; P 10.21.

Для  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{P}$

вычислено, %: C 71.99; H 7.05; P 10.31.

Спектр ПМР ( $\delta$ , м.д.; *J*, Гц.): 0.72 т. ( $\text{CH}_3\text{CH}_A\text{H}_B$ , 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ ), 1.14 д.д. ( $\text{CH}_3\text{CH}$ , 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ ,  $^2J_{\text{HP}} = 16.2$ ), 1.64 д. кв. ( $\text{CH}_3\text{CH}_A\text{H}_B$ , 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ ,  $^2J_{\text{HAB}} = 17.8$ ), 1.68 д. кв. ( $\text{CH}_3\text{CH}_A\text{H}_B$ , 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ ,  $^2J_{\text{HBA}} = 17.8$ ), 2.45–2.57 м. ( $\text{CH}_2\text{CH}$ , 2H), 3.16–3.25 м. (CH, 1H), 6.98–7.07 м. (*m*- + *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , 6H), 7.78–7.85 м. (*o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , 2H), 7.86–7.92 м. (*o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , 2H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.; *J*, Гц.): 7.34 с. ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 12.76 д. ( $\text{CH}_3\text{CH}$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 2.7$ ), 27.43 д. (CH,  $^1J_{\text{CP}} = 74.5$ ), 36.00 с. ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 41.46 с.

( $\text{CH}_2$ ), 128.42 д. (*m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^3J_{\text{CP}} = 10.9$ ), 128.50 д. (*m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^3J_{\text{CP}} = 10.9$ ), 130.92 д. (*o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 8.2$ ), 130.98 д. (*p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^4J_{\text{CP}} = 2.7$ ), 131.11 д. (*p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^4J_{\text{CP}} = 2.7$ ), 133.28 д. (*ipso*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^1J_{\text{CP}} = 94.5$ ), 133.60 д. (*ipso*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^1J_{\text{CP}} = 93.6$ ), 207.43 д. ( $\text{C}=\text{O}$ ,  $^3J_{\text{CP}} = 12.7$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\delta$ , м.д.): 33.53 с.

Настоящая методика была успешно опробована в укрупненном варианте (трехкратное увеличение загрузок).

Элементный анализ L выполняли в Лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН. Анализ C и H проводили на анализаторе Elementar vario Micro cube, на фосфор – на спектрофотометре Agilent Cary 100 в виде фосфорномolibденовой гетерополикислоты после минерализации образцов концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по Кьельдалю.

Температуру плавления определяли на приборе MPA 120 EZ-Melt automated melting point apparatus (Stanford Research Systems).

Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  растворов регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE-300. Химические сдвиги ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}$  измеряли относительно  $\text{CCl}_3\text{F}$  и 85%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  соответственно. Для исследований готовили раствор с отношением L :  $\text{TiF}_4 = 2.1$  (несколько выше 2), чтобы получить основным продуктом комплекс  $\text{TiF}_4\text{L}_2$ . Расчетное количество  $\text{TiF}_4$  вводили в раствор L в предварительно осушенном  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 мин при комнатной температуре,  $\text{TiF}_4$  растворялся полностью. Все операции проводили в атмосфере сухого азота.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Была изучена зависимость спектров ЯМР  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  раствора от температуры в интервале 263–313 К. При 313 К в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  (рис. 1) основными сигналами были группа широких перекрывающихся линий в области 138.0–142.5 м.д. и широкий сигнал при 200.5 м.д., что указывало на протекание процессов обмена лигандов. Положение наблюдаемых сигналов в областях химических сдвигов изученных ранее комплексов тетрафторида титана с дифенилфосфорилалканами *цис*- $\text{TiF}_4(\text{L}^{1,2})_2$  [11, 12] и равенство суммарной относительной интенсивности линий A', B', A'' в сильном поле и сигнала при 200.5 м.д. указывало на образование тетрафторокомплекса титана *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$ . Широкие линии в сильном поле мы отнесли к сигналам атомов фтора  $\text{F}^1$ , расположенных в *транс*-положении друг к другу [11, 12]. Сигнал в слабом поле при 200.5 м.д. отнесен к атомам фтора  $\text{F}^2$ , находящимся в *транс*-положении к

