

УДК 547.792,543.442.3,543.429.23,544.022.4

СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНОЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ 3-(2-МЕТИЛФЕНИЛ)-2-СЕЛЕНОКСО-2,3-ДИГИДРОХИНАЗОЛИН-4(1H)- ОНА И ЕГО КОМПЛЕКСА С Cd(II)

© 2024 г. Р. К. Аскеров^{1,*}, Е. В. Чипинский², А. С. Перегудов³, В. К. Османов²,
Ж. В. Мацулевич², Г. Н. Борисова², В. Н. Хрусталева^{4,5}, О. Н. Смирнова⁶,
А. М. Магеррамов¹, А. В. Борисов²

¹Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

²Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева,
Нижегород, Россия

³Институт элементоорганической химии им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

⁴Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

⁵Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

⁶Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
Нижегород, Россия

*e-mail: rizvankam@bk.ru

Поступила в редакцию 28.05.2023 г.

После доработки 11.07.2023 г.

Принята к публикации 21.07.2023 г.

Реакцией метилантрилатата с 2-метилфенил-изо-селеноцианатом в кипящем абсолютном этаноле синтезировано новое соединение 3-(2-метилфенил)-2-селеноксо-2,3-дигидрохиназолин-4(1H)-он (HL). Свободный лиганд HL, являющийся селеном, предварительно был переведен в соответствующий селенолят натрия $[C_{15}H_{11}N_2OSeNa]$ (I), который затем без выделения использовался в реакции с хлоридом кадмия. Эта реакция привела к образованию комплекса $[Cd_2(\mu-L)_2(L)_2(C_2H_5OH)_2]$ (II). Строение соединений установлено методом РСА (CCDC № 2142342 (HL) и 2246014 (II)) и спектроскопией ЯМР (1H , ^{13}C , ^{15}N и ^{77}Se). В кристалле молекулы HL образуют одномерные цепочки за счет контактов $H...O$ и $H...Se$ и чередуются в синдиотактическом порядке. Соединение II представляет собой центрсимметричный биядерный комплекс состава $[C_{64}H_{56}Cd_2N_8O_6Se_4]$. Атомы кадмия в комплексе II гексакоординированы двумя хелатными анионными лигандами L^- . Согласно результатам ЯМР-исследований, в растворе ДМСО- d_6 свободный лиганд HL имеет селеновое строение, а в кадмиевом комплексе II он находится в селенолятной форме, что согласуется с данными о кристаллической структуре соединений, полученными методом РСА.

Ключевые слова: 3-(2-метилфенил)-2-селеноксо-2,3-дигидрохиназолин-4(1H)-он, кристаллическая структура, биядерный комплекс кадмия(II), спектроскопия ЯМР 1H , ^{13}C , ^{15}N и ^{77}Se

DOI: 10.31857/S0132344X24010049 **EDN:** OSNWSM

Гетероциклические тиолы и селенолы, содержащие атом азота рядом с группой C-SH или C-SeH, за счет таутомерии могут существовать как в тионовой или селеновой (а), так и в тиольной или селенольной форме (б) [1–10] (схема 1). Однако считается, что более устойчивой для ароматических гетероциклических соединений является тионовая или селеновая форма (а) [1]. Кроме того, в присутствии оснований они могут образовывать тиолят- или селенолят анионы (в). Обладая несколькими электронодонорными центрами, такие формы реагентов могут быть использованы в качестве полидентатных

лигандов в реакциях комплексообразования с различными металлами в целях получения разнообразных комплексов и супрамолекулярных структур.

Реакции гетероциклических тионов и тиолятов с солями металлов, приводящие к образованию различных координационных соединений, описаны в большом количестве работ [4–6, 9, 11–21]. Так, в работах [4–6, 9, 20, 21] нами были получены комплексы кадмия, в которых в качестве лигандов выступали замещенные в бензольное кольцо N-фенил-1,4-дегидро-5H-

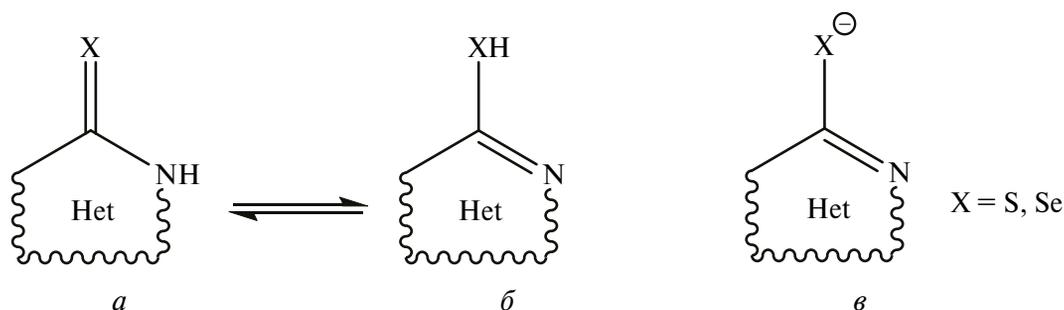


Схема 1. Таутомерные формы тионов и селенов.

тетразол-5-тионы и полученные на их основе тиоляты натрия. В отличие от тионов и тиолятов, гетероциклические селены, селенолы и селеноляты металлов для синтеза координационных соединений используются в значительно меньшей степени. Так, известен ряд работ, посвященных синтезу комплексов металлов (Hg, Pd, Ru, Au, Zn, Cu, Cd) с различными имидазол- и бензимидазолселенами [22–25]. В работах [26–28] описан синтез комплексов 2-селенопиридин-1-оксида с щелочными металлами, кадмием и никелем.

Меньшее количество примеров использования гетероциклических селенов в качестве лигандов обусловлено низкой стабильностью многих Se-содержащих соединений [29] и отсутствием доступных реагентов – прекурсоров.

Изоселеноцианаты известны как универсальные строительные блоки для получения различных селеносодержащих гетероциклических селеноорганических соединений [8, 10, 30, 31].

Ранее в статье [10] нами описан удобный синтез 2-селеноксо-1,2,3,4-тетрагидро-4-хиназолинонов реакцией метилантранилата с замещенными арилизоселеноцианатами.

В настоящей работе, являющейся продолжением наших исследований [4–6, 9, 20, 21, 28], изучено строение продукта реакции хлорида кадмия с натриевой солью лиганда 3-(2-метилфенил)-2-селеноксо-2,3-дигидрохиназолин-4(1H)-она (HL) – [C₁₅H₁₁N₂OSeNa] (I). Сам лиганд HL синтезирован реакцией метилантранилата с 2-метилфенил-изоселе-

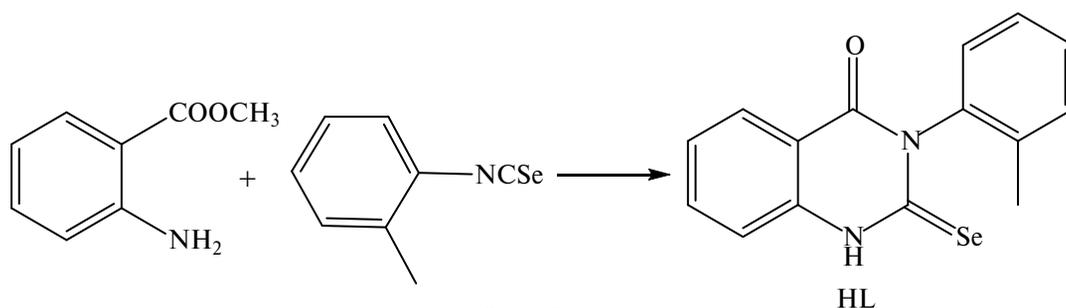


Схема 2.

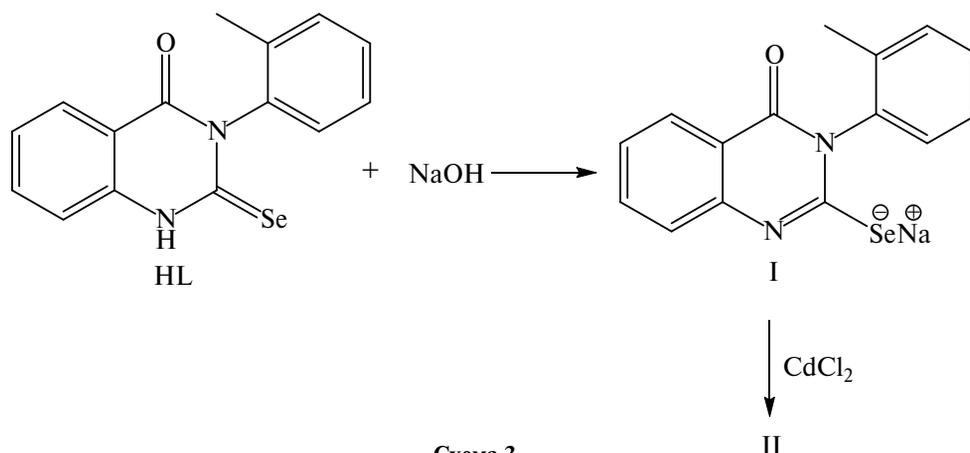


Схема 3.

ноцианатом в кипящем абсолютном этаноле [10] (схема 2).

Действием гидроксида натрия HL переводили в соответствующий селенолят $[C_{15}H_{11}N_2OSeNa]$ (I), который без выделения взаимодействовал с хлоридом кадмия, что привело к образованию комплекса $[Cd_2(\mu-L)_2(L)_2(C_2H_5OH)_2]$ (II) (схема 3).

Строение полученных соединений HL и II установлено методами PCA и спектроскопии ЯМР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метилантранилат (Acros Organics, Бельгия) использовали без дополнительной очистки. Исходные реагенты NaOH, $CdCl_2$ имели квалификацию не ниже "х.ч". Используемый в работе 2-метилфенилизоселеноцианат получали по методике [32] и дополнительно очищали перекристаллизацией в гексане при температуре $-20^\circ C$.

Синтез HL. К раствору метилантранилата (1.512 г, 10 ммоль) в 100 мл абсолютного этанола добавляли (1.961 г, 10 ммоль) 2-метилфенилизоселеноцианата в 20 мл абсолютного этанола и кипятили в течение 6 ч, затем охлаждали до $0^\circ C$. Выпавший из раствора осадок отделяли фильтрованием, промывали этанолом (2×25 мл) и сушили при $40^\circ C$. Выход HL – 1.702 г (54%). Светло-коричневые кристаллы, пригодные для PCA, получали перекристаллизацией из этанола. $T_{пл} = 210–211^\circ C$.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3241, 1702, 1619, 1520, 1410, 1262, 1189, 753. Масс-спектр ЭРИ ВР: найдено, m/z : 317.0184; вычислено для $[C_{15}H_{12}N_2OSe+H]^+$: 317.0188.

Найдено, %: C 57.35; H 3.72; N 8.78.
Для $C_{15}H_{12}N_2OSe$
вычислено, %: C 57.15; H 3.84; N 8.89.

Синтез комплекса II. К раствору селона HL (0.631 г, 2 ммоль) в 95%-ном этаноле (100 мл) при температуре $50^\circ C$ при перемешивании добавляли раствор гидроксида натрия (0.08 г, 2 ммоль) в 2 мл H_2O и затем добавляли раствор $CdCl_2$ (0.183 г, 1 ммоль) в 8 мл H_2O . Реакционную смесь выдерживали 24 ч при $20^\circ C$, а затем еще 48 ч при $0^\circ C$. Выпавший осадок отделяли фильтрованием, промывали охлажденным до $0^\circ C$ 95%-ным этанолом (25 мл), диэтиловым эфиром (2×25 мл)

и сушили при $60^\circ C$. Выход белых кристаллов – 0.293 г. Белые кристаллы. $T_{пл} = 255–257^\circ C$ (с разл.). Кристаллы для PCA использовали без дополнительной перекристаллизации.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3428, 1670, 1611, 1506, 1472, 1445, 1305, 1266, 1202, 959, 754.

Температуры плавления (разложения) определяли в вакуумированных запаянных капиллярах (приводятся без поправки). Элементный анализ соединения получали на приборе Vario EL cube. ИК-спектры образцов регистрировали на приборе Shimadzu IR Prestige-21 в области $4000–400$ cm^{-1} (таблетки KBr; соотношение вещество: KBr равно 1 : 200). Спектры ЯМР для растворов HL и II в $DMSO-d_6$ регистрировали на ЯМР-спектрометре Bruker AvanceTM500, оборудованном криодатчиком. Рабочая частота по ядрам 1H , ^{13}C , ^{15}N и ^{77}Se равна 500.13, 125.77, 50.67 и 95.4 МГц соответственно. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР выполняли с применением 2D-корреляционных экспериментов – COSY(1H , 1H), HSQC(1H , ^{13}C), HMBSC(1H , ^{13}C) и HMBSC(1H , ^{15}N). При этом использовали стандартные импульсные последовательности из Брукеровской библиотеки данных. Химические сдвиги определены: в спектрах ЯМР 1H – с использованием остаточного сигнала $DMSO-d_6$ (2.50 м.д.), в спектрах ЯМР ^{13}C – относительно сигнала $DMSO-d_6$ (40.00 м.д.), в спектрах ЯМР ^{15}N – относительно жидкого аммиака, в спектрах ЯМР ^{77}Se – относительно Me_2Se . Масс-спектр ИЭР ВР соединения HL регистрировали на приборе Bruker micrOTOF II. Измерения выполняли на положительных ионах (напряжение на капилляре – 4500 В). Диапазон сканирования m/z 50–3000, калибровка – внутренняя (Agilent Tuning Mix, Agilent), приведены значения m/z для наиболее интенсивного пика изотопного кластера. Вещество в виде раствора в ацетонитриле вводили с помощью шприца, скорость потока – 5 мкл/мин. Газ-распылитель – азот (4 л/мин), температура интерфейса – $180^\circ C$.

PCA соединений HL и II проведен на четырехкружном дифрактометре Rigaku Synergy S, оснащенный двумерным детектором NuPix600HE (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$, $T = 100 \text{ K}$, каппа-геометрия, ω -сканирование). Обработка экспериментальных данных и учет поглощения рентгеновского излучения выполнены с использованием программы CrysAlisPro [33]. Структуры решены прямым методом и уточнены полноматричным МНК по F^2_{hkl} в анизотропном приближении для неводород-

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для структур **HL** и **II**

Параметр	Значение	
	HL	II
Брутто-формула	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ OSe	C ₆₄ H ₅₆ N ₈ O ₆ Se ₄ Cd ₂
<i>M</i>	315.23	1573.83
Температура, К	100(2)	100(2)
Размеры кристалла, мм	0.17 × 0.04 × 0.03	0.26 × 0.22 × 0.15
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	18.80286(19)	10.7130(4)
<i>b</i> , Å	13.36157(11)	12.6510(6)
<i>c</i> , Å	10.51280(9)	13.0832(5)
α , град	90	67.157(4)
β , град	96.8825(9)	67.786(4)
γ , град	90	80.560(3)
<i>V</i> , Å ³	2622.17(4)	1512.51(12)
<i>Z</i>	8	1
ρ (выч.), г/см ³	1.597	1.728
μ , мм ⁻¹	3.816	8.859
<i>F</i> (000)	1264	776
Область сбора данных по θ , град	79.641	78
Измерено отражений	30554	27907
Независимых отражений	5654	6195
Число уточняемых параметров	351	346
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0336	0.0861
<i>wR</i> ₂ (все данные)	0.0887	0.2011
GOOF	1.039	1.063
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.555, 0.808	0.236, 1.000
Остаточная электронная плотность ($\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$), e Å ⁻³	-0.859/1.089	-2.842/2.922

ных атомов. Атом водорода аминогруппы в **HL** выявлен объективно в разностных Фурье-синтезах и уточнен изотропно с фиксированными параметрами смещения ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экв}}(\text{N})$). Положение остальных атомов водорода в **HL** и **II** рассчитаны геометрически и включены в уточнение с фиксированными позиционными параметрами (модель “наездника”) и изотропными параметрами смещения ($1.5U_{\text{изо}}(\text{C})$ для метильных групп и $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{изо}}(\text{C})$ для всех остальных групп). Все расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELXTL [34]. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурных экспериментов приведены в табл. 1.

Структуры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2142342 (**HL**) и 2246014 (**II**)).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что для гетероциклических тиолов и селенолов более устойчивой формой является тионовая или селеновая. Спектры ЯМР ¹H, ¹³C и ⁷⁷Se соединения **HL**, снятого в DMSO-d₆, содержат только один набор индикаторных сигна-

лов, в том числе имеется несколько уширенный синглет в области 14.38 м.д., который отвечает сигналу NH-группы селона с интегральной интенсивностью, равной 1. Строение соединения подтверждается результатами РСА.

Соединение **HL** кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа *P*2₁/*c*, с двумя кристаллографически независимыми молекулами **A** и **B**. Молекулы **A** и **B** являются конформерами относительно взаимного расположения двух плоских фрагментов – центрального бицикла и *o*-метилфенильного заместителя и имеют близкое строение (рис. 1).

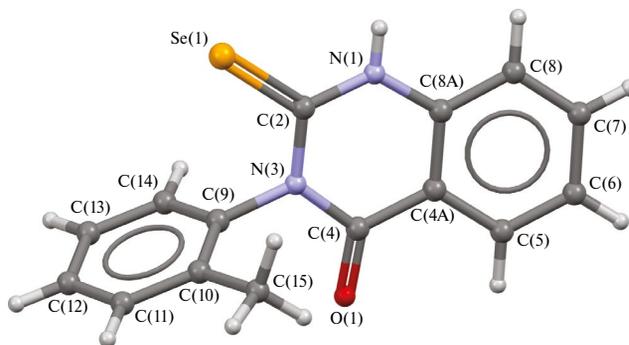


Рис. 1. Молекулярное строение соединения **HL**.

