

УДК 548.737

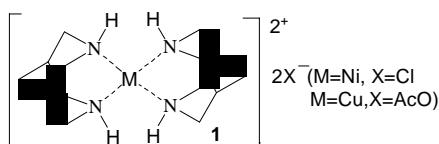
СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА 1:1 3,7-ДИБЕНЗИЛ-1,5-ДИФЕНИЛ-3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАН-9-ОНА С ХЛОРИДОМ МЕДИ(II)

С. В. Емец, Н. И. Курто, В. А. Палюлин, Н. С. Зефилов, К. А. Потехин, А. Е. Лысов

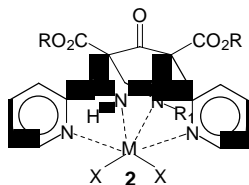
(кафедра органической химии)

В работе получены и проанализированы данные рентгеноструктурного анализа комплекса 1:1 3,7-дибензил-1,5-дифенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она с хлоридом меди(II). Найдено, что бицикло[3.3.1]нонановый каркас молекулы комплекса в кристалле принимает конформацию почти неискаженного двойного кресла, координация иона меди(II) – искаженный тетраэдр. Полученные данные сопоставлены с результатами исследования других комплексов 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов с хлоридом меди(II).

Производные 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана (биспидины) благодаря оптимальному пространственному расположению двух неподеленных электронных пар атомов азота в конформации кресло–кресло ведут себя как бидентатные лиганды, образующие прочные комплексы с катионами переходных металлов [1–3]. Первыми были получены [4] комплексы собственно биспидина с солями меди(II) и никеля(II) состава 2:1, предположительно имеющие структуру **1**.



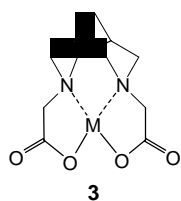
Комплексы такого же состава с солями меди(II) были получены и для 3,7-диалкилбиспидинов [5]. Однако, как было показано в дальнейшем, комплексы состава 2:1 образуются достаточно редко, чаще встречаются комплексы состава 1:1, особенно при введении в молекулу заместителей, способных дополнительно хелатировать катион металла. При этом 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонаны способны образовывать хелаты MLX_2 различной геометрии, например имеющие структуру **2** [6], **3** [7], **4** [7, 8] и **5** [9].



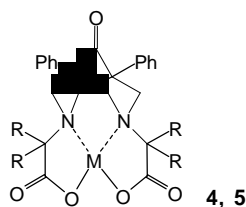
R=Me, R₁=Bn, M=Co, Fe, Cd, X=SCN;

R=Et, R₁=Bn, M=Ni, X=SCN;

R=Et, R₁=Me, M=Mn, X=Cl.



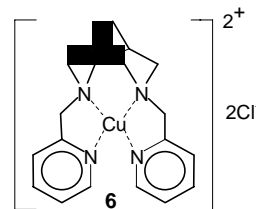
M=Ca, Cu, Ni, Co.



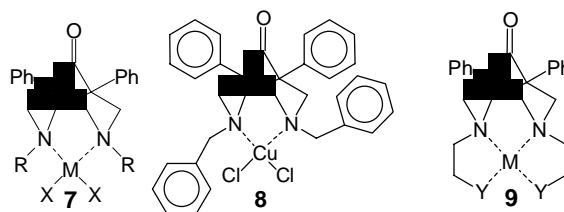
4. R=H, M=Co, Cu, Ni.

5. R=Me, M=Co, Ni, Cu, Zn.

Следует отметить, что комплекс **6** с ионами меди(II) оказался самым прочным для тетрааминов с открытой цепью [10] (в работе [11] он исследован с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА)).



Ранее [12] нами впервые были получены комплексы **7** состава 1:1 хлоридов меди(II), никеля(II), кобальта(II) с 3,7-диметил-1,5-дифенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-оном, а также комплекс **8** состава 1:1 хлорида меди(II) с 3,7-дибензил-1,5-дифенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-оном.



R=Me, M=Cu, Ni, Co, X=Cl.

Y=Cl, CO₂⁻, NH₂, 2-Py, NHC₆F₄H, M=Cu, Y=NH₂, M=Ni, Y=2-Py, M=Pd.

Позднее в работе [8] был описан также синтез некоторых других комплексов типа **7** (R=H, Me, M=Cu, Pd, Pt, X=Cl; R=Bn, M=Cu, Pd, X=Cl, R=Allyl, M=Cu, X=Cl) и типа **9**.

В комплексе **10** хлорида меди(II) с 1,5-дибром-3,7-диметил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонаном состава 1:1, существующем в кристалле в виде димера, по данным РСА [13] найдена искаженная тригонально-бипирамидальная координация иона меди(II).

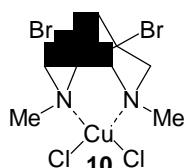


Таблица 1

Координаты неводородных атомов молекулы **8** ($\times 10^4$)

Атом	x	y	z
Cu	2000(1)	5245(1)	571(1)
Cl(1)	3016(1)	4686(1)	906(1)
Cl(2)	1256(1)	4231(1)	949(1)
O(1)	2092(2)	8051(2)	1024(2)
N(3)	2240(2)	6622(3)	568(2)
N(7)	1718(2)	5366(3)	376(2)
C(1)	2608(2)	6635(3)	610(2)
C(2)	2812(2)	6790(4)	104(2)
C(4)	1621(2)	7198(3)	400(2)
C(5)	1395(2)	7093(3)	312(2)
C(6)	1181(2)	6077(3)	475(2)
C(8)	2349(2)	5627(3)	744(2)
C(9)	2032(2)	7336(3)	716(2)
C(10)	3205(2)	6795(3)	1072(2)
C(11)	3085(3)	6799(4)	1735(3)
C(12)	3616(4)	6877(5)	2174(3)
C(13)	4277(4)	6957(5)	1957(4)
C(14)	4402(3)	6987(4)	1308(4)
C(15)	3869(3)	6894(4)	864(3)
C(16)	802(2)	7761(4)	456(2)
C(17)	171(2)	7452(4)	682(3)
C(18)	334(3)	8081(4)	846(3)
C(19)	233(3)	9031(4)	788(2)
C(20)	391(3)	9350(4)	553(3)
C(21)	891(3)	8727(4)	387(2)
C(22)	1465(3)	4412(3)	625(2)
C(23)	1146(2)	4442(3)	1284(2)
C(24)	1524(3)	4360(4)	1843(3)
C(25)	1216(4)	4460(5)	2447(3)
C(26)	530(4)	4643(5)	2486(3)
C(27)	139(3)	4703(5)	1936(3)
C(28)	448(3)	4589(4)	1345(3)
C(29)	2496(3)	6944(3)	1223(2)
C(30)	1996(3)	6847(3)	1770(2)
C(31)	1635(3)	7629(4)	1977(3)
C(32)	1188(3)	7553(5)	2492(3)
C(33)	1099(3)	6715(5)	2806(3)
C(34)	1461(3)	5946(4)	2609(3)
C(35)	1908(3)	6000(4)	2095(2)

Несмотря на относительно большое число синтезированных комплексов, лишь немногие из них были исследованы с помощью РСА – в основном комплексы 3,7-диалкил-1,5-дифенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-онов. Но даже для данной серии комплексов не выявлено четких закономерностей в их строении.

Для получения дополнительных данных о строении таких комплексов в настоящей работе исследована структура полученного нами ранее [12] комплекса 1:1 **8** 3,7-добензил-1,5-дифенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она с хлоридом меди(II).

Экспериментальная часть

Комплекс **8** получен из 3,7-добензил-1,5-дифенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она [14] по нижеприведенной методике [12].

К горячему раствору 0,20 г (0,42 ммоль) 3,7-добензил-1,5-дифенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она в 50 мл метанола приливают раствор 0,08 г (0,52 ммоль) дигидрата хлорида меди(II) в 10 мл метанола. Через несколько часов отфильтровывают выпавшие светло-зеленые игольчатые кристаллы, сушат на воздухе и получают 0,20 г (выход 78%) соединения **8**, $T_{\text{пл}} 178\text{--}180^\circ$ (с разл.).

Параметры ячейки и интенсивности 4029 независимых отражений измерены на четырехкружном автоматическом дифрактометре «Siemens P3/PC» ($\lambda\text{Mo-K}\alpha$, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $\theta < 24^\circ$).

Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК сначала в изотропном, а затем в анизотропном приближении. Все атомы водорода объективно выявлены в разностном фурье-синтезе и уточнены в модели «наездника». Уточнение структуры по 2187 отражениям с $I > 4\sigma(I)$ в анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении доведено до $R = 0,055$, $R_w = 0,087$. Все расчеты проведены по программе SHELXTL PLUS [15] (версия PC).

Обсуждение результатов

Кристаллы **8** ромбические, при 20° : $a = 19,573(3)$, $b = 14,215(2)$, $c = 20,680(3)$ Å, $V = 5754(1)$ Å³, $Z = 8$, $d_{\text{выч}} = 1,402$ г/см³, пр. гр. Pbcа.

Координаты неводородных атомов молекулы **8** представлены в табл. 1, длины связей – в табл. 2 и валентные углы – в табл. 3. Перспективный вид молекулы **8** с нумерацией атомов показан на рис. 1, 2.

Из данных РСА видно, что при образовании комплекса **8** с хлоридом меди(II) происходит закрепление конформации двойного кресла 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанового каркаса комплекса **8** в отличие от конформации креслованна исходного лиганда [16]. Для характеристики формы бицикло[3.3.1]нонанового каркаса комплекса **8** нами рассчитаны параметры складчатости для шестичленных

Т а б л и ц а 3

Валентные углы молекулы 8

Угол	Градус	Угол	Градус
N(3) Cu N(7)	88,7(2)	C(1) C(9) C(5)	112,0(4)
N(3) Cu Cl(2)	142,7(2)	C(15) C(10) C(11)	117,8(5)
N(7) Cu Cl(2)	102,6(2)	C(15) C(10) C(1)	122,9(5)
N(3) Cu Cl(1)	98,0(2)	C(11) C(10) C(1)	119,3(5)
N(7) Cu Cl(1)	124,3(2)	C(12) C(11) C(10)	121,3(6)
Cl(2) Cu Cl(1)	104,15(6)	C(13) C(12) C(11)	120,0(6)
C(2) N(3) C(4)	111,6(3)	C(14) C(13) C(12)	119,6(6)
C(2) N(3) C(29)	106,2(3)	C(13) C(14) C(15)	120,6(6)
C(4) N(3) C(29)	108,0(3)	C(10) C(15) C(14)	120,7(6)
C(2) N(3) Cu(1)	109,4(3)	C(17) C(16) C(21)	117,2(5)
C(4) N(3) Cu(1)	110,0(3)	C(17) C(16) C(5)	122,9(5)
C(29) N(3) Cu(1)	111,6(3)	C(21) C(16) C(5)	119,8(4)
C(6) N(7) C(8)	110,4(3)	C(18) C(17) C(16)	121,1(5)
C(6) N(7) C(22)	109,3(3)	C(19) C(18) C(17)	121,0(5)
C(8) N(7) C(22)	108,3(3)	C(18) C(19) C(20)	118,6(5)
C(6) N(7) Cu(1)	112,6(3)	C(21) C(20) C(19)	120,4(5)
C(8) N(7) Cu(1)	106,6(3)	C(20) C(21) C(16)	121,7(5)
C(22) N(7) Cu(1)	109,5(3)	C(23) C(22) N(7)	114,5(4)
C(9) C(1) C(10)	112,3(4)	C(24) C(23) C(28)	117,7(5)
C(9) C(1) C(8)	109,8(4)	C(24) C(23) C(22)	122,4(5)
C(10) C(1) C(8)	106,1(4)	C(28) C(23) C(22)	119,9(5)
C(9) C(1) C(2)	103,6(4)	C(23) C(24) C(25)	120,7(5)
C(10) C(1) C(2)	112,3(4)	C(26) C(25) C(24)	119,7(6)
C(8) C(1) C(2)	112,9(4)	C(25) C(26) C(27)	120,6(6)
N(3) C(2) C(1)	113,5(4)	C(28) C(27) C(26)	119,0(6)
N(3) C(4) C(5)	113,5(4)	C(27) C(28) C(23)	122,2(6)
C(16) C(5) C(9)	111,7(4)	C(30) C(29) N(3)	115,4(4)
C(16) C(5) C(6)	109,5(4)	C(31) C(30) C(35)	118,9(5)
C(9) C(5) C(6)	108,1(4)	C(31) C(30) C(29)	119,4(5)
C(16) C(5) C(4)	110,1(4)	C(35) C(30) C(29)	121,6(5)
C(9) C(5) C(4)	105,3(4)	C(32) C(31) C(30)	119,9(6)
C(6) C(5) C(4)	112,2(4)	C(33) C(32) C(31)	120,9(6)
N(7) C(6) C(5)	114,7(4)	C(34) C(33) C(32)	119,4(6)
N(7) C(8) C(1)	114,2(4)	C(33) C(34) C(35)	120,9(6)
O(1) C(9) C(1)	123,8(5)	C(34) C(35) C(30)	120,0(5)
O(1) C(9) C(5)	123,7(4)		

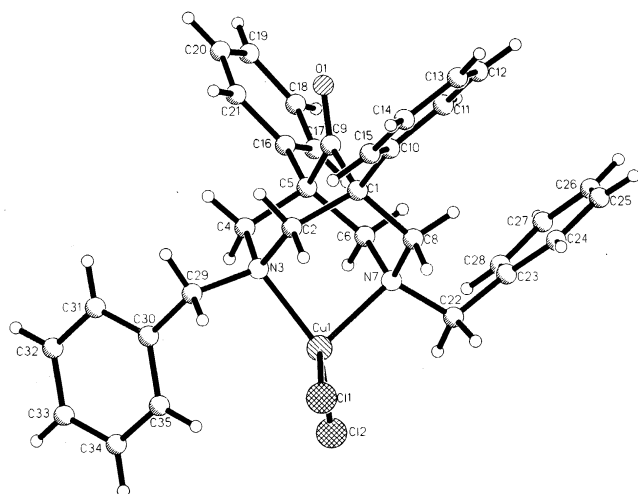


Рис. 1

Т а б л и ц а 2

Длины связей молекулы 8

Связь	Длина (Å)	Связь	Длина (Å)
Cu N(3)	2,012(4)	C(13) C(14)	1,364(9)
Cu N(7)	2,042(4)	C(14) C(15)	1,396(8)
Cu Cl(2)	2,194(2)	C(16) C(17)	1,391(7)
Cu Cl(1)	2,251(2)	C(16) C(21)	1,392(6)
O(1) C(9)	1,205(5)	C(17) C(18)	1,375(7)
N(3) C(2)	1,494(5)	C(18) C(19)	1,371(7)
N(3) C(4)	1,504(5)	C(19) C(20)	1,390(7)
N(3) C(29)	1,516(5)	C(20) C(21)	1,365(7)
N(7) C(6)	1,473(5)	C(22) C(23)	1,500(6)
N(7) C(8)	1,497(6)	C(23) C(24)	1,378(7)
N(7) C(22)	1,533(5)	C(23) C(28)	1,388(7)
C(1) C(9)	1,522(6)	C(24) C(25)	1,395(8)
C(1) C(10)	1,526(6)	C(25) C(26)	1,370(8)
C(1) C(8)	1,544(6)	C(26) C(27)	1,374(9)
C(1) C(2)	1,545(6)	C(27) C(28)	1,372(8)
C(4) C(5)	1,545(6)	C(29) C(30)	1,502(6)
C(5) C(16)	1,528(6)	C(30) C(31)	1,385(7)
C(5) C(9)	1,541(6)	C(30) C(35)	1,389(7)
C(5) C(6)	1,541(6)	C(31) C(32)	1,383(8)
C(10) C(15)	1,377(7)	C(32) C(33)	1,367(8)
C(10) C(11)	1,391(7)	C(33) C(34)	1,364(8)
C(11) C(12)	1,384(8)	C(34) C(35)	1,380(7)
C(12) C(13)	1,373(9)		

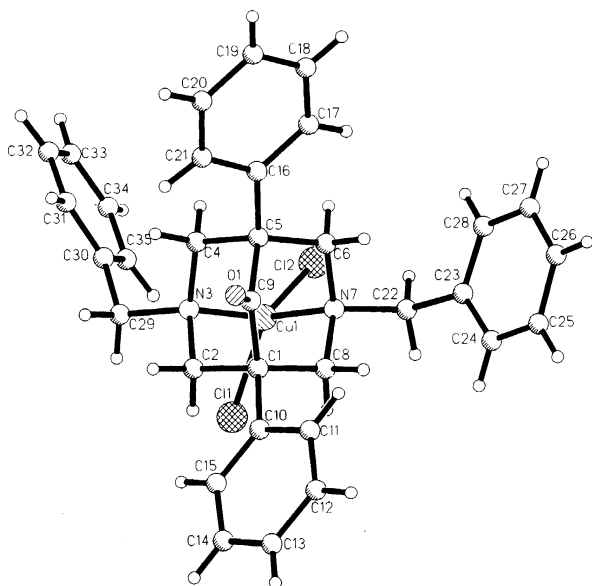


Рис. 2

циклов [17], приведенные в табл. 4, откуда следует, что один шестичленный цикл в молекуле **9** принимает форму почти неискаженного кресла, а другой – форму несколько скрученного кресла с небольшим уплощением фрагмента C(1)C(9)C(5).

Для сравнения в табл. 5 приведены расстояния N₃...N₇, длины связей и валентные углы в координационном полиэдре для комплексов 3,7-диметил-1,5-дифенил-3,7-дизабицикло[3.3.1]нонан-9-она [18], 1,5-дифенил-3,7-бис(2-цианоэтил)-3,7-дизабицикло[3.3.1]нонан-9-она [19], 3,7-диаллил-1,5-дифенил-3,7-дизабицикло[3.3.1]нонан-9-она [20] с хлоридом меди(II) **11–13** и комплекса **8**.

В комплексе **8**, как и в **11–13**, наблюдается уменьшение (относительно идеального тетраэдрического значения 109,5°) валентного угла N₃CuN₇ до 88,9(6)° и сильное различие валентных углов Cl–Cu–N. Это обусловлено поворотом плоскости атомов Cl₁–Cu–Cl₂ относительно плоскости N₃–Cu–N₇, не на 90°, как при идеальной тетраэдрической координации, а на 64,8° (аналогичные углы для комплексов **11**, **12**, **13** равны 80,2; 63,1 и 63,3° соответственно) [18–20]. Угол между плоскостями фенильных колец равен 89,1°.

Авторы выражают благодарность РФФИ за поддержку настоящей работы.

Т а б л и ц а 4

Параметры складчатости шестичленных циклов в молекуле **8**

Цикл	S	θ, град.	ψ ₂ , град.
C(9) C(1) C(2) N(3) C(4) C(5)	1,199	4,7	18,0
C(9) C(5) C(6) N(7) C(8) C(1)	1,122	1,2	60,7

Т а б л и ц а 5

Длины связей (А) и валентные углы (градус) комплексов 3,7-дизабицикло[3.3.1]нонанов с хлоридом меди (II)

Связи и валентные углы	Комплекс			
	11	12	13	8
Cu Cl(1)	2,262(5)	2,241(5)	2,215(1)	2,251(2)
Cu Cl(2)	2,182(5)	2,225(5)	2,233(1)	2,194(2)
Cu N(3)	2,00(1)	1,99(1)	2,015(3)	2,012(4)
Cu N(7)	1,96(1)	2,00(1)	2,021(3)	2,042(4)
N(3)...N(7)	2,71(2)	2,81(3)	2,79(3)	2,84(5)
Cl(1) Cu Cl(2)	110,9(2)	101,9(2)	104,6(6)	104,1(5)
N(3) Cu N(7)	86,3(4)	89,6(5)	87,5(1)	88,7(2)
Cl(1) Cu N(3)	118,8(3)	126,5(5)	102,5(1)	98,0(2)
Cl(1) Cu N(7)	104,4(3)	99,7(4)	137,2(1)	124,3(2)
Cl(2) Cu N(3)	112,8(3)	104,6(3)	129,9(1)	142,7(4)
Cl(2) Cu N(7)	122,0(3)	138,9(4)	99,8(1)	102,6(2)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chiavarelli S., Toffler F., Misity D. // Ann. Ist. Super. Sanita. 1968. **4**. P. 157.
2. Зефирова Н.С., Рогозина С.В. // Усп. хим. 1973. **42**. С. 423.
3. Hancock R.D., Patrick G., Wade P.W., Hosken G.D. // Pure Appl. Chem. 1993. **65**. P. 473.
4. Stetter H., Schäfer J., Dieminger K. // Chem. Ber. 1958. **91**. S. 598.
5. Douglass J.E., Ratliff T.B. // J. Org. Chem. 1968. **33**. P. 355.
6. Haller R. // Arch. Pharm. 1969. **302**. S. 113.
7. Stetter H., Dieminger K. // Chem. Ber. 1959. **92**. S. 2658.
8. Black D.S.C., Deacon G.B., Rose M. // Tetrahedron. 1995. **51**. P. 2055.
9. Chiavarelli S., Toffler F., Valsecchi G.P., Gramiccioni L. // Bull. Chim. Farm. 1967. **106**. P. 301.
10. Hosken G.D., Hancock R.D. // Chem. Commun. 1994. **4**. P. 1363.
11. Hosken G.D., Allan C.C., Boeyens J.C.A., Hancock R.D. // J. Chem. Soc., Dalt. Trans. 1995. P. 3705.
12. Палюлин В.А. // Дис. ... канд. хим. наук. М., 1985.
13. Палюлин В.А., Грек О.М., Емец С.В. // ДАН. 2000. **374**. С. 1.
14. Kyi Z.-Y., Wilson W. // J. Chem. Soc. 1951. P. 1706.
15. Sheldrick G.M., SHELXTL PLUS. PC version. Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1989.
16. Levina O.I., