

**Окрашенные комплексы бидентатных кислот Льюиса
 $R[OB(C_6F_5)_2]_2$ ($R=p-C_6H_4$, $p-C_6F_4$) с пиразином.**

П.И. Кудина, Е.В. Глухович, И.В. Казаков

*Санкт-Петербургский государственный университет, Россия,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9; e-mail:
i.v.kazakov@spbu.ru*

Резюме.

Синтезированы окрашенные комплексы бидентатных кислот Льюиса $R[OB(C_6F_5)_2]_2$ ($R=p-C_6H_4$, $p-C_6F_4$) с пиразином. Проведено масс-спектрометрическое исследование полученных комплексов, в результате которого было установлено, что при нагревании происходят процессы диссоциации с последовательным переходом в пар пиразина и кислоты Льюиса. Методом спектроскопии диффузного отражения в видимой и ультрафиолетовой области охарактеризована окраска соединений и предложен механизм ее появления, заключающийся в наличии π - π взаимодействий в твердой фазе.

Ключевые слова: π - π взаимодействия, бидентатные кислоты Льюиса, пиразин, донорно-акцепторный комплекс.

Введение

Межмолекулярные π - π взаимодействия лежат в основе многих химических процессов. π - π взаимодействие характерно при формировании трехмерных спиральных структур ДНК и РНК, интеркаляции лекарственных препаратов в ДНК, а также сворачиванию и агрегации белков [1]. Установлено, что π - π взаимодействия существенно влияют на структуру порфиринов [2], цианиновых красителей [3], функциональных наноматериалов [4] и комплексов типа гость-хозяин [5], а также на другие молекулы с ароматическими системами [6, 7]. Применение π - π взаимодействия охватывает множество областей химии, включая супрамолекулярную химию и органокатализ. Заместители в ароматических системах часто используются для тонкой настройки силы π - π взаимодействий, а дальнейшее изучение возникающих эффектов открывает новые возможности для более точного применения эффектов заместителей в химических задачах. Наблюдается возрастающий интерес к использованию гетероатомов и заместителей для управления молекулярной упаковкой низкомолекулярных полупроводников, что способствует разработке высокоэффективных органических электронных материалов [8, 9]. Исследования показали, что N-гетероциклические ароматические кольца, такие как пиразин, триазин и пиридин, склонны к образованию π - π взаимодействий [10]. В частности, система пиразина с фторзамещенным йодбензолом $C_6H_{5-n}F_nI$ (где $n=0-5$) продемонстрировала, что π - π взаимодействие и галогенная связь могут усиливать друг друга при сосуществовании [11].

Бидентатные кислоты Льюиса на основе элементов 13 группы Периодической системы представляют собой соединения с множественными кислотными центрами и отличаются высокой реакционной способностью и используются в качестве катализаторов в различных реакциях органического синтеза [12, 13]. Увеличение кислотности соединений элементов 13 группы достигается за счет включения электрон-акцепторных заместителей, таких как перфторалкилы и перфторарилы [14].

В настоящем исследовании проведен синтез комплексов $R[OB(C_6F_5)_2]_2$ ($R=p-C_6H_4$, $p-C_6F_4$) с пирaziном (pyz), обладающих яркой окраской. Характеризация соединений осуществлялась с помощью методов спектроскопии диффузного отражения в видимой и ультрафиолетовой области, ИК-, масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии.

Результаты и обсуждение.

При взаимодействии бесцветных растворов бидентатных кислот $R[OB(C_6F_5)_2]_2$ и пиразина в тщательно осушенном гексане или пентане