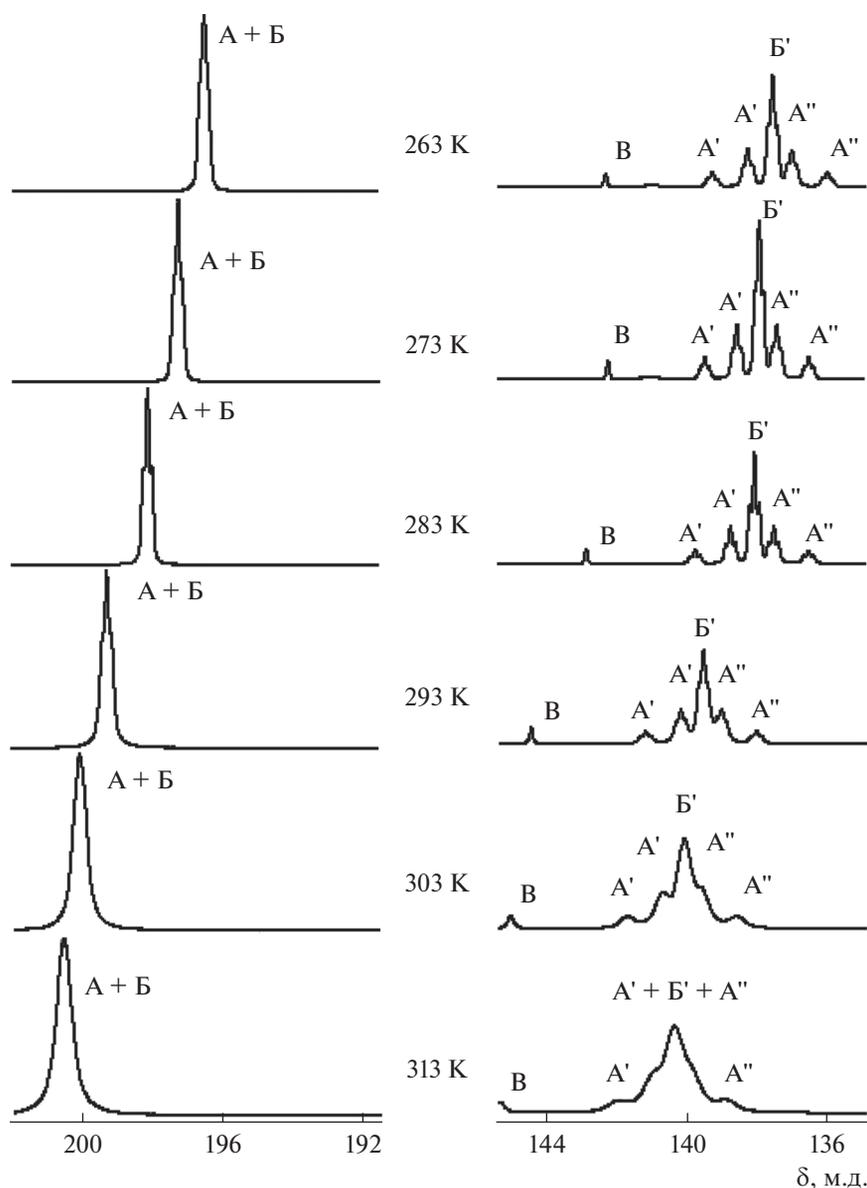
группам  $\text{P}=\text{O}$  на ординатах  $\text{F}-\text{Ti}-\text{OP}\cdots\text{L}$ . Малоинтенсивный сигнал B свидетельствует о присутствии в растворе *транс*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$  в незначительной концентрации.

При снижении температуры до 303 К и ниже сигналы в области атомов фтора  $\text{F}^1$  начинают расширяться. При 293 К обнаружено пять резонансных линий, проявляющих тонкую структуру триплетов при 283 К (рис. 1). Суммарная интенсивность двух пар триплетов A' и A'' (в пределах погрешности) равна интенсивности триплетта B'. Тонкую структуру триплетта проявляет также линия в слабом поле, отнесенная к атомам фтора  $\text{F}^2$ , находящимся в *транс*-положении к группе  $\text{P}=\text{O}$  лиганда. Наилучшее разрешение спектра наблюдается при 283 К (рис. 2), а дальнейшее понижение температуры приводит к уширению сигналов.

