

НОВЫЙ ТЕТРАЗОЛЬНЫЙ ТРИПОДАЛЬНЫЙ ЛИГАНД НА ТРИФЕНИЛФОСФИНОКСИДНОЙ ПЛАТФОРМЕ

© 2019 г. О. В. Быховская, А. Г. Матвеева*, М. П. Пасечник, А. В. Вологжанина,
С. В. Матвеев, И. Ю. Кудрявцев, Т. В. Баулина, В. К. Брель

Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмейнова Российской академии наук,
ул. Вавилова 28, Москва, 119991 Россия

*e-mail: matveeva@ineos.ac.ru

Поступило в Редакцию 7 августа 2019 г.

После доработки 7 августа 2019 г.

Принято к печати 15 августа 2019 г.

Синтезирован новый тетразольный триподальный лиганд – трис[2-(тетразол-5-илметокси)фенил]фосфиноксид. Его строение в кристалле и растворах установлено методами рентгеноструктурного анализа, колебательной и мультиядерной (^1H , ^{13}C , ^{31}P) ЯМР спектроскопии. Координационные свойства полидентатного лиганда исследованы на примере комплексообразования с лантаном(III).

Ключевые слова: тетразольные триподальные лиганда, трис[2-(тетразол-5-илметокси)фенил]фосфиноксид, комплексы La(III)

DOI: 10.1134/S0044460X19120126

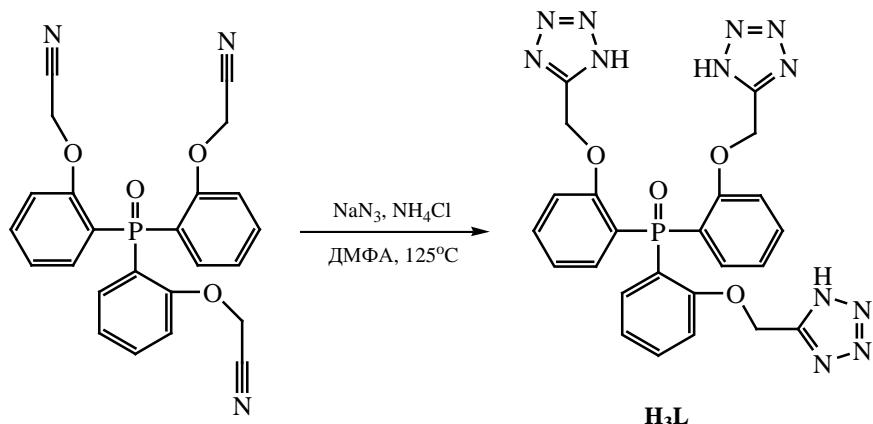
Тетразольный фрагмент как функциональная группа играет все более важную роль в координационной и медицинской химии, а также в различных приложениях материаловедения, включая координационные полимеры, люминесцентные устройства и спин-кроссоверы [1–5]. Так, например, 5-замещенная-1H-тетразолатная группа часто используется в качестве устойчивой к метаболизму биоизостерической замены карбоксильной группы в синтезах аналогов в лекарственной химии. Многие производные тетразола и их комплексы с металлами обладают выраженной биологической активностью [6]. Поэтому изучение структур тетразолов имеет отношение к нескольким аспектам как координационной, так и медицинской химии из-за возрастающей важности лекарственных препаратов на основе металлов. В последние годы в исследовании координационных соединений тетразола был достигнут значительный прогресс благодаря возможности их применения в различных областях. Они используются при создании катализаторов, функциональных полимеров с заданными свойствами, а также люминесцентных, электропроводящих и магнитных материалов

[1–4]. Тетразолатные лиганда успешно применяются в координационных соединениях с *d*- и *f*-элементами для активации люминесценции с помощью эффекта антенны, что представляет интерес при создании светоизлучающих материалов [1–4].

Среди множества полигенных тетразольных лигандов известно всего несколько примеров триподальных лигандов с разнообразными каркасами, содержащими тетразольные циклы в подвесках [1, 2]. Установлено, что эти соединения образуют прочные комплексы с катионами *d*- и *f*-элементов. Среди них найдены соединения, формирующие координационные полимеры с разнообразными полезными свойствами [1]. Комплексы с Fe(II) демонстрируют свойства спин-кроссоверов, а комплексы с лантанидами известны как многообещающие контрастные реагенты для магниторезонансной томографии и катализа [2, 7, 8].

Продолжая наши исследования по созданию триподальных лигандов на платформе трифенилфосфиноксида [9, 10], мы синтезировали новый триподальный лиганд, содержащий в подвесках тетразольные фрагменты, и исследовали его координационные свойства.

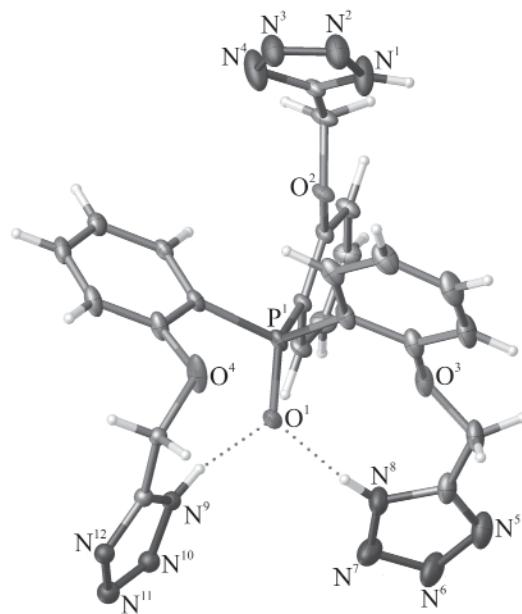
Схема 1.



Тетразольный лиганд $\mathbf{H}_3\mathbf{L}$ был синтезирован по известной методике [11, 12] взаимодействием соответствующего цианпроизводного [13] с азидом аммония, полученного, в свою очередь, *in vitro* из азида натрия и хлорида аммония (схема 1).