наблюдается выпадение тонкодисперсных окрашенных осадков фиолетового ($R=p-C_6H_4$) или желтого ($R=p-C_6F_4$) цвета. Полученные соединения обладают малой растворимостью в некоординирующих растворителях. $p-C_6H_4[OB(C_6F_5)_2]_2 \cdot pyz$ малорастворим в хлороформе и дихлорметане с образованием бесцветного раствора, а $p-C_6F_4[OB(C_6F_5)_2]_2 \cdot pyz$ практически нерастворим в гексане, толуоле, дихлорметане, дейтерохлороформе и тетрахлоруглероде. Наблюдаемая невысокая растворимость комплексов может быть связана с образованием полимерных структур как путем бидентатной координации молекул пиразина в $\{C_6F_4[OB(C_6F_5)_2]_2 \cdot pyz\}_\infty$, так и в результате межмолекулярных взаимодействий. Отметим, что в 1H ЯМР спектре $p-C_6H_4[OB(C_6F_5)_2]_2 \cdot pyz$ наблюдается только один синглетный сигнал при 9.07 ppm для атомов водорода пиразина, что нехарактерно для монодентатной координации. Это может указывать на протекание процессов быстрой координации атомов азота пиразина между двумя акцепторными центрами в растворе или координации пиразина по типу комплексов гость-хозяин [15].

Масс-спектрометрическое исследование процессов парообразования осуществлялось при нагревании образца с прямым вводом летучих продуктов в ионизационную камеру прибора. В температурном интервале, равном 110-120 °С, в масс-спектре пара над комплексом $p-C_6H_4[OB(C_6F_5)_2]_2 \cdot pyz$ наблюдался пик иона $C_4H_4N_2^+$, являющийся продуктом прямой ионизации пиразина. Дальнейшее нагревание до температуры 140-150 °С приводит к регистрации в масс-спектре пара иона $C_6H_4[OB(C_6F_5)_2]_2^+$. При температуре 180 °С в масс-спектре пара над образцом регистрировались пики ионов: $C_4H_4N_2^+$ (8%), $C_6F_5H^+$ (12%), $C_{11}F_5^+$ (100%), $C_{12}F_6^+$ (87%), $C_{12}F_7^+$ (87%), $B(C_6F_5)_2OH^+$ (25%), $B(C_6F_5)_2C_6H_3O^+$ (25%), $B(C_6F_5)_2C_6H_5O_2^+$ (41%), $C_6H_4[OB(C_6F_5)_2]_2^+$ (92%).

В температурном интервале 180-190 °С в масс-спектре пара над $p-C_6F_4[OB(C_6F_5)_2]_2 \cdot pyz$ наблюдаются ионы $C_4H_4N_2^+$. Дальнейшее нагревание до температуры 210-220 °С сопровождается появлением в масс-спектре пара ионов $C_6F_4[OB(C_6F_5)_2]_2^+$. При температуре 220 °С в масс-спектре пара над образцом были зарегистрированы ионы: $C_4H_4N_2^+$ (20%), $C_6F_5H^+$ (15%), $C_{11}F_5^+$ (73%), $C_{12}F_6^+$ (54%), $C_{12}F_7^+$ (100%), $B(C_6F_5)_2OH^+$ (17%), $B(C_6F_5)_2C_6F_4O_2H^+$ (11%), $C_6F_4[OB(C_6F_5)_2]_2^+$ (5%).

Поскольку появление ионов $C_4H_4N_2^+$ в масс-спектре пара над $R[OB(C_6F_5)_2]_2 \cdot pyz$ ($R=p-C_6H_4$, $p-C_6F_4$) наблюдается при температурах ниже, чем ионов, отвечающих переходу в пар бидентатной кислоты $R[OB(C_6F_5)_2]_2$

(R=p-C₆H₄, p-C₆F₄), то можно утверждать, что при нагревании комплексов вначале протекает процесс термической диссоциации с избирательным переходом в пар пиразина. Бидентатная кислота испаряется при более высокой температуре. Ионы C₄H₄N₂⁺, характерные для ионизации пиразина и бидентатной кислоты R[OB(C₆F₅)₂]₂⁺ (R=p-C₆H₄, p-C₆F₄) являются молекулярными, а остальные ионы являются либо продуктами диссоциативной ионизации соответствующих молекул, либо образуются при ионизации продуктов термического разложения комплекса. Известно, что ионы C₁₁F₅⁺, C₁₂F₆⁺ (87%) и C₁₂F₇⁺ ранее были зафиксированы в масс-спектре пара над V(C₆F₅)₃ с высокой относительной интенсивностью [16], что указывает на возможную природу их образования вследствие пиролиза или фрагментации групп V(C₆F₅)_n (n=2-3). В масс-спектре пара над R[OB(C₆F₅)₂]₂·pyz (R=p-C₆H₄, p-C₆F₄) присутствует ион C₆F₅H⁺. Его появление можно отнести к образованию пентафторбензола, как к летучему продукту пиролиза комплекса бидентатной кислоты Льюиса с пиразином. Выделение пентафторбензола при нагревании наблюдается для целого ряда комплексов V(C₆F₅)₃, например с пиразином [17], пиридином [18], ацетонитрилом [19]. Температура, при которой в паре над V(C₆F₅)₃·pyz методом масс-спектрометрии зафиксирован ион C₄H₄N₂⁺ составляет 130 °C [17], что указывает о сопоставимой прочности донорно-акцепторной связи в R[OB(C₆F₅)₂]₂·pyz (R=p-C₆H₄, p-C₆F₄). Отметим, что замещение группы p-C₆H₄ на p-C₆F₄ приводит к увеличению примерно на 70 °C температуры, при которой в масс-спектре пара над образцами регистрируется ион C₄H₄N₂⁺, отвечающий переходу в пар пиразина, как наиболее летучего компонента донорно-акцепторного комплекса. Это можно объяснить большей прочностью комплексов пиразина с p-C₆F₄[OB(C₆F₅)₂]₂ по сравнению с p-C₆H₄[OB(C₆F₅)₂]₂, что связано с увеличением акцепторной способности бидентатной кислоты Льюиса при замене p-C₆H₄ на p-C₆F₄.

Исследование методом спектроскопии диффузного отражения в видимой и ультрафиолетовой области показало наличие двух полос поглощения для исследуемых соединений (рис. 1). Для p-C₆H₄[OB(C₆F₅)₂]₂·pyz максимумы поглощения наблюдаются при 258 нм с плечом при 274 нм и широкая интенсивная область поглощения при 490-540 нм. Для p-C₆F₄[OB(C₆F₅)₂]₂·pyz максимумы поглощения наблюдаются при 261 нм с плечом при 284 нм и широкая интенсивная область поглощения при 400-430 нм. Максимумы поглощения для исследуемых соединений в ультрафиолетовой части спектра относятся к ароматическим системам C₆F₅, C₄H₄N₂ [20], C₆F₄ или C₆H₄, входящих в состав комплексов.

Широкая интенсивная область поглощения в видимой части спектра для $R[OB(C_6F_5)_2]_2 \cdot pyz$ ($R=p-C_6H_4$, $p-C_6F_4$) ранее не наблюдалась для близких по природе бесцветных комплексов $E(C_6F_5)_3 \cdot pyz$ ($E=B-In$) и $B(C_6F_5)_3 \cdot pyz \cdot B(C_6F_5)_3$ [17]. Возникновение окраски при взаимодействии $B(C_6F_5)_3$ с тримезитилфосфином, тритретбутилфосфином, трифениламино, три-пара-толиламином [21], пара-бromo-N,N-диметиланилином [22] связано с переносом заряда между электрондефицитными и электронизбыточными ароматическими системами. π - π взаимодействие, приводящее к появлению окраски, наблюдаются и для других комбинаций ароматических систем, например 4-нитрофталонитрила и 1,3,5-триметоксибензола [23]. Присутствие в $R[OB(C_6F_5)_2]_2 \cdot pyz$ ($R=p-C_6H_4$, $p-C_6F_4$) электронизбыточных ($C_4H_4N_2$) и электрондефицитных (C_6F_5) ароматических систем позволяет предположить, что окраска исследуемых соединений обусловлена за счет π - π взаимодействия. Поскольку соединения малорастворимы, а их растворы бесцветны, то можно предположить, что наблюдаются межмолекулярные π - π взаимодействия. Переход от $p-C_6H_4[OB(C_6F_5)_2]_2$ к $p-C_6F_4[OB(C_6F_5)_2]_2$ в комплексах с пиразином приводит к смещению максимума поглощения в коротковолновую область (с 490-540 нм до 400-430 нм), что может быть обусловлено увеличением электрондефицитности ароматических систем соответствующих кислот Льюиса.