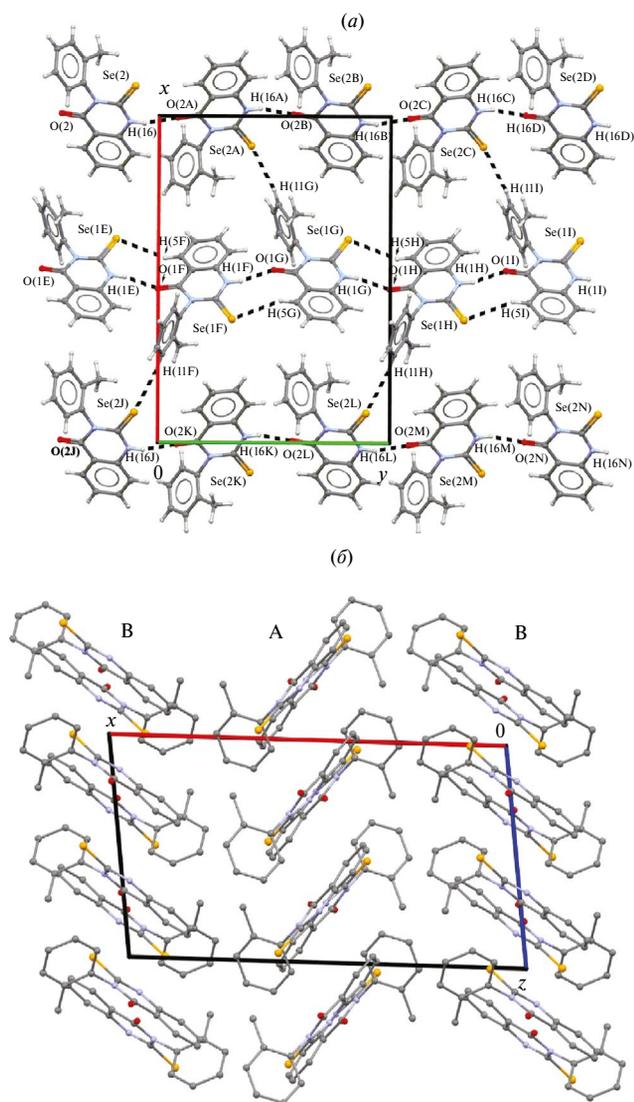


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки соединения HL: в проекции xOy (а) и xOz (б). (а – штриховыми линиями указаны контакты H...O и H...Se, молекулы конформеров обозначены буквами А и В; б – для наглядности атомы водорода удалены).

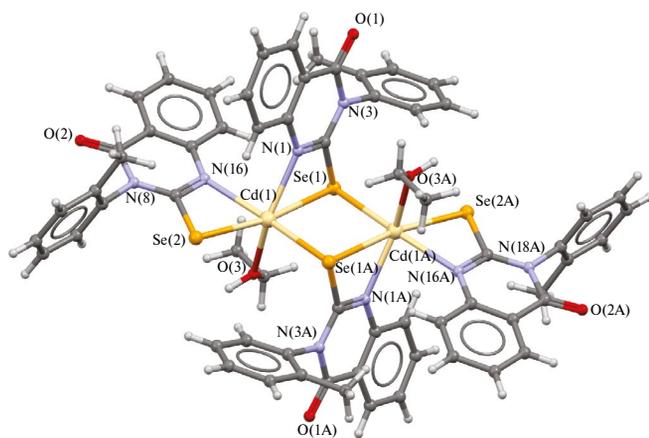


Рис. 3. Молекулярное строение комплекса II.

Соединение HL состоит из почти плоского дигидрохиназолинового фрагмента (N(1) C(2) N(3)/C(4)—C(8)) (среднее отклонение атомов от плоскости составляет 0.0375 \AA). Молекула HL скручивается вокруг связи N(3)—C(9) с двугранным углом $79.35^\circ(7)$ для молекулы А и $103.36(7)^\circ$ – для молекулы В между бициклической дигидрохиназолиновой системой (N(1) C(2) N(3)/C(4)—C(8)) и замещенным фенильным кольцом (C(9)—C(14)). Длины связей C(2) = Se(1) и C(4) = O(1) равны $1.824(2)$ и $1.225(3) \text{ \AA}$ в молекуле А и $1.828(2)$ и $1.217(3) \text{ \AA}$ – в молекуле В и практически совпадают с длинами соответствующих двойных связей в других 2-селеноксо-1,2,3,4-тетрагидро-4-хиназолинах, описанных в [10].

В кристалле две кристаллографически независимые молекулы А и В соединения HL образуют одномерные цепочки вдоль оси b посредством водородных связей между атомами H(16)...O(2A) (2.45 \AA), H(1E)...O(1F) (2.04 \AA) и H(5F)...Se(1E) $3.015(3) \text{ \AA}$ соответственно (рис. 2, а). Молекулы в цепочках чередуются в синдиотактическом порядке. Между цепочками обнаружены межмолекулярные контакты Se(2A)...H(11G) длиной 2.84 \AA , что существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Se и H (3.15 \AA) [35].

Перпендикулярно направлению одномерных цепочек в кристалле HL наблюдается упаковочный мотив типа елочного паркета (рис. 2, б). Цепочки молекул А и В укладываются параллельными рядами вдоль оси c . Плоскости молекулярных цепочек между соседними рядами ориентированы под углом 80.6° . Отметим, что гетероциклические фрагменты молекул А в цепочках располагаются практически в одной плоскости, в то время как аналогичные гетероциклы молекул В смещены друг от друга на расстояние $\sim 1 \text{ \AA}$.

Молекулярное строение комплекса $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L})_2(\text{L})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$ (II) показано на (рис. 3). Соединение II представляет собой centrosymmetric биядерный комплекс с внутримолекулярным расстоянием между атомами Cd...Cd $4.0083(7) \text{ \AA}$. Атомы кадмия в комплексе II гексакоординированы двумя анионными лигандами L^- , которые выполняют разную роль. Один из лигандов является (N, Se)-хелатным терминальным, тогда как другой является (N, Se)-хелатным μ^2 -мостиковым через атом селена. Координационная сфера металла достраивается до октаэдрической атомом кислорода терминальной молекулы этанола. Таким образом, ион металла имеет

искаженное октаэдрическое окружение [Se₃N₂O] с малыми значениями валентных углов в четырехчленных хелатных кольцах, ответственных за искажение идеальной геометрии. Атомы Se(1, 1A, 2) и N(16) находятся в основании октаэдра, атомы N(1) и O(3) занимают аксиальные позиции, угол N(1) Cd(1) O(3) равен 148.6(3)°. Сумма валентных углов между экваториальными заместителями составляет 359.89°. Двугранный угол между хелатирующими плоскими дигидрохинозапиновыми фрагментами L⁻ при атомах Cd (II) равен 65.34°. Расстояния Cd – Se(2, 1, 1A) находятся в интервале 2.708(1)–2.892(1) Å при среднем расстоянии 2.803(3) Å. Длины связей Cd – N(1, 16) и Cd – O(3) равны 2.375(7), 2.441(6) и 2.335(6) Å соответственно. Угол поворота фенольных фрагментов к плоскости дигидрохинозапиновых циклов в комплексе II составляет 83.5(3)° и 101.0(2)° соответственно.

В отличие от свободного лиганда HL, который является селеном, в комплексе II координированный лиганд L⁻ находится в селенолятной форме. Расстояние C(2)–Se(1) и C(17)–Se(2) хелатирующих лигандов L⁻ в комплексе II составляет 1.910(8) и 1.899(9) Å, что соответствует одностороннему характеру связи [35].

В кристалле молекулы комплекса II образуют одномерные молекулярные цепочки вдоль кристаллографической оси *a* посредством водородных связей H(3)...O(1B) (1.884(6) Å) (рис. 4). Между соседними параллельными цепочками вдоль оси *a* наблюдается параллельная укладка дигидрохинозапиновых фрагментов цепей, распространяющихся по диагонали *b*0с. Кратчайшие расстояния C...C наблюдаются между атомами углерода C(19A)...C(21F) (3.36(1) Å) и указывают на наличие π...π-стэкинговых взаимодействий. Расстояние между центрами плоских фрагментов при этом составляет 3.351(7) Å, что укладывается в геометрические критерии наличия указанных π...π-стэкинг-взаимодействий [36].

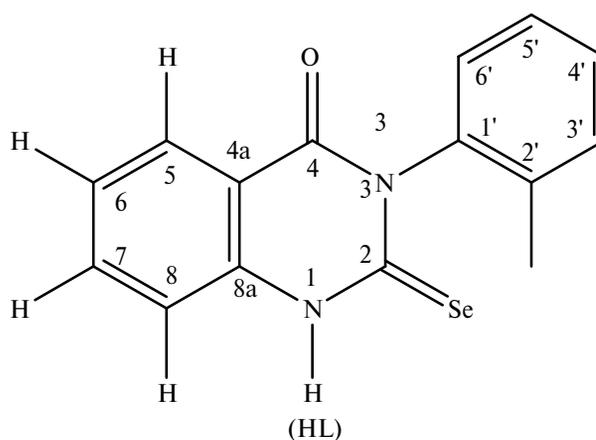
Строение полученных соединений HL и II изучено методом ЯМР-спектроскопии. Данные спектров ЯМР лиганда HL при 25°C и комплекса II при 70°C приведены в табл. 2.