В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  при 300 К атомам фосфора координированных лигандов *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$  отвечает интенсивный синглет при 48.5 м.д. (рис. 3).

Обычно спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  первого порядка *цис*-тетрафторокомплексов с монодентатно координированными лигандами  $\text{TiF}_4\text{X}_2$  представляют собой два триплетта равной интенсивности, отвечающих двум парам неэквивалентных атомов фтора – на ординатах  $\text{F}^1-\text{Ti}-\text{F}^1$  и  $\text{F}^2-\text{Ti}-\text{X}$  октаэдра [20–22]. Появление большего числа мультиплетных резонансных линий в области сигналов атомов фтора  $\text{F}^1$ , расположенных в *транс*-положении друг к другу, можно объяснить присутствием в растворе стереоизомеров *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$ , поскольку лиганд L, имеющий асимметрический атом углерода, существует в виде рацемической смеси R- и S-энантиомеров. Нельзя также исключить образования конформационных изомеров комплекса вследствие заторможенного вращения координированных лигандов L. Для отнесения наблюдаемых резонансных линий и установления причины появления необычной группы резонансных линий в области химических сдвигов сигналов атомов фтора  $\text{F}^1$ , рассмотрим зависимость спектров ЯМР  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  раствора от температуры (рис. 1) более подробно.

Обращают на себя внимание особенности температурного поведения пар сигналов A' и A'': сдвиг в противоположных направлениях с понижением температуры при сохранении величины разности резонансных частот ( $\Delta\nu = 284.4$  Гц) между мультиплеттами в парах A' и A'' и уменьшение различий в их относительной интенсивности. Эти факторы, а также равенство суммарных интегральных интенсивностей пар линий A' и A'' поз-



**Рис. 1.** Зависимость спектров ЯМР  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  раствора  $\text{TiF}_4 + 2\text{L}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  от температуры. А, А', А'' –  $\text{F}^2, \text{F}^1, \text{F}^{1'}$ ; Б, Б' –  $\text{F}^2, \text{F}^1$  оптических стереоизомеров I и II комплекса *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$ ; В –  $\text{F}^1$  – *транс*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$ .

воляют отнести их к резонансным линиям компонент XY спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  второго порядка ( $\text{A}_2\text{XY}$ ) октаэдрического тетрафторокомплекса *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$ , в котором атомы фтора в *транс*-положении друг к другу неэквивалентны  $\text{F}^1\text{--Ti--F}^{1'}$ . Такое отнесение подтверждается также уменьшением различий (выравниванием) относительной интенсивности “внешних” и “внутренних” линий пар триплетов А' и А'' с увеличением разности химических сдвигов между ними, т.е. приближение к спектру первого порядка – двум дублетам

триплетов равной интенсивности. Сохраняющуюся при снижении температуры разность резонансных частот между мультиплетами в парах А' и А'' мы отнесли к константе спин-спиновой взаимодействия (КССВ) между ядрами неэквивалентных атомов фтора  $J_{\text{F}^1\text{F}^{1'}} = 284.4$  Гц на ординате  $\text{F}^1\text{--Ti--F}^{1'}$ .

Таким образом, две пары мультиплетов А' и А'' мы отнесли к атомам фтора  $\text{F}^1$  в *транс*-положении друг к другу стереоизомера *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$  (I), в котором они неэквивалентны  $\text{F}^1\text{--Ti--F}^{1'}$ , а три-

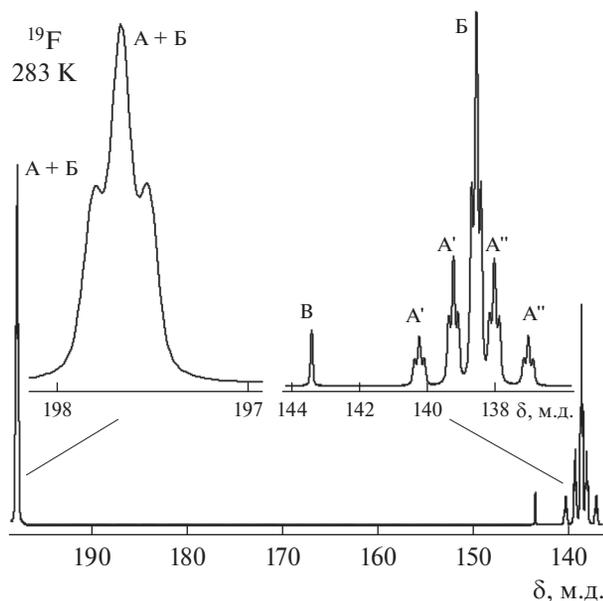


Рис. 2. Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  раствора  $\text{TiF}_4 + 2\text{L}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 283 К.