Экспериментальная часть.

Синтез и операции подготовки образцов к исследованиям проводили с использованием линии Шленка или перчаточного бокса InertLab 2GB в атмосфере чистого аргона (содержание влаги и кислорода менее 0.1 ppm). Дихлорметан (Вектон, ч), тетрачлоруглерод (Вектон, ч) и дейтерохлороформ (Carl Roth, 99.8%D) осушали над CaH_2 , после чего перегоняли и хранили над активированными цеолитами марки 4 Å. Толуол (Вектон, ч), пентан (Вектон, ч) и гексан (Вектон, ч) осушали над эвтектическим сплавом Na/K, перегоняли и хранили над активированными цеолитами марки 4 Å. Трипентафторфенилборан $B(C_6F_5)_3$ синтезировали по известной методике [24] и очищали пересублимацией в вакууме. Соединения $R[OB(C_6F_5)_2]_2$ ($R=p-C_6H_4$, $p-C_6F_4$) синтезировали путем взаимодействия $B(C_6F_5)_3$ с 1,4-бенздиолом (гидрохинон) или 1,4-тетрафтoбенздиолом (тетрафторгидрохинон) [25] в толуоле при нагревании до температуры 70-90 °C и очищали перекристаллизацией из дихлорметана при охлаждении до температуры -30 °C. Пиразин (pyz) (Sigma Aldrich, 99%) очищали пересублимацией в вакууме.

ЯМР-исследования проводили на приборе Bruker AVANCE 400 при комнатной температуре. В качестве внешних стандартов использовали TMS и CFCl_3 . Резонансная частота в ^1H ЯМР равна 400 МГц, в $^{19}\text{F}\{\text{H}\}$ ЯМР равна 376.5 МГц. Химический сдвиг указан в ppm. Масс-спектрометрическое исследование проводили на масс-спектрометре Thermoscientific ISQ с контроллером прямого ввода DIP. Ионизацию молекулярных форм пара осуществляли электронной ионизацией при энергии электронов 70 eV. Интервал регистрации m/z составляет 15 - 1100 а.е.м. Температурный интервал исследования был равен 50 - 300 °С, скорость нагрева образца составляла 10 °С/мин. Образец (1-2 мг) в перчаточном боксе InertLab 2GB в атмосфере аргона помещали в запаянный с одного конца стеклянный капилляр (длина 10 мм, диаметр 2 мм, толщина стенок 0.2 мм), после чего переносили в масс-спектрометр. Исследование методом ИК-спектроскопии проводили на ИК-спектрометре Shimadzu IRPrestige-21 в таблетках KBr. Спектроскопию диффузного отражения в видимой и ультрафиолетовой области проводили на приборе Shimadzu UV-2600 с сульфатом бария в качестве подложки.

p-C₆H₄[OB(C₆F₅)₂]₂·pyz. К раствору p-C₆H₄[OB(C₆F₅)₂]₂ (75 мг, 0.094 ммоль) в 20 мл гексана по каплям добавили раствор пиразина (7 мг, 0.087 ммоль) в 2 мл гексана. При добавлении раствора пиразина реакционная смесь окрашивается в интенсивно-фиолетовый цвет с выпадением осадка. Осадок отфильтровали и высушили в вакууме (10⁻¹ торр). Масса продукта составила 43 мг (52%). **ЯМР** (CDCl_3): ^1H s 6.62 ppm (4H, C₆H₄), s 9.07 ppm (4H, pyz); $^{19}\text{F}\{\text{H}\}$ dd -131.76 ppm (C₆F₅, J = 26.0, 8.1 Hz), br -151.00 ppm (C₆F₅), td -161.51 ppm (C₆F₅, J = 23.0, 8.5 Hz). При растворении в дейтерохлороформе образуется бесцветный раствор. **ИК** (KBr, см⁻¹): w 688, m 757, w 789, w 836, w 864, m 973, m 1100, m 1241, m 1291, m 1375, s 1468, m 1522, m 1649.

