

На правах рукописи



СВИРИДЕНКОВА НАТАЛЬЯ ВАСИЛЬЕВНА

**КРОСС-СОПРЯЖЕННЫЕ ДИЕНОНЫ В РЕАКЦИЯХ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ И
ПОЛУЧЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ: СИНТЕТИЧЕСКОЕ И
СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**

02.00.03 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2006

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, профессор

М. П. Коротеев
(кафедра органической химии МПГУ)

доктор химических наук, профессор

А. А. Трифонов
(зав. лабораторией химии
координационных соединений ИМХ
им. Г. А. Разуваева РАН)

Ведущая организация:

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

Защита состоится 24 марта 2006 года в 11⁰⁰ 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 22 февраля 2006 года.

Ученый секретарь Диссертационного совета,
кандидат химических наук



Ю. С. Кардашева.

2006 А
4468

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Создание высокоорганизованных координационных полимеров (супрамолекулярных ансамблей), обладающих широким спектром полезных физико-химических свойств (проводимость, нелинейно-оптические свойства, фотохимические, магнитные, адсорбционные и каталитические свойства) является актуальнейшим направлением супрамолекулярной химии. Структура и свойства таких надмолекулярных образований определяются строением и природой их молекулярных составляющих. Рациональный выбор составляющих и использование закономерностей взаимодействий между ними позволяет целенаправленно создавать кристаллические структуры с заданными свойствами. В связи с этим все большее значение приобретает синтез и исследование новых, соответствующих специальным задачам лигандов. К таким лигандам, безусловно, можно отнести кросс-сопряженные диеноновые производные циклических кетонов. Наличие карбонильной группы, сопряженной с одной или двумя двойными связями, обуславливает известные прикладные свойства диенонов: нелинейно-оптические свойства и проводимость. В координационном полимере эти свойства могут быть усилены и модифицированы за счет многократной повторяемости структурного звена, а также влияния иона металла.

Большое разнообразие реакций диеноновых соединений дает возможность получать самые разнообразные конденсированные карбо- и гетероциклические системы. Это открывает путь к синтезу новых лигандов и предоставляет возможность для дальнейшей функционализации координационных полимеров на основе диенонов.

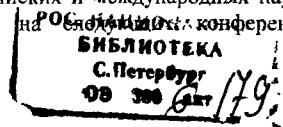
Несомненным достоинством моно- и диеноновых систем, облегчающим их практическое применение, является их синтетическая доступность: получение таких соединений не требует использования дорогостоящих катализаторов и приборов.

Вследствие этого создание новых моно- и диеноновых производных циклических кетонов, их разнообразных гетероциклических производных и координационных полимеров на их основе представляется чрезвычайно интересной и актуальной задачей.

Цель работы. Целью работы явилось изучение свойств кросс-сопряженных диеноновых производных циклических кетонов, синтез на их основе координационных полимеров и исследование влияния строения диеноновых лигандов на структуру комплексных соединений. Второй задачей явилось создание на основе диенонов конденсированных гексагидро- и тетрагидроиндазольных, а также гексагидро- и тетрагидропиразолопиридиновых систем. Третьим направлением была разработка синтетических подходов к получению несимметричных диеноновых и триеноновых производных циклопентанона.

Научная новизна и практическая значимость. Исследованы методы синтеза гексагидроиндазольных и гексагидропиразолопиридиновых систем. в том числе пиридинсодержащих; разработаны способы их превращения в тетрагидроиндазоли и тетрагидропиразолопиридины. Разработаны методы синтеза триеноновых производных циклопентанона. Синтезирован и структурно исследован ряд новых несимметричных производных циклопентанона, диеноновых производных бицикло[3.3.1]нонан-2,6-диона и 1-азабицикло[2.2.2]октан-3-она. Проведен анализ ЯМР спектров всех впервые полученных веществ. Исследованы координационные свойства ряда диеноновых производных карбоциклических кетонов и пиперидин-4-онов, при этом впервые изучены в реакциях комплексообразования 4,4'-N-донорные диеноны, несимметричные диеноны, а также производные бицикло[3.3.1]нонан-2,6-диона. Синтезированные координационные соединения представляют несомненный интерес в плане исследования проводимости, каталитических и фотохимических приложений.

Публикации и апробация работы. По материалам диссертационной работы опубликовано 3 статьи и 9 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях. Результаты работы докладывались на Российской конференции:



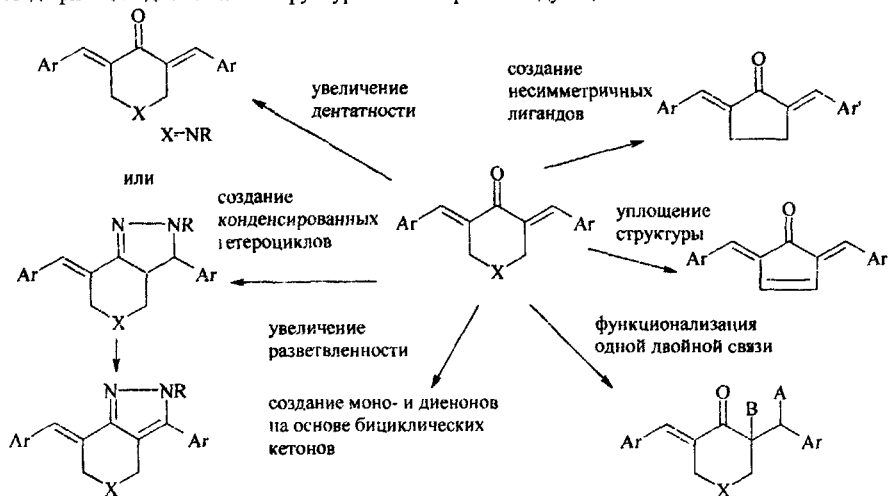
«Органический синтез в новом столетии» (YSCOS-3, Санкт-Петербург, 2002), Third International Symposium «Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures» (Kazan, 2004), Международной научно-технической конференции «Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений» (Самара, 2004), Научной конференции «Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов» (Саратов, 2004), Международной конференции «Физико-химические основы новейших технологий XXI века» (Москва, 2005). XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Кишинев, 2005), IV Международной конференции молодых учёных «Современные Тенденции в Органическом Синтезе и Проблемы Химического Образования» InterCOS-2005 (Санкт-Петербург, 2005), Международной научной конференции по химии гетероциклических соединений, посвященной 90-летию со дня рождения профессора А. Н. Коста (Москва, 2005)

Структура работы. Диссертационная работа изложена на 183 страницах машинописного текста и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов; содержит 10 таблиц, 15 рисунков, 4 приложения список цитируемой литературы из 270 наименований

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 03-03-32401) и Королевского Общества (Великобритания, грант № RB0592).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В соответствии с поставленной целью в данной работе из множества возможных модификаций диеновых структур были выбраны следующие:



1. Синтез симметричных диеновых и моноеновых производных циклических кетонов

Необходимые диеновые производные циклопентанона, циклогексанона и различных N-замещенных пиперидин-4-онов были синтезированы альдольно-кетоновой конденсацией соответствующих кетонов с ароматическими альдегидами (Схема 1, Таблица 1)

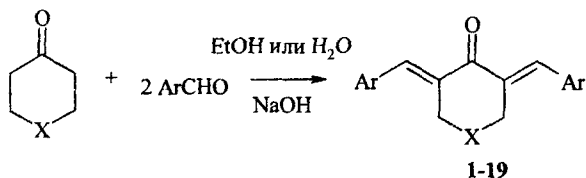
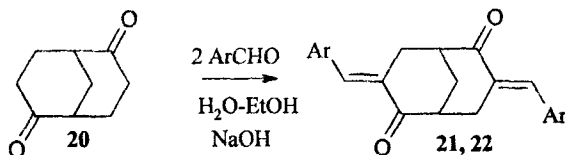


Схема 1

Таблица 1. Исходные вещества

№	X	Ar	№	X	Ar	№	X	Ar
1	(CH ₂) ₀	Ph	8	ClI ₂	4-пу	14	NCH ₂ Ph	Ph
2	(CH ₂) ₀	4-OCH ₃ C ₆ H ₄	9	CH ₂	3-пу	15	NCH ₂ Ph	4-OCH ₃ C ₆ H ₄
3	(CH ₂) ₀	4-пу	10	NCH ₃	Ph	16	NCH ₂ Ph	4-пу
4	(CH ₂) ₀	3-пу	11	NCH ₃	4-OCH ₃ C ₆ H ₄	17	NCH ₂ Ph	3-пу
5	(CH ₂) ₀	2-пу	12	NCH ₃	4-пу	18	NCH(CH ₃) ₂	4-пу
6	CH ₂	Ph	13	NCH ₃	3-пу	19	NCH(CH ₃) ₂	3-пу
7	CH ₂	4-OCH ₃ C ₆ H ₄						

По аналогичной методике были синтезированы неизвестные ранее дисонозные производные бицикло[3.3.1]нонан-2,6-диона, содержащие в качестве ароматической компоненты пиридиновые заместители.



