

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

Химический факультет

*На правах рукописи*

МАНАЕНКОВА МАРИНА АЛЕКСАНДРОВНА

**ДИЗАЙН, СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ЭКЗО-ДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ  
ПИПЕРИДОНОВ И СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОНОВ.**

Специальность: 02.00.03 - Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва-2005

Работа выполнена на кафедре органической химии Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:

кандидат химических наук, с.н.с.

С.З. Вацадзе

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,

зав. лаб. Центра Фотохимии РАН

СП. Громов

кандидат химических наук,

доцент кафедры химической энзимологии

Химического факультета МГУ

Г.М. Казанков

Ведущая организация:

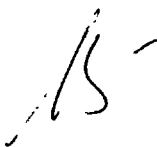
ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН

Защита состоится 18 февраля 2005 года в 11— час. на заседании Диссертационного совета Д 501.001.97 при Московском Государственном Университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, ГСП, Москва, В-234, Ленинские горы, МГУ, Химический факультет, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан 17 января 2005 года.

Ученый секретарь Диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Ю. Кардашева.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы:** Дизайн, синтез и исследование новых пиридинсодержащих систем является одним из перспективных направлений современной синтетической и прикладной органической химии. Такие системы имеют огромное значение в разработке новых биологически-активных систем (лекарств, биостимуляторов, биотранспортеров). Второй не менее интересной сферой применения этих соединений стало построение высокоорганизованных координационных полимеров (супрамолекулярных ансамблей), обладающих широким спектром полезных физико-химических свойств (проводимость, нелинейно-оптические свойства, уникальные фотохимические, магнитные, адсорбционные и каталитические свойства). На данный момент широко изучены синтетические и прикладные аспекты узкой группы пиридинсодержащих диенонов. В то же время недостаточно изученными являются способы синтеза диенонов на основе азотсодержащих циклических кетонов. Последние достижения в области прикладной координационной химии органических лигандов пиридинового типа показывают, что исследование дипиридилдиенонов являются крайне выгодной и перспективной областью. Синтез таких соединений не требует использования дорогостоящих катализаторов и приборов, в тоже время возможность образования дополнительных взаимодействий с координационным центром гетероциклической кетонной компоненты позволяет широко варьировать строение получаемых материалов. В то же время какая-либо систематизация данных по дизайну и синтезу таких соединений на данный момент отсутствует. Данные, касающиеся координационной способности полизамещенных пиперионов-4, содержащих пиридиновые заместители, в литературе отсутствуют.

**Цель работы.** Целью работы явились разработка синтетического подхода к получению различных полизамещенных пиперионов-4 и широкого спектра диеноновых соединений, содержащих донорные координационные центры; исследование структуры и конформационного поведения данных соединений; синтез на их основе координационных полимеров различной структуры; исследование кристаллической структуры и поведения в растворе новых комплексных соединений.

**Научная новизна и практическая значимость.** Исследованы методы синтеза полизамещенных пиперионов-4 и диарилиденовых производных циклических кетонов, исследованы их конформационные свойства, а также фотохимические превращения. Получены координационные соединения на основе полизамещенных пиперионов-4 и диарилиденовых производных циклических кетонов. Впервые найдено, что в зависимости

от типа центрального фрагмента диенона можно получать как дискретные, так и полимерные комплексы с различным типом структурных мотивов. Проведен анализ ЯМР спектров всех впервые полученных веществ. Синтезированные координационные соединения представляют несомненный интерес в плане исследования проводимости, каталитических и фотохимических приложений новых материалов.

**Публикации и апробация работы.** По материалам диссертационной работы опубликовано 2 статьи и 1 ] тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях. Результаты работы докладывались на международных конференциях: «1-ая Всероссийская конференция по химии гетероциклов» (Суздаль), «Ломоносов-2002», (Москва, 2002), «Reaction Mechanisms and Organic Intermediates», (Санкт-Петербург, 2001), «Органический синтез в новом столетии» (YSCOS-3) (Санкт-Петербург, 2002), «9-th Biue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry», (Словакия, 2002), «XXI Международная Чугаевская конференция по координационной химии» (Киев, Украина, 2003), «10<sup>th</sup> IUPAC International Symposium on Macromolecule-Metal Complexes (MMC-10)» (Москва, 2003), «XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» (Казань, 2003), Third International Symposium «Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures», (Kazan, 2004).

**Структура работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, посвященного синтезу и свойствам супрамолекулярных комплексов на основе пиридиновых доноров, связанных различными мостиками, и солей Ag(I), обсуждения результатов собственного исследования, экспериментальной части, выводов и списка цитированной литературы.

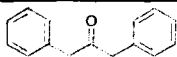



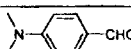


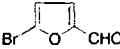


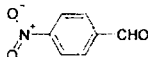
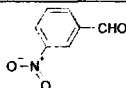

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 03-03-32401

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **Синтез пиперионов-4 и 3-азабицикло [3.3.0]нонан-9-онов.**

По реакции дибензилкетона, метилэтилкетона и диэтилкетона с ароматическими и гетероароматическими альдегидами, различающимися электронными и стерическими свойствами, и ацетатом аммония в этаноле был получен ряд полизамещенных пиперионов-4I-XVI

Таблица 1. Выходы продуктов реакции Манниха.

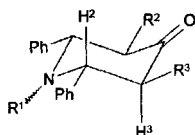
Кетон Альдегид			
	<b>I</b> 60%	<b>II</b> 44%	<b>III</b> 30%
	<b>IV</b> 33%	<b>V</b> 46%	—
	<b>VI</b> 37%	<b>VII</b> 53%	<b>VIII</b>
	<b>IX</b> 40%	—	—
	<b>X</b> 30%	—	—
	<b>XI</b> 32%	<b>XII</b> 45%	—
	<b>XIII</b> 22%	—	—
	<b>XIV</b> 19%	—	—
	<b>XV</b> 45%	—	—
	<b>XVI</b> 30%	—	—

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$  пиперидинов сигналы протонов пиперидинового цикла в зависимости от заместителей проявляются в виде различных групп сигналов. Для тетраарилпроизводных **I**, **IV**, **VI**, **IX-XI**, **XIII-XVI** наблюдаются два дублета в области 4.1 и 4.5 м.д., с константой спин-спинового взаимодействия (KCCB) 10-11 Гц, отнесенные нами к протонам при атомах углерода  $\text{C}_{(3)}$ ( $\text{C}_{(5)}$ ) и  $\text{C}_{(2)}$ ( $\text{C}_{(6)}$ ) соответственно. Такое отнесение базируется на следующем: в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **XI**, зарегистрированном в дейтерированном ДМСО, сигнал при 4.9 м.д. проявляется в виде дублета дублетов (KCCB 10.5 и 4.1 Гц). Дополнительное расщепление происходит за счет вицинального протона N-H, который имеет вид плохо разрешенного триплета при 3.5 м.д. При этом сигнал в районе 4.1. м.д. практически не меняет ширину и мультиплетность.