p-C₆F₄[OB(C₆F₅)₂]₂·pyz. К раствору p-C₆F₄[OB(C₆F₅)₂]₂ (49 мг, 0.056 ммоль) в 4 мл пентана добавили пиразин (5 мг, 0.062 ммоль) в 0.5 мл пентана. При полном добавлении раствора пиразина реакционная смесь окрашивается в интенсивно-оранжевый цвет с выпадением осадка. Оранжевый осадок отфильтровали и высушили в вакууме (10⁻¹ торр). Масса продукта составила 46 мг (84%). Полученный продукт не растворяется в заметных количествах в гексане, толуоле, дихлорметане, дейтерохлороформе и тетрахлоруглероде. **ИК** (KBr, см⁻¹): w 300, w 354, w 398, w 457, w 525, w 569, w 662, w 708, w 748, w 779, w 837, w 971, w 1076, w 1116, w 1292, w 1387, m 1470, w 1523, w 1651, w 1684, w 1748.

Выводы.

Синтезированы и охарактеризованы окрашенные комплексы бидентатных кислот Льюиса $R[OB(C_6F_5)_2]_2$ ($R=p-C_6H_4$, $p-C_6F_4$) с пиразином. Проведено масс-спектрометрическое исследование полученных комплексов, в результате которого было установлено, что при нагревании происходят последовательные процессы перехода в пар пиразина и кислоты Льюиса с одновременным протеканием пиролиза комплекса и элиминирования пентафторбензола. Методом диффузного отражения в видимой и ультрафиолетовой области измерены спектры поглощения, характеризующие окраску полученных соединений. На основе спектров поглощения в видимой и ультрафиолетовой области ряда схожих соединений, можно предположить, что окраска связана с межмолекулярным π - π взаимодействием между электрондефицитными группами $R[OB(C_6F_5)_2]_2$ ($R=p-C_6H_4$, $p-C_6F_4$) и координированной молекулой пиразина.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00597) с использованием оборудования Ресурсных центров «Магнитно-резонансные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества» Санкт-Петербургского государственного университета.

Список литературы:

1. *W.A. Denny, G.J. Atwell, B.C. Baguley, L.P.G. Wakelin // J. Med. Chem. 1985. Vol. 28(11). P. 1568. DOI: 10.1021/jm00149a005.*
2. *C.A. Hunter, M. Nafees Meah, J.K.M. Sanders // J. Am. Chem. Soc. 1990. Vol. 112(15). P. 5773. DOI: 10.1021/JA00171A016.*
3. *A. Mishra, R.K. Behera, P.K. Behera, B.K. Mishra, G.B. Behera // Chem. Rev. 2000. Vol. 100(6). P. 1973. DOI: 10.1021/CR990402T.*
4. *Y.T. Kim, C. Lee, S. Lim, C.Y. Lee // RSC Adv. 2023. Vol. 13(46). P. 32487. DOI: 10.1039/D3RA05722D.*
5. *B.J. Whitlock, H.W. Whitlock // J. Am. Chem. Soc. 1990. Vol. 112(10). P. 3910. DOI: 10.1021/JA00166A027.*
6. *D.K. Bučar, S. Filip, M. Arhangeliskis, G.O. Lloyd, W. Jones // Cryst. Eng. Comm. 2013. Vol. 15(32). P. 6289. DOI: 10.1039/C3CE41013G.*
7. *G.R. Desiraju, A. Gavezzotti // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1989. Vol. 10. P. 621. DOI: 10.1039/C39890000621.*
8. *P. Spenst, R.M. Young, M.R. Wasielewski, F. Würthner // Chem. Sci. 2016. Vol. 7(8). P. 5428. DOI: 10.1039/C6SC01574C.*
9. *P. Gómez, S. Georgakopoulos, M. Más-Montoya, J. Cerdá, J. Pérez, E. Ortí, J. Aragó, D. Curiel // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. Vol. 13(7). P. 8620. DOI: 10.1021/acsmi.0c18928.*
10. *M. Guin, G.N. Patwari, S. Karthikeyan, K.S. Kim // Phys. Chem. Chem.*