плет В' – к стереоизомеру *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$  (II), в котором атомы фтора в *транс*-положении друг к другу эквивалентны  $\text{F}^1\text{--Ti--F}^1$ . Оба стереоизомера присутствуют в растворе в равных концентрациях. Разделить резонансные сигналы ЯМР  $^{19}\text{F}$  атомов фтора  $\text{F}^2$ , расположенных в *транс*-положении к лиганду на ординатах  $\text{F}^2\text{--Ti--L}$  стереоизомеров I и II (А и Б), при снижении температуры не удалось и в спектре им отвечает линия в слабом поле (А + Б), по форме напоминающая триплет (рис. 1). Его интенсивность равна суммарной интенсивности сигналов атомов фтора  $\text{F}^1$  изомеров I и II (А', А'', Б'), химические сдвиги которых различаются. Значения КССВ между неэквивалентными концевыми атомами фтора, находящимися в *цис*-положении друг к другу ( $J_{\text{F}^2\text{F}^1}$  и  $J_{\text{F}^2\text{F}^1'}$ ) стереоизомеров I и II в пределах ошибки совпадают (38.2 Гц). Их величина более чем в 7 раз ниже значения КССВ между *транс*-расположенными атомами фтора ( $J_{\text{F}^1\text{F}^1'} = 284.4$  Гц) в стереоизомере I. Это подтверждает сделанный на основании обобщения экспериментальных данных по изучению стереохимии смешанных фторидов групп IV–VI в кристаллическом состоянии и в растворе [23] вывод о преимущественном характере межлигандных взаимодействий через центральный атом в октаэдрических комплексах  $d^0$ -переходных металлов, между лигандами, находящимися в *транс*-положении друг к другу. Наблюдаемая величина  $J_{\text{F}^1\text{F}^1'}$  существенно превышает КССВ между мостико-

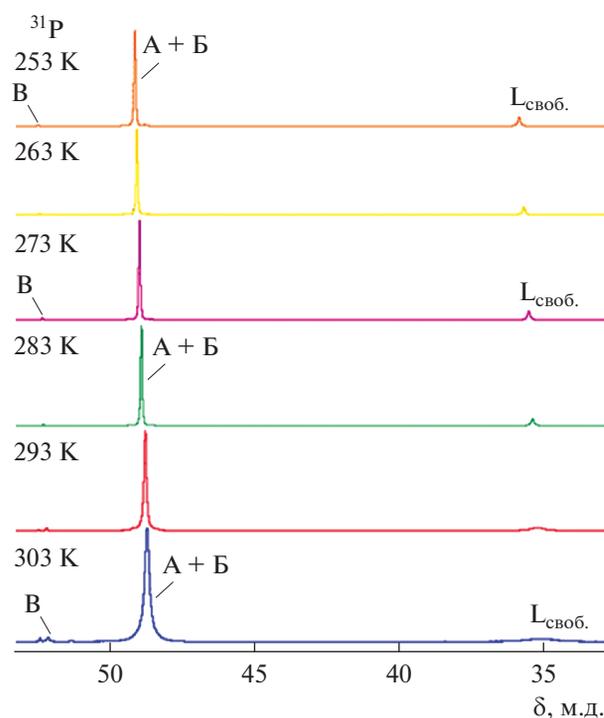


Рис. 3. Зависимость спектров ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  раствора  $\text{TiF}_4 + 2\text{L}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  от температуры. А + Б –  $^{31}\text{P}$  лиганда L оптических стереоизомеров I и II комплекса *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$ ; В –  $^{31}\text{P}$  лиганда в *транс*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$ .

вым и *транс*-концевыми атомами фтора в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  димерных комплексов  $[\text{M}_2\text{F}_{11}]^-$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}, \text{Ti}$ ) [23–27] и  $\text{M}_2\text{F}_{10}\text{L}$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) [28], значения которых лежат в интервале 150–175 Гц.