21 Ar=3-пу, 45%; 22 Ar=2-пу, 67%

Схема 2

На основании спектральных данных (химические сдвиги протонов $-\text{C}=\text{H}$ = 7.40 и 7.47 м.д.) продуктам **21**, **22** была приписана *E,E*-конфигурация. В случае соединения **22** удалось получить комплекс с трифторацетатом серебра(I). *E,E*-конфигурация лиганда в котором доказана методом РСА (см. ниже).

Нами были синтезированы неописанные ранее изомерные 2-(пиридилметил)-1-азабицикло[2.2.2]октан-3-оны **23-25**.

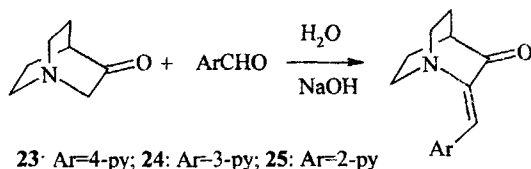
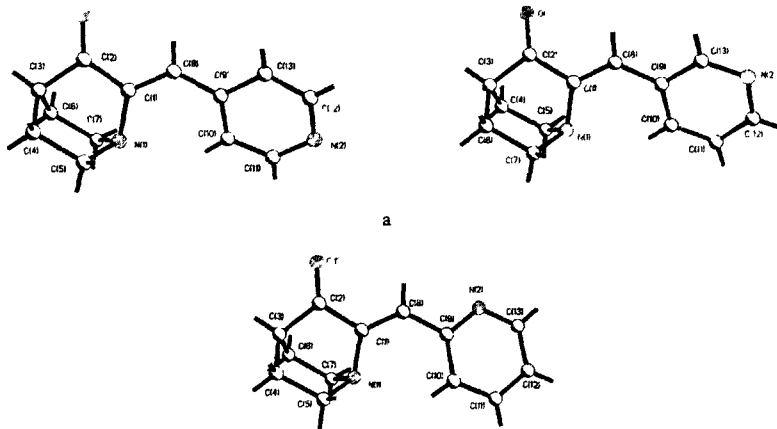


Схема 3

Строение продуктов было доказано с помощью спектроскопии ИК, ЯМР ¹H, ¹³C. Сигналы метиновых протонов моноенонов **23-25** (6.85-7.15 м.д.) сдвинуты в более сильное поле относительно сигналов соответствующих пиридинсодержащих диенонов. На основании данных ЯМР-спектров моноенонам **23-25** была приписана *Z*-конфигурация, подтвержденная данными РСА. Молекулярные структуры соединений **23-25** представлены на рис.1.



а

б

в

Рис. 1. Молекулярные структуры соединений а) 2-[(Z)-(4-пиридил)метил]-азабичкло[2 2 2]октан-3-она **23**, б) 2-[(Z)-(3-пиридил)метил]-азабичкло[2 2 2]октан-3-она **24**, в) 2-[(Z)-(2-пиридил)метил]-азабичкло[2 2 2]октан-3-она **25**

2. Синтез несимметричных диеновых производных циклопентанона

Несимметричные диены целесообразно получать альдольно-крогоновой конденсацией ароматического альдегида и моноенона с другим ароматическим циклом. Необходимые для синтеза моноеноны получали путем конденсации ароматических альдегидов с циклопентанонам (в условиях избытка последнего) или с енамином циклопентанона **30** (Схема 4).

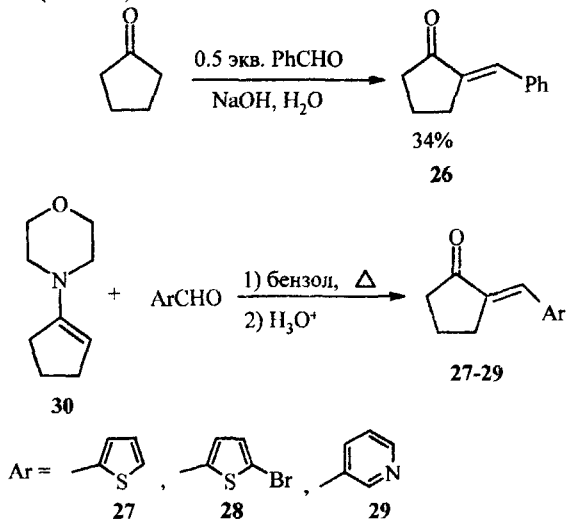


Схема 4

Из полученных моноенонов 26-29 была синтезирована серия несимметричных диенонов 31-44 (Таблица 2).

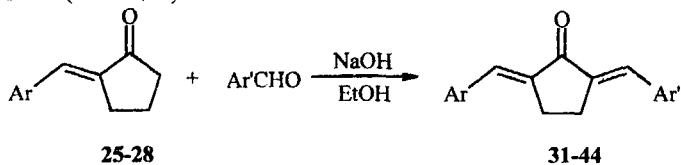


Схема 5

Таблица 2. Несимметричные диеноновые производные циклопентанона 31-45

Ar						
	1, 87%	31, 84%	32, 90%	33, 76%	34, 13%	35, 33%
			36, 81%	37, 97%	38, 19%	39, 89%
				40, 54%	41, 46%	42, 46%
				4, 73%	43, 69%	44, 46%
					3, 50%	45*
						5, 69%

* соединение получено в смеси 45.3:5 = 2:1:1

Нам удалось методом медленной кристаллизации вырастить кристаллы и провести рентгеноструктурный анализ двух несимметричных диенонов 34 и 35. Молекулярные структуры продуктов представлены на рис. 2а,б. Как видно из представленных данных, в обоих случаях имеет место образование *E,E*-изомера.

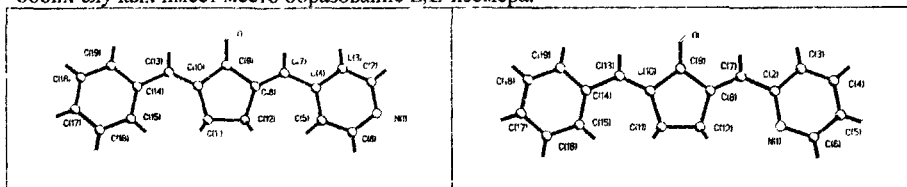
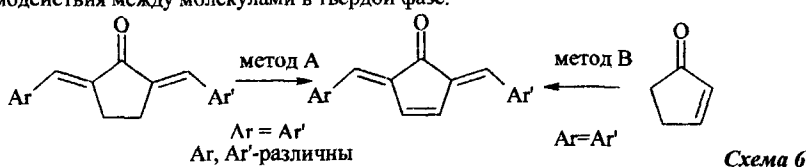


Рис. 2. Молекулярные структуры а) 2-[(4-пиридил)метилден]-5-бензилденциклопентанона 34. б) 2-[(2-пиридил)метилден]-5-бензилденциклопентанона 35

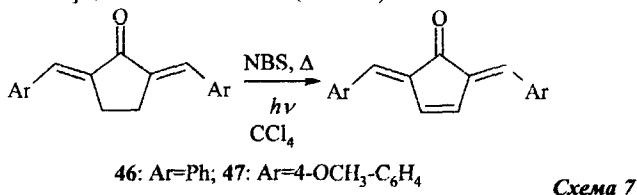
В спектрах ЯМР ^1H соединений 31-45 химические сдвиги винильных протонов находятся в диапазоне 7.35-7.85 мд. Таким образом, основываясь на данных ЯМР и РСА, мы можем утверждать, что все синтезированные несимметричные диеноны представляют собой (*E,E*)-изомеры.

3. Синтез бис-арилметиленилциклопент-3-енонов

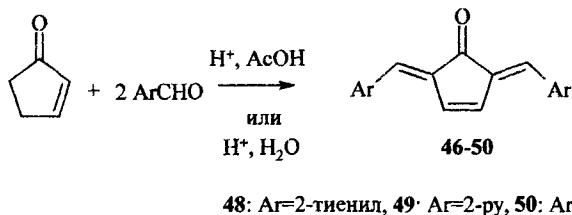
Триеноновые производные циклопентанона представляют собой системы с увеличенным количеством сопряженных двойных связей. Введение в структуру диенона дополнительной кратной связи создает предпосылки для значительного π - π -взаимодействия между молекулами в твердой фазе.



Триеноновые производные можно получать функционализацией диенонов действием NBS при облучении и нагревании (метод А, Схема 6) Таким образом нам удалось синтезировать 2,5-бис[(*E*)-фенилметиленил]циклопент-3-енон **46** и 2,5-бис[(*E*)-(4-метоксифенил)метиленил]циклопент-3-енон **47** (Схема 7).



Однако, синтезировать таким образом триеноны, содержащие в качестве арильной компоненты пиридиновые фрагменты, не удалось. Гетарилзамещенные триеноны с хорошими выходами были получены по методу В (Схема 6) из циклопентен-2-она (Схема 8).



Структуры полученных триенонов **46-50** были подтверждены спектральными методами (ЯМР ¹H, ¹³C, ИК), чистота триенонов была подтверждена элементным анализом. Метинные протоны циклопентенонового фрагмента проявляются в виде одного синглета в области 7.2-7.4 м.д. Сигналы метиновых протонов при экзоциклических двойных связях для соединений **46-48** сдвигаются в более сильное поле на 0.1-0.2 м.д. по сравнению с сигналами соответствующих диенонов. Для соединения **50** значение химического сдвига протона Ar-CH= не изменяется, а для соединения **49** происходит сдвиг в более слабое поле.

В спектрах ЯМР ¹³C отсутствуют сигналы, соответствующие алифатическим атомам углерода (~26 м.д. для диенонов). Появляющиеся новые сигналы при 126-129 м.д. соответствуют C(3) и C(4)-атомам циклопентенонов. Химические сдвиги атомов углерода

карбонильной группы у триенонов **46** и **48** практически не отличаются от сдвигов соответствующих диенонов (193-195 м.д.).

Структура 2,5-бис[(*E*)-фенилметилен]циклопент-3-енона **46** была исследована методом РСА. На рис. 3 представлена молекулярная структура **46**.

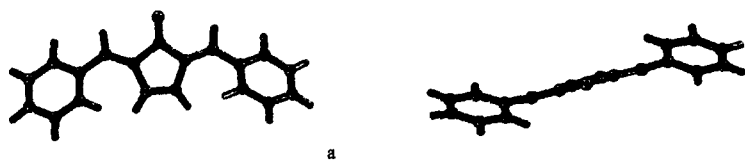


Рис. 3. Молекулярная структура 2,5-бис[(*E*)-фенилметилен]циклопент-3-енона **46** а) проекция вдоль кристаллографической оси *b*, б) проекция вдоль кристаллографической оси *a*

Полоса поглощения С=О в ИК-спектрах триенонов находится при больших волновых числах (1705-1710 см⁻¹), чем в любом из диенонов (1670-1700 см⁻¹). В частности, для соединений **46** и **1** эти значения составляют 1705 и 1690 см⁻¹ соответственно. На рис. 4. представлены значения некоторых длин связей и валентных углов для соединений **1** и **46**. Как видно из приведенных данных, валентный угол (ССС) при карбонильной группе (на рис. 4 обозначен как *a*) в триеноне **46** меньше, чем в соответствующем диеноне. Таким образом, сдвиг полос поглощения в ИК-спектрах мы объясняем изменением валентного угла.

$a = 1.469 \text{ \AA}$	$\alpha = 110.2^\circ$	$a = 1.491 \text{ \AA}$	$\alpha = 106.9^\circ$
$b = 1.502$	$\beta = 108.2$	$b = 1.449$	$\beta = 105.0$
$c = 1.553$	$\gamma = 106.4$	$c = 1.333$	$\gamma = 111.5$
$d = 1.338$		$d = 1.336$	

Рис. 4. Структурные данные соединений **1** и **46**

4. Синтез и структурный анализ гексагидрондиазолов и гексагидропиразолопиридинов

Синтезированные нами симметричные диеноновые субстраты содержат α,β -ненасыщенный карбонильный фрагмент, что открывает большие возможности для получения на их основе конденсированных гетероциклов. В качестве бинуклеофилов нами применялись гидразингидрат, фенил- и 2-пиридилгидразины.

Реакции с гидразингидратом проводились по следующей схеме (Схема 9).

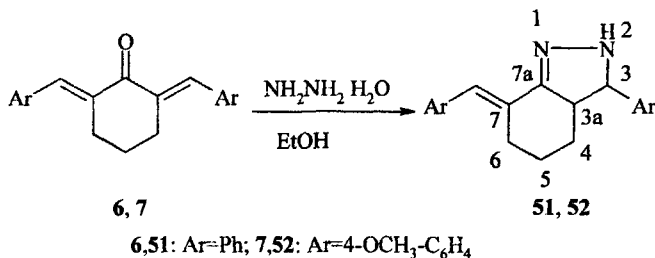


Схема 9

Следующим этапом работы стало изучение присоединения арилгидразинов к диенонам. Гетероциклизация проводилась в этиловом спирте с использованием четырехкратного избытка фенилгидразина при нагревании. Таким образом нами был синтезирован ряд новых бициклических пиразолинов **55–63** (Схема 10).

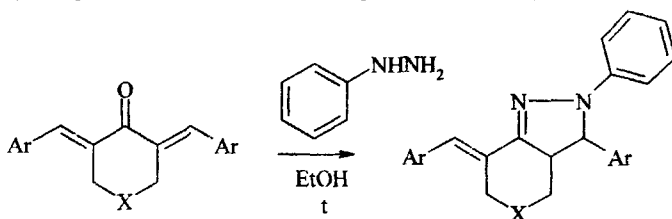


Схема 10

Структура полученных пиразолинов подтверждается методами спектроскопии ИК и ЯМР ¹H, состав – данными элементного анализа.

Введение в реакцию с диенонами **6, 9** 2-пиридилгидразина в тех же условиях приводит к образованию пиразолиновых производных **64, 65** (Схема 11).

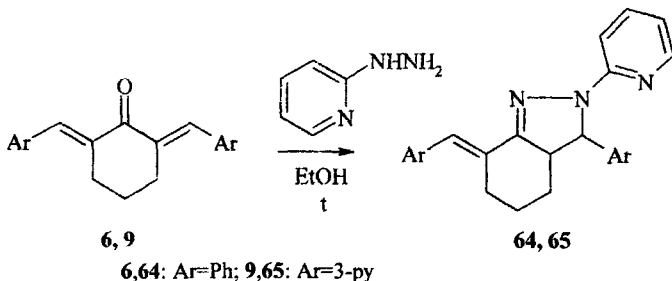


Схема 11

Конденсация несимметричных производных гидразина с молекулами диенонов может приводить к образованию двух изомерных продуктов **A** и **B**. С использованием ядерного эффекта Оверхаузера было доказано, что во всех случаях имеет место образование только продукта **A** (Схема 12).

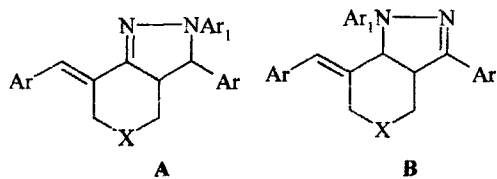


Схема 12

Для продуктов типа А возможно существование двух диастереомеров *цис*-А и *транс*-А, что связано со взаимным расположением протонов Н(3) и Н(3а) пиразолинового кольца (Схема 13).

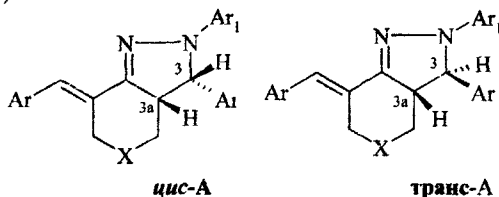


Схема 13

Нами найдено, что в результате конденсации с гидразином и его производными во всех случаях образуется только один продукт. Согласно литературным данным, для отнесения стереохимии бициклических пиразолинов требуется анализ трех параметров: химических сдвигов протонов Н(3) и Н(3а) и значения вицинальной КССВ $^3J_{3-3a}$. Наименее информативно значение КССВ этих протонов, поскольку для *цис*- и *транс*-изомеров значения различаются незначительно (например, 10.8 и 10.5 Гц). Более надежны отнесения, сделанные на основании различия в химических сдвигах протонов Н(3), Н(3а), которые в значительной степени определяются магнитной анизотропией арильной группы при С(3). Для соединений, содержащих подобный дигидропиразольный цикл было отмечено, что сигналы протонов Н(3) и Н(3а) *транс*-изомера сдвинуты относительно сигналов *цис*-изомера в сильное поле на 0.5-0.7 м.д. В случае *цис*-изомеров значения химических сдвигов протонов Н(3) и Н(3а) находятся в области 5.4-5.6 м.д. и 3.2-3.5 м.д. соответственно; для *транс*-изомеров сигналы Н(3) лежат в области 4.8-4.9 м.д., а Н(3а) в области 2.8-3.1 м.д.

Для пиразолиновых производных 51-63 значения химических сдвигов Н(3) находятся в области 4.5-4.9 м.д., а соответствующие значения для Н(3а) – в области 3.0-3.5 м.д. На основании этих данных продуктам 51-63 приписана *транс*-конфигурация.

Стереохимию продуктов присоединения 2-пиридилгидразина 64, 65 по имеющимся ЯМР данным однозначно установить не удалось, так как химические сдвиги Н(3) смещены в более слабое поле (5.11 м.д. для 65, 5.06 м.д. для 66) по сравнению со значениями фенильных аналогов. При этом химические сдвиги Н(3а) составляют 3.05 и 2.95 м.д. соответственно, а КССВ $^3J_{3-3a}$ равны 11.6 и 11.4 Гц. Если предположить, что дезэкранирование протонов Н(3) обусловлено электроноакцепторным влиянием пиридинового кольца, то соединениям 64, 65 также можно приписать *транс*-конфигурацию.

5. Ароматизация гексагидроиндазолов и гексагидропиразолопиридинов

Мы исследовали дегидрирование синтезированных гексагидроиндазолов (пиразолинов) до соответствующих тетрагидроиндазолов (пиразолов). При этом были выбраны следующие окислительные системы: 2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохинон, 5,6-

дихлор-2,3-дициано-1,4-бензохион, гексацианоферрат(III) калия и тетраацетат свинца.

Окисление с помощью хионов проводилось при кипячении в бензоле. Было установлено, что бензохионы неэффективны для окисления аддуктов незамещенного гидразина **51**, **52**, а именно: более сильный окислительный агент 5,6-дихлор-2,3-дициано-1,4-бензохион способствует распаду пиразолиновой системы до исходной диеновой, а 2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохион пиразолиновую систему вообще не затрагивает.

Окисление с хорошими выходами можно провести под действием гексацианоферрата(III) калия в щелочной среде (Схема 14).

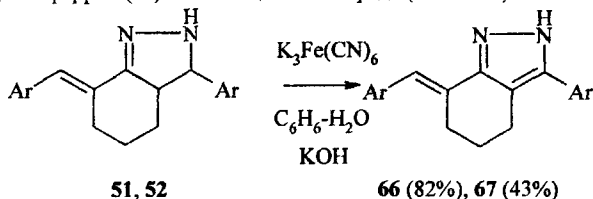
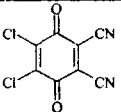
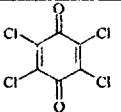


Схема 14

В тоже время гексацианоферрат(III) калия совершенно не затрагивает пиразолиновое кольцо фенолзамещенных при атоме азота пиразолинов **53**, **54**. Очевидно, замещенные пиразолины, не содержащие вторичной аминогруппы, оказываются более устойчивыми к действию окислителей. На основании этого можно предположить, что в процессе окисления участвует именно аминогруппа. Неэффективными окислителями в данном случае оказываются и бензохионы (Таблица 3).

Таблица 3. Окисление фенолзамещенных пиразолинов

исходный пиразолин			$K_3Fe(CN)_6$	$Pb(OAc)_4$
53	выделен исходный пиразолин	выделен исходный пиразолин	выделен исходный пиразолин	пиразол 69 , 75%
54	выделен исходный диенон	выделен исходный пиразолин	выделен исходный пиразолин	пиразол 70 , 52%

Окисление N-фенилзамещенных пиразолинов удалось провести только при использовании тетраацетата свинца. Было найдено, что дегидрирование гексагидроиндазолов **53**, **54** и гексагидропиразолопиридинов **57**, **61** до соответствующих тетрагидрогетероциклов **68-71** протекает при нагревании исходных с эквивалентным количеством $Pb(OAc)_4$ в абсолютном бензоле (Схема 15).

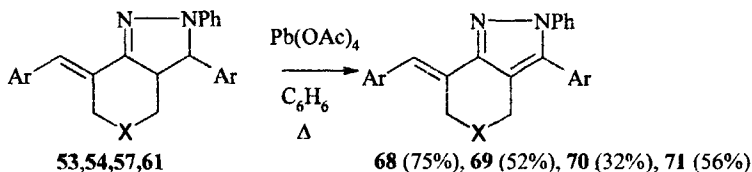




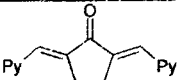
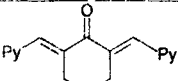
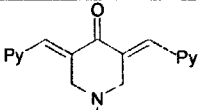
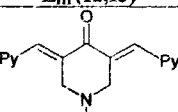
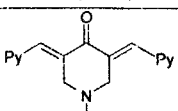
Схема 15

Таким образом, была исследована возможность ароматизации гексагидро-2*H*-индазолов и гексагидро-2*H*-пиразоло[4,3-*c*]пиридинов с помощью различных окислительных реагентов. В результате нами было установлено, что для *N*-незамещенных субстратов окисление протекает под действием гексацианоферрата(III) калия, в то время как для *N*-фенилзамещенных субстратов этот процесс осуществляется только под действием тетраацетата свинца.

6. Получение комплексных соединений с бидентатными лигандами

Диеноновые производные циклических кетонов, содержащие пиридиновые заместители, относятся к *экзо*-бидентатным системам типа *Py*-*X*-*Py*, где *X* – органический мостик, соединяющий два донорных пиридиновых фрагмента. Возможность варьирования размера и природы центрального цикла *X* наряду с изменением положения атомов азота пиридиновой системы позволяет влиять на геометрию образующихся комплексных соединений. Структуры соединений, использованных в качестве лигандов, приведены в Таблице 4.

Таблица 4. Структура лигандов и состав полученных комплексных соединений

	 4,4'- <i>N</i> тип а	 3,3'- <i>N</i> тип б
 L_I (3,4)	L_{Ia}·CF₃COOAg (72) L_{Ia}·Cu(CH₃COO)₂ (80) L_{Ia}·CF₃COOAg (87)	L_{Ib}·CF₃COOAg (73) (L_{Ib})₂·Cu(CH₃COO)₂ (81) L_{Ib}·CF₃COOAg (88) L_{Ib}·Cu(CH₃COO)₂ (99)
 L_{II} (8,9)	L_{IIa}·CF₃COOAg (74) L_{IIa}·CF₃COOAg (89)	L_{IIb}·CF₃COOAg (75) L_{IIb}·CF₃COOAg (90)
 L_{III} (12,13)	L_{IIIa}·Cu(CH₃COO)₂ (82) L_{IIIa}·CF₃COOAg (91) L_{IIIa}·Co(SCN)₂ (100)	L_{IIIb}·CF₃COOAg (76) L_{IIIb}·CF₃COOAg (92) L_{IIIb}·Co(SCN)₂ (101)
 L_{IV} (18,19)	L_{IVa}·Cu(CH₃COO)₂ (83) L_{IVa}·CF₃COOAg (93) L_{IVa}·Cd(NO₃)₂ (97) L_{IVa}·Co(SCN)₂ (102)	L_{IVb}·CF₃COOAg (77) L_{IVb}·Cd(NO₃)₂ (84) L_{IVb}·CF₃COOAg (94) L_{IVb}·Cd(NO₃)₂ (98) L_{IVb}·Co(SCN)₂ (103)
 L_V (16,17)	L_{Va}·CF₃COOAg (78) L_{Va}·CF₃COOAg (95)	L_{Vb}·CF₃COOAg (79) L_{Vb}·CF₃COOAg (96)

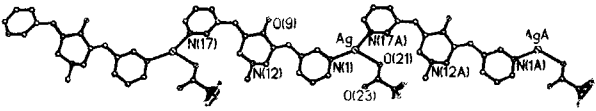
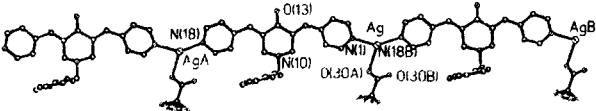
73-84, 85 и 86 (см ниже) - монокристаллические образцы, исследованные методом РСА. 87-103- образцы в виде порошков).

Лиганды L_I , L_{II} (соединения 3, 4, 8, 9) представляют собой диеноны на основе карбоциклических кетонов и различаются размером цикла. Лиганды L_{III} - L_V (соединения 12, 13, 16-19) – соединения, являющиеся производными пиперидин-4-она, содержат дополнительный донорный атом азота, который также может координироваться ионом металла. В ходе данной работы были исследованы системы 4,4'- и 3,3'-типа (тип а и б в Таблице 4 соответственно). В результате монокристаллические образцы были получены при использовании солей серебра, меди и в одном случае соли кадмия.

Было установлено, что серебряные комплексы диенонов зачастую имеют простую топологию – молекулярную цепочку, в основном при использовании лигандов типа а (Таблица 5). При образовании цепочки ион серебра координирует два атома азота пиридиновых фрагментов различных молекул лигандов. Координационная сфера атома серебра, как правило, дополняется за счет взаимодействия с атомом кислорода трифторацетатной группы (кроме соединения 72, где атом серебра имеет искаженную линейную конфигурацию). Нужно отметить, что преобладающим структурным типом является цепочка с *син*-расположением лигандов относительно металлического центра (*син*-цепочка), *анти*-цепочка образуется только в единичном случае 72.

Таблица 5. Структура комплексных соединений диенонов с CF_3COOAg (цепочка)

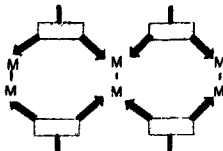
тип лиганд а	№	Вид кристаллической структуры, схема и краткая характеристика		
		длины связей, Å	валентные углы, °	координация атома металла
L_{Ia}	72			
		<i>анти-цепочка</i> (Ag1...N1)=2.193(2) (Ag1...N17A)=2.186(2) (Ag1...O31)=2.603(2) (Ag1...O30)=2.708(2)*	<i>анти-цепочка</i> (N1-Ag1-N2A)=162.9(1)	искаженная линейная
L_{IIa}	74			
		<i>син-цепочка</i> (Ag1...N1)=2.194(1) (Ag1...N18A)=2.233(1) (Ag1...O30)=2.483(1) (Ag1...N40)=2.611(1)*	<i>син-цепочка</i> (N1-Ag1-N18A)=145.9(1) (O30-Ag1-N18A)=82.96(6) (O30-Ag1-N1)=126.40(9)	искаженная T-образная

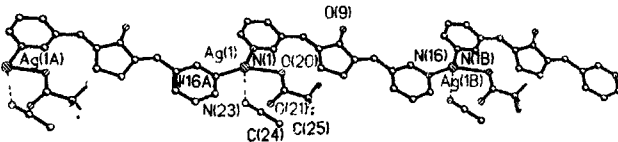
L _{IIIb}	76			
		<i>син-цепочка</i>		
		(Ag1...N1)=2 2112(1) (Ag1 . N17A)=2.2667(1) (Ag1 . O30)=2 4004(1)	(N1-Ag1-N17A)=162.9(1) (O21-Ag1-N17A)=89.211(7) (O21-Ag1-N1)=145 78(1)	искаженная плоскотригональная
L _{Va}	78			
		<i>син-цепочка</i>		
		(Ag1...N1)=2.208(1) (Ag1 . N18A)=2.168(1) (Ag1.. O30)=2 357(1)	(N1-Ag1-N18A)=145.57(8) (O30A-Ag1-N18A)=125.30(7) (O30A-Ag1-N1)=89.09(5)	искаженная Т- образная

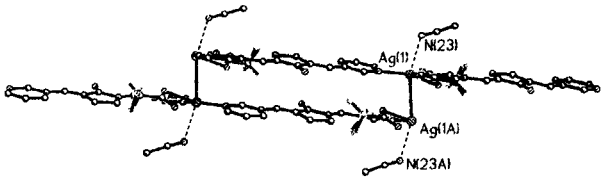
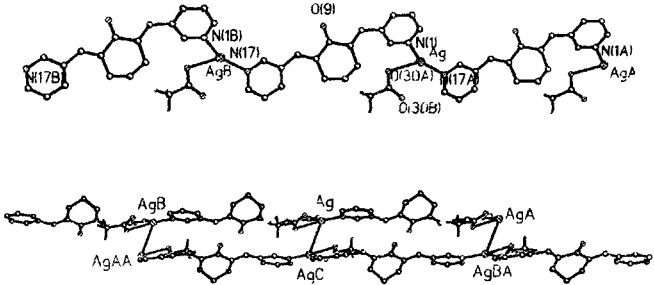
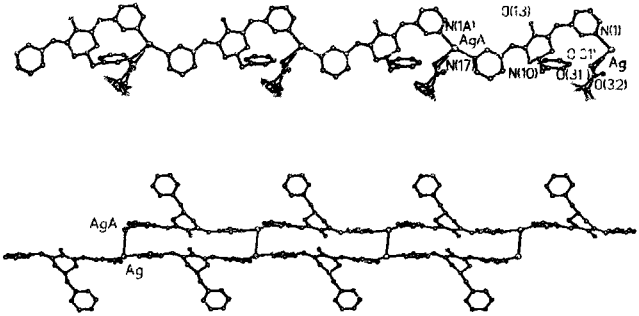
* — взаимодействие может быть рассмотрено как вторичное

Другим распространенным топологическим типом в случае комплексов диенонов с трифторацетатом серебра является «лесенка» (ladder) (Таблица 6) В данном случае при образовании соединений **73**, **75**, **79** лиганды связаны в *син-цепочку*. В цепочке атом серебра координирован атомами азота пиридиновых фрагментов и атомом кислорода трифторацетатной группы. Две соседние цепочки связываются за счет образования короткого контакта Ag...Ag (3.141(2) Å). В результате молекулы лигандов соседних цепочек располагаются друг над другом.

Таблица 6. Структура комплексных соединений диенонов с CF₃COOAg (*лесенка*)

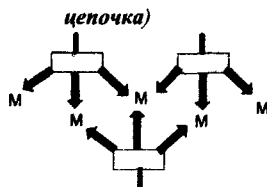


тип лиганда	№	Вид кристаллической структуры, схема и краткая характеристика		
		длины связей, Å	валентные углы, °	координация атома металла
L _{IVb}	73			

				
		<p>(Ag1 ..N1)=2 247(1) (Ag1 N16A)=2 192(1) (Ag1 O31)=2 376(1) (Ag1 N23)=2 724 (Ag ..Ag)=3 142(2)</p>	<p>(N1-Ag1-N16A)=140 37(9) (O20-Ag1-N16A)=128 30(8) (O20-Ag1-N1)=90 84(6) (C24-N23-Ag1)=122.3</p>	<p>искаженная Т образная</p>
L _{11b}	75			
		<p>(Ag1 ..N1)=2.255(6) (Ag1 ..N17A)=2.202(3) (Ag1...O31)=2 493(2) (Ag ..Ag)=3.058(6)</p>	<p>(N1-Ag1-N16A)=149 18(7) (O30A-Ag1-N17A)=125.04(1) (O20-Ag1-N1)=85 09(1)</p>	<p>искаженная Т-образная</p>
L _{11b}	79			
		<p>(Ag ..N1)=2 179(1) (Ag...N17A)=2.170(3) (Ag ..O31)=2 438(4) (AgA Ag)=3 038(5)</p>	<p><N1-Ag-N17A=154 51(2) <O31-Ag-N17A=106.37(1) <O31-Ag-N1=94 02(1)</p>	<p>искаженная Т-образная</p>

При образовании комплексного соединения **77** алифатический атом азота образует контакт с серебром ($\text{Ag1} \dots \text{N1}$) = 2.339(2) Å и, таким образом, принимает участие в образовании координационных связей. Отметим, что это самая длинная связь $\text{Ag} \dots \text{N}$. В комплексе все три атома азота лиганда координируются по трем различным атомам Ag в свою очередь, каждый атом Ag координируется двумя атомами N от пиридинов и одним от пиперидона, а также трифторацетат-ионом (Таблица 7). Координация атома Ag с азотными донорами может быть описана как искаженная плоско-тригональная ($\angle \text{N13A-Ag1-N1}$ 125.2(1)°, $\angle \text{N1A3-Ag1-N20B}$ 94.53(9)°, $\angle \text{N1-Ag1-N20B}$ 131.1(1)°) Координационный полиэдр серебра дополняется до искаженного тетраэдра за счет связи ($\text{Ag1} \dots \text{O30}$) = 2.488(4) Å.

Таблица 7 Структура комплексных соединений диенонов с CF_3COOAg (двойная цепочка)

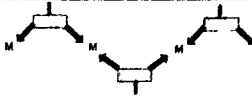
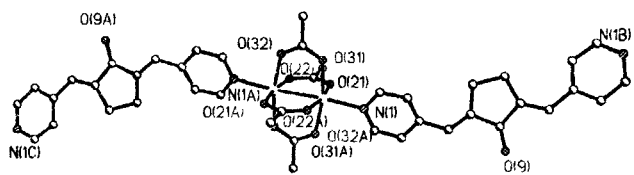
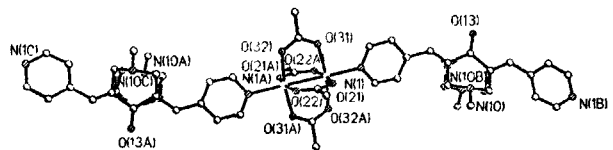


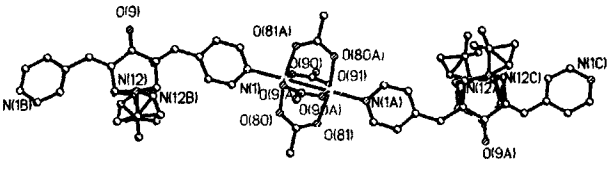
тип лиганда	№	Вид кристаллической структуры, схема и краткая характеристика		
		длины связей, Å	валентные углы, °	координация атома металла
Линь	77			
		$(\text{Ag1} \dots \text{N1}) = 2.339(2)$ $(\text{Ag1} \dots \text{N13A}) = 2.298(2)$ $(\text{Ag1} \dots \text{N20B}) = 2.305(2)$	$(\text{N1-Ag1-N13A}) = 125.2(1)$ $(\text{N13A-Ag1-N20B}) = 94.53(9)$ $(\text{N1-Ag1-N20B}) = 131.1(1)$	искаженная тетраэдрическая

	(Ag1...O30)=2.488(4)	(N20B-Ag1-O30)=90.68(8) (N13A-Ag1-O30)=99.71(9) (N1-Ag1-O30)=106.9(1)	
--	----------------------	---	--

Комплексные соединения диенонов с ацетатом меди (II) **80**, **82**, **83** представляют собой бесконечные полимерные цепочки, содержащие характерный для карбоксилатов меди структурный фрагмент «фонарик», в котором два атома металла соединены четырьмя мостиковыми карбоксилатными группами (Таблица 8). Во всех случаях между двумя соседними атомами возникает короткий контакт (Cu...CuA) длиной порядка 2.6 Å, это взаимодействие может быть отнесено ко вторичным координационным полиэдра атома меди **80**, **82**, **83** представляет собой тетрагональную пирамиду. В основании пирамиды находятся четыре атома кислорода ацетатных групп. В вершине пирамиды находится атом азота одного из пиридиновых фрагментов лиганда.

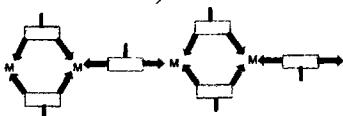
Таблица 8. Структура комплексных соединений диенонов с $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (цепочка)

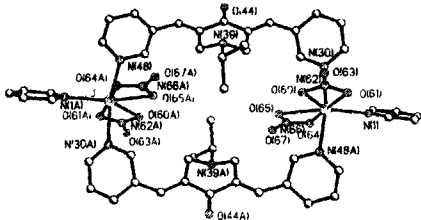
		 анти-цепочка		
тип лиганда	№	Вид кристаллической структуры, схема и краткая характеристика		
		длины связей, Å	валентные углы, °	координация атома металла
L_{1a}	80			
		(Cu...N1)=2.173(2) (CuA...N1A)=2.298(2) (Cu...CuA)=2.628(2) (Cu...O31)=1.970(2) (Cu...O32)=1.962(2) (Cu...O22)=1.971(2) (Cu...O21)=1.962(2)	(O31-Cu-O21)=88.64(9) (O32-Cu-O21)=90.41(9) (O32-Cu-O22)=89.99(9) (O31-Cu-O22)=88.44(9) (O32-Cu-N1)=93.7(1) (O22-Cu-N1)=96.5(1) (O31-Cu-N1)=98.1(1) (O21-Cu-N1)=95.5(1)	тетрагональная пирамида
L_{1a}	82			
		(Cu1...N1)=2.181(1) (Cu1...Cu1A)=2.625(2) (Cu1...O31)=1.966(1) (Cu1...O32)=1.968(1)	(O31-Cu1-O21)=89.81(6) (O32-Cu1-O21)=89.18(6) (O32-Cu1-O22)=88.93(6) (O31-Cu1-O22)=89.68(6)	тетрагональная пирамида

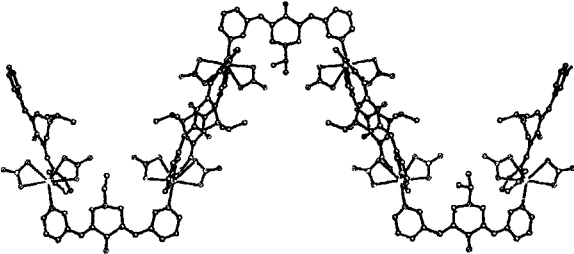
		(Cu1...O22)=1.967(1) (Cu1...O21)=1.966(1)	(O32-Cu1-N1)=97.11(7) (O22-Cu1-N1)=98.10(7) (O31-Cu1-N1)=94.59(7) (O21-Cu1-N1)=93.58(7)	
Liv _a	83			
		(Cu1...N1)=2.173(2) (Cu1...Cu1A)-2.623(2) (Cu1...O81)=1.9981(2) (Cu1...O90)=1.962(2) (Cu1...O91)=1.965(2) (Cu1...O80)=1.966(2)	(O81-Cu1-O90)=89.48(9) (O81-Cu1-O91)=89.25(9) (O91-Cu1-O80)=89.29(9) (O80-Cu1-O90)=89.68(9) (O80-Cu1-N1)=95.9(1) (O90-Cu1-N1)=97.0(1) (O61-Cu1-N1)=95.5(1) (O91-Cu1-N1)=94.4(1)	тетрагональная пирамида

Структура продукта взаимодействия лиганда Liv_b с нитратом кадмия(II) может быть отнесена к типу «петли и связи» (loops and rods). Первичным структурным элементом являются биядерные димеры [L₂Cd₂(NO₃)₄]. В кристалле 84 димерные фрагменты соединены мостиками из молекул лигандов (Таблица 9), образуя сложные зигзагообразные бесконечные цепи. Атом кадмия координирует атомы азота пиридиновых фрагментов трех различных лигандов и атомы кислорода нитрат-анионов. Таким образом, его координационное число равно семи, а координационный полиэдр – пентагональная бипирамида.

Таблица 9. Структура комплексного соединения Liv_b с Cd(NO₃)₂·4H₂O (петли и связи)



тип лиганда	№	Вид кристаллической структуры, схема и краткая характеристика		
		длины связей, Å	валентные углы, °	координация атома металла
Liv _b	84			

		
(Cd N1)=2.3168(2) (Cd...N48B)=2.3075(2) (Cd N30C)=2.3056(2) (Cd..O60)=2.4049(2) (Cd ..O64)=2.4118(2) (Cd. O65)=2.5313(5) (Cd. O64)=2.3822(2)	(N48B-Cd-N1)=100.7(1) (N30C-Cd-N1)=90.8(1) (N48B-Cd-O64)=89.9(1) (O65-Cd-N30C)=88.44(9) (N30C-Cd-O64)=90.8(1) (N30C-Cd-O61)=86.76(9) (N48C-Cd-O61)=93.2(1) (N30C-Cd-O60)=84.07(9) (N48B-Cd-O60)=86.67(9) (N48B-Cd-O65)=82.94(9) (O64-Cd-O65)=51.59(5) (O60-Cd-O61)=52.87(5)	пентагональная бипирамида

Обобщая данные PCA можно сделать вывод, что структурный тип образующихся полимерных комплексов в основном определяется положением атома азота в пиридиновом цикле: для лигандов 4,4'-типа (L_a) наблюдается образование одинарных цепочек, в то время как для 3,3'-лигандов (L_b) наблюдается образование двойных цепочек и лесенок и более сложных структур.

7. Получение комплексных соединений с монодентатными и хелатирующими лигандами

Методом медленной диффузии было получено комплексное соединение **85** (*E,E*)-2-[(4-пиридил)метилден]-5-бензилиденпиперидина (**34**) с нитратом кобальта(II), структура которого была установлена методом рентгеноструктурного анализа (Рис. 5). Комплекс имеет состав $[CoL(NO_3)_2(H_2O)_2]$, где $L = 34$. Молекулы комплекса центросимметричны с атомом кобальта в центре инверсии. Атом металла координирован двумя атомами азота пиридиновых фрагментов, двумя атомами кислорода нитрат-анионов и двумя атомами кислорода молекул воды, координационный полиэдр - искаженный октаэдр (рис. 5).

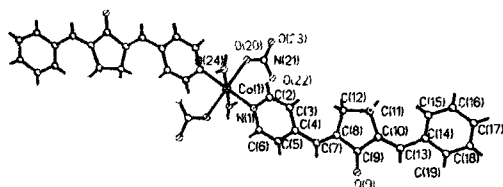


Рис. 5. Молекулярная структура комплекса **85** Длины связей (Å) и валентные углы (град) при атоме Co ($\text{Co1}, \text{N1}$)=2 148(2); ($\text{Co1}, \text{O24}$)=2 066(1), ($\text{Co1}, \text{O20}$)=2 148(1), ($\text{Co1}, \text{O22}$)=3 268(3); ($\text{Co1}, \text{O23}$)=4.227(4), ($\text{O24}, \text{Co1}, \text{N1}$)=90 95(8), ($\text{O20}, \text{Co1}, \text{N1}$)=94.95(8), ($\text{O24}, \text{Co1}, \text{O20}$)=81 28(7).

В результате реакции (*E,E*)-3,7-ди[(2-пиридил)метил]бицикло[3.3.1]нонан-2,6-диона (**22**) с трифторацетатом серебра образуется биядерный комплекс **86** (рис. 6). Атом серебра Ag1 координирует атомы азота пиридиновых фрагментов N1 и N2 и связывается с одним из атомов кислорода двух трифторацетокси-группы O3 и O4 . При этом другие атомы кислорода этих же групп O2 и O4 координированы вторым атомом серебра Ag1A . В результате образуется биядерная единица, в которой два хелатных металлоцикла связаны за счет трифторацетатных мостиков (рис. 6).

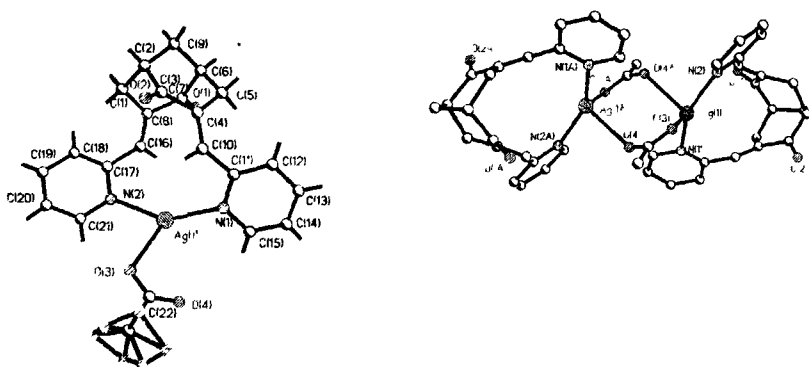
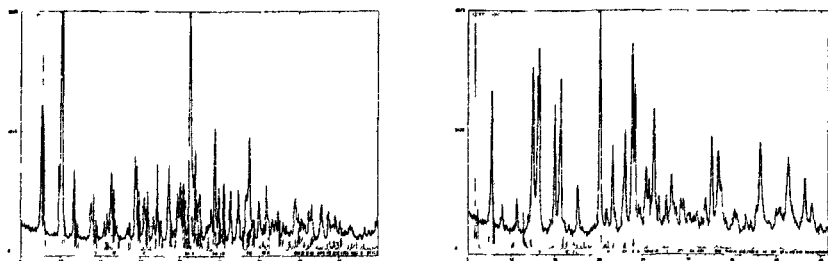


Рис. 6. Молекулярная структура комплекса **86** Длины связей (Å) и валентные углы (град) при атоме Co ($\text{Co1}, \text{N1}$)=2 148(2), ($\text{Co1}, \text{O24}$)=2 066(1), ($\text{Co1}, \text{O20}$)=2 148(1), ($\text{Co1}, \text{O22}$)=3 268(3); ($\text{Co1}, \text{O23}$)=4 227(4), ($\text{O24}, \text{Co1}, \text{N1}$)=90 95(8), ($\text{O20}, \text{Co1}, \text{N1}$)=94 95(8), ($\text{O24}, \text{Co1}, \text{O20}$)=81 28(7)

8. РФА и ТГА исследование комплексных соединений

Комплексные соединения **87-103** лигандов $\text{L}_1\text{-L}_6$ с CF_3COOAg , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{SCN})_2$ были получены в виде порошков (Таблица 4) Продукты **87-103** были изучены методом РФА (рис. 7).



а

б

Рис 7. а) Сравнение рассчитанных данных монокристаллического образца 76 (серая линия) и экспериментальных данных комплекса 92 (черная линия), б) Сравнение рассчитанных данных монокристаллического образца 84 (серая линия) и экспериментальных данных комплекса 98 (черная линия)

Для ряда комплексных соединений мы провели термогравиметрический анализ (ТГА). Кривые ТГА соединений **87** ($L_{1a} \cdot CF_3COOAg$) и **88** ($L_{1b} \cdot CF_3COOAg$) представлены на рис 8а. По данным РСА, в структуре комплекса **72** (монокристаллический аналог **87**) содержатся молекулы ацетонитрила, связанные слабыми взаимодействиями типа $CN \dots N$. На ТГА кривой соединения **87** при нагревании до 90-120°C наблюдается снижение массы до 94% от массы комплекса. Такое изменение соответствует потере комплексом молекулы ацетонитрила. При температуре свыше 167°C начинается распад комплексного соединения, чему соответствует значительная потеря массы до 60% (рис. 8а).

Кривая ТГА трифторацетатного комплекса **88** содержит только одну область падения молекулярной массы при температурах свыше 200°C, соответствующую разложению комплекса (рис 8б).

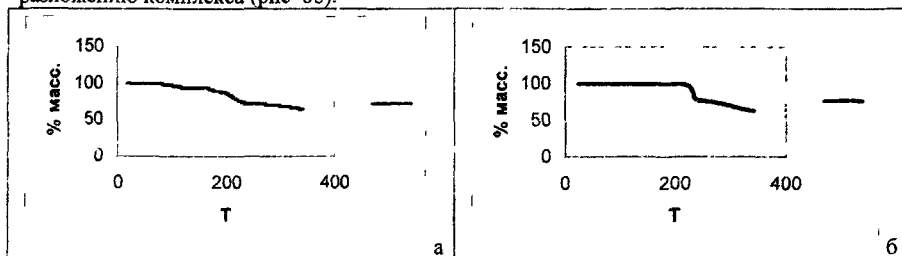


Рис 8. Данные ТГА соединений а) **87** - $L_{1a} \cdot CF_3COOAg$, б) **88** - $L_{1b} \cdot CF_3COOAg$

Наблюдаемая для соединений **87** и **88** закономерность является общей: комплексы лигандов 4,4'-типа (L_a) разлагаются при более низких температурах, чем их 3,3'-аналоги (L_b).

ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы изомерные пиридинсодержащие моноеновые производные 1-азабигло[2.2.2]октан-3-она (Z)-Конфигурация двойных связей доказана методом РСА.
2. Синтезированы и изучены в реакциях комплексообразования пиридинсодержащие бис-моноеновые производные бицикло[3.3.1]нонан-2,6-диопа. Впервые получено и структурно охарактеризовано комплексное соединение трифторацетата серебра с лигандом этого типа. Методом РСА доказано образование биядерного комплекса, в котором два хелатных мегаллоцикла соединены двумя мостиковыми трифторацетатными группами

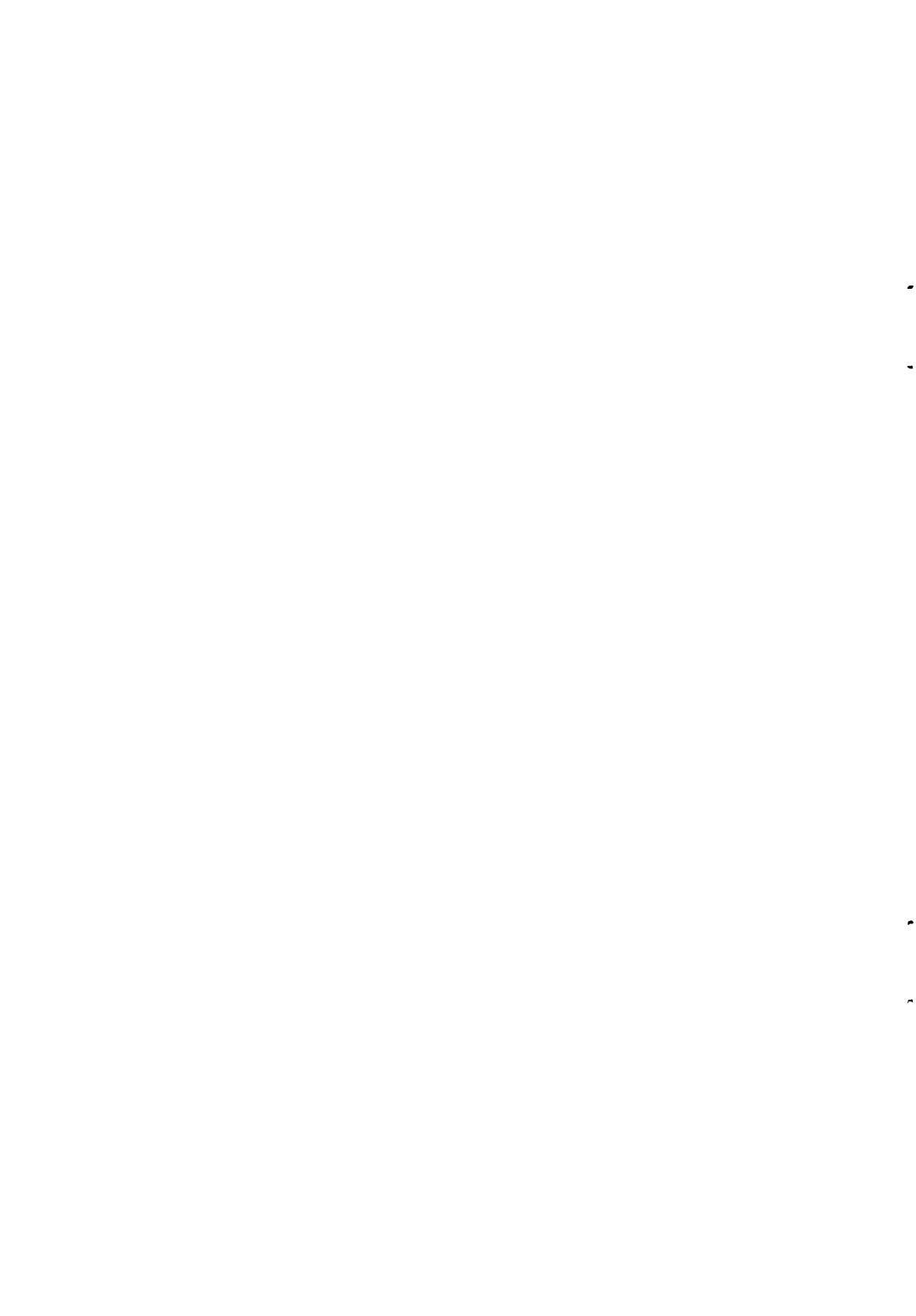
3. Разработан общий подход к синтезу широкого круга несимметричных диенонов с гетероциклическими заместителями. На основании данных РСА, спектроскопии ЯМР ^1H показано, что во всех случаях образуются только (*E,E*)-изомеры диенонов. Для 2-[(4-пиридил)метил]-5-бензилиденциклопентанона получено комплексное соединение с нитратом кобальта(II), структура которого установлена методом РСА. Найдено, что в кристалле существуют чередующиеся органические и неорганические слои.
4. Предложены методы получения бис-арилметиленициклопент-3-енонов. Синтезированные соединения исследованы спектральными и структурными методами.
5. На основе реакции гетероциклизации енонового фрагмента с бинуклеофилами синтезированы новые гексагидро-2*H*-индазолы и гексагидро-2*H*-пиразоло[4,3-*c*]пиридины, содержащие пиридиновые заместители в 2, 3 и 7 положениях. С помощью спектроскопии ЯМР ^1H показано, что все полученные продукты представляют собой *транс*-изомеры.
6. Исследована возможность ароматизации гексагидро-2*H*-индазолов и гексагидро-2*H*-пиразоло[4,3-*c*]пиридинов с помощью различных окислительных реагентов. Установлено, что для *N*-незамещенных субстратов окисление протекает под действием гексаацианоферрата(III) калия, в то время как для *N*-фенилзамещенных субстратов этот процесс осуществляется только под действием тетраацетата свинца.
7. Новые экзо-би- и тридентатные лиганды диенонового типа изучены в реакциях комплексообразования с солями серебра(I), меди(II), кобальта(II), кадмия(II). Методом медленной диффузии синтезировано 13 монокристаллических образцов, изученных методом РСА. Дополнительно получено 19 комплексных соединений в виде порошков, изученных методом РФА.
8. Рентгеноструктурное исследование полимерных комплексов показало, что структурный мотив комплексных соединений в основном определяется положением атома азота в пиридиновом цикле: для лигандов 4,4'-типа наблюдается образование одинарных цепочек, в то время как для 3,3'-лигандов наблюдается образование двойных цепочек и лесенок.
9. Полимерные комплексы серебра(I) и кадмия(II) исследованы методом ТГА. Найдено, что термическая устойчивость комплексов также зависит от положения атома азота в пиридиновом цикле: комплексы лигандов 4,4'-типа разлагаются при более низких температурах, чем их 3,3'-аналоги.

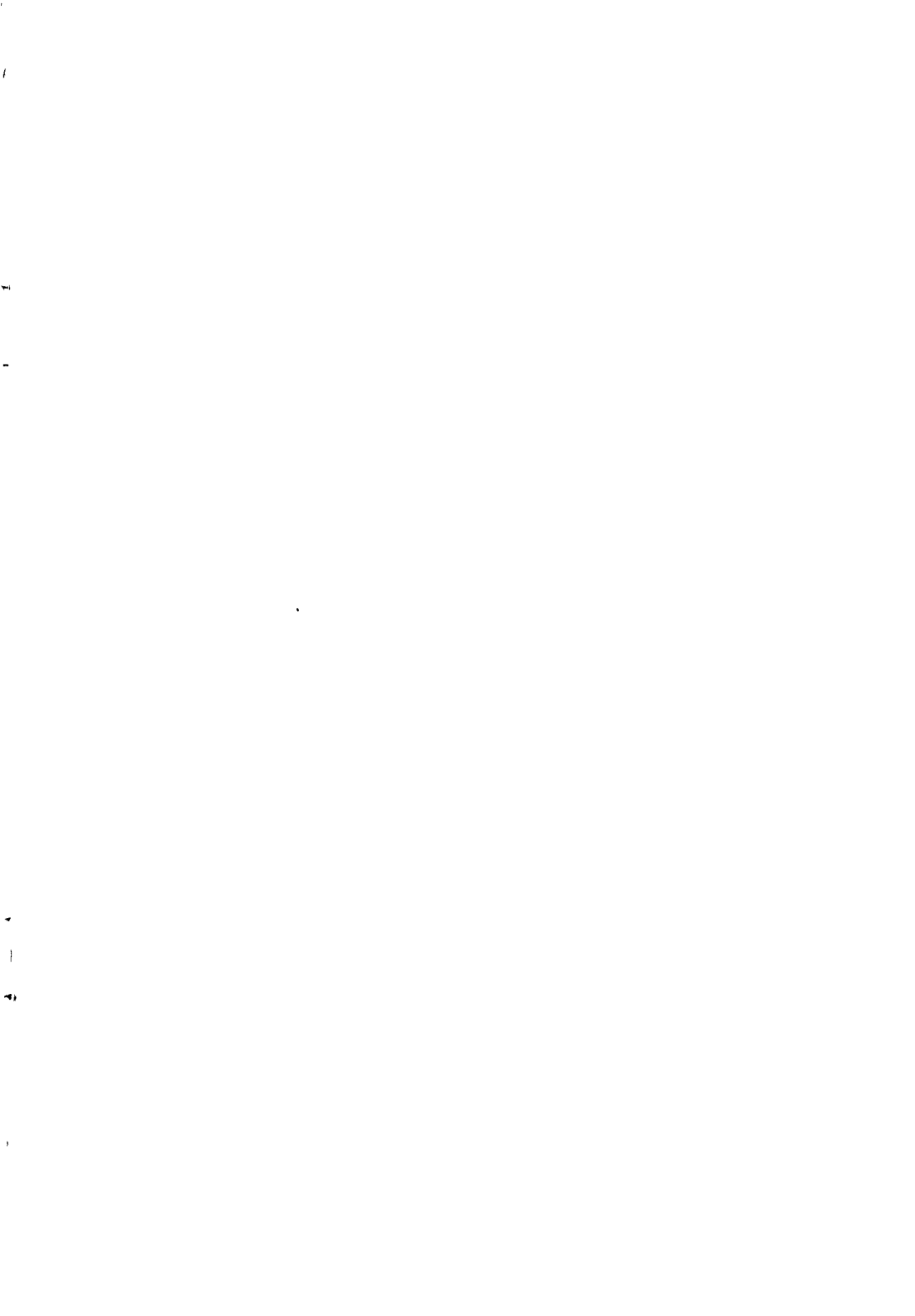
Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. S. Z. Vatsadze, M. A. Kovalkina, N. V. Sviridenkova, N. V. Zyk, A. V. Churakov, I. G. Kuz'mina, J. A. K. Howard. Novel dienone-based ligands for the synthesis of coordination polymers. // *Crystal Engineering Communications*, 2004, 6, 112-115.
2. С. З. Вацадзе, Н. В. Свириденкова, М. А. Манаенкова, В. С. Семашко, Н. В. Зык. Синтез несимметричных диенонов с гетероароматическими заместителями. // *Изв. АН Сер. Хим.*, 2005, №9, 2156-2158.
3. Н. В. Свириденкова, С. З. Вацадзе, М. А. Манаенкова, Н. В. Зык. Взаимодействие сопряженных диенонов с фенил- и 2-пиридилгидразином. // *Изв. АН Сер. Хим.*, 2005, №11, 2509-2512.
4. Ковалкина М. А., Свириденкова Н. В., Вацадзе С. З., Зык Н. В., Синтез диарилденовых 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.

- 5 Свириденкова Н. В., Вацадзе С.З., Зык Н. В. Новые диеноновые и триеноновые производные циклических кетонов. // *Тезисы Международной научно-технической конференции «Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений»*, Самара, 2004, с 223.
6. Н. В. Свириденкова, М. А. Ковалкина, С. З. Вацадзе, Н. В. Зык Новые пиразолиновые производные циклических кетонов. // *Тезисы Международной конференции «Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов»*, Саратов, 2004, с 257.
7. 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
8. С. З. Вацадзе, М. А. Манасякова, Н. В. Свириденкова, В. С. Семашко, Н. В. Зык. Координационные полимеры на основе сопряженных диенонов – дизайн и применение // *Тезисы Международной конференции «Физико-химические основы новейших технологий XXI века»*, Москва, 30 мая – 4 июня, 2005, с 128.
9. Н. В. Свириденкова, М. А. Манаенкова, О. М. Щетинина, С. З. Вацадзе, Н. В. Зык Исследование реакций комплексообразования диеноновых производных пиперидонов-4 с солями серебра(I) // *Тезисы XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии*, Киппинев. 20-24 июня, 2005, с 490
- 10 Н В Свириденкова, В С. Семашко, А. В. Медведько, С. З. Вацадзе, Н. В. Зык. Новые несимметричные диеноновые производные циклопентанона. // *Тезисы IV Международной конференции молодых учёных «Современные Тенденции в Органическом Синтезе и Проблемы Химического Образования» InterCOS-2005*, Санкт-Петербург, 27-30 июня, 2005, с 225.
11. Н. В. Свириденкова, М. А. Манаенкова, О. М. Щетинина, С. З. Вацадзе, Н. В. Зык. Синтез новых пиразолиновых производных циклических кетонов. // *Тезисы Международной научной конференции по химии гетероциклических соединений, посвященной 90-летию со дня рождения профессора А Н Коста*, Москва, 17-21 октября, 2005, С-198.
12. В. С. Семашко, А. В. Медведько, Н. В. Свириденкова, С. З. Вацадзе, Н. В. Зык. Новые диеноновые производные циклопентанона с увеличенной цепью сопряжения. // *Тезисы Международной научной конференции по химии гетероциклических соединений, посвященной 90-летию со дня рождения профессора А Н Коста*, Москва, 17-21 октября, 2005, С-293.

Подписано в печать 21.02.2006
Формат 60×88 1/16. Объем 1.5 п.л.
Тираж 100 экз. Заказ № 491
Отпечатано в ООО «Соцветие красок»
119992 г.Москва, Ленинские горы, д.1
Главное здание МГУ, к.102





2006A
4461

#2 - 4461