- Phys. 2011. Vol. 13(13). P. 5514. DOI: 10.1039/C0CP02015J.
11. *H. Zhu, J. Wu, G. Dai* // *J. Mol. Model.* 2020. Vol. 26(12). P. 333. DOI: 10.1007/S00894-020-04586-Z.
 12. *L. Hong, S. Ahles, A.H. Heindl, G. Tiétcha, A. Petrov, Z. Lu, C. Logemann, H.A.Wegner* // *Beilstein J. Org. Chem.* 2018. Vol. 14. P. 618. DOI: 10.3762/bjoc.14.48.
 13. *K. Maruoka* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2009. Vol. 82(8). P. 917. DOI: 10.1246/bcsj.82.917.
 14. *P. Erdmann, J. Leitner, J. Schwarz, L. Greb* // *ChemPhysChem.* 2020. Vol. 21(10). P. 987. DOI: 10.1002/cphc.202000244.
 15. *J.L. Beckmann, B. Neumann, H.-G. Stammler, N.W. Mitzel* // *Chem. A Eur. J.* 2024. Vol. 30(27). P. e202400081. DOI: 10.1002/chem.202400081.
 16. *I.V. Kazakov, A.S. Lisovenko, N.A. Shcherbina, I.V. Korniyakov, N.Y. Gugin, Y.V. Kondrat'ev, A.M. Chernysheva, A.S. Zavgorodnii, A.Y. Timoshkin* // *Eur. J. of Inorg. Chem.* 2020. Vol. 2020(47). P. 4442. DOI: 10.1002/ejic.202000815.
 17. *N.A. Shcherbina, I.V. Kazakov, A.S. Lisovenko, M.A. Kryukova, I.S. Krasnova, M. Bodensteiner, A.Y. Timoshkin* // *Mendeleev Communications.* 2022. Vol. 32(4). P. 74. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.01.024.
 18. *Н.А. Щербина, И.В. Казаков, Н.Ю. Гугин, А.С. Лисовенко, А.В. Помогаева, Ю.В. Кондрат'ев, В.В. Суслонов, А.Ю. Тимошкин* // *ЖОХ.* 2019. Т. 89. С. 946; *N.A. Shcherbina, I.V. Kazakov, N.Yu. Gugin, A.S. Lisovenko, A.V. Pomogaeva, Yu.V. Kondrat'ev, V.V. Suslonov, A.Yu. Timoshkin* // *Rus. J. of Gen. Chem.* 2019. Vol. 89(6). P. 1162. DOI: 10.1134/S1070363219060100.
 19. *N.A. Shcherbina, A.V. Pomogaeva, A.S. Lisovenko, I.V. Kazakov, N.Yu. Gugin, O.V. Khoroshilova, Y.V. Kondrat'ev, A.Y. Timoshkin* // *Z. fur Anorg. und Allgem. Chem.* 2020. Vol. 646(13). P. 873. DOI: 10.1002/zaac.202000030.
 20. *B. Samir, C. Kalalian, E. Roth, R. Salghi, A. Chakir* // *Chem. Phys. Lett.* 2020. Vol. 751(16). P. 137469. DOI: 10.1016/j.cplett.2020.137469.
 21. *L.J.C. van der Zee, S. Pahar, E. Richards, R.L. Melen, J.C. Slootweg* // *Chem. Rev.* 2023. Vol. 123(15). P. 9653. DOI: 10.1021/acs.chemrev.3c00217.
 22. *Y. Aramaki, N. Imaizumi, M. Hotta, J. Kumagai, T. Ooi* // *Chem. Sci.* 2020. Vol. 11. P. 4305. DOI: 10.1039/d0sc01159b.
 23. *T. Xue, C. Ma, L. Liu, C. Xiao, S.-F. Ni, R. Zeng* // *Nat. Commun.* 2024. Vol. 15. P. 1455. DOI: 10.1038/s41467-024-45686-1.
 24. *J.L.W. Pohlmann, F.E. Brinckmann* // *Z. Naturforschung B.* 1965. Vol. 20. P. 5. DOI: 10.1515/znb-1965-0102.
 25. *P.I. Kudina, A.S. Lisovenko, M.A. Kryukova, I.V. Kazakov* // *Eur. J. of Inorg. Chem.* 2024. Accepted article. DOI:10.1002/ejic.202400548.