Лиганд $\mathbf{H}_3\mathbf{L}$ выделен в виде белого мелкокристаллического порошкообразного вещества, хорошо растворимого в ДМФА и ДМСО и умеренно растворимого в MeOH, EtOH и воде. Состав и строение полученного соединения подтверждены данными элементного анализа, ИК, КР и ЯМР (^1H , ^{13}C и ^{31}P) спектроскопии.

Молекулярное строение лиганда $\mathbf{H}_3\mathbf{L}$ установлено методом рентгеноструктурного анализа

Рис. 1. Общий вид молекулы лиганда $\mathbf{H}_3\mathbf{L}$ в кристалле.

(рис. 1). Длины валентных связей обычные, углы стандартные. Конформация соединения определяется наличием двух внутримолекулярных водородных связей. В данном соединении два из трех гетероциклов образуют водородные связи N–H···O [$r(\text{N} \cdots \text{O}) = 2.618(1)–2.763(2)$ Å, угол NHO = 164–167°] с двумя неподеленными электронными парами фосфорильной группы. В результате атомы кислорода O¹, O³ и O⁴ оказываются по одну сторону от плоскости, образованной тремя атомами углерода, связанными с атомом P¹. Третий гетероцикл в образовании внутримолекулярных связей не участвует, однако образует межмолекулярную водородную связь N–H···N [$r(\text{N} \cdots \text{N}) = 2.845(1)$ Å, угол NHN = 161°] с одним из атомов азота гетероцикла, что приводит к образованию водородно-связанных димеров (рис. 2). При этом атом кислорода O² и гетероцикл, благодаря возможности свободного вращения фенильных колец относительно связей P–C, оказываются развернуты по отношению к фосфорильной группе.

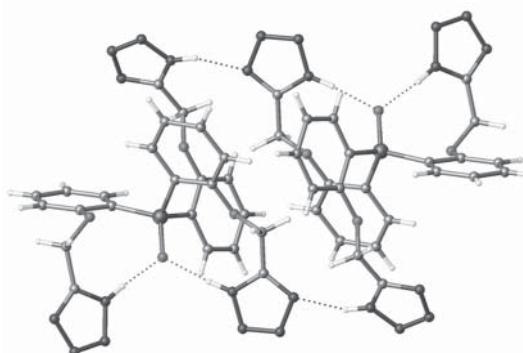
Рис. 2. Внутри- и межмолекулярные водородные связи в димере соединения $\mathbf{H}_3\mathbf{L}$ (изображены пунктиром).

Таблица 1. Избранные данные ИК спектроскопии (см^{-1}) для соединений $\mathbf{H}_3\mathbf{L}$ и $\mathbf{1}$ в твердом состоянии и растворах

Соединение	Образец	$\nu(\text{P=O})$	Колебания тетразольных колец	$\nu(\text{NH}), \nu(\text{OH})$
$\mathbf{H}_3\mathbf{L}$	Кристаллический	1098	1561, 1211	~2700
	Раствор в $\text{DMCO}-d_6$	1154	1562, 1221	~3300, ~2100
$\mathbf{1}$	Твердый	1125	1575, 1414, 1221	~3250
	Раствор в $\text{DMCO}-d_6$	1129	1571, 1408, 1223	~3400 ^a
	Раствор в CD_3OD	— ^b	1571, 1560, 1416, 1221	~3350 ^a

^a Широкая интенсивная полоса воды в растворителе.

^b Полоса свободной группы P=O отсутствует. Область поглощения координированной группы P=O закрыта поглощением CD_3OD . См. текст.

Образование конформации с согласованной ориентацией трех тетразольных заместителей и фосфорильной группы для координации с катионом металла также легко может быть достигнуто при свободном вращении фенильных колец.

Исследование способа координации лиганда и строения его лантанового комплекса в твердом состоянии и растворах проводили методом ИК и ЯМР спектроскопии. Колебательные спектры лиганда $\mathbf{H}_3\mathbf{L}$ и его лантанового комплекса $\mathbf{1}$ были интерпретированы в соответствии с расчетом частот и форм нормальных колебаний 5-замещенных тетразолов [14] и родственного триподального лиганда на трифенилфосфиноксидной платформе $(2\text{-Bu}_2\text{NC(O)CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4)_3\text{PO}$ [9]. Согласно анализу колебаний 5-метил-замещенного тетразола [14], в области 1580–1560 см^{-1} проявляются смешанные колебания $\nu(\text{C=N})$ и $\nu(\text{C=C})$; в области 1440–1410 см^{-1} проявляются эти же колебания, смешанные с деформационными колебаниями $\delta(\text{CH})$. В области 1250–1260 см^{-1} регистрируются колебания $\nu(\text{C–N})$ и $\nu(\text{C–C})$, смешанные с колебаниями $\delta(\text{NH})$; в области 1100–1040 см^{-1} наблюдаются неплоские деформационные колебания связей NH . В этих же областях проявляются колебания фенильных фрагментов (1500–1600 см^{-1}) и смешанные колебания $\nu(\text{C–O–C})$, содержащие некоторый вклад $\nu(\text{P=O})$ (1260–1230 см^{-1}) [9]. Наложение полос существенно затрудняет анализ колебательных спектров.

В спектре КР кристаллического образца $\mathbf{H}_3\mathbf{L}$ колебания, характеризующие тетразольный цикл, не определяются, видимо, из-за наложения полос других колебаний. В ИК спектре (табл. 1)

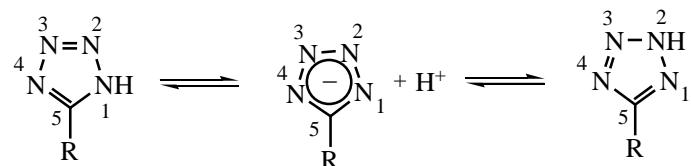
наблюдаются полосы при 1561 и 1211 см^{-1} . Валентные колебания $\nu(\text{NH})$ проявляются в виде широкой неразрешенной полосы с максимумом при ~2700 см^{-1} , что характерно для NH групп, образующих водородные связи [15]. По данным РСА, атом кислорода фосфорильной группы образует бифуркатную внутримолекулярную водородную связь с протонами двух тетразольных циклов, а атом азота одного из связанных циклов – межмолекулярную водородную связь с протоном свободного тетразольного цикла соседней молекулы. В ИК спектре кристаллического образца полоса $\nu(\text{P=O})$ наблюдается при 1098 см^{-1} . Близкое значение частоты $\nu(\text{P=O})$ фосфорильной группы имеют триол $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{PO}$ [16] и фосфиноксид $(2\text{-HOC}_6\text{H}_4)_3\text{P=O}$ [17], образующие трифуркатную внутримолекулярную водородную связь.