Образование в растворе стереоизомеров I и II комплекса *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$ , по нашему мнению, связано с существованием лиганда L в виде рацемической смеси двух оптических R- и S-изомеров.

Комплекс *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$  в растворе может образовывать три оптических стереоизомера: *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_R\text{L}_R$ , *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_S\text{L}_S$  и *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_R\text{L}_S$  (схема 2). В соответствии с теорией статистического распределения лигандов [29], вероятность образования стереоизомеров, содержащих две одноименные по оптической активности – правовращающие или левовращающие молекулы лиганда (*цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_R\text{L}_R$  и *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_S\text{L}_S$ ) в два раза ниже, чем содержащих противоположные по направлению оптической активности лиганды – *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_R\text{L}_S$ . Следовательно, суммарная концентрация первых двух должна быть равной концентрации последнего, что и наблюдается. Поскольку лиганд является рацематной смесью энантиомеров, это подтверждает возможность существования в растворе трех оптических стереоизомеров тетрафторокомплекса *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$  (схема 2):

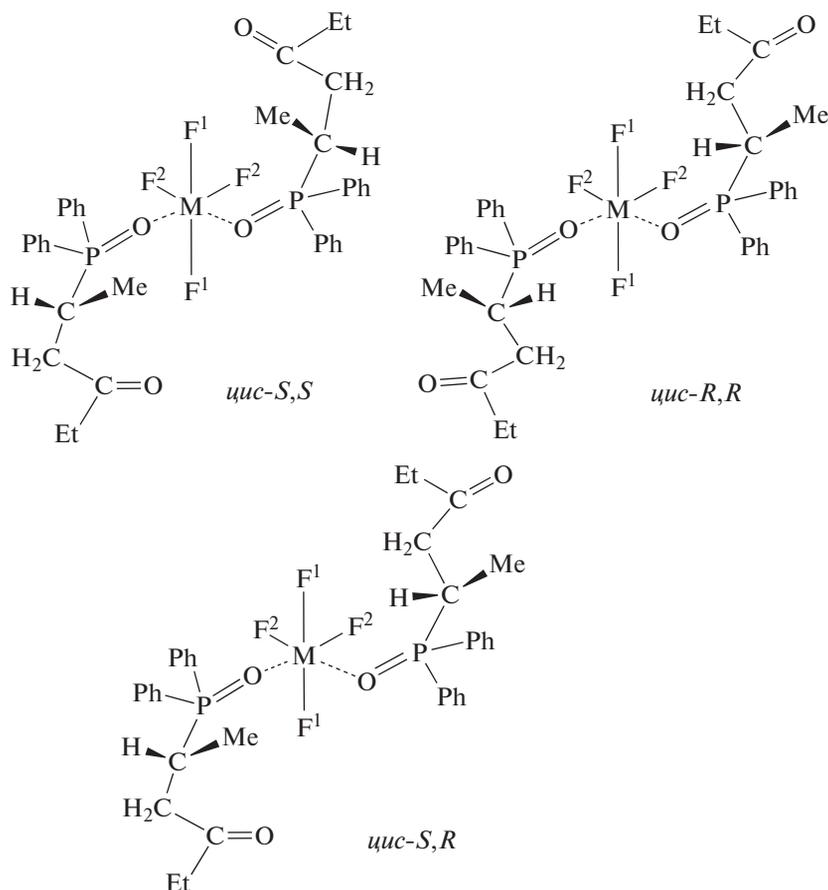
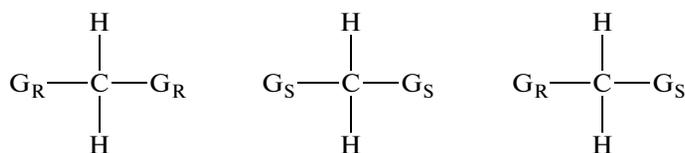


Схема 2.