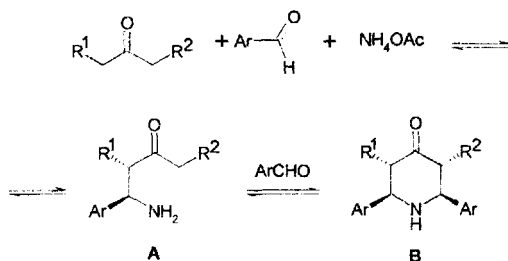
Аналогичная картина наблюдается в случае соединения X даже при использовании дейтерохлороформа.

Отнесение сигналов для диметилдиарилпроизводных II, V, VII, XII облегчается наличием спин-спинового взаимодействия протонов 3-H(5-H) с протонами метильных групп, вследствие чего первые проявляются в спектрах в виде мультиплетов. При этом протоны при N-H фрагменте имеют вид дублетов с КССВ 10-11 гц, но, в отличие от тетраарилпроизводных, проявляются в более сильном поле (3.5-3.6 м.д.). Фенильные группы находятся в цис-положении по отношению друг к другу, заместители R расположены экваториально по отношению к пиперидиновому кольцу. Константы спин-спинового взаимодействия для протонов у атомов углерода C<sub>(2)</sub> и C<sub>(3)</sub> имеют значения  $J_{aa'}=10-11$  Гц, что соответствует их транс-расположению по отношению друг к другу.

Учитывая литературные данные и совокупность полученных нами результатов, можно утверждать, что в качестве продуктов реакции Манниха образуются изомеры с экваториальным расположением заместителей, при этом шестичленный цикл принимает конформацию кресла.



Образование исключительно одного стереоизомера можно объяснить следующей схемой:

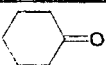
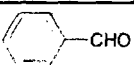
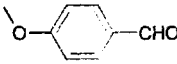
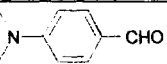


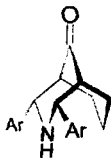
Реакция Манниха, как и любая конденсация, является обратимой, поэтому при достижении равновесия должно накапливаться наиболее термодинамически выгодное соединение. В нашем случае промежуточное соединение А, имеющее указанную на схеме стереохимию, конформационно «предорганизовано» для стадии циклизации, что увеличивает ее скорость. Второй возможный диастереомер А, скорее всего, должен давать продукты нециклического, полимерного строения, что наблюдается для всех без

исключения реакций и объясняет невысокие выходы. Конденсация второй молекулы альдегида с соединением А, приводящая к циклическому соединению, должна протекать с образованием минимально напряженного пиперидона, что объясняет образование исключительно изомера В.

Для расширения круга 3,5-диалкиламещенных пиперидонов нами была предпринята попытка использования различных циклических кетонов (C5-C7) в качестве карбонильной компоненты реакции Манниха. Оказалось, что только при взаимодействии циклогексанона с различными ароматическими альдегидами и ацетатом аммония удается получить бициклические соединения XVII-XIX:

**Таблица 2.** Выходы продуктов реакции Манниха.

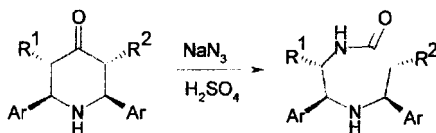
Альдегид \ Кетон	Кетон
	
	<b>XVII</b> 25%
	<b>XVIII</b> 26%
	<b>XIX</b> 13%



По всей видимости, в случае циклических кетонов с реакцией Манниха конкурирует ряд других процессов конденсации и самоконденсации, в том числе реакция образования диарилденпроизводных, более устойчивых по сравнению с ациклическими аналогами. В том случае, когда в реакцию вводился циклогептанон, образования побочных продуктов вышеприведенного строения не наблюдалось. При использовании циклопентанона и циклогептанона идентифицируемых продуктов выделить не удалось. Попытка проведения реакции Манниха с N-этилпиперидоном привела к получению N-этил-3,5-диарилденпиперидонов с низкими выходами.

#### Перегруппировка Шмидта пиперидонов-4.

С целью расширения ряда потенциальных лигандов нами было изучено расширение цикла пиперидонов-4, полученных в первой части работы. Семичленные циклические амиды могут быть получены по реакции Шмидта из пиперидонов или перегруппировкой Бекмана оксимов пиперидонов. В нашей работе в реакцию Шмидта были введены пиперидоны I-VIII, XI-XII, а также 3-азабициклононан-9-оны XVII-XIX.



Выходы полученных 1,4-дизаациклогептан-5-онов приведены в Таблице 3. В спектрах ПМР продуктов реакции появляются сигналы N-H амидных протонов (около 6 м.д.)- В ИК-спектрах появляются дополнительные полосы поглощения N-H (-3080-3090см<sup>-1</sup>) и CO (-1675см<sup>-1</sup>) амидных групп.

**Таблица 3.** Выходы 1,4-дизаациклогептан-5-онов, полученных реакции Шмидта по

<b>R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub></b> \ <b>Ar</b>	<b>Ph</b>	<b>p-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></b>	<b>p-Me<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></b>	<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>S</b>
<b>R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=Ph</b>	<b>XX</b> цис 14% транс 5,6%	—*	<b>XXI</b> 17%	—*
<b>R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=Me</b>	<b>XXII</b> 65%	<b>XXIII</b> 29%	<b>XXIV</b> 18%	<b>XXV</b> 8,5%
<b>R<sub>1</sub>=H,R<sub>2</sub>=Me</b>	<b>XXVI</b> 63%	<b>XXVII</b> 24%	—**	—**
<b>R<sub>1</sub>+R<sub>2</sub>=(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub></b>	<b>XXVIII</b> 8,4%	<b>XXIX</b> <i>другой продукт</i>	<b>XXX</b> 36%	—**

\* - реакция проводилась, продукт не получен;

\*\* - реакция не проводилась.