При сравнении полученных спектральных параметров лиганда HL и комплекса II установлено:

- при температуре 25°C в спектре ЯМР ¹H комплекса II сигналы протонов в положениях 7 и 8 сильно уширены и не имеют тонкой структу-

ры (рис. 5, *a*). При повышении температуры до 70°C эти сигналы сужаются и превращаются в ожидаемые триплет и дублет (рис. 5, *б*), как это наблюдается в исходном лиганде при комнатной температуре (рис. 6). Сигналы протонов в положениях 7 и 8 при повышении температуры претерпевают заметный сильнопольный сдвиг (~0.2 м.д.) по сравнению с сигналами других ароматических протонов;

- изменения в химических сдвигах (ХС) ядер ¹³C (~7–8 м.д.), соответствующие увеличению их экранирования при переходе от лиганда HL (рис. 7) к комплексу II (рис. 8, *a*), наиболее заметно выражены для положений 2, 8а и 8. Сигналы ядер ¹³C в этих положениях заметно уширены (см. рис. 8, *a*), причем повышение температуры до 70°C приводит к их сужению (рис. 8, *б*);
- сигнал ⁷⁷Se в лиганде HL достаточно узкий (ширина на полувысоте 8 Гц) с ХС = 442.5 м.д., что характерно для селеновой формы хинозапинона [1]. В то же время в комплексе II сигнал ⁷⁷Se сильно уширен (ширина сигнала на полувысоте составляет 210 Гц) и смещен в сильное поле примерно на 130 м.д. (ХС равен 311.6 м.д.). При повышении температуры до 70°C этот сигнал заметно сужается до 102 Гц и незначительно смещается в сильное поле (309.0 м.д.) (рис. 9);
- ХС ядер ¹⁵N определены с помощью двумерных корреляционных спектров НМВС (¹H-¹⁵N). В спектре лиганда HL при комнатной температуре (рис. 10) содержатся корреляционные сигналы с дублетом Н(8), что соответствует ядру ¹⁵N в положении 1 с ХС 157 м.д., а также с дублетом Н(3'), что соответствует ядру ¹⁵N в положении 3 с ХС 192 м.д. Наличие коррели-



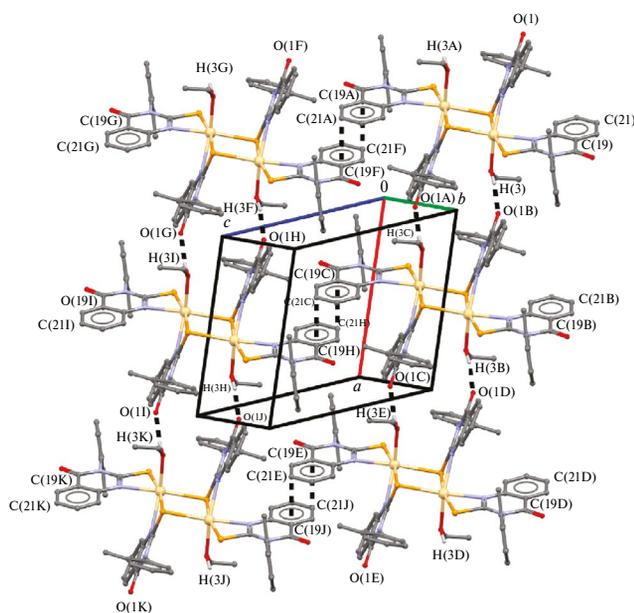


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса II (штриховыми линиями показаны контакты Н...О и С...С; для наглядности атомы водорода, не участвующие в водородных связях, не приведены).

лянии через четыре связи, а не через три связи с Н(6') обусловлено их W-образной геометрией. Кроме того, в этом спектре обнаруживается дублетный сигнал, соответствующий прямой корреляции NH(1), а также корреляции через три связи с N(3).

Спектр комплекса II при 70°C (рис. 11), так же как и исходный лиганд HL, обнаруживает два корреляционных пика между двумя дублетами Н(8) при 7.43 м.д. и Н(3') при 7.16 м.д. Определенные из этих спектров ХС $^{15}\text{N}(1)$ и $^{15}\text{N}(3)$ равны 235 и 189 м.д. соответственно.

Сопоставление ХС ^{15}N в лиганде HL и комплексе II показывает, что в II экранирование ядер $^{15}\text{N}(3)$ слабо увеличивается (~3 м.д.), тогда как ядра $^{15}\text{N}(1)$ сильно дезэкранируются (~80 м.д.). Это обусловлено тем, что лиганд HL существует в селеновой таутомерной форме (а), тогда как в комплексе II лиганд L⁻ имеет селенолятное строение (в) (см. схему 1).

Таблица 2. Данные спектров ЯМР лиганда HL и комплекса II^{а)}

Номер атома в лиганде	Лиганд HL				Комплекс II			
	^1H	^{13}C	^{77}Se	^{15}N	^1H	^{13}C	^{77}Se	^{15}N
1	13.43 уш.с.			156				235
2		175.70 ^{б)}	442.5			168.06	311.6	
3				192				189
4		160.84				160.64		
4а		116.88				119.43		
5	7.99 д.д. (7.8; 1.3 Гц)	129.05			7.96 д.д.	127.09		
6	7.43 т.д. (7.5; 1.2 Гц)	126.60			д)	124.60		
7	7.81 т.д. (7.7; 1.2 Гц)	136.41			7.56 т.	134.73		
8	7.60 д. (8.2 Гц)	116.61			7.43 д.	124.08		
8а		140.51				148.15		
1'		135.55				135.55		
2'		140.08				141.48		
CH ₃	2.08	17.57			2.07	17.63		
3'	7.20 д. (7.7 Гц)	130.96			7.18 д.	129.14		
4'	в)	г)			д)	е)		
5'	в)	г)			д)	е)		
6'	в)	г)			д)	е)		

^{а)} Согласно данным РСА, в координационной сфере кадмия, помимо трех молекул лиганда, находится одна молекула этанола. Соответственно в спектрах ПМР и ЯМР ^{13}C комплекса содержатся сигналы этилового спирта, интегральная интенсивность которых соответствует отношению лигандов к молекуле этанола 3 : 1 (рис. 5 и 8 помечены звездочками на спектрах);

^{б)} $^1J(^{13}\text{C}, ^{77}\text{Se}) = 224.2$ Гц;

^{в)} Мультиплет от 7.28 до 7.34 м.д.

^{г)} Сигналы при 127.28, 128.03, 129.44.

^{д)} Мультиплет от 7.27 до 7.35 м.д.

^{е)} Сигналы при 127.09, 128.97, 130.95.