Для отнесения групп линий А, А', А'' и Б, Б' в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  к определенным оптическим стереоизомерам *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}_2$  мы выбрали за основу фундаментальные работы по определению стереохимической конфигурации хиральных молекул органических соединений методами ЯМР спектроскопии [30, 31]. В частности, рассмотрение органических молекул, имеющих два асимметрических центра, разделенных одним углеродным атомом. Органические молекулы, содер-

жащие симметрично расположенные хиральные группы ( $G_R$ ,  $G_S$ ) могут существовать в двух формах, называемых *мезо* или оптически неактивным изомером и оптически активными рацемическими изомерами, присутствующими в виде двух энантиомеров (схема 3) [30]. Для таких симметричных молекул предполагалось [32], что соотношения симметрии между протонами позволят различать *мезо* и рацемические стереоизомеры методом ЯМР (схема 3):



Энантиомеры рацемического изомера мезо-Изомер

Схема 3.

В энантиомерах рацемического изомера две хиральные группы ( $G_R$  или  $G_S$ ) имеют одинаковую абсолютную конфигурацию, тогда как в *мезо*-форме они имеют противоположные конфигурации [30]. Из этого следует, что в энантиомерах ра-

цемического изомера два протона мостикового атома углерода могут поменяться операцией симметрии  $C_2$ , поэтому должны быть изохронными [30] и в спектрах ПМР не различаются. В *мезо*-изомере протоны у мостикового атома углерода

не могут быть совмещены никакой операцией симметрии, поэтому они диастереотопны, должны быть анизохронными [30] и могут различаться в спектрах ПМР.

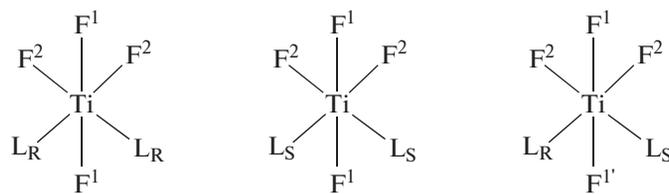
Мы применили эти выводы к возможным оптическим стереоизомерам I и II октаэдрического тетрафторокомплекса *цис*-TiF<sub>4</sub>L<sub>2</sub> (схема 4), заменив атом углерода на атом титана, а атомы водорода – на аксиальные атомы фтора F<sup>1</sup>. В энантиомерах *цис*-TiF<sub>4</sub>L<sub>R</sub>L<sub>R</sub> и *цис*-TiF<sub>4</sub>L<sub>S</sub>L<sub>S</sub> рацемического стереоизомера октаэдрического комплекса TiF<sub>4</sub>L<sub>2</sub>, содержащих симметрично расположенные одноименные энантиомеры лиганда, последние могут быть совмещены путем вращения вокруг оси второго порядка C<sub>2</sub> – биссектрисы угла OTiO (схема 2), лежащей в экваториальной плоскости октаэдра перпендикулярно ординате F<sup>1</sup>–Ti–F<sup>1</sup>. Из этого следует, что в энантиомерах рацемического изомера, при условии одинаковой абсолютной конфигурации координированных лигандов L, аксиальные атомы фтора могут меняться операцией симметрии C<sub>2</sub>, должны быть изохронными, а их химические сдвиги не различаются.

В *мезо*-стереоизомере октаэдрического комплекса *цис*-TiF<sub>4</sub>L<sub>R</sub>L<sub>S</sub> лиганды, координирован-

ные к центральному иону, имеют противоположные конфигурации и не связаны никакой операцией симметрии, поэтому аксиальные атомы фтора анизохронны и могут различаться по химическим сдвигам.

Учитывая вышесказанное, стереоизомер I, в котором аксиальные атомы фтора находятся в *транс*-положении друг к другу, стерически неэквивалентны и различаются по химическим сдвигам F<sup>1</sup> и F<sup>1'</sup> и которому в спектре ЯМР <sup>19</sup>F отвечает группа линий A, A', A'', по нашему мнению, является *мезо*-стереоизомером октаэдрического тетрафторокомплекса *цис*-TiF<sub>4</sub>L<sub>R</sub>L<sub>S</sub>.

Сtereoизомер II, в котором атомы фтора в *транс*-положении эквивалентны и которому в спектре ЯМР <sup>19</sup>F отвечают два триплета B и B' равной интенсивности, мы отнесли к сумме оптически активных энантиомеров *рацемического* стереоизомера *цис*-TiF<sub>4</sub>L<sub>R</sub>L<sub>R</sub> (IIa) и *цис*-TiF<sub>4</sub>L<sub>S</sub>L<sub>S</sub> (IIб), находящихся в равных концентрациях. Учитывая, что геометрическое расположение лигандов L относительно атомов фтора F<sup>1</sup> симметрично, последние эквивалентны, изохронны и в спектре ЯМР <sup>19</sup>F не различаются.