В спектре раствора лиганда в $\text{DMCO}-d_6$ полоса группы P=O , образующей бифуркатную Н-связь, отсутствует и появляется полоса при 1154 см^{-1} , которая может быть отнесена к колебанию фосфорильной группы, образующей одну водородную связь, как, например, в фосфорилалканолах $\text{Ph}_2\text{P(O)(CR}_2\text{)}_n\text{CH}_2\text{CH(OH)Me}$ ($n = 0, 1$; $\text{R} = \text{H, Me}$) [18]. Широкие полосы при ~3300 и ~2100 см^{-1} соответствуют колебаниям свободных и участвующих в образовании внутримолекулярной Н-связи групп NH [15].

ИК спектры раствора $\mathbf{H}_3\mathbf{L}$ в CD_3OD не регистрировали из-за низкой растворимости лиганда наряду с сильным поглощением растворителя..

В спектре ЯМР ^1H раствора соединения $\mathbf{H}_3\mathbf{L}$ в $\text{DMCO}-d_6$ в области 7.25–7.60 м. д. присутствуют сигналы различной мультиплетности, принадле-

Схема 2.



жащие фенильным протонам трифенилfosфиноксидной платформы, и синглетный сигнал с химическим сдвигом 5.37 м. д., соответствующий метиленовым протонам. Интенсивность сигналов согласуется с предлагаемой структурой. Ожидаемый сигнал протона N–H группы в спектре не проявляется, что, впрочем, довольно частое явление для спектров тетразолов. Как известно, кислотность 5-замещенных 1H-тетразолов, определяемая диссоциацией протона N–H группы, близка к кислотности карбоновых кислот, и в растворах существует равновесие 1H- и 2H-таутомерных форм [19, 20] (схема 2). Это приводит к значительному уширению сигнала протона N–H группы.

В спектре ЯМР ^{13}C (табл. 2) наряду с сигналами углеродных атомов фенильных колец и сигналом углерода CH_2O -группы в слабом поле регистрируется сигнал ($\delta_{\text{C}} = 153.9$ м. д.), относящийся к атому углерода тетразольного цикла. В спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ при 29.4 м.д. присутствует синглетный сигнал в области, характерной для замещенных триарилfosфиноксидов (табл. 2). Значение δ_{P} несколько выше ожидаемого, по-видимому, вследствие образования связи $\text{P}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$, что согласуется с данными ИК спектроскопии. Отметим, что величины δ_{P} родственных триподальных лигандов на трифенилfosфиноксидной платформе, в которых $\text{P}=\text{O}$ группа свободна, не превышают 24–25 м. д. [10].

Таблица 2. Избранные данные спектроскопии ЯМР для лиганда H_3L и его комплекса 1 в растворах

Соединение	Растворитель	$\delta_{\text{P}}(W_{1/2})^{\text{a}}$, м. д.	$\delta_{\text{H}}(\text{OCH}_2)$, м. д.	$\delta_{\text{C}}(\text{C}^2\text{Ar})^{\text{b}}$, м. д.	$\delta_{\text{C}}(\text{C}^5)$, м. д.	$\delta_{\text{C}}(\text{OCH}_2)$, м. д.
H_3L	$\text{DMSO}-d_6$	29.4 (0.02)	5.37	159.71	153.92	60.89
	CD_3OD	32.0 (0.02)	5.37	159.48	153.39	59.97
1	$\text{DMSO}-d_6$	28.7 (0.3)	4.99	157.60	161.13	63.39
	CD_3OD	32.4 (0.6)	5.1 (уш.)	157.37	160.00	61.64

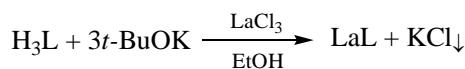
^a Полуширина сигнала, м. д.

^b Атом C^2 арильного кольца.

Спектры ЯМР раствора лиганда H_3L в CD_3OD (0.01 М.) в общих чертах близки к вышеописанным (см. табл. 2). Повышенное значение величины δ_{P} (32.0 м. д.) объясняется сольватацией $\text{P}=\text{O}$ группы за счет образования Н-связей.

Благодаря присутствию трех 1H-тетразольных фрагментов лиганда H_3L является трехосновной кислотой, и его строение благоприятно для образования нейтральных комплексов с трехзарядными катионами *d*- и *f*-элементов. Стратегия синтеза нейтрального комплекса в данном случае определялась его ожидаемой растворимостью. В предположении высокой растворимости комплекса в растворителях, способных сольватировать за счет образования Н-связей, средой для проведения реакции мы выбрали абсолютный этанол, для получения аниона лиганда использовали *tert*-бутилат калия, а в качестве соли лантанида – $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (схема 3). Хлорид лантана выбран по двум причинам. Во-первых, образующийся в результате реакции KCl плохо растворим в абсолютном этаноле (0.0064 м. [21]). Во-вторых, комплексы лантана в отличие от комплексов большинства лантанидов непарамагнитны, что позволяет при их исследовании успешно использовать спектроскопию ЯМР.

Схема 3.



Комплекс $\text{LaL}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{EtOH})$ **1** был выделен в виде белого порошкообразного вещества, хорошо растворимого в спиртах и ДМСО и практически нерастворимого в ацетонитриле. Состав комплекса установлен на основании данных элементного анализа, ИК и ЯМР спектров.

В ИК спектре твердого комплекса при 1125 см^{-1} наблюдается полоса, которая может быть отнесена к колебанию $\nu(\text{P=O})$ координированной фосфорильной группы. Близкую частоту ($1121\text{--}1125 \text{ см}^{-1}$) имеют лантановые комплексы родственных триподальных лигандов ($2\text{-R}_2\text{NC(O)CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4)_3\text{P(O)}$ ($\text{R} = \text{Me, Bu, cyclo-C}_6\text{H}_{11}$) [10]. Менее показательны изменения полос тетразолатных циклов (табл. 1). Однако важно отметить, что в спектре появляется полоса при 1414 см^{-1} , которая отсутствовала в спектре лиганда. Вместе с тем аналогичная полоса типична для других родственных тетразолатных комплексов (см. например, [22, 23]). В области колебаний $\nu(\text{OH})$ при 3250 см^{-1} имеется широкая полоса, которая может быть отнесена к колебаниям воды [23], что согласуется с данными элементного анализа. Сложность спектра в области колебаний тетразолатных циклов и наложение полос не позволяют судить о том, сколько циклов координированы и каким именно атомом азота.

Известно, что в моноядерных комплексах 5-замещенный тетразолатный цикл чаще всего связан с катионом металла через атом N^1 , либо атом N^2 [1]. В кристаллах комплексов лантанидов с тетразолатными лигандами линейной структуры обнаружены и другие типы координации [2]. Однако по данным РСА, известные на сегодняшний день кристаллические комплексы лантанидов с разнообразными триподальными тетразолатными лигандами являются моноядерными, в координации с металлом участвуют атомы N^1 всех трех циклов, а координационную сферу могут дополнять молекулы растворителя так, чтобы координационное число лантанида составляло 8 или 9 [2]. Во второй координационной сфере часто присутствуют молекулы растворителя, а в кристалле наблюдается сеть Н-связей с участием некоординированных атомов тетразолатных циклов [2–4]. Отметим, что N^1 -координация стерически предпочтительна для аниона синтезированного триподального лиганда L^{3-} , как это видно из строения его молекулы (рис. 1). Суммируя вышесказанное, можно предпо-

ложить, что соединение **1** является нейтральным моноядерным комплексом $[\text{LaL}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot(\text{EtOH})$. Тетразолатный анион L^{3-} проявляет тетрадентную координацию, благодаря образованию связей с тремя атомами азота N^1 тетразолатных фрагментов и атомом кислорода P=O группы. Координационную сферу дополняют 4 молекулы воды. Координационное число лантана равно 8. Во второй координационной сфере присутствует молекула спирта. Очевидно, что не участвующие в координации атомы азота тетразолатных фрагментов и атомы водорода молекул воды будут образовывать множество связей $\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}$ с соседними молекулами в твердом комплексе. В полярных растворителях, способных сольватировать за счет Н-связей, комплекс будет хорошо растворим (метанол, этанол, отчасти вода) и плохо растворим, либо нерастворим, в аprotонных диполярных растворителях (ацетонитрил). Полярный высокососновый ДМСО, являющийся акцептором протонов, также будет хорошо растворять комплекс.

Строение комплекса **1** в растворах было исследовано методами ИК и мультиядерной ЯМР спектроскопии. В качестве растворителей были выбраны ДМСО- d_6 и CD_3OD , где хорошая растворимость комплекса позволяла использовать ИК спектроскопию для установления координации P=O группы.

В ИК спектре раствора комплекса в ДМСО- d_6 полоса $\nu(\text{P=O})$ наблюдается при 1129 см^{-1} , что соответствует, как и в спектре твердого комплекса, координированной P=O группе (табл. 1). В спектре метанольного раствора эта область закрыта поглощением растворителя, но можно видеть, что полоса свободной P=O группы отсутствует. Полосы цикла аналогичны полосам в спектре твердого комплекса (см. табл. 1). Часть координационной воды уходит в растворитель. Следовательно, можно полагать, что координация аниона L^{3-} в растворе и твердом комплексе одинакова.

Данные ЯМР спектров для растворов лиганда и комплекса приведены в табл. 2. При координации P=O группы лиганда к катиону лантанида сигнал δ_p в спектре комплекса обычно сдвигается в слабое поле. Например, в спектрах лантановых комплексов родственных лигандов $[2\text{-R}_2\text{NC(O)}\cdot\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4]_3\text{P(O)}$, где $\text{R} = \text{Me, Bu, cyclo-C}_6\text{H}_{11}$, сигнал атома фосфора регистрируется при 31.4–

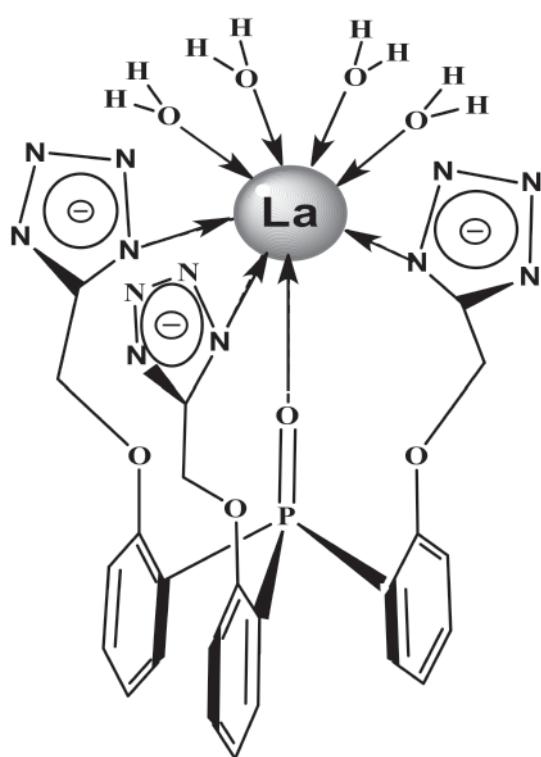


Рис. 3. Визуализация пространственного строения комплекса **1** в растворах согласно спектральным данным.

32.0 м. д., а сигнал свободного лиганда – при 24.0–24.8 м. д. [10]. Соответствующий сигнал комплекса **1**, свидетельствующий о координации $\text{P}=\text{O}$ группы, наблюдается при 28.7 и 32.4 м. д. в $\text{DMSO}-d_6$ и CD_3OD соответственно. Различия в значениях δ_{P} соединений H_3L и **1** практически нет из-за образования внутри- и межмолекулярных связей $\text{P}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ и $\text{P}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ в растворах свободного лиганда.

Спектры ЯМР ^1H малоинформативны. В спектрах обоих растворов сигналы ароматических протонов несколько уширены и сдвигаются незначительно. Сигнал протонов OCH_2 групп сдвигается в сильное поле на ~0.3 м. д., по-видимому, отвечая на координацию тетразолатных циклов (табл. 2).

Известно, что спектры ЯМР ^{13}C комплексов тетразолатных лигандов часто демонстрируют увеличение числа сигналов либо их значительное уширение для каждого отдельного типа атомов, что объясняется равновесием координационных изомеров, где тетразолатный лиганд связан с металлом через N^1 или N^2 атом [24–27]. Сигналы в спектрах ЯМР ^{13}C комплекса **1** узкие, что позволяет

исключить из рассмотрения возможное изомерное равновесие для наших экспериментальных условий. Участие тетразолатного фрагмента в координации проявляется в спектрах ЯМР ^{13}C сдвигом сигналов C^5 кольца ($\Delta\delta_{\text{C}} \sim 7$ м. д.) в типичную для N^1 -тетразолатных комплексов область ~160 м. д. Соответствующие сдвиги претерпевают сигналы атомов углерода $\text{C}^{2\text{Ar}}$ и OCH_2 -групп (см. табл. 2). Сигналы других ароматических атомов углерода почти не меняются. Данные ИК и ЯМР спектров растворов согласуются между собой.

Совокупность наших и литературных данных позволяет предположить, что в растворах обоих растворителей комплекс **1** является нейтральным моноядерным и лиганд в нем проявляет тетрадентатную $\text{O},\text{N}^1,\text{N}^1,\text{N}^1$ -координацию. Координационная сфера катиона дополнена четырьмя молекулами воды, координационное число лантана – 8 (рис. 3).

Таким образом, нами синтезирован первый тетразольный триподальный лиганд на трифенилфосфиноксидной платформе и его нейтральный тетразолатный комплекс с катионом лантана. Методом РСА установлено молекулярное и кристаллическое строение лиганда. Строение обоих соединений в растворах исследовано методами колебательной и ЯМР спектроскопии. Оба соединения растворимы в спиртах, DMSO , незначительно в воде, что представляет интерес для возможного применения в биомедицине, катализе. Синтезированный лиганд может служить основой для получения разнообразных комплексных соединений с d - и f -элементами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Органические растворители марки ХЧ обезвоживали и очищали по стандартным методикам [28]. Дейтерированные растворители CD_3OD и $\text{DMSO}-d_6$ (Acros) использовали без дополнительной очистки. Соли $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), $t\text{-BuOK}$ (Acros), азид натрия (Acros), NH_4Cl (ХЧ) использовали без дополнительной очистки.

ИК спектры получены на ИК Фурье-спектрометре Bruker Tensor 37 для твердых образцов (KBr, суспензия в нуйоле) в диапазоне 4000–400 cm^{-1} , для 0.03 М. растворов в $\text{DMSO}-d_6$ в диапазоне 4000–900 cm^{-1} [толщина кювет (CaF₂) – 0.062 мм],

для 0.1 М. растворов в CD_3OD в диапазоне 4000–900 cm^{-1} [толщина кювет (CaF_2) – 0.024 мм]. Спектры КР в области 3500–100 cm^{-1} зарегистрированы на спектрометре *Jobin-Yvon LabRAM 300*, снабженном микроскопом и лазерным CCD-детектором. В качестве возбуждающей линии использована линия Не–Не-лазера с длиной волны 632.8 нм и мощностью не более 2 мВт.

Спектры ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ растворов синтезированных соединений в $\text{DMSO-}d_6$ (0.03 М.) и CD_3OD (0.01 и 0.1 М.) регистрировали на приборе *Bruker Avance 500*. Рабочие частоты ^1H , ^{13}C и ^{31}P составляли 500.13, 125.77 и 242.97 МГц соответственно. В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C сигналы остаточных протонов углерода растворителя использованы в качестве внутренних стандартов, точность определения химических сдвигов не менее 0.01 и 0.03 м. д. соответственно. Значения химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{31}P получены относительно внешнего стандарта 85%-ной H_3PO_4 . Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C применены двумерные гетероядерные (^1H – ^{13}C и ^1H – ^{15}N) корреляционные методики из стандартной библиотеки программ фирмы *Bruker* с использованием импульсных полевых градиентов *gs-HSQC* и *gs-HMBC*.

Температуры плавления измерены укороченными термометрами Аньшютца в специальном блоке с использованием капилляров. Содержание С, Н, N определено на приборе *Carlo Erba 1106*, содержание Р в соответствии с известной методикой [29].

Трис(2-цианометоксифенил)fosфиноксид синтезирован по известной методике [13].

Трис[2-(тетразол-5-ил-метокси)фенил]fosфиноксид (H_3L). К раствору 0.45 г (0.001 моль) трис(2-цианометоксифенил)fosфиноксида в 20 мл ДМФА при комнатной температуре и интенсивном перемешивании прибавляли 0.59 г (0.009 моль) NaN_3 и 0.48 г (0.009 моль) NH_4Cl . Полученную суспензию выдерживали при температуре 125°C в течение 4 ч, охлаждали до комнатной температуры и добавляли 30 мл воды. Полученный раствор подкисляли до pH 2 и экстрагировали CHCl_3 (3×15 мл). Органические фракции объединяли, промывали водой (3×15 мл) и сушили Na_2SO_4 . После удаления растворителя остаток –

подвижное масло – закристаллизовывали с эфиром. Осадок перекристаллизовывали из MeOH и сушили в вакууме (1–2 мм рт. ст.) над P_2O_5 при 60°C. Кристаллы, пригодные для РСА, были получены перекристаллизацией из этанола. Выход 0.38 г (67%), т. пл. 248–250°C (разл.) (MeOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2700 сп, ш, 1592 о. с, 1578 с, 1561 пл., 1477 о. с, 1444 о. с, 1388 сп, 1280 о. с, 1249 сп, 1236 сп, 1211 с, 1164 сп, 1142 с, 1116 сп, 1098 пл, 1089 с, 1050 с, 1040 с, 1027 пл, 1009 сп, 925 сл, 853 сл, 802 пл, 764 с, 750 сп, 730 с, 720 с, 698 сп, 587 сл, 577 сл, 563 сп, 552 сп, 532 сп, 514 сп, 487 сп, 450 сл, 429 сл. Спектр КР, ν , cm^{-1} : 3181 о. сл, 3145 о. сл, 3095 пл, 3064 с, 2971 сл, 2943 о. сл, 2920 о. сл, 2893 о. сл, 2870 о. сл, 2586 о. сл, 1592 с, 1573 сп, 1474 о. сл, 1445 о. сл, 1389 о. сл, 1339 сл, 1278 сл, 1248 сп, 1212 сп, 1165 сп, 1144 сп, 1099 сп, 1050 оч. с, 1014 сп, 855 сл, 799 сл, 700 сл, 663 оч. с, 588 о. сл, 374 сл, 355 сл, 237 сп. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO-}d_6$, 0.03 М.), δ , м. д. (J , Гц): 5.37 уш. с (6Н, CH_2O), 6.95 т (3Н, H^5 , $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц), 7.25 д. д (3Н, H^6 , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, $^3J_{\text{PH}} = 14.6$ Гц), 7.32 д. д (3Н, H^3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.9$, $^4J_{\text{PH}} = 5.6$ Гц), 7.60 т (3Н, H^4 , $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Гц). Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD , 0.01 М.), δ , м. д.: 5.37 с (6Н, CH_2O), 6.99 т. д (3Н, H^5 , $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, $^4J_{\text{PH}} = 2.0$ Гц), 7.25 д. д (3Н, H^3 , $^3J_{\text{HH}} = 8.3$, $^4J_{\text{PH}} = 5.8$ Гц), 7.34 д. д. д (3Н, H^6 , $^3J_{\text{HH}} = 9.0$, $^3J_{\text{PH}} = 15.0$, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Гц), 7.58 т (3Н, H^4 , $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO-}d_6$, 0.03 М.), δ_{C} , м. д.: 60.89 (CH_2O), 114.50 д (C^3 , $^3J_{\text{PC}} = 6.1$ Гц), 119.48 д (C^1 , $^1J_{\text{PC}} = 111.2$ Гц), 122.35 д (C^5 , $^3J_{\text{PC}} = 12.5$ Гц), 133.95 д (C^6 , $^2J_{\text{PC}} = 9.0$ Гц), 134.90 (C^4), 153.92 ($\text{C}=\text{N}$), 159.71 д (C^2 , $^2J_{\text{PC}} = 1.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3OD , 0.01 М.), δ_{C} , м. д.: 59.97 (CH_2O), 113.00 д (C^3 , $^3J_{\text{PC}} = 7.5$ Гц), 118.70 д (C^1 , $^1J_{\text{PC}} = 112.5$ Гц), 121.92 д (C^5 , $^3J_{\text{PC}} = 12.5$ Гц), 133.70 д (C^6 , $^2J_{\text{PC}} = 8.8$ Гц), 134.61 д (C^4 , $^4J_{\text{PC}} = 2.5$ Гц), 153.39 ($\text{C}=\text{N}$), 159.48 д (C^2 , $^2J_{\text{PC}} = 2.5$ Гц). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 0.03 М.): δ_{P} 29.4 м. д. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_3OD , 0.01 М.): δ_{P} 32.0 м. д. ($W_{1/2} = 0.02$ м. д.) Найдено, %: С 50.13; Н 3.79; N 29.02; P 5.56. $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{P}$. Вычислено, %: С 50.35; Н 3.67; N 29.37; P 5.42.

Комплекс $[\text{LaL}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{EtOH}$ (1). К раствору 0.0525 г (0.092 ммоль) лиганда H_3L и 0.0309 г (0.276 ммоль) *t*-BuOK в 6 мл абсолютного EtOH по каплям при перемешивании прибавляли раствор 0.0253 г (0.092 ммоль) $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 2 мл

абсолютного EtOH, наблюдали образование обильного белого осадка, выдерживали ~12 ч при комнатной температуре. Прозрачный раствор декантировали (отделяли от осадка), проба на содержание хлорид-иона отрицательная. Растворитель удаляли в вакууме, остаток сушили в вакууме (1–2 мм рт. ст.) над P_2O_5 3 ч при 70°C. Выход 0.0538 г (70%), т. разл. > 350°C. Комплекс хорошо растворим в DMSO, метаноле, этаноле, умеренно растворим в воде (0.25 г/100 г воды) и практически нерастворим в MeCN. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3250 с. ш, 1650 ср. ш, 1590 с, 1579 пл, 1575 ср, 1414 ср, 1282 с, 1248 пл, 1221 с, 1166 ср, 1142 с, 1125 пл, 1114 с, 1088 с, 1064 ср, 1045 с, 1009 с, 848 ср, 801 ср, 757 с, 730 ср, 720 ср, 703 ср, 589 ср, 559 ср, 525 ср. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 , 0.03 М.), δ , м. д.: 4.99 уш. с (6Н, CH_2O), 6.93 т (3Н, H^5 , $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 7.32 д. д (3Н, H^6 , $^3J_{\text{HH}} = 11.3$, $^3J_{\text{PH}} = 21.4$ Гц), 7.43–7.46 м (3Н, H^3), 7.51 т (3Н, H^4 , $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Гц). Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD , 0.1 М.), δ , м. д.: 5.1 уш. с (6Н, CH_2O), 6.8 уш. с (3Н, H^5), 7.2 уш. с (6Н, H^6+ H^3), 7.5 уш. с (3Н, H^4). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6 , 0.03 М.), δ_{C} , м. д.: 63.39 (CH_2O), 114.80 д (C^3 , $^3J_{\text{PC}} = 6.2$ Гц), 119.66 д (C^1 , $^1J_{\text{PC}} = 111.2$ Гц), 121.11 д (C^5 , $^3J_{\text{PC}} = 12.5$ Гц), 134.21 (C^4), 134.29 д (C^6 , $^2J_{\text{PC}} = 10.0$ Гц), 157.60 (C^2), 161.13 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3OD , 0.1 М.), δ_{C} , м. д.: 61.64 (CH_2O), 112.91 (C^3), 117.30 д (C^1 , $^1J_{\text{PC}} = 103.8$ Гц), 121.45 д (C^5 , $^3J_{\text{PC}} = 13.8$ Гц), 134.14 (C^6), 134.52 (C^4), 157.37 (C^2), 160.00 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (DMSO- d_6 , 0.03 М.): δ_{P} 28.7 м. д. ($W_{1/2} = 0.3$ м. д.). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_3OD , 0.1 М.): δ_{P} 32.4 м. д. ($W_{1/2} = 0.6$ м. д.). Найдено, %: С 37.80; Н 3.54; Н 20.25. $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_{12}\text{LaO}_4\text{P}\cdot 4\text{H}_2\text{O}\cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Вычислено, %: С 37.78; Н 3.90; Н 20.34.

