

УДК 546.562;547.636.6;548.737

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВОГО БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ 1,2-бис(2-(4,4,4-ТРИФТОР-1,3-ДИОКСОБУТИЛ)ФЕНОКСИ)ЭТАНА

© 2023 г. А. Н. Патрина^{1, *}, Е. А. Веретенникова^{1, 2}, Л. А. Хамидуллина^{1, 2}, И. С. Пузырев¹, П. А. Слепухин¹, А. В. Пестов^{1, 2}

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

²Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: algalameb@gmail.com

Поступила в редакцию 21.06.2022 г.

После доработки 08.09.2022 г.

Принята к публикации 14.09.2022 г.

Синтезирован новый биядерный комплекс 1,2-бис[2-(4,4,4-трифтор-1-гидрокси-3-оксобут-1-енил)фенокси]этанди(диметилформамид)димедь(II) и изучено его строение методом рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2179252). Кристалл комплекса образован центросимметричными молекулами состава $\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{DMF})_2$, в которых координационное окружение каждого металлоцентра — искаженная квадратная пирамида, а вся молекула представляет собой металломакроцикл, содержащий каликсареноподобную полость. Ее размер определяется расстоянием между металлоцентрами $\text{Cu}\dots\text{Cu}$ 7.699 Å и расстоянием между плоскостями противоположных фенильных радикалов в *цис*-положении 8.200–8.323 Å, а сама полость имеет форму параллелограмма. Формирование биядерной структуры каркасного типа обусловлено увеличением дентатности лиганда путем формирования бис-трикетоноподобной структуры, которая приводит к ослаблению донорности обеих функциональных групп β-дикетонного фрагмента.

Ключевые слова: комплексы меди(II), трикетоноподобные лиганды, металломакроциклы

DOI: 10.31857/S0132344X22700177, **EDN:** IWRPPY

Классические β-дикетоны и родственные лиганды изучаются уже более 100 лет, поскольку их способность к хелатированию обеспечивает формирование нетривиальных и порой неожиданных по строению координационных соединений. Такие лиганды и их аналоги по-прежнему вызывают значительный интерес, что приводит к существенному развитию координационной химии [1, 2]. Кроме того, объединение координационной химии металлов и супрамолекулярной химии за последние несколько десятилетий привело к созданию необычайного диапазона металлосодержащих сборок, часто демонстрирующих уникальные свойства [3]. И в этом случае составляющая β-дикетона привлекательна для формирования металлосупрамолекулярных структур [4, 5]. В большинстве случаев с участием такого фрагмента образуется шестичленный хелатный цикл и в зависимости от металла, условий и химического строения лиганда формируется квадратное, квадратно-пирамидальное или октаэдрическое координационное окружение [1, 3–7]. С учетом того, что комплексы переходных металлов с органическими лигандами играют значительную роль в биологических процессах [6], синтетические комплексы меди(II) рассмат-

риваются как перспективные противомикробные агенты [7], как альтернатива противоопухолевым препаратам платины [8] путем формирования смешанолигандных соединений с молекулами ДНК [9], как потенциальные модуляторы воспалительных и аутоиммунных реакций [10]. При этом химическое строение лиганда оказывает влияние не только на структуру координационного соединения, но и на биологическую активность металлокомплекса. В частности, фтор и фторсодержащие заместители, а также дикетогруппы усиливают биологическое действие органических соединений и их металлокомплексов при сохранении квадратно-пирамидального или октаэдрического координационного окружения [11]. Как и фенолы, β-дикетоны обеспечивают антиоксидантное действие [12, 13], которое сохраняется в комплексах меди(II) [14]. Хелатирующие трикетоноподобные лиганды, являясь производным β-дикетонов, демонстрируют возможность принципиального изменения строения координационного соединения в зависимости от условий синтеза [15], что позволяет формировать на их основе металлокомплексы, обладающие как биологической [16], так и люминесцентной [17] активностью. В этих случаях обра-

зуется стандартный шестичленный хелатный цикл с преимущественным квадратно-пирамидальным координационным окружением металлоцентра, но присутствие дополнительных донорных атомов обеспечивает сопряжение хелатных циклов, приводящее к биядерной структуре координационных соединений.

Настоящая работа является продолжением характеристики хелатирующих свойств трикетоноподобных лигандов и их производных и посвящена разработке метода синтеза нового биядерного комплекса меди(II) на основе 1,2-бис(2-(4,4,4-трифтор-1,3-диоксобутил)фенокси)этана (H_2L).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реагенты производства Sigma-Aldrich использовали без дополнительной очистки. Спектры ЯМР 1H зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX-400 относительно TMS, растворитель $CDCl_3$. Элементный анализ выполняли на автоматическом анализаторе Perkin Elmer CHN PE 2400. ИК-Фурье спектры регистрировали с помощью спектрометра Spectrum Two (Perkin Elmer) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с алмазным кристаллом.

Синтез H_2L [17]. Смесь 16 мл сухого тетрагидрофурана, 0.5 г (1.67 ммоль) 1,2-бис(2'-ацетилфенокси)этана, 27 мг (3.35 ммоль) гидрида лития и 0.42 мл (3.35 ммоль) этилтрифторацетата кипятили с обратным холодильником при перемешивании 4 ч. Затем смесь остужали, добавляли 2 мл соляной кислоты и 6 мл воды, перемешивали 15 мин при комнатной температуре и растворитель упаривали на роторном испарителе. Вещество перекристаллизовывали из хлороформа. Выход 95%. Продукт представляет собой порошок темно-бежевого цвета, $T_{пл} = 142-144^\circ C$.

Найдено, % C 54.03; H 3.43; F 23.10.

Для $C_{22}H_{16}O_6F_6$

вычислено, %: C 53.89; H 3.29; F 23.25.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3394, 3162, 3075, 2960, 2879, 1601, 1491, 1453, 1289, 1251, 1230, 1203, 1169, 1144, 1112, 1069, 955, 936, 918, 813, 765, 750, 714, 646, 623, 611, 579.

Спектр ПМР (δ , м.д.): 4.53 (2H, с., CH_2), 6.99 (1H, с., CH), 7.14 (1H, т., $J = 7.6$ γ -H), 7.57 (1H, м., $J = 7.6$, δ -H), 8.01 (1H, д., $J = 7.1$, H).

Синтез $[Cu_2L_2(DMFA)_2]$ (I). 0.1 г (0.204 ммоль) H_2L растворяли в 4 мл метанола, содержащего 16 мг (0.4 ммоль) NaOH в 4 мл воды растворяли 0.04 г (0.200 ммоль) $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$. Полученные

растворы смешивали, осадок бирюзового цвета отфильтровывали, сушили при $20^\circ C$ до постоянной массы. Осадок растворяли в 3 мл ДМФА и кристаллизовали при медленном упаривании растворителя. Осадок отфильтровывали, сушили при $20^\circ C$ до постоянной массы. Выход 92%.

Найдено, % C 47.87; H 3.21; N 2.20; F 18.10.

Для $C_{50}H_{42}N_2O_{14}F_{12}Cu_2$

Вычислено, %: C 48.04; H 3.39; N 2.24; F 18.24.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2924, 2854, 1682, 1657, 1616, 1592, 1530, 1486, 1460, 1380, 1312, 1275, 1239, 1188, 1149, 1132, 1079, 1058, 1041, 952, 940, 807, 760, 720, 675, 663, 591, 565, 531, 431.

РСА. Экспериментальные данные для комплекса I получены на автоматическом дифрактометре Xcalibur 3' (CCD детектор, MoK_α , графитовый монокроматор, $T = 135(2)$ K). Поглощение учтено аналитически по модели многогранного кристалла [18]. Решение и уточнение структуры проведено с использованием пакета программ SHELX [19]. Все неводородные атомы решены прямым методом и уточнены в анизотропном приближении, атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели наездника с зависимыми тепловыми параметрами. Кристаллографические данные, характеристики экспериментов и уточнения структур приведены в табл. 1.

Координаты атомов и величины тепловых параметров депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2179252; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По сравнению с классическими β -дикетонами хелатирующая способность моно- [4, 15] и бис-трикетоноподобных [17] лигандов за счет присутствия третьей дентатности некарбонильного типа способствует формированию нетривиального координационного окружения металлоцентров. Лиганд H_2L , являющийся примером бис-трикетоноподобной структуры, получали реакцией конденсации 1,2-бис(2'-ацетилфенокси)этана с этилтрифторацетатом по ранее разработанному методу (схема 1) [17].

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры комплекса I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{50}H_{42}N_2O_{14}F_{12}Cu_2$
M	1249.93
Сингония	Триклинная
Пр. группа	$P\bar{1}$
Z	1
a , Å	11.2752(8)
b , Å	11.5169(10)
c , Å	13.2346(13)
α , град	86.615(7)
β , град	67.412(8)
γ , град	70.645(7)
V , Å ³	1492.5(2)
ρ (выч.), г/см ³	1.391
μ , мм ⁻¹	0.809
$F(000)$	634
Размеры кристалла, мм	$0.41 \times 0.29 \times 0.17$
Область сбора данных по θ , град	$3.707 < \theta < 30.493$
Интервалы индексов отражений	$-16 \leq h \leq 14, -16 \leq k \leq 15, -18 \leq l \leq 17$
Измерено отражений	16843
Независимых отражений	8138
Отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	4071
Число уточняемых параметров	421
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0993
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.2474
R_1 (все отражения)	0.1670
wR_2 (все отражения)	0.3002
GOOF	1.064
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	1.176/−0.759

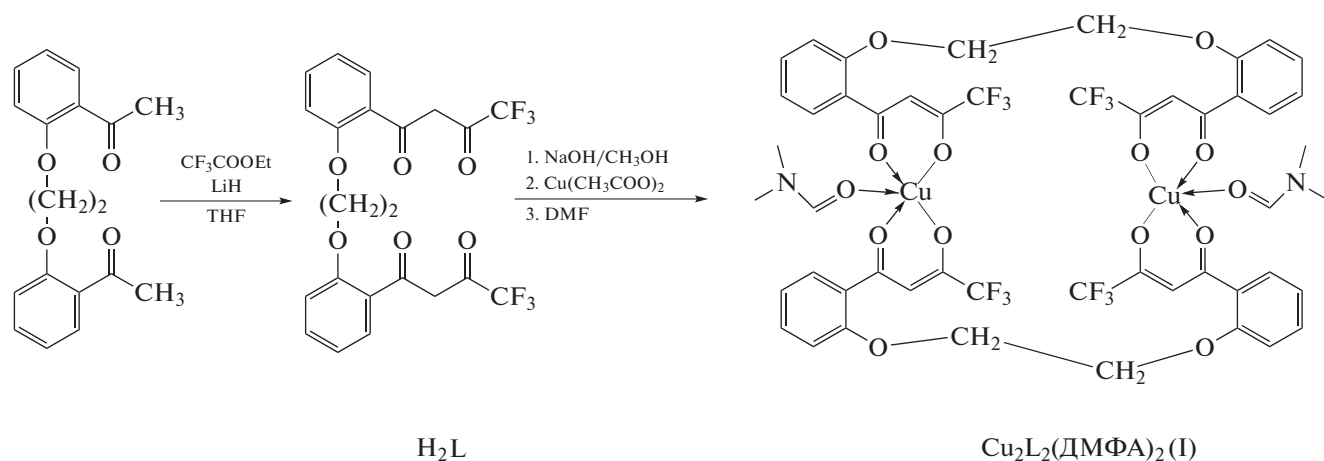
**Схема 1.**

Таблица 2. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (град) в координационном узле комплекса I

Связь	d , Å	Угол	ω , град
Cu(1)—O(1)	1.946(4)	O(2)Cu(1)O(1)	92.45(16)
Cu(1)—O(2)	1.945(4)	O(3)Cu(1)O(1)	85.60(15)
Cu(1)—O(3)	1.940(4)	O(4)Cu(1)O(1)	166.27(18)
Cu(1)—O(4)	1.936(4)	O(3)Cu(1)O(2)	169.68(19)
Cu(1)—O(005)	2.177(4)	O(1)Cu(1)O(005)	96.45(17)

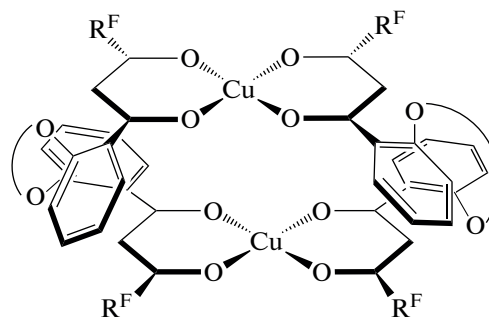
Взаимодействие лиганда H_2L в динатриевой форме с ацетатом меди(II) в водно-метанольном растворе с последующей перекристаллизацией из ДМФА приводит к образованию комплекса 1,2-бис[2-(4,4,4-трифтор-1-гидрокси-3-оксобут-1-енил)фенокси]этанди(диметилформамид)дими(II) (I), состав которого по данным элементного анализа соответствует соотношению $Cu : L = 1 : 1$. Структура I установлена методом РСА.

В кристалле I при соотношении $Cu : L = 1 : 1$ с общей формулой $Cu_2L_2(ДМФА)_2$ лиганды и металлоцентры формируют centrosymmetricheskuyu макрoциклическую структуру, содержащую каликсареноподобную полость (рис. 1). При этом трикетонатные фрагменты молекулы лиганда ведут себя как соединенные через гибкоцепной фрагмент независимые хелатирующие агенты, координирующие два разных иона меди. Координационное окружение каждого металлоцентра — искаженная квадратная пирамида (рис. 1). Основание пирамиды формируется атомами кислорода двух β -дикетонильных фрагментов соседних лигандов. В вершине пирамиды находится атом кислорода карбонильной группы молекулы ДМФА. Основные характеристики координационного узла представлены в табл. 2.

Таким образом, каждый органический лиганд L по отношению к “собственному” атому меди бидентатен (рис. 1), формируя две экваториальные связи. Атомы кислорода феноксигрупп в координации не участвуют. В результате, лиганд L выполняет тетрадентатную хелатно-(μ_2 -мостиковую) функцию и образует два одинаковых шестичленных хелатных цикла типа $CuOCCCO$.

Каликсареноподобная полость в конформации, подобной “1,3-чередованию” [20, 21] в кристалле I, формируется четырьмя фенильными радикалами и двумя основаниями координационных пирамид (рис. 1, схема 2). Размер полости определяется

расстоянием между металлоцентрами $Cu...Cu$ 7.699 Å и расстоянием между плоскостями противоположных фенильных радикалов в *цис*-положении 8.200–8.323 Å, а сама полость имеет форму параллелограмма.


Схема 2.

В кристалле комплекса I имеется разветвленная сетка межмолекулярных связей за счет слабых взаимодействий между атомами водорода метильной группы молекулы ДМФА и атомом кислорода трифторацетильного радикала ($C-H...O$, $H...O$ составляет 2.604 Å, $C-H - 0.960$ Å, угол $C-H...O$ 160°), а также атомом фтора лиганда другой молекулы комплекса I ($C-H...F$, $H...F$ составляет 2.453 Å, $C-H - 0.960$ Å, угол $C-H...F$ 155°). Между собой молекулы комплекса I формируют четыре слабые межмолекулярные связи между атомом водорода ароматического кольца и атомом фтора лиганда в соседней молекуле комплекса ($C-H...F$, $H...F$ составляет 2.661 Å, $C-H - 0.930$ Å, угол $C-H...F$ 144°).

Сравнительный анализ длин связей $Cu-O$ в ряду комплексов меди(II) на основе производных 3-бензоил-1,1,1-трифторацетона показывает (табл. 3), что увеличение дентатности последнего путем введения кислородсодержащих функциональных групп приводит к уменьшению донорности обеих функциональных групп β -дикетонного фрагмента, поскольку величины длин связей возрастают. Это способствует формированию биядерной структуры

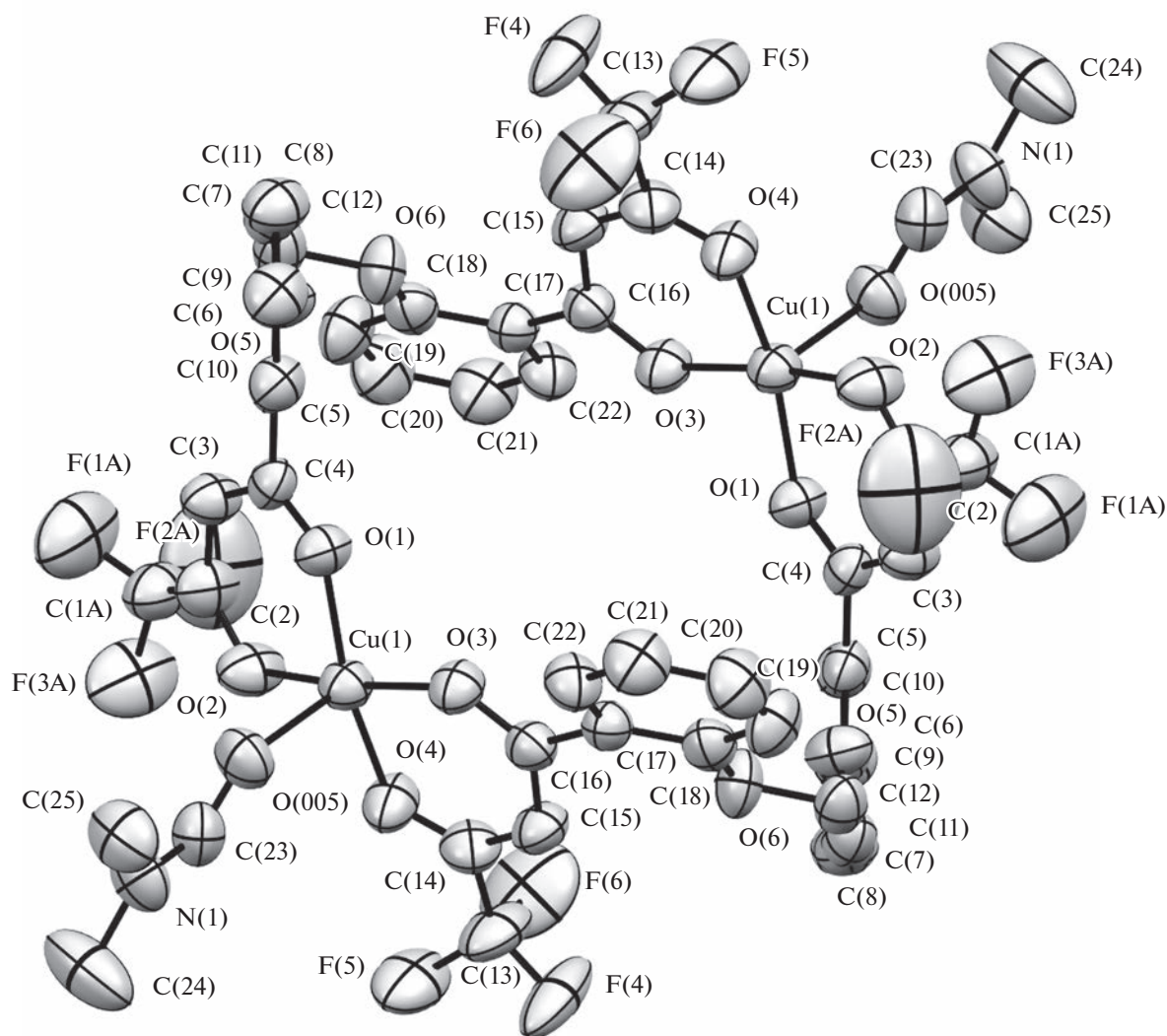


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса I в тепловых эллипсоидах 50%-ной вероятности. Атомы водорода не изображены.

в случае 1,1,1-трифтор-4-(2-гидроксифенил)бутандиона-2,4 [4]. Слабые донорные свойства метоксигруппы в случае 1,1,1-трифтор-4-(2-метоксифенил)бутандиона-2,4 [15] фактически превращают трикетоноподобный лиганд в β -дикетон, но увеличение его дентатности путем формирования бис-трикетоноподобной структуры снова приводит к ослаблению донорности обеих функциональных групп β -дикетонного фрагмента, что обеспечивает формирование биядерной структуры каркасного типа – комплекса I.

Таким образом, настоящее исследование подтверждает ранее сформулированную закономерность в ряду производных β -аланина [2, 24], что увеличение дентатности лиганда и пространственных затруднений донорных атомов способствует

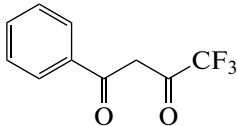
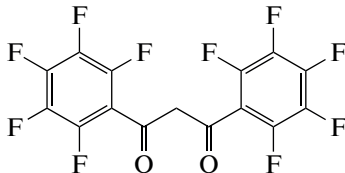
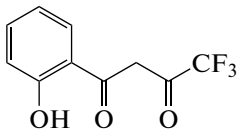
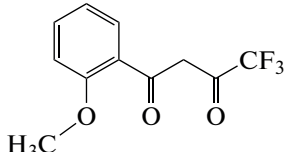
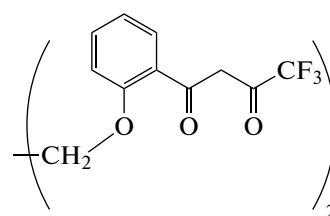
образованию олигоядерных координационных соединений. Действительно, и в ряду β -дикетонов данная закономерность подтверждается на примере комплексов меди(II) на основе производных 3-бензоил-1,1,1-трифторацетона, что демонстрирует синтетическую возможность простого направленного варьирования структуры лигандов для синтеза сложных координационных структур.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института органического синтеза им. И.Я. Потовского УрО РАН (тема АААА-А19-119011790132-7)