Из данных, приведенных в Табл.3, можно сделать следующие выводы о влиянии заместителей в пиперидиновом кольце на протекание реакции Шмидта. Стерически загруженные пиперидоны (I, IV, VI, XI) с трудом подвергаются перегруппировке, продукты образуются с низким выходом. Пиперидоны, имеющие менее объёмные металлические заместители в 3 и 5 положениях лучше подвергаются перегруппировке и продукты образуются с удовлетворительными выходами (до 65%).

Природа арильных заместителей во 2 и 6 положениях пиперидинового кольца также влияет на протекание реакции Шмидта. Так, 2,6-дифенилпиперидоны (I-III) лучше подвергаются перегруппировке и продукты образуются с хорошими выходами (63-65%) по сравнению с пиперидонами, имеющими донорные заместители (CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- и (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-) во 2 и 6 положениях.

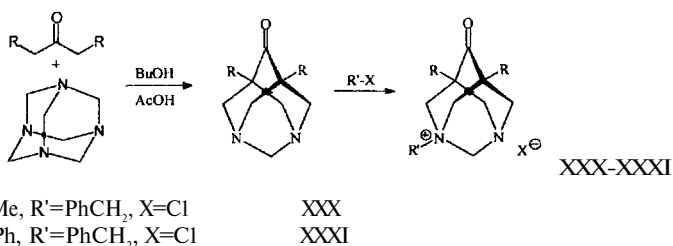


Сохранение конфигурации у мигрирующего ( $C_2$ ) атома углерода в выделенном продукте свидетельствует о синхронности процесса элиминирования и миграции.

Таким образом реакция Шмидта оказалась наиболее удобным методом получения 1,4-диазациклопептан-5-онов из полизамещённых пиперидонов-4, дающим удовлетворительные результаты и не требующим сложного аппаратурного оформления и труднодоступных реагентов.

Стереоселективный синтез 1,5-диметил-7-бензил-3-формил-3,7-  
дизабиицикло[3.3.1]нонан-9-ола

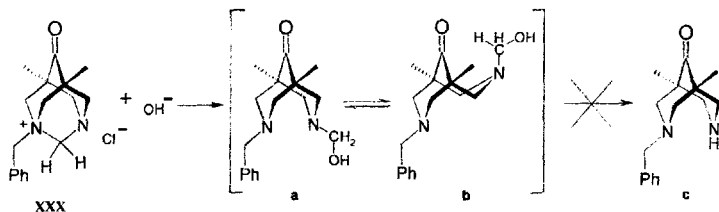
В продолжение исследований конформационного анализа и координационной химии 3,7-дизабиицикло[3.3.1]нонанов (биспидинов) и родственных систем мы столкнулись с проблемой синтеза биспидинов с двумя различными заместителями у атомов азота. Известно, что симметрично замещенные по атому азота биспидины, как и незамещенные, образуют исключительно хелатные комплексы. С точки зрения лигандной химии наибольший интерес представляют соединения с заместителем при одном атоме азота, тогда как другой атом азота остается вторичным, поскольку пара таких атомов азота обладает различной способностью к комплексообразованию. Нами был применен один из последних синтетических методов, заключающийся в нуклеофильном раскрытии кольца бензильной четвертичной аммониевой соли 5,7-диметил-1,3-Диазаадамantan-6-она (XXX-XXXI).



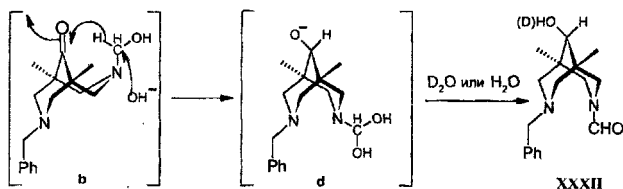
Неожиданно при проведении первого эксперимента было найдено, что вместо желаемого 3-бензилабиспидинона (с) единственным выделенным продуктом оказался анти-3-формил-7-бензил-1,5-диметил-3,7-дизабиицикло[3.3.1]нонан-9-ол (XXXII) (условия реакции - пятикратный и более избыток KOH, 12 часов). Структура XXXII была установлена с помощью элементного анализа, ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и окончательно с помощью рентгеноструктурного анализа.

Соединение смогло быть выделено при особых условиях (1 эквивалент КОН, 2 часа) но только в смеси с некоторым количеством XXXII. Обработка с избытком щелочи и формалина приводит к его преобразованию в соединение XXXII. При проведении реакции с NaOD в D<sub>2</sub>O атом дейтерия был найден только в гидроксильной группе.

Все вышеизложенное может быть объяснено с помощью следующего механизма реакции:



Продукт раскрытия цикла, соединение a, может быть гидролизован водой непосредственно до аминокетона c, который, в свою очередь, в избытке КОН может вступать в реакцию с формалином с образованием a. С другой стороны, для конформера кресло-ванна b существует возможность внутримолекулярного взаимодействия карбонила и гидроксиметильной группы, которая приводит к гидридному сдвигу, поддерживаемому внешним основанием.



Без кинетических экспериментов мы не можем полностью исключить межмолекулярный механизм, но во всех реакциях, изученных ранее, только стереоизомер XXXII был выделен. Как показали ЯМР-исследования и данные рентгеноструктурного анализа, соединение XXXII в растворе, так же как и в твердом состоянии существует в конформации двойного кресла (рисунок 1). Причиной этой конформации может быть взаимодействие свободной электронной пары 7-го атома азота с атомом углерода карбонильной группы.

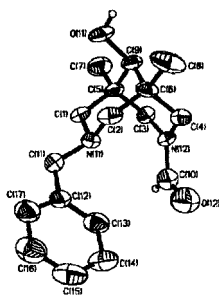


Рисунок 1. Структура продукта XXXII

### Синтез диарилиденовых производных циклических кетонов (диенонов).

Несмотря на тот факт, что для получения супрамолекулярных комплексов используется широкий спектр экзо-дентатных сопряженных систем, нами не было найдено ни одного примера, где в качестве лиганда использовались бы диарилидены, что удивительно ввиду доступности данных соединений. Все, что требуется в данном случае - это введение в молекулу диарилидена координационных центров, таких, например, как атом азота или серы. Это возможно при использовании как гетероциклических альдегидов, так и в случае, когда в качестве кетонной компоненты берутся N-замещенные пиперидоны-4.