Энантиомеры IIa и IIб рацемического изомера *мезо*-Изомер I *цис*-TiF<sub>4</sub>L<sub>2</sub>

Схема 4.

Суммарная концентрация оптически активных энантиомеров IIa и IIб рацемического изомера должна быть равна концентрации *мезо*-стереоизомера I *цис*-TiF<sub>4</sub>L<sub>R</sub>L<sub>S</sub> [18], что и наблюдается. Различить сигналы от ядер атомов фосфора оптически активных стереоизомеров IIa и IIб и *мезо*-стереоизомера I комплекса *цис*-TiF<sub>4</sub>L<sub>2</sub> в спектрах ЯМР <sup>31</sup>P не удалось (рис. 2).

Для комплекса *транс*-TiF<sub>4</sub>L<sub>2</sub> в растворе также возможно образование *мезо-транс*-TiF<sub>4</sub>L<sub>R</sub>L<sub>S</sub> и оптически активных энантиомеров *транс*-TiF<sub>4</sub>L<sub>R</sub>L<sub>R</sub> и *транс*-TiF<sub>4</sub>L<sub>S</sub>L<sub>S</sub> рацемического стереоизомера, однако наблюдать их отдельные сигналы не удалось. Это может быть связано с усреднением эффектов оптической стереоизомерии хиральных лигандов при их *транс*-расположении в координационной сфере, что обеспечивает им свободу вращения.

Таким образом, установлено образование оптических стереоизомеров октаэдрического ком-

плекса *цис*-TiF<sub>4</sub>L<sub>2</sub> с представителем фосфорилированных кетонов, имеющим асимметрический атом углерода в алифатическом радикале. На основе анализа спектров ЯМР <sup>19</sup>F с применением концепции гетеротропности сделано заключение об относительной стереохимической конфигурации присутствующих в растворе энантиомеров хирального и *мезо*-оптически неактивного стереоизомеров. В *мезо*-стереоизомере *цис*-TiF<sub>4</sub>L<sub>R</sub>L<sub>S</sub> атомы фтора F<sup>1</sup>, расположенные на одной ординате октаэдра (в *транс*-положении друг к другу), стерически неэквивалентны, различаются по химическим сдвигам и между ними наблюдается КС-СВ J<sub>F<sup>1</sup>F<sup>1'</sup></sub>. В энантиомерах оптически активного рацемического стереоизомера *цис*-TiF<sub>4</sub>L<sub>R</sub>L<sub>R</sub> и *цис*-TiF<sub>4</sub>L<sub>S</sub>L<sub>S</sub> атомы фтора в *транс*-положении друг к другу эквивалентны и в спектре ЯМР <sup>19</sup>F комплексу отвечают два триплета равной интенсивности. Разработана новая методика синтеза с