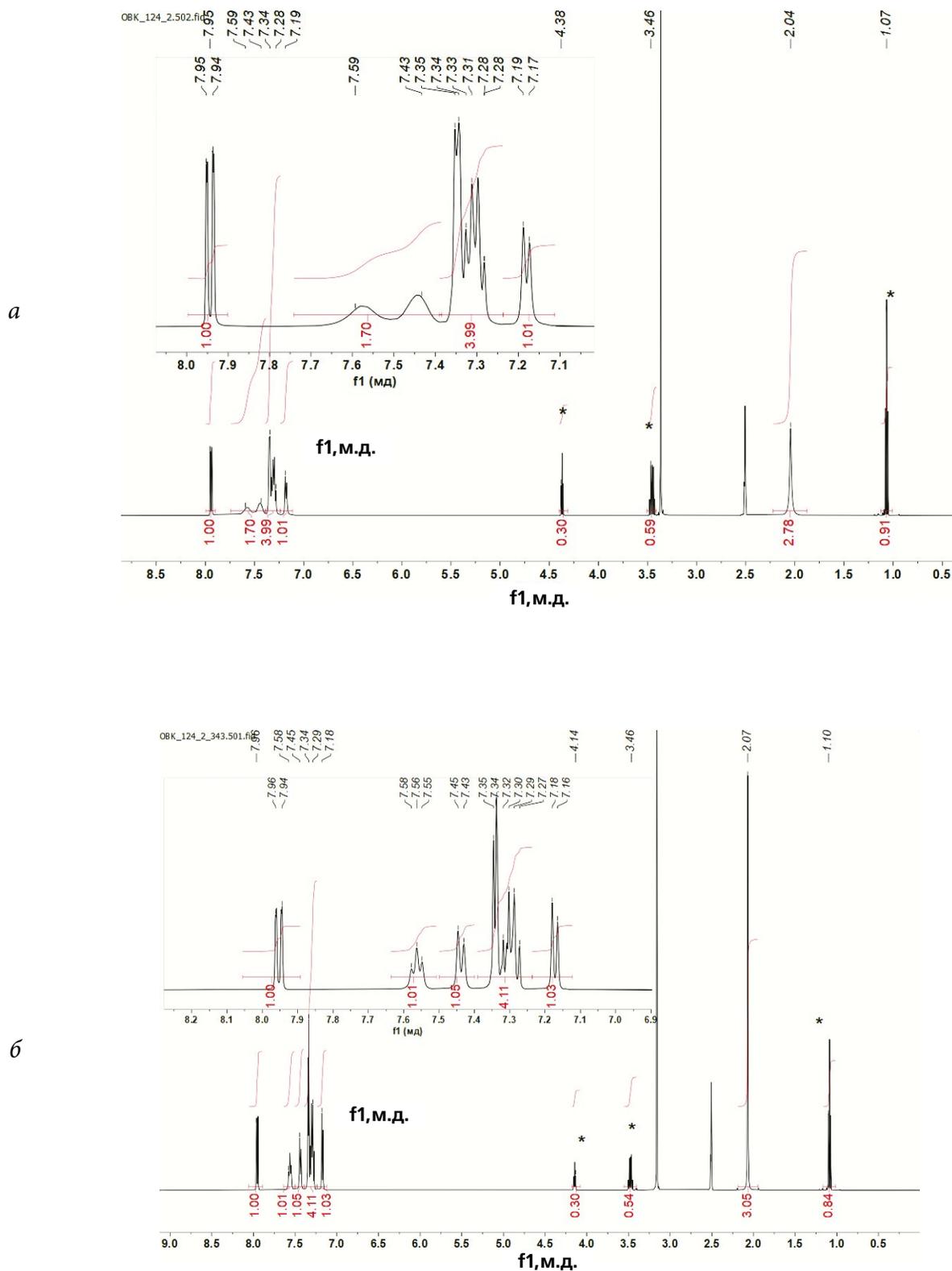
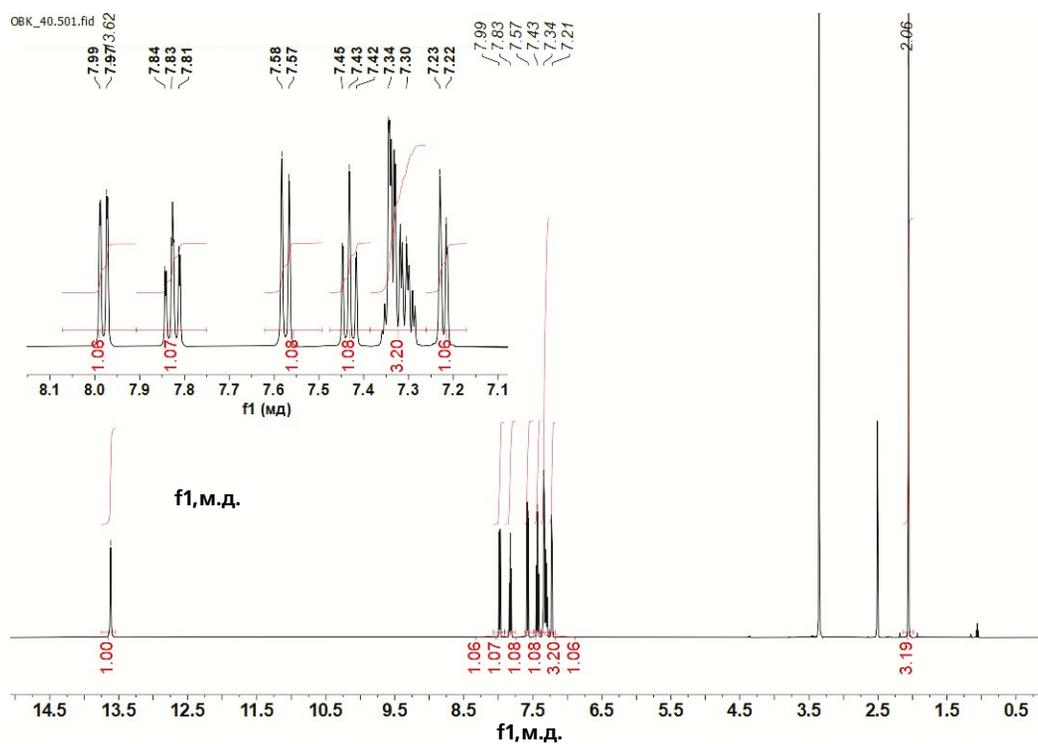
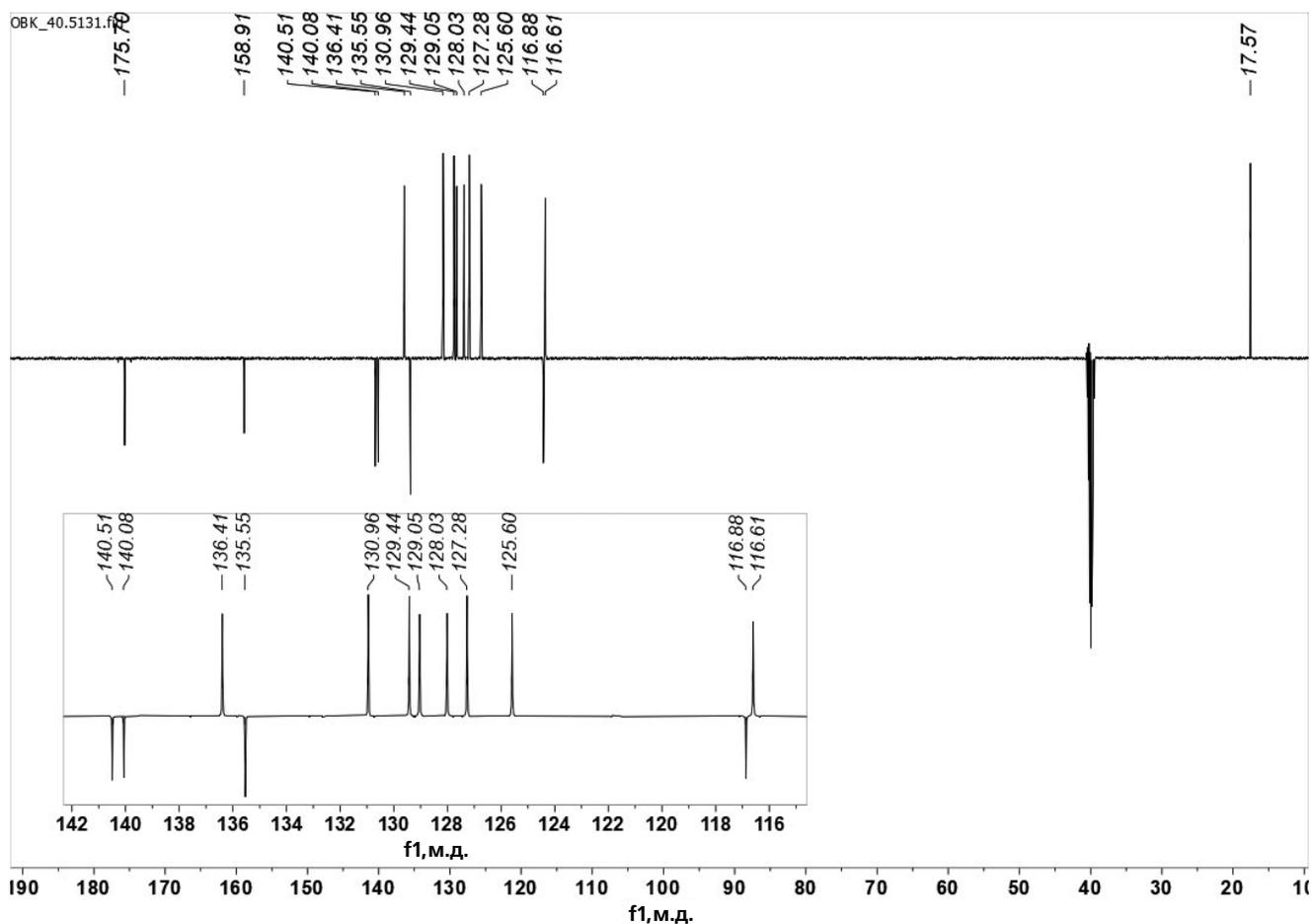


Рис. 5. Спектр ЯМР ^1H комплекса II при 25 (а) и 70°C (б).

Рис. 6. Спектр ЯМР ^1H лиганда HL при 25°C.Рис. 7. Спектр ЯМР ^{13}C лиганда HL при 25°C, записанный в режиме JMODECHO.