Нами был синтезирован ряд диарилиденовых производных циклоалканонов для дальнейшего получения супрамолекулярных комплексных соединений на их основе, а также исследована их кристаллическая структура.

Для проведения реакции были выбраны шесть кетонов: карбоциклические циклопентанон и циклогексанон, а также гетероциклические 1-метил-4-пиперидон, 1-бензил-4-пиперидон, 1-этил-4-пиперидон, 1-изопропил-4-пиперидон которые вводились в реакцию с ароматическими альдегидами. Для проведения конденсации были выбраны условия щелочного катализа в водной среде и в водном этаноле как наиболее простые и доступные.

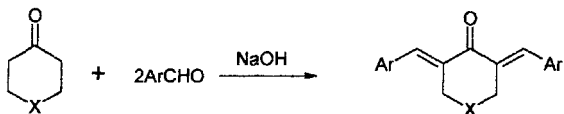


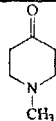
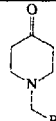
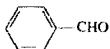

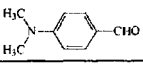
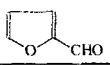
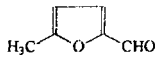
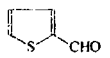
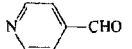
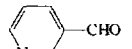
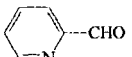

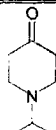
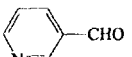


Таблица 4. Выход диенонов и химсдвига их винильных протонов.

Кетон Альдегид				
	<b>XXXIII</b> 87.2% 7.60	<b>XLI</b> 89.8% 7.63	<b>XLVIII</b> 49.7% 7.80	<b>LIV</b> 51.3% 7.80
	<b>XXXIV</b> 65.0% 7.46	<b>XLII</b> 38.0% 7.81	<b>XLIX</b> 43.8% 7.69	<b>LV</b> 48.0% 7.44
	<b>XXXV</b> 25.0% 7.53	**	<b>L</b> 16.0% 7.76	<b>LVI</b> 17.9% 7.73
	<b>XXXVI</b> 87.5% 7.33	<b>XLIII</b> 59.8% 7.53	*	<b>LVII</b> 77.7% 7.55
	*	<b>XLIV</b> 68.1% 7.49	*	<b>LVIII</b> 81.5% 7.44
	<b>XXXVII</b> 95.6% 7.78	<b>XLV</b> 86.0% 7.99	<b>LI</b> 63.8% 7.90	<b>LIX</b> 90.2% 7.90
	<b>XXXVIII</b> 49.6% 7.49	<b>XLVI</b> 98.2% 7.64	<b>LII</b> 68.2% 7.65	<b>LX</b> 49.86% 7.68
	<b>XXXIX</b> 72.5% 7.57	<b>XLVII</b> 76.0% 7.74	<b>LIII</b> 49.7% 7.72	<b>LXI</b> 37.33% 7.75
	<b>XL</b> 68.7% 7.54	***	***	<b>LXII</b> 75.0% 7.60
				
	<b>LXIII</b> 33% 7.76		<b>LXIV</b> 30% 7.73	

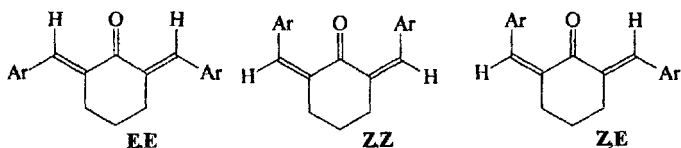
\* - продукт выделить не удалось, \*\* - выделен исходный альдегид,

\*\*\* - выделена смесь соответствующих моно- и диспиртов

Конденсация протекает с достаточно хорошими выходами, особенно в случае 2-тиофенкарбальдегида. При его использовании удалось получить диарилидные

производные всех четырех циклических кетонов с выходами от 63.8 до 95.6%. Наименее реакционно-способным оказался 4-диметиламинобензальдегид, выходы в случае его использования не превышали 30%, в том числе и из-за большого количества продуктов полимеризации.

Диарилдиеновые производные циклических кетонов могут находиться в *E,E*-, *Z,Z*- или *Z,E*-конфигурации:



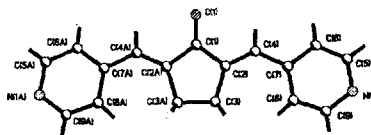
При проведении реакции по данной методике образуется всегда только один изомер. Спектры ПМР свидетельствуют о получении индивидуальных соединений.

Для доказательства стереохимии двойных связей и выявления факторов, определяющих структуру полученных соединений, нами методом PCA были изучены соединения XXXVIII, XLV-XLVII и LXIII. Следует отметить, что до нашего исследования структуры гетероциклических диенонов в литературе не обсуждались.

Для всех пиридинсодержащих молекул наблюдается общее структурное свойство, а именно наличие трех планарных фрагментов: диенонового, включающего атомы кислорода и углерода карбонильной группы и атомы углерода прилежащих двойных связей (далее Cent), и двух гетероциклических, включающих шесть атомов пиридинового ядра (далее Het1 и Het2). Диэдральные углы между соответствующими средними плоскостями приведены в Табл. 5; там же указаны средние значения длин кратных и прилежащих к ним связей.

а) Проекция на Cent соединения

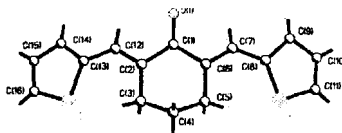
XXXVIII



\* Рентгеноструктурные эксперименты проведены к.х.н., с.н.с ИОНХ РАН Чураковым А.В.

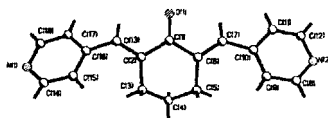
б) Проекция на Cent' соединения

**XLV**



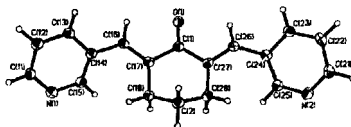
в) Проекция на Cent' соединения

**XLVI**



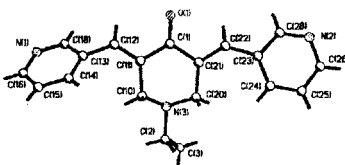
г) Проекция на Cent' соединения

**XLVII**



д) Проекция на Cent' соединения

**LXIII**



**Рисунок 2.** Молекулярные структуры соединений **XXXVIII**, **XLV-XLVII** и **LXIII**.

В случае тиюфенового производного **XLV** диеноновый фрагмент не является планарным, карбонильная группа выходит из плоскости диеноновой системы, поэтому для данного соединения фрагмент Cent' представлен карбонильными атомами углерода и кислорода и прилежащими четвертичными атомами углерода. Также в отличие от всех остальных молекул, экзоциклические кратные связи составляют с тиюфеновыми кольцами практически плоские системы, обозначенные как Het1' и Het2'.