высоким выходом фосфорилированных кетонов из коммерчески доступных реагентов.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках Госзадания ИОНХ РАН (гос. регистрация № 01201353365).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nikiforov G.B., Roesky H.W., Koley D.* // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 258–259. P. 16.
2. *Benjamin S.L., Levason W., Reid G.* // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 1460.
3. *Haiges R., Deokar P., Christe K.O.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. 5431.
4. *Kühnel M.F., Holstein P., Kliche M. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2012. V. 18. P. 10701.
5. *Shetty D., Choi S.Y., Jeong J.M. et al.* // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. P. 9732.
6. *McBride W.J., Sharkey R.M., Karacay H. et al.* // *J. Nucl. Med.* 2009. V. 50. P. 991.
7. *Garbutcheon-Singh K.B., Grant M.P., Harper B.W. et al.* // *Curr. Top. Med. Chem.* 2011. V. 11. P. 521.
8. *Buettner K.M., Valentine A.M.* // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 1863.
9. *Eger S., Immel T.A., Claffey J. et al.* // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 1292.
10. *Beste A., Kramer O., Gerhard A. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 1999. V. 11. P. 2037.
11. *Ильин Е.Г., Паршаков А.С., Яржемский В.Г. и др.* // Докл. РАН. 2015. Т. 465. № 3. С. 314 (*Il'in E.G., Parshakov A.S., Yarzhemskii V.G. et al.* // *Dokl. Chem.* 2015. V. 465. Pt. 1. P. 272). doi 10.1134/S0012500815110075).
12. *Ильин Е.Г., Паршаков А.С., Данилов В.В. и др.* // Докл. РАН. 2016. Т. 471. № 2. С. 163 (*Il'in E.G., Parshakov A.S., Danilov V.V. et al.* // *Dokl. Chem.* 2016. V. 471. Part 1. P. 314. doi 10.1134/S0012500816110045).
13. *Ильин Е.Г., Ковалев В.В., Нестерова Н.П. и др.* // Докл. РАН. 2008. Т. 423. № 4. С. 493.
14. *Ильин Е.Г., Паршаков А.С., Привалов В.И. и др.* // Докл. РАН. 2016. Т. 467. № 5. С. 547 (*Il'in E.G., Parshakov A.S., Privalov V.I. et al.* // *Dokl. Chem.* 2016. V. 467. Pt. 2. P. 122. doi 10.1134/S0012500816040054).
15. *Ильин Е.Г., Паршаков А.С., Александров Г.Г. и др.* // Докл. РАН. 2016. Т. 470. № 2. С. 176 (*Il'in E.G., Parshakov A.S., Aleksandrov G.G. et al.* // *Dokl. Chem.* 2016. V. 470. P. 255. doi 10.1134/S0012500816090068).
16. *Ильин Е.Г., Паршаков А.С., Данилов В.В. и др.* // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 5. С. 318 (*Il'in E.G., Parshakov A.S., Danilov V.V. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2018. V. 44. 10. P. 619. doi 10.1134/S1070328418100068).
17. *Calve I.J., Guerchais J.E., Kergoat R., Kheddar N.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1979. V. 33. P. 95.
18. *Кокунов Ю.А., Бочкарева В.А., Чубар Ю.Д., Буслаев Ю.А.* // Коорд. химия. 1980. Т. 6. № 8. С. 1205.
19. *Кокунов Ю.А., Бочкарева В.А., Буслаев Ю.А.* // Коорд. химия. 1980. Т. 6. № 11. С. 1619.
20. *Muetterties E.L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1960. V. 82. P. 1082.
21. *Ковалев В.В., Ильин Е.Г.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 1. С. 67 (*Kovalev V.V., Il'in E.G.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. № 1. P. 63. doi 10.1134/S0036023616010125).
22. *Ковалев В.В., Ильин Е.Г.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 9. С. 1244 (*Kovalev V.V., Il'in E.G.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. № 9. P. 1191. doi 10.1134/S0036023616090114).
23. *Buslaev Yu.A., Ilyin E.G.* // *Soviet Sci. Rev. B.* 1987. V. 1. p. 90
24. *Edwards A.J., Jones G.R.* // *J. Chem. Soc. A.* 1970. P. 1491.
25. *Brownstein S.* // *Inorg. Chem.* 1973. V. 12. P. 584.
26. *Dean P.A.W., Fergusson B.J.* // *Canad. J. Chem.* 1974. V. 52. P. 667.
27. *Ilyin E.G., Buslaev Yu.A.* // *J. Fluor. Chem.* 1984. V. 25. № 1. P. 57.
28. *Ilyin E.G., Buslaev Yu.A., Ignatov M.E. et al.* // *J. Fluor. Chem.* 1978. V. 12. P. 381.
29. *Calingaert G., Beatty H.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1939. V. 61. P. 2748.
30. *Gaudemer A.* // *Stereochemistry: Fundamentals and Methods. V. 1. Determination of Configurations by Spectroscopic Methods* / Ed. Kagan H.B. Stuttgart: Georg Thieme Publishers, 1977. P. 73.
31. *Elieil E.L., Wilen S.H., Doile M.P.* *Basic Organic Stereochemistry.* John. Wiley & Sons, Inc., 2001. 754 p.
32. *Mislow K., Raban M.* *Topics in Stereochemistry. V. I.* N.Y.: Interscience Publishers, 1967. p. 73.