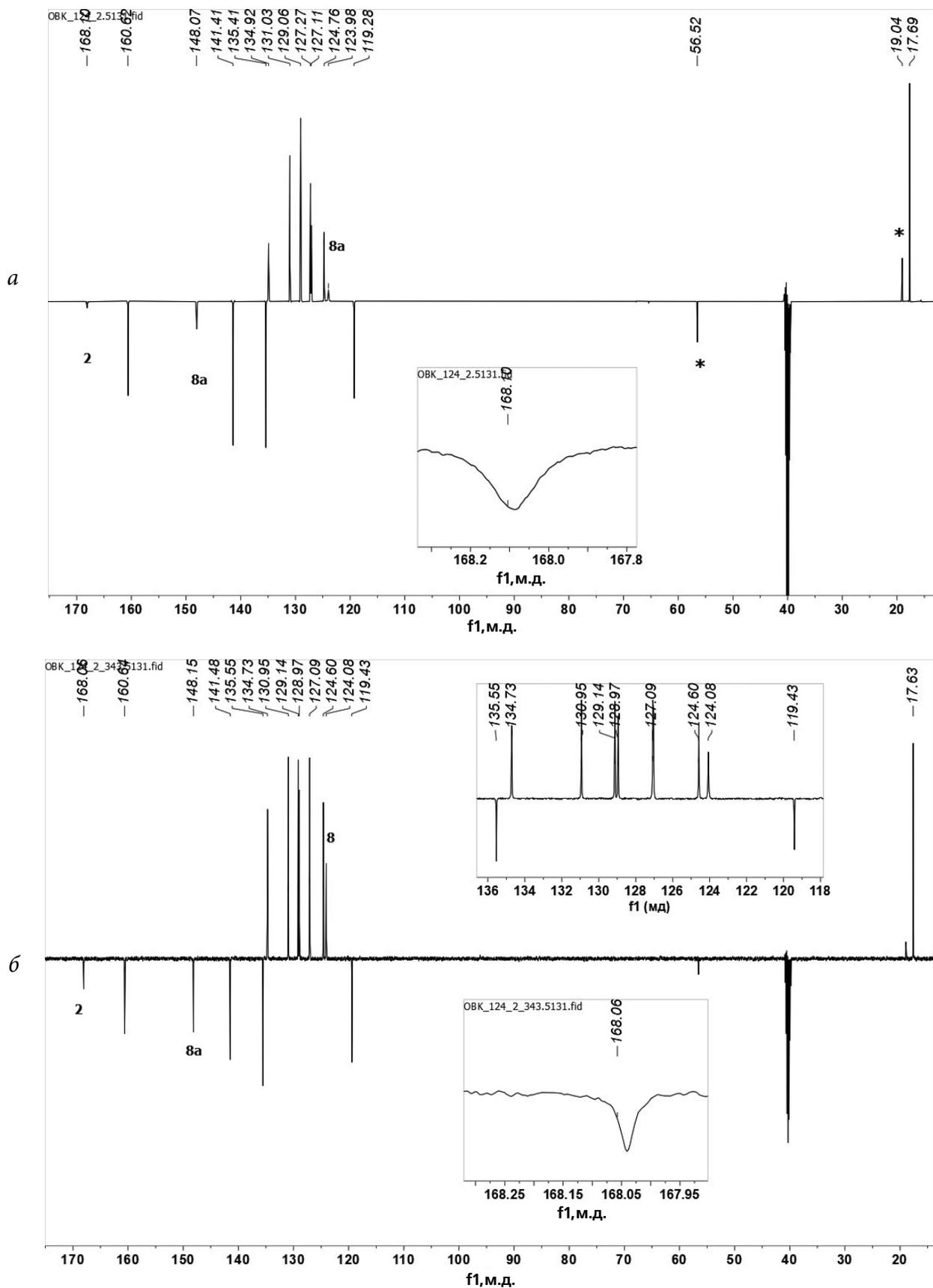


Рис. 8. Спектр ЯМР ^{13}C комплекса II при 25°C (a) и 70°C (б), записанные в режиме JMODECHO (a – цифрами отмечены уширенные сигналы, звездочками – сигналы этанола; б – цифрами отмечены сузившиеся сигналы).

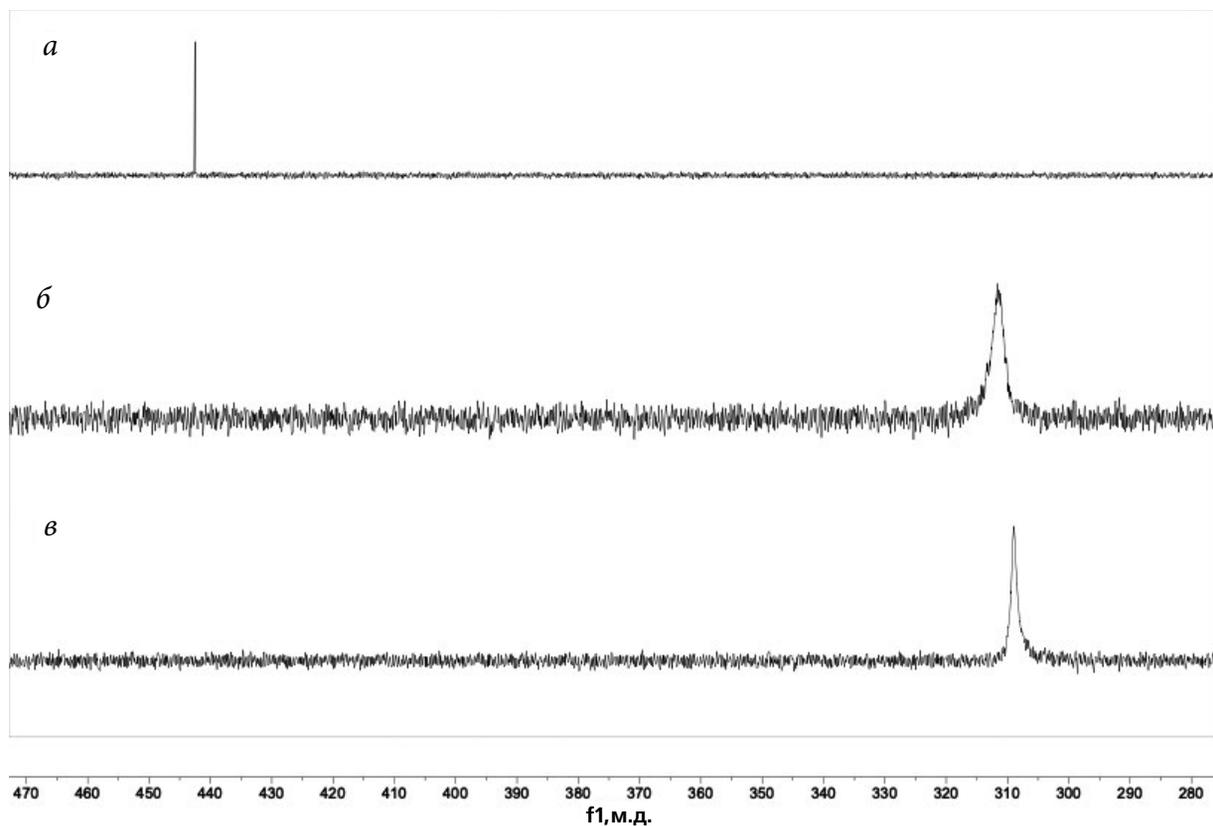


Рис. 9. Спектры ЯМР ^{77}Se : лиганда HL (а); комплекса II – при температуре 25°C (б); комплекса II – при температуре 70°C (в).

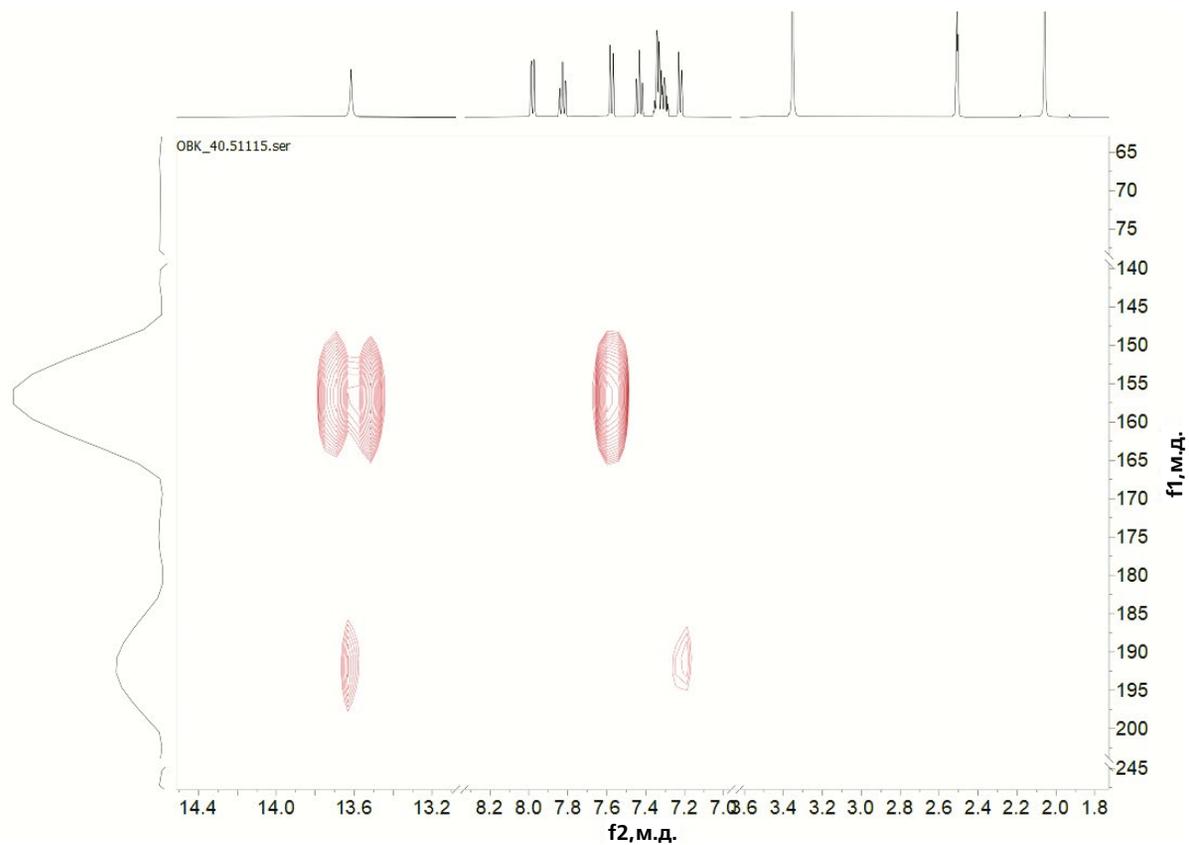


Рис. 10. НМВС (^1H , ^{15}N) спектр лиганда HL при 25°C.