Как видно из данных Табл. 5 и Рис. 2а, циклопентановый диенон **XXXVII** представляет собой достаточно плоскую молекулу в отличие от шестичленных аналогов, где наличие дополнительной метиленовой или алкиламинной группы приводит к выходу последних из плоскости, образованной тремя тригональными и двумя метиленовыми атомами углерода цикла, что имеет свои последствия для строения комплексных соединений (см. ниже).

Таблица 5. Некоторые геометрические параметры молекулярных структур соединений XXXVIII, XLV-XLVII и LXIII.

Соед.	Cent/Het1	Cent/Het2	Het1/Het2	C=C	(O)C-C(=C)	(C=)C-Het
XXXVIII	6		12	1.3453(14)	1.4641(14)	1.4941(14)
XLV	20.1	23.8	34.9	1.3375	1.487	1.446
XLVI	21.4	34.9	22.2	1.3395	1.5005	1.465
XLVII	44.8	30.5	38.1	1.349(5)	1.471(5)	1.505(2)
LXIII	47.5	10.9	39.1	1.3375	1.4865	1.457

При исследовании устойчивости диенонов XXXIII, XXXVIII, XXXIX, XLI, XLVI и XLVII в растворах методом ЯМР-спектроскопии нами было обнаружено, что все полученные соединения в растворе в дейтерированном ДМСО претерпевают изменения, связанные с воздействием света на растворы образцов. При этом найдено, что состав и природа продуктов зависит от типа центрального цикла.

Так, если ЯМР ампула с раствором соединения XXXIII защищена от действия света алюминиевой фольгой, то в течение нескольких дней в спектре ПМР изменений не наблюдается. Однако, если после этого ампулу оставить без фольги на один день на прямом солнечном или даже рассеянном свете, в спектре ПМР появляются дополнительные сигналы, соотношение которых с сигналами XXXIII далее не меняется со временем. Растворитель не оказывает влияния на процесс, так как те же самые сигналы наблюдаются и в растворе XXXIII в дейтерохлороформе. Аналогичная картина наблюдается и в случае растворов соединения XXXIX. Полученные факты можно объяснить протеканием *транс-цис* фотоизомеризации арильного заместителя при двойной связи диенона с появлением в реакционной смеси  $\wedge$ -Z-изомеров исходных соединений (Таблица 6).

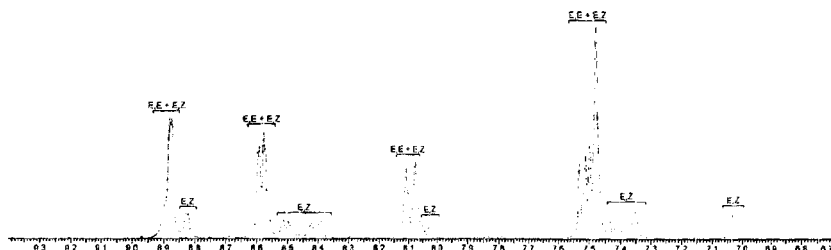


Рисунок 3. Фрагмент спектра ПМР (ДМСО-d<sub>6</sub>, на свету 3 дня) соединения XXXIX: ароматическая область. Указаны отнесения сигналов исходного соединения (E,E) и продукта фотоизомеризации (E,Z).

Для циклогексаноновых производных XLI, XLVI и XLVII содержащих фенильный или пиридиновые заместители, происходящие в растворах на свету процессы протекают во времени сложнее, чем в случае цикlopentanонов: вначале быстро (1 день) образуются продукты, соответствующие E,Z-изомерам, которые затем медленно превращаются в симметричные Z,Z-изомеры. В конечных смесях находятся все возможные изомеры, соотношение между которыми зависит от типа арилиденового заместителя (Таблица 6). В случае пиридиновых производных пиперидонов LII, LIII, LX и LXIV наблюдаются еще более сложные превращения, связанные, по-видимому, также и с окислительными процессами, протекающими с участием алифатического атома азота. Тем не менее, начальная стадия и этих превращений заключается в *транс-цис* фотоизомеризации.

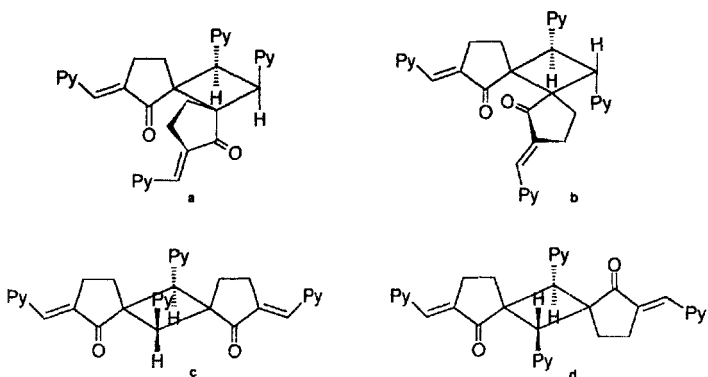
Таблица 6. Соотношения изомеров при достижении фотохимического равновесия.

	<i>E,E</i>	<i>E,Z</i>	<i>Z,Z</i>
<b>XXXIII</b>	74%	26%	–
<b>XXXIX</b>	71%	29%	–
<b>XXXVIII</b>	63%	37%	–
<b>XLI</b>	13%	61%	26%
<b>XLVII</b>	12%	38%	50%
<b>XLVI</b>	12%	45%	43%

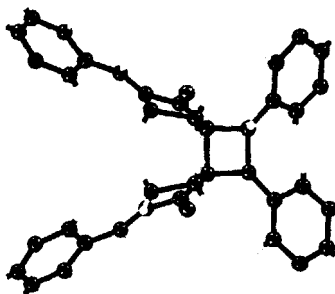
#### Фотодимеризация диенонов в растворе.