Рентгеноструктурный анализ проведен на дифрактометре Bruker APEX II, оснащенном двухкоординатным CCD детектором, с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0.71073$ Å) и графитового монохроматора. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [30]. Структура решена с помощью программы SHELXT [31], все неводородные атомы локализованы в разностных синтезах электронной плотности и уточнены по F_{hkl}^2 с помощью комплексов программ SHELXL-14 [32] и OLEX2 [33] в анизотропном приближении за исключением атомов

одного равновероятно разупорядоченного по двум позициям фрагмента $\text{CH}_2\text{—CN}_4\text{H}$. Атомы водорода найдены геометрически и уточнены в изотропном приближении в модели жесткого тела, с $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{X}_i)$, где $U_{\text{eq}}(\text{X})$ – эквивалентные тепловые параметры атомов, с которыми связан атом водорода. Атомы азота, не участвующие в образовании водородных связей, испытывают заметное тепловое движение, поэтому тепловые параметры атомов N^1 , N^2 и N^4 были уточнены с помощью команд ISOR и RIGU. Ячейка содержит молекулы растворителя, вклад которых в интенсивности отражений был уточнен без координат атомов с помощью SQUEEZE/PLATON [34].

Кристаллы соединения H_3L триклинные, $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{P}$ ($F_w = 572.50$ г/моль), пространственная группа $P\bar{1}$; параметры элементарной ячейки при 120 К: $a = 11.115(2)$ Å, $b = 11.863(2)$ Å, $c = 12.622(2)$ Å, $\alpha = 64.197(4)$ °, $\beta = 88.391(4)$ °, $\gamma = 80.453(4)$ °, $V = 1475.7(5)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 1.288$ г/см³, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.144$ мм⁻¹, измерено 20214 отражений, из них 8860 независимых ($R_{\text{int}} = 0.1012$) и 3601 наблюдаемых; $R_1(\text{obs}) = 0.0925$, $wR_2(\text{all}) = 0.2130$, GOF = 1.063. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджской базе структурных данных (CCDC 1945599).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-03-00800). Рентгенодифракционные исследования, регистрация спектров ЯМР, ИК и КР проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aromí G., Barrios L.A., Roubeau O., Gamez P. // Coord. Chem. Rev. 2011. Vol. 255. P. 485. doi 10.1016/j.ccr.2010.10.038

2. *Massi M., Stagni S., Ogden M.I.* // *Coord. Chem. Rev.* 2018. Vol. 375. P. 164. doi 10.1016/j.ccr.2017.11.017
3. Гапоник П.Н., Войтхович С.В., Иваишкевич О.А. // Усп. хим. 2006. Т. 75. № 6. С. 569; *Gaponik P.N., Voitkhovich S.V., Ivashkevich O.A.* // *Russ. Chem. Rev.* 2006. Vol. 75. N 6. P. 507. doi 10.1070/RC2006v075n06ABEH003601
4. *Popova E.A., Trifonov R.E., Ostrovskii V.A.* // *Arkivoc.* 2012. P. 45. doi 10.3998/ark.5550190.0013.102
5. *Kusz J., Gütlich P., Spiering H.* // *Top. Curr. Chem.* 2004. Vol. 234. P. 129. doi 10.1007/b95415
6. *Островский В.А., Трифонов Р.Е., Попова Е.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 4. С. 765; *Ostrovskii V.A., Trifonov R.E., Popova E.A.* // *Russ. Chem. Bull.* 2012. Vol. 61. N 4. P. 768. doi 10.1007/s11172-012-0108-4
7. *Boltjes A., Shrinidhi A., van de Kolk K., Herdtweck E., Dömling A.* // *Chem. Eur. J.* 2016. Vol. 22. P. 7352. doi 10.1002/chem.201600720
8. *Giraud M., Andreiadis E.S., Fisyuk A.S., Demadrille R., Pécaut J., Imbert D., Mazzanti M.* // *Inorg. Chem.* 2008. Vol. 47. N 10. P. 3952. doi 10.1021/ic8005663
9. *Kudryavtsev I.Yu., Baulina T.V., Pasechnik M.P., Matveev S.V., Matveeva A.G.* // *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* 2014. Vol. 189. N 7–8. P. 946. doi 10.1080/10426507.2014.904865
10. *Matveeva A.G., Kudryavtsev I.Yu., Pasechnik M.P., Vologzhanina A.V., Baulina T.V., Vavina A.V., Sukat G.Ya., Matveev S.V., Godovikov I.A., Turanov A.N., Karandashev V.K., Brel V.K.* // *Polyhedron.* 2018. Vol. 142. P. 71. doi 10.1016/j.poly.2017.12.025
11. *Finnegan W. G., Henry R. A., Lofquist R.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80. N 15. P. 3908.
12. *Satzinger G.* // *Lieb. Ann.* 1960. Vol. 638. P. 159.
13. Кудрявцев И.Ю., Баулина Т.В., Пасечник М.П., Айсин Р.Р., Матвеев С.В., Петровский П.В., Нифантьев Э.Е. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 4. С. 1085; *Kudryavtsev I.Yu., Baulina T.V., Pasechnik M.P., Matveev S.V., Petrovskii P.V., Nifant'ev E.E.* // *Russ. Chem. Bull.* 2013. Vol. 62. N 4. P. 1086. doi 10.1007/s11172-013-0146-6
14. *Матвеева Н.А., Сушико Н.И., Макаревич Н.И., Гапоник П.Н., Иваишкевич О.А., Корень А.О.* // Ж. прикл. спектр. 1992. Т. 57. № 5–6. С. 442.
15. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Hoboken: J. Wiley & Sons, Inc., 2009. 408 p.
16. *Durrell A.C., Gray H.B., Hazari N., Incarvito C.D., Liu J., Yan E.C.-Y.* // *Cryst. Growth Des.* 2010. Vol. 10. N 4. P. 1482. doi 10.1021/cg1001286
17. Кудрявцев И.Ю., Баулина Т.В., Хрусталев В.Н., Петровский П.В., Пасечник М.П., Нифантьев Э.Е. // Докл. АН. 2013. Т. 448. № 6. С. 657. doi 10.7868/S0869565213060121; *Kudryavtsev I.Yu., Baulina T.V., Khrustalev V.N., Petrovskii P.V., Pasechnik M.P., Nifant'ev E.E.* // *Doklady Chem.* 2013. Vol. 448. N 2. P. 55. doi 10.1134/S0012500813020092
18. *Pasechnik M.P., Matveeva A.G., Lyssenko K.A., Aydin R.R., Smol'yakov A.F., Zubavichus Y.V., Godovikov I.A., Goryunov E.I.* // *J. Mol. Struct.* 2019. Vol. 1175. P. 874. doi 10.1016/j.molstruc.2018.08.009
19. Comprehensive Heterocyclic Chemistry II / Ed. R.C. Storr. Oxford: Pergamon Press, 1996. P. 621.
20. Колдобский Г.И., Островский В.А. // Усп. хим. 1994. Т. 63. Т 10. С. 847; *Koldobskii G.I., Ostrovskii V.A.* // *Russ. Chem. Rev.* 1994. Vol. 63. N 10. P. 797. doi 10.1070/RC1994v063n10ABEH000119
21. *Li M., Constantinescu D., Wang L., Mohs A., Gmehling J.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. Vol. 49. P. 4981. doi 10.1021/ie100027c
22. *Mosalkova A.P., Voitkhovich S.V., Lyakhov A.S., Ivashkevich L.S., Lach J., Kersting B., Gaponik P.N., Ivashkevich O.A.* // *Dalton Trans.* 2013. Vol. 42. P. 2985. doi 10.1039/c2dt32512h
23. *Mautner F.A., Gspan C., Gatterer K., Goher M.A.S., Abu-Youssef M.A.M., Bucher E., Sitte W.* // *Polyhedron.* 2004. Vol. 23. P. 1217. doi 10.1016/j.poly.2004.02.001
24. *Kreutzer P.H., Weis J.Ch., Bock H., Erbeund J., Beck W.* // *Chem. Ber.* 1983. Vol. 116. P. 2691. doi 10.1002/cber.19831160724
25. *Perfahl S., Bodtke A., Pracharova J., Kasparkova J., Brabec V., Cuadrado J., Stürup S., Schulzke C., Bednarski P.J.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2017. Vol. 456. P. 86. doi 10.1016/j.ica.2016.11.017
26. *Werrett M.V., Huff G.S., Muzzioli S., Fiorini V., Zacchini S., Skelton B.W., Maggiore A., Malicka J.M., Cocchi M., Gordon K.C., Stagni S., Massi M.* // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44. P. 8379. doi 10.1039/c4dt03228d
27. *Mukhopadhyay S., Lasri J., Charmier M.A.J., Guedes da Silva M.F.C., Pombeiro A.J.L.* // *Dalton Trans.* 2007. P. 5297. doi 10.1039/b709959b
28. *Armarego W.L.F., Chai C.L.L.* Purification of laboratory chemicals. New York: Elsevier, 2009. P. 743. doi 10.1134/S0044460X1809024X

29. Гельман Н.Е., Терентьев Е.А., Шанина Т.М., Кунаренко Л.М. Методы количественного органического элементного микроанализа. М.: Химия, 1987. 296 с.
30. Sheldrick G.M., SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction. Bruker-Nonius, 1990–2004.
31. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (A). 2015. Vol. 71. N 1. P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370
32. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. N 1. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
33. Dolomanov O. V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschman H. // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. N 2. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726
34. Spek A.L. // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. N 1. P. 9. doi 10.1107/S2053229614024929

Triphenylphosphine Oxide Based New Tetrazole Tripodal Ligand

**O. V. Bykhovskaya, A. G. Matveeva*, M. P. Pasechnik, A. V. Vologzhanina,
S. V. Matveev, I. Yu. Kudryavtsev, T. V. Baulina, and V. K. Brel**

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: matveeva@ineos.ac.ru*

Received August 7, 2019; revised August 7, 2019; accepted August 15, 2019

A new tetrazole tripodal ligand, tris[2-tetrazol-5-ylmethoxy]phenyl]phosphine oxide, was obtained. Its structure in crystal and solutions was established by X-ray crystallography, IR, Raman and multinuclear (^1H , ^{13}C , ^{31}P) NMR spectroscopy. Coordination properties of the polydentate ligand were studied by the example of complexation with lanthanum(III).

Keywords: tetrazole tripodal ligands, tris[2-tetrazol-5-ylmethoxy]phenyl]phosphine oxide, La(III) complex