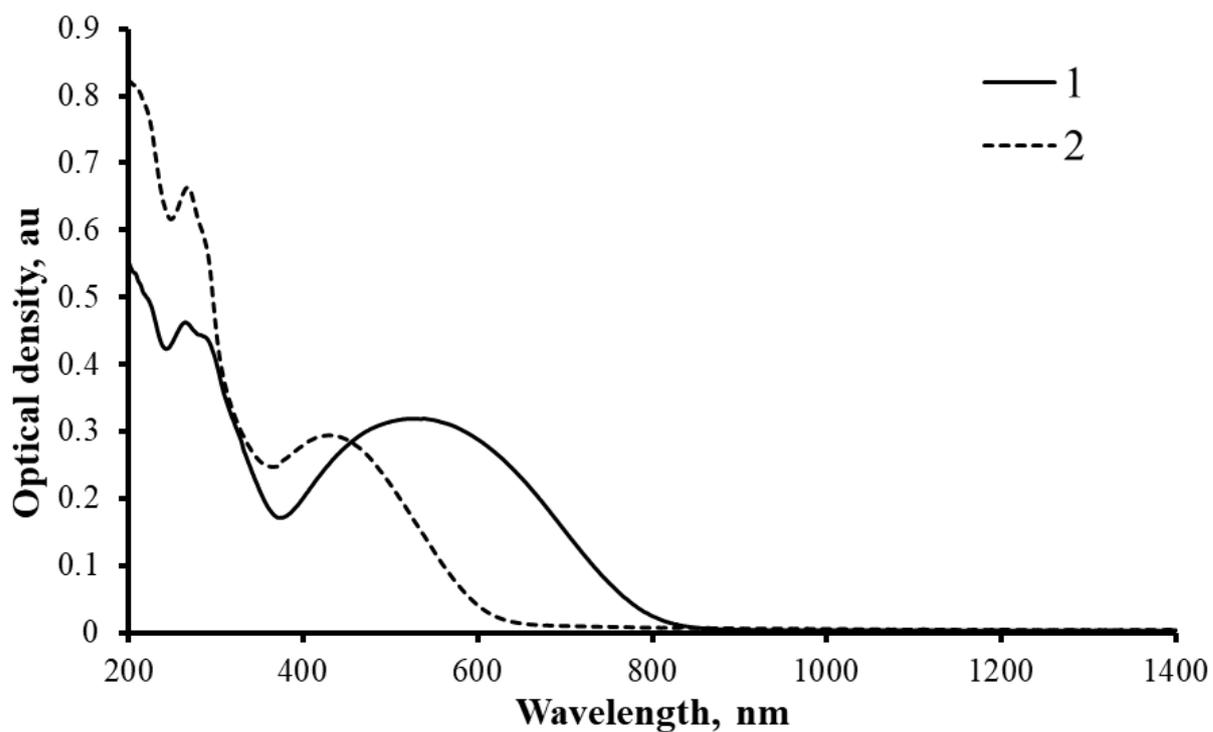


Рисунок 1. Спектры диффузного отражения в видимой и ультрафиолетовой области для $p\text{-C}_6\text{H}_4[\text{OB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2\text{pyz}$ (1) и $p\text{-C}_6\text{F}_4[\text{OB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2\text{pyz}$ (2).