При попытке вырастить монокристалл 2,5-бис[(E)-(3-пиридил)метилен]циклопентанона в смеси  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CCl}_4$  в течение одного месяца на свету были получены кристаллы, рентгеноструктурный анализ которых показал, что это не искомый диарилиден, а продукт его димеризации по двойной C-C связи LXV. Продуктами подобного [2+2]-циклоприсоединения могут быть четыре изомера a-d, однако в нашем случае наблюдалось образование только изомера b. Структура полученного соединения XLV представлена на рисунке 4.





При анализе спектров ЯМР реакционной смеси было установлено, что при нагревании исходного диенона **XXXIX** на свету в растворе  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CCl}_4$  образуется смесь соединений **XXXIX(E,E)/XXXIX(E,Z)/LXV** состава 3.0/1.0/1.5.



**Рисунок 4.** Кристаллическая структура соединения **LXV** - проекция на циклобутановое кольцо. Для наглядности показана только одна из двух независимых молекул, также удалены сольватные молекулы  $\text{CCl}_4$  и воды.

Интересно отметить, что данная реакция диенона **XXXIX** не протекает в защищенной от света посуде. Аналогичные процессы для других исследованных циклопентановых и циклогексановых производных не происходят даже при облучении растворов ртутной лампой при кипячении.

#### Синтез и исследование структуры комплексных соединений

Взаимодействие пиперидона **XVI** с хлоридом меди(II) в метаноле приводит к образованию биядерного комплекса **LXVI** состава 2M:2L (рисунок 3). Пиперидиновые кольца лигандов ориентированы так, что образуется димерная структура. Как видно из рисунка 5, пиперидиновый атом азота не принимает участия в координации. Каждый атом

меди координирован пятью лигандами - двумя пиридиновыми атомами N, двумя хлоридами и атомом кислорода молекулы метанола. Таким образом, координационный полиэдр меди представляет собой искаженную квадратную пирамиду.

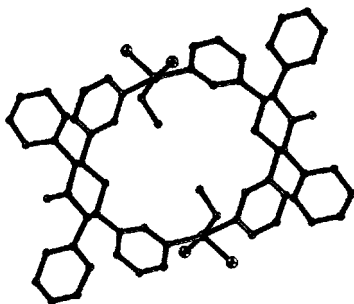


Рисунок 5. Структура соединения LXVI, атомы водорода не показаны.

Мы исследовали пиридинсодержащие диариллиены в качестве лигандов в реакциях комплексообразования с солями серебра.

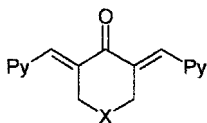
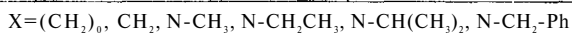
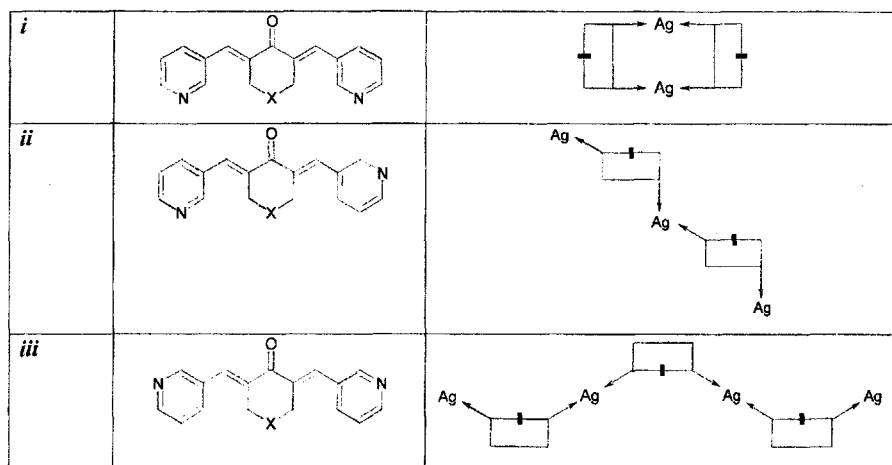


Таблица 7.

X \ Py			
(CH <sub>2</sub> ) <sub>0</sub>	AgNO <sub>3</sub> AgBF <sub>4</sub> Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 1:1, 1:2 Ni(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 1:1, 1:2	AgNO <sub>3</sub> <u>AgBF<sub>4</sub></u> <u>AgClO<sub>4</sub></u> Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 1:1, 1:2 Ni(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 1:1, 1:2	AgNO <sub>3</sub> AgBF <sub>4</sub>
(CH <sub>2</sub> ) <sub>1</sub>	AgNO <sub>3</sub> AgBF <sub>4</sub> Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 1:1, 1:2 Ni(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 1:1, 1:2	<u>AgNO<sub>3</sub></u> AgBF <sub>4</sub> <u>AgClO<sub>4</sub></u> Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 1:1, 1:2 Ni(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 1:1, 1:2	*
N-CH <sub>3</sub>	AgNO <sub>3</sub> Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 1:1, 1:2 Ni(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 1:1, 1:2	<u>AgNO<sub>3</sub></u>	*
N-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	*	AgNO <sub>3</sub>	*
N-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	AgNO <sub>3</sub>	AgNO <sub>3</sub>	AgNO <sub>3</sub>
* лиганд не был получен N-CH <sub>2</sub> -Ph	AgNO <sub>3</sub> Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 1:1, 1:2 Ni(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 1:1, 1:2	<u>AgNO<sub>3</sub></u>	AgNO <sub>3</sub>

В результате нами была подтверждена возможность комплексообразования в случае трех типов диенонов, содержащих 3-пиридиновые заместители и различающихся природой центрального фрагмента. Так были получены комплексы XLVII с нитратом и перхлоратом серебра, LIII и LXI с нитратом серебра и XXXIX с борфторидом и перхлоратом серебра.

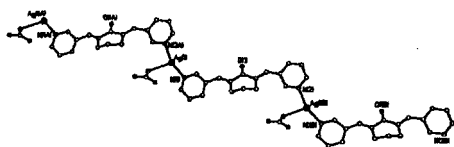
При образовании комплексного соединения большое значение имеет направленность пиридиновых неподеленных пар в пространстве. Так, для диарилдиенов, содержащих в своей структуре 3-пиридил, можно предположить существование трех конформаций:



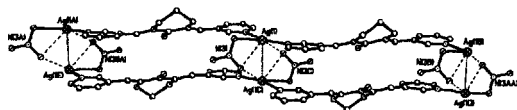
Данные рентгено-структурного анализа продуктов реакций солей серебра и XLVII свидетельствуют от том, что в комплексах реализуется конформация *ii*. Результаты PCA нитратного комплекса представлены на рис.6.