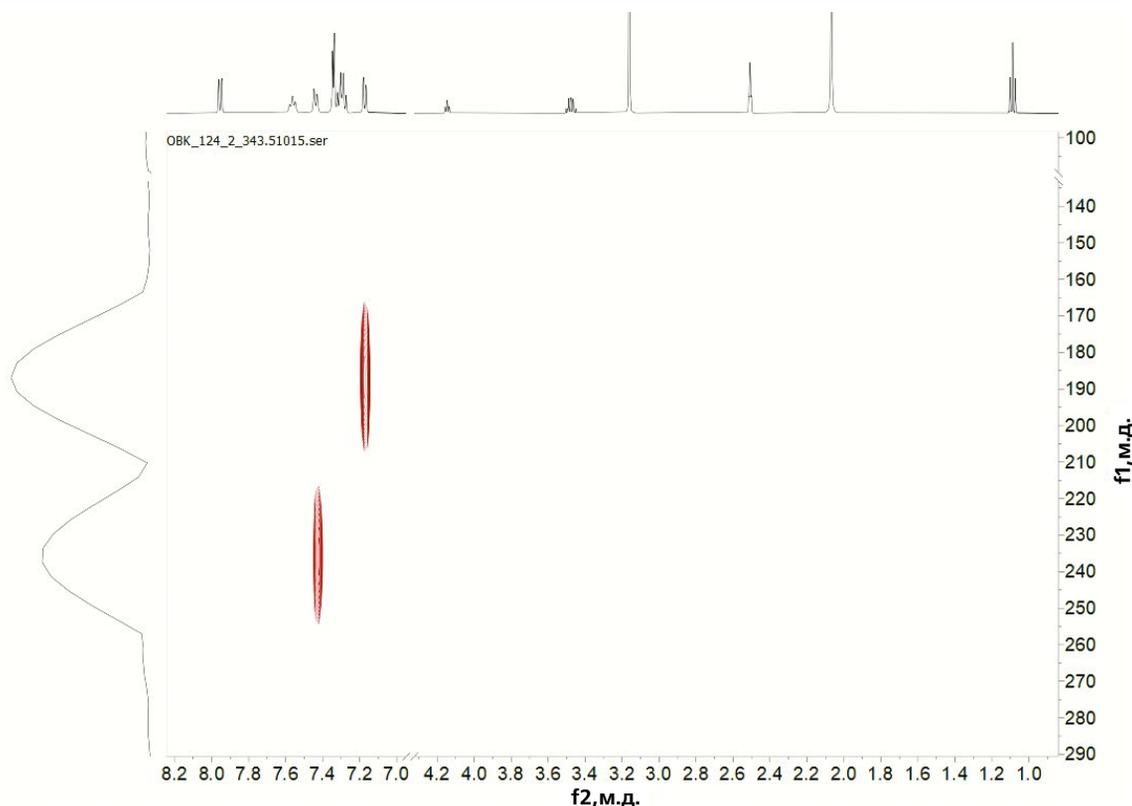


Рис. 11. HMBC (^1H , ^{15}N) спектр комплекса II при 70°C .

Наблюдаемая для комплекса II температурная зависимость спектров ЯМР ядер различного типа, наиболее четко проявляющаяся в спектрах ПМР (см. рис. 5, а и рис. 5, б), может быть вызвана несколькими причинами. Согласно данным РСА, комплекс II имеет структуру тетрагональной бипирамиды, в которой центральный атом металла координирован с тремя хиназалиноновыми лигандами. При этом два лиганда, помимо связи Se – Cd, имеют координационные связи с атомом N(1), тогда как третий лиганд имеет только связь Se – Cd. Одна из возможных причин динамического поведения в растворе, в принципе, может быть связана с перекоординацией этих лигандов в результате их обмена по связям Se – Cd. Другое возможное объяснение этого поведения – наличие таутомерии селон-селенольного типа. Температурная зависимость спектров также может быть связана с существованием затрудненных конформационных переходов в комплексе, которые ускоряются при повышении температуры и приводят к усреднению экранирования в случае Н(7) и Н(8). Это может проявляться также в сужении сигналов ядер ^{13}C в положениях 7, 8, 8а и 2 (см. рис. 8, б), а, кроме того, сигнала

ядра ^{77}Se (рис. 9). Дальнейшие исследования температурной зависимости спектров ЯМР комплексов Cd(II) с 2-селеноксо-1,2,3,4-тетрагидро-4-хиназолиноновыми лигандами, содержащими различные заместители в фенильном кольце [10] в различных растворителях, могут позволить установить природу указанного динамического процесса.

Таким образом, в работе синтезированы и охарактеризованы методами РСА и спектроскопии ЯМР два новых селенорганических соединения – 3-(2-метилфенил)-2-селеноксо-2,3-дигидрохиназолин-4(1H)-он (НL) и его комплекс с кадмием II. Методом РСА установлено, что лиганд НL по строению представляет собой селон. Это соединение содержит в своей молекуле несколько электронодонорных центров и в комплексе II с кадмием проявляет себя как би- и тридентатный лиганд, выполняющий хелато-мостиковую функцию. В кристаллах молекулы соединений НL и II за счет межмолекулярных Se...N и O...N связей образуют одномерные молекулярные цепочки.

Из анализа спектров ЯМР лиганда НL и кадмиевого комплекса II следует, что в растворе

в ДМСО- d_6 лиганд HL существует в селеновой форме, а в комплексе II лиганд L находится в основном в селенолятной форме. Это согласуется с данными об их кристаллической структуре, полученными в результате РСА. Исследование температурной зависимости спектров ЯМР комплекса II свидетельствует о наличии в его растворе в ДМСО- d_6 динамического процесса, детальный механизм которого планируется исследовать в дальнейшем.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (междисциплинарные проекты 20-62-47038 и 20-63-47107).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shtefan E.D., Vvedenskii V.Y.* // Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. P. 307. <https://doi.org/10.1070/RC1996v065n04ABEH000212>
2. *Akkurt M., Ozturk S., Servi S. et al.* // Acta Crystallogr. E. 2004. V. 60. P. 1507. <https://doi.org/10.1107/S1600536804019099>
3. *Buzykin B.I., Mironova E.V., Gubaidullin A.T. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2008. V. 78. № 4. P. 634. <https://doi.org/10.1134/S107032840804021X>
4. *Аскеров Р.К., Магеррамов А. М., Османов В. К. и др.* // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59. № 7. С. 1717. <https://doi.org/10.26902/JSC20180719>
5. *Askerov R.K., Magerramov A.M., Osmanov V.K. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 2. P. 112. <https://doi.org/10.1134/S1070328419020039>
6. *Askerov R.K., Magerramov A.M., Osmanov V.K. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 8. P. 668. <https://doi.org/10.1134/S1070328419070017>
7. *Rizvan K.A., Maharramov A.M., Khalilov A.N. et al.* // Acta Crystallogr. E. 2020. P. 1007. <https://doi.org/10.1107/S2056989020007033>
8. *Osmanov V.K., Chipinski E.V., Askerov R.K. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 1. P. 32. <https://doi.org/10.1134/S1070328421010048>
9. *Askerov R.K., Osmanov V.K., Kovaleva O.N.* // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 11. P. 741. <https://doi.org/10.1134/S1070328421110014>
10. *Osmanov V.K., Chipinsky E.V., Khrustalev V.N.* // Molecules. 2022. V. 27. P. 5799. <https://doi.org/10.3390/molecules27185799>
11. *Song J.-F., Wang J., Li Si-Z. et al.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1129. P. 1.
12. *Hernandez-Arganis M., Moya-Cabrera M., Jancik V. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 475. P. 83. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.07.062>
13. *Hernandez-Arganis M., Toscano R.A., Moya-Cabrera M. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2004. V. 630. P. 1627. <https://doi.org/10.1002/zaac.200400183>
14. *Muhammad I., Andreas M., Neumann B. et al.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. № 39. P. 14737. <https://doi.org/10.1039/C4DT01931H>
15. *Li Y., Wang C. Q., Bian H. D.* // J. Coord. Chem. 2012. V. 65. № 20. P. 3665.
16. *Ilie A., Rat C.I., Scheutzwow S. et al.* // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 2675. <https://doi.org/10.1021/ic102595d>
17. *Sanina N.A., Kozub G.I., Kondrat'eva T.A. et al.* // J. Mol. Struct. 2013. V. 1041. P. 183. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.03.021>
18. *Bharty M.K., Dani R.K., Kushawaha S.K. et al.* // Polyhedron. 2015. V. 88. P. 208. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.05.045>
19. *Taheriha M., Ghadermazi M., Amani V.* // J. Mol. Struct. 2016. V. 1107. P. 57. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.11.012>
20. *Askerov R.K., Youness El Bakri, Osmanov V.K.* // J. Inorg. Biochem. 2022. V. 231. P. 111791. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2022.111791>
21. *Askerov R.K., Ashfaq M., Chipinsky E.V. et al.* // Results Chem. 2022. V. 4. 100600. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100600>
22. *Yadav S., Deka R., Singh H.B.* // Chem. Lett. 2019. V. 48. P. 65. <https://doi.org/10.1246/cl.180748>
23. *Yadav S., Singh H.B., Butcher R.J.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. V. 23. P. 2968. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700218>
24. *Karri R., Chalana A., Kumar B. et al.* // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. № 55. P. 12810. <https://doi.org/10.1002/chem.201902578>
25. *Isab A.A., Wazeer M.I.M., Fettouhi M. et al.* // Polyhedron. 2006. V. 25. P. 2629. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.03.022>
26. *Henderson R., Rothgery E.F., Schroeder H.A.* Patent U.S. № 4496559. 1985.
27. Patent CN. 104447532A. 2015.
28. *Askerov R.K., Magerramov A.M., Matsulevich Z.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 320. <https://doi.org/10.1134/S1070328419030011>
29. *Ninomiya M., Garud D.R., Koketsu M.* // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255. P. 296. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.07.009>
30. *Garud D.R., Koketsu M., Ishihara H. et al.* // Molecules. 2007. V. 2. P. 504. <https://doi.org/10.3390/12030504>
31. *Heimgartner H., Zhou Y., Plamen K. et al.* // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Relat. Elem. 2008. V. 183. P. 840. <https://doi.org/10.1080/10426500801898135>
32. *Zakrzewski J., Huras B., Kiełczewska A.* // Synthesis.