Таблица 3. Характеристика комплексов меди(II) в ряду производных 3-бензоил-1,1,1-трифторацетона

Формула лиганда	Длина связи, Å			Литература
	Cu—O _{енолятный}	Cu—O _{карбонильный}		
		лиганда	ДМФА	
	1.9033(12)	1.9095(14)		[22]
	1.9063(8)	1.9236(7)		[23]
	1.915(4)	1.950(4) 1.966(4)	2.314(4)	[4]
	1.9199(16) 1.9356(15)	1.9258(15) 1.9313(16)	2.2471(17)	[15]
	1.936(4) 1.945(4)	1.940(4) 1.946(4)	2.177(4)	Настоящая работа

и при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (№ 20-43-660042) с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Спектроскопия и анализ органических соединений”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vigato P.A., Peruzzo V., Tamburini S.* // *Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. P. 1099.
2. *Пестов А.В., Слепыхин П.А., Чарушин В.Н.* // *Успехи химии* 2015. Т. 84 № 3. С. 310 (*Pestov A.V., Slepukhin P.A., Charushin V.N.* // *Russ. Chem. Rev.* 2015. V. 84. № 3. P. 310).
<https://doi.org/10.1070/RCR4461>
3. *Clegg J.K., Li F., Lindoy L.F.* // *Coord. Chem. Rev.* 2013. V. 257. P. 2536.
4. *Pestov A.V., Khamidullina L.A., Sosnovskikh V.Y. et al.* // *Polyhedron*. 2016. V. 106. P. 75.
5. *Bray D.J., Clegg J.K., Lindoy L.F.* // *Adv. Inorg. Chem.* 2006. V. 59. P. 1.
6. *Rizzotto M.* // *A Search for Antibacterial Agents*. Intech Open Access Publ., 2012. P. 73.
7. *Joksimović N., Baskić D., Popović S. et al.* // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 15067.
8. *Tisato F., Marzano C., Porchia M. et al.* // *Med. Res. Rev.* 2010. V. 30. № 4. P. 708.
9. *Lavanya M., Jagadeesh M., Haribabuc J. et al.* // *Inorg. Chim. Acta*. 2018. V. 469. P. 76.
10. *Leung C.-H., Lin S., Zhong H.-J. et al.* // *Chem. Sci.* 2015. V. 6. P. 871.
11. *Wang J., Sanchez-Rosello M., Aceñ J. et al.* // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 2432.
12. *Viswanathan A., Sala A., Yli-Harja O. et al.* // *Eur. J. Pharm. Sci.* 2015. V. 66. P. 83.
13. *Nishiyama T., Shiotsu S., Tsujita H.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2002. V. 76. P. 435.

14. *Bhise N.A., Al-horaibi S.A., Gaikwad S.T. et al.* // *Rasayan J. Chem.* 2019. V. 12. P. 101.
15. *Khamidullina L.A., Puzyrev I.S., Glukhareva T.V. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2019. V. 1176. P. 515.
16. *Khamidullina L.A., Puzyrev I.S., Burygin G.L. et al.* // *Molecules.* 2021. V. 26. P. 6466.
17. *Khamidullina L.A., Obydenov K.L., Slepukhin P.A. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2016. V. 1125. P. 550.
18. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339.
19. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3.
20. *Park C., Chun S., Bartsch R.A.* // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2010. V. 66. P. 95.
21. *Gutsche C.D., Bauer L.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. V. 107. P. 6052.
22. *Al-Anber M. A., Daoud H. M., Ruffer T. et al.* // *Arab. J. Chem.* 2016. V. 9. P. 344.
23. *Crowder J.M., Han H., Wei Z. et al.* // *Polyhedron.* 2019. V. 157. P. 33.
24. *Ульянова М.И., Баскакова С.А., Аксенова Т.В. и др.* // *Коорд. химия.* 2015. Т. 41. № 4. С. 213 (*Ul'yanova M.I., Baskakova S.A., Aksenova T.V. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2015. V. 41. P. 240).
<https://doi.org/10.1134/S1070328415040090>