Каждый атом серебра связывает две молекулы диарилдиена, образуя координационную связь с двумя атомами азота пиридиновых колец и атомом кислорода нитрат-аниона. Образующийся в результате комплекс представляет собой бесконечную цепь в виде трансoidalного зигзага (рис.ба.). Соседние цепочки связаны взаимодействием  $\text{Ag}\dots\text{Ag}$  ( $3.09 \text{ \AA}$ ) и  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействиями пиридиновых колец (рис.6б.).

а)



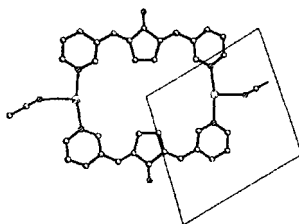
б)



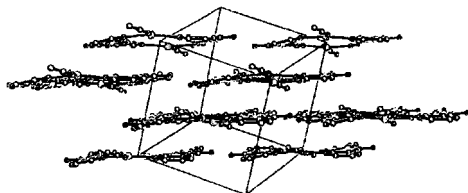
**Рисунок 6.** Кристаллическая структура комплексного соединения 2,6-бис[(E)-(3-пиридил)метилен] циклогексанола **XLVII** с  $\text{AgNO}_3$ : а) вид полимерной цепочки ( $\text{Ag-L}$ )<sub>n</sub>; б) вид соседних цепочек, взаимодействующих за счет контакта  $\text{Ag}\dots\text{Ag}$ .

Образование димерных комплексных соединений наблюдается в случае реакции 2,6-бис[(E)-(3-пиридил)метилен]циклопентанона **XXXIX** с борфторидом (**LXVII**) и перхлоратом (**LXVIII**) серебра. Оба комплекса оказались изоструктурными. Структура комплекса с борфторидом серебра показана на рис. 7. В данном случае лиганд принимает конформацию *i*.

а)

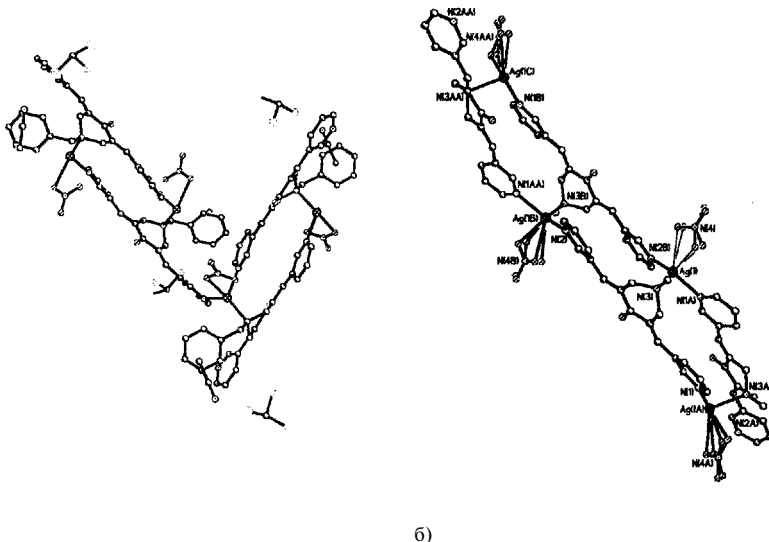


б)



**Рисунок 7.** Кристаллическая структура комплексного соединения 2,6-бис[(E)-(3-пиридил)метилен]циклопентанона **XXXIX** с  $\text{AgBF}_4$  (**LXVII**): а) димерная единица; б) упаковка димеров в кристалле. Анионы  $\text{BF}_4^-$  не показаны.

В продуктах реакций пиперидиновых диенонов **LIII** и **LXI** с нитратом серебра лиганды принимают вторую cisoidную конформацию *ш*. В отличие пиперидинового комплекса **LXVI** в случае диенонов алифатические атомы азота принимают участие в образовании координационных связей, при этом все три атома азота лигандов координированы к трем различным атомам Ag. В свою очередь, каждый атом Ag координируется двумя атомами N от пиридинов и одним от пиперидона, а также нитрат-анионом (Рис.8). В случае N-Ме лиганда **LIII** взаимодействие между составными частями комплекса приводит к образованию в кристалле структур типа волнистых лестниц. Для N-Vz лиганда **LXI** наблюдается образование двумерной сетчатой структуры.



**Рисунок 8.** Фрагменты кристаллических структур комплексов нитрата серебра с **LXI** (а) и **LIII** (б)

Наблюдаемые различия в строении комплексных соединений серебра и пиридиновых диенонов объясняются различием в природе центрального фрагмента. Расширение карбоцикла при переходе от пяти к шестичленному кольцу - появление дополнительной  $\text{CH}_2$ -группы, выходящей из плоскости - приводит к тому, что образование димерной структуры является невыгодным. В случае пиперидиновых продуктов наличие донорного фрагмента N-R обуславливает дополнительные донорно-акцепторные взаимодействия.

Все полученные нами комплексные соединения, как полимерные, так и димеры **LXVII** и **LXVIII**, в растворах координирующих растворителей (ДМСО, ацетонитрил) претерпевают распад на составляющие компоненты - лиганды, противоионы и

сольватированные ионы металлов. Это установлено на основании спектров ЯМР и масс-спектров. В таблице 8 приведены данные о составе растворов димерных комплексов.

**Таблица 8.** Состав ацетонитрильных растворов димерных комплексов **LXVII** и **LXVIII** по данным ESI-TOF масс-спектров. Приведены относительные интенсивности главного пика изотопного кластера (в % по отношению в главному пику).

$\{[AgL]_2A^*_2\}X_2$	$[AgL]_2$	$[AgL]_2X$	$AgL_2$	$AgLA$	HL	$AgA_2$	AgA
<b>LXVII, X=BF<sub>4</sub></b>	2	2	5	8	36	12	100
<b>LXVIII, X=CLO<sub>4</sub></b>	-	1	3	3	26	10	100

\*А - ацетонитрил

## ВЫВОДЫ

1. На основе реакций дибензилкетона, диэтилкетона и метилэтилкетона с ароматическими альдегидами и ацетатом аммония синтезирован ряд полизамещенных пиперидонов-4 и изучена их стереохимия. Исследована способность пиперидонов-4 участвовать в реакциях расширения цикла. Методом спектроскопии ЯМР установлено, что конфигурация заместителей в исходных пиперидонах сохраняется в продуктах реакций.
2. Впервые получен неожиданный продукт нуклеофильного раскрытия кольца бензильной четвертичной аммониевой соли 5,7-диметил-1,3-диазаадамтан-6-она. На основании тщательного анализа структуры продуктов предложен механизм новой окислительно-восстановительной стереоселективной реакции.
3. С помощью реакций циклических кетонов с ароматическими альдегидами в основных условиях синтезирован ряд сопряженных диенонов. Методами спектроскопии ЯМР и РСА установлено, что все продукты реакций образуются в виде Е,Е-изомеров.
4. В ряду сопряженных диенонов впервые обнаружена возможность фотохимической равновесной транс-цис-изомеризации в растворе. Найдено, что степень изомеризации в основном зависит от природы центрального фрагмента молекулы диенона.
5. Впервые получен и охарактеризован спектральными и дифракционными методами продукт фотохимического [2+2]-циклоприсоединения 2,5-бис[(Е)-(3-пиридил)метилен]циклопентанона. Показано, что в предложенных условиях образуется только один изомер циклобутанового аддукта.

6. Впервые получен комплекс 2,6-дифенил-3,5-ди (3-пиридил)пиперидона-4 с хлоридом меди(II). Методом РС А установлено, что комплекс представляет собой биядерную структуру с пятикоординированным атомом меди.
7. На основе 3-пиридинсодержащих диеноновых производных циклических кетонов впервые получен ряд комплексных соединений с солями серебра(I). Найдено, что в зависимости от природы центрального фрагмента лиганда (циклопентанон, циклогексанон или пинеридон) реализуются три различных структурных типа комплексов.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. Вацадзе С.З., Крайнева Ю.В., Ковачкина М.А., Зык Н.В., Синтез полизамещенных 1,4-дизазициклопентан-5-онов. 1. Синтез и конформационное исследование полизамещенных пиперидонов-4.//ХГС, 2000, №10, сс.1370-1377.
2. Ковалкина М.А. Зацман А.И. Вацадзе С.З. Чураков А.В. Зык Н.В., Стереоспецифичный синтез анти-1,5-диметил-7-бензил-3-формил-3,7-дизабицикло[3.3.1]нонан-9-ола.// 1-ая Всероссийская конференция по химии гетероциклов, Суздаль, сентябрь 2000, с.218
3. Ковалкина М.А. Крайнова Ю.В. Вацадзе С.З. Зык Н.В., Реакции расширения цикла пиперидонов-4.// 1-ая Всероссийская конференция по химии гетероциклов, Суздаль, сентябрь 2000, с.219.
4. Kovalkina M.A., Vatsadze S.Z., Krainova Yu.V., Zyk N.V., Stereochemistry of Schmidt reaction in case of polysubstituted piperidones-4.// Abstracts of conference «Reaction Mechanisms and Organic Intermediates», Saint-Petersburg, Russia, June 11-14, 2001, p. 140.
5. Vatsadze S.Z., Kovalkina M.A., Zatsman A.I., Churakov A.V., Zyk N.V., Stereoselective carbonyl reduction in 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-ones.// Abstracts of conference «Reaction Mechanisms and Organic Intermediates», Saint-Petersburg, Russia, June 11 - 14, 2001, p.222
6. Свириденкова Н.В., Ковалкина М.А., Вацадзе С.З., Зык Н.В., Синтез а.р-ненасыщенных производных на основе циклических кетонов как новых комплексообразователей.// Тезисы конференции «Ломоносов 2002», Москва, апрель 2002, с.76

7. Kovalkina M.A., Sviridenkova N.V., Vatsadze S.Z., Zyk N.V., Synthesis of diarylidene derivatives of cyclic ketones and study of their coordination ability.// «9-th Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry», Tatranska Lomnica, Slovak Republic, June 16-20, 2002, PO164
8. Ковалкина М.А., Свириденкова Н.В., Вацадзе С.З., Зык Н.В., Синтез диарилиденовых производных циклических кетонов и изучение их комплексообразующей способности.// «Органический синтез в новом столетии», 3-я Молодежная школа-конференция по органическому синтезу, Санкт-Петербург, 24-27 июня, 2002, с.295
9. Vatsadze S., Kovalkina M., Nuriev V., Maguga A., Sviridenkova N., Chernikov A., Zyk N., Lemenovski D., New exo-polydentate ligands for design and application of coordination polymers.// XXI Международная Чугаевская конференция по координационной химии, 10-13 июня 2003 г., Киев, Украина, Тезисы докладов, с.27
10. Kovalkina M., Sviridenkova N., Vatsadze S., Zyk N., Churakov A., Kuz'mina L., Silver coordination polymers based on new dienone ligands.// 10th IUPAC International Symposium on Macromolecule-Metal Complexes (MMC-10), May 18-23, 2003, Moscow, Program&Abstracts, p.78
11. Вацадзе С.З., Ковалкина М.А., Нуриев В.Н., Мажуга А.Г., Свириденкова Н.В., Зык Н.В., Новые экзо-полидентатные лиганды для получения координационных полимеров с заданными свойствами.// XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 21-26 сентября 2003 г., Казань, Тезисы докладов, т. 1, с 182
12. Sergey Z. Vatsadze, Marina A. Kovalkina, Natal'ya V. Sviridenkova, Nikolai V. Zyk, Andrei V. Churakov, Lyudmila G. Kuz'mina, Judith A. K. Howard, Novel dienone-based ligands for the synthesis of coordination polymers.// Cryst.Eng.Comm., 2004, vol.6, (23), 112-115
13. Natalia V. Sviridenkova, Marina A. Kovalkina, Sergey Z. Vatsadze, Nikolai V. Zyk, The structural dependence on nitrogen substituents in silver complexes with dienone derivatives of piperidones-4.// Third International Symposium "Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures", Kazan, Russia, 20-24 September, 2004, P-102



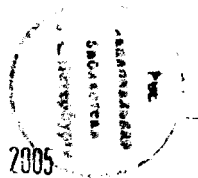






Подписано в печать 14.01.2005  
Объем 1.75 усл.п.л.  
Тираж 100 экз. Заказ № 4  
Отпечатано в ООО «Соцветие красок»  
119992 г.Москва, Ленинские горы, д.1  
Главное здание МГУ, к. 102

02.00



22 FEB 2005

122