2016. V. 48. P. 85.
<https://doi.org/10.1055/s-0035-1560481>
 33. CrysAlisPro. Version 1.171.41.106a. Rigaku Oxford Diffraction, 2021.
 34. *Sheldrick G. M.* Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.

- <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
 35. *Бацанов С.С.* // Журн. неорганической химии. 1991. Т. 36. Вып. 12. С. 3015.
 36. *Christoph J.* // Dalton Trans. 2000. P. 3885. <https://doi.org/10.1039/B003010O>.

3-(2-Methylphenyl)-2-selenoxo-2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-one and Its Complex with Cd(II): Synthesis and Molecular and Crystal Structures

R. K. Askerov¹, *, E. V. Chipinskii², A. S. Peregudov³, V. K. Osmanov², Zh. V. Matsulevich²,
 G. N. Borisova², V. N. Khrustalev^{4,5}, O. N. Smirnova⁶, A. M. Magerramov¹, and A. V. Borisov²

¹Baku State University, Baku, Azerbaijan

²Nizhni Novgorod State Technical University, Nizhni Novgorod, Russia

³Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

⁴Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia

⁵Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

⁶National Research State University, Nizhni Novgorod, Russia

*e-mail: rizvankam@bk.ru

The reaction of methyl anthranilate with 2-methylphenyl-*iso*-selenocyanate in boiling absolute ethanol affords a new compound: 3-(2-methylphenyl)-2-selenoxo-2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-one (**HL**). Free ligand HL, which is selone, is preliminarily transformed into the corresponding sodium selenolate [C₁₅H₁₁N₂OSeNa] (**I**), which is then used without isolation in the reaction with cadmium chloride. This reaction leads to the formation of complex [Cd₂(μ-L)₂(L)₂(C₂H₅OH)₂] (**II**). The structures of the compounds are determined by X-ray diffraction (XRD) (CIF files CCDC nos. 2142342 (**HL**) and 2246014 (**II**)) and NMR spectroscopy (¹H, ¹³C, ¹⁵N, and ⁷⁷Se). In the crystal, the molecules of **HL** form one-dimensional chains due to H...O and H...Se contacts and alternate in the syndiotactic order. Compound **II** is the centrosymmetric binuclear complex [C₆₄H₅₆Cd₂N₈O₆Se₄]. The cadmium atoms in complex **II** are hexacoordinated by two chelate anionic ligands L⁻. According to the NMR data, in a DMSO-d₆ solution free ligand HL has the selone structure, whereas in cadmium complex **II** this ligand exists in the selenolate form, which is consistent with the XRD data on the crystal structures of the compounds.

Keywords: 3-(2-methylphenyl)-2-selenoxo-2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-one, crystal structure, binuclear cadmium(II) complex, ¹H, ¹³C, ¹⁵N, and ⁷⁷Se NMR spectroscopy

REFERENCES

1. *Shtefan E.D., Vvedenskii V. Y.* // Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. P. 307. doi:10.1070/RC1996v065n04ABEH000212.
2. *Akkurt M., Ozturk S., Servi S. et al.* // Acta Crystallogr. E. 2004. V. 60. P. 1507. doi:10.1107/S1600536804019099.
3. *Buzykin B.I., Mironova E. V., Gubaidullin A. T. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2008. V. 78. № 4. P. 634. doi:10.1134/S107036320804021X.
4. *Askerov R.K., Mageramov A. M., Osmanov V.K. et al.* // J. Struct. Chem. 2018. V. 59. № 7. P. 1658.
5. *Askerov R.K., Magerramov A. M., Osmanov V.K. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 2. P. 112. doi:10.1134/S1070328419020039.
6. *Askerov R.K., Magerramov A. M., Osmanov V.K. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 8. P. 668. doi:10.1134/S1070328419070017.
7. *Rizvan K.A., Maharramov A. M., Khalilov A. N. et al.* // Acta Crystallogr. E. 2020. P. 1007. doi:10.1107/S2056989020007033.
8. *Osmanov V.K., Chipinski E. V., Askerov R. K. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 1. P. 32. doi:10.1134/S1070328421010048.
9. *Askerov R.K., Osmanov V.K., Kovaleva O. N.* // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 11. P. 741. doi:10.1134/S1070328421110014.
10. *Osmanov V.K., Chipinsky E. V., Khrustalev V.N.* // Molecules. 2022. V. 27. P. 5799. doi:10.3390/molecules27185799.
11. *Song J.-F., Wang J., Li Si-Z. et al.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1129. P. 1.
12. *Hernandez-Arganis M., Moya-Cabrera M., Jancik V. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 475. P. 83. doi:10.1016/j.ica.2017.07.062.
13. *Hernandez-Arganis M., Toscano R. A., Moya-Cabrera M. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2004. V. 630. P. 1627. doi:10.1002/zaac.200400183.
14. *Muhammad I., Andreas M., Neumann B. et al.* //

- Dalton Trans. 2014. V. 43. № 39. P. 14737. doi:10.1039/C4DT01931H.
15. *Li Y., Wang C. Q., Bian H. D.* // J. Coord. Chem. 2012. V. 65. № 20. P. 3665.
16. *Ilie A., Rat C. I., Scheutzow S. et al.* // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 2675. doi:10.1021/ic102595d.
17. *Sanina N.A., Kozub G.I., Kondrat'eva T.A. et al.* // J. Mol. Struct. 2013. V. 1041. P. 183. doi:10.1016/j.molstruc.2013.03.021.
18. *Bharty M.K., Dani R.K., Kushawaha S.K. et al.* // Polyhedron. 2015. V. 88. P. 208. doi:10.1016/j.poly.2015.05.045.
19. *Taheriha M., Ghadermazi M., Amani V.* // J. Mol. Struct. 2016. V. 1107. P. 57. doi:10.1016/j.molstruc.2015.11.012.
20. *Askerov R.K., Youness El Bakri, Osmanov V.K.* // J. Inorg. Biochem. 2022. V. 231. P. 111791. doi:10.1016/j.jinorgbio.2022.111791.
21. *Askerov R.K., Ashfaq M., Chipinsky E.V. et al.* // Results Chem. 2022. V. 4. 100600. doi:10.1016/j.rechem.2022.100600.
22. *Yadav S., Deka R., Singh H.B.* // Chem. Lett. 2019. V. 48. P. 65. doi:10.1246/cl.180748.
23. *Yadav S., Singh H.B., Butcher R.J.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. V. 23. P. 2968. doi:10.1002/ejic.201700218.
24. *Karri R., Chalana A., Kumar B. et al.* // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. № 55. P. 12810. doi:10.1002/chem.201902578.
25. *Isab A.A., Wazeer M.I.M., Fettouhi M. et al.* // Polyhedron. 2006. V. 25. P. 2629. doi:10.1016/j.poly.2006.03.022.
26. *Henderson R., Rothgery E.F., Schroeder H.A.* Patent U.S. № 4496559. 1985.
27. Patent CN. 104447532A. 2015.
28. *Askerov R.K., Magerramov A.M., Matsulevich Z.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 320. doi.org/10.1134/S1070328419030011
29. *Ninomiya M., Garud D.R., Koketsu M.* // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255. P. 296. doi:10.1016/j.ccr.2011.07.009.
30. *Garud D.R., Koketsu M., Ishihara H. et al.* // Molecules. 2007. V. 2. P. 504. doi:10.3390/12030504.
31. *Heimgartner H., Zhou Y., Plamen K. et al.* // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Relat. Elem. 2008. V. 183. P. 840. doi:10.1080/10426500801898135.
32. *Zakrzewski J., Huras B., Kiełczewska A.* // Synthesis. 2016. V. 48. P. 85. doi: 10.1055/s-0035-1560481.
33. CrysAlisPro. Version 1.171.41.106a. Rigaku Oxford Diffraction, 2021.
34. *Sheldrick G.M.* Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3. doi:10.1107/S2053229614024218.
35. *Batsanov S.S.* // Zh. Neorg. Khim. 1991. V. 36. № 12. P. 3015.
36. *Christoph J.* // Dalton Trans. 2000. P. 3885. doi:10.1039/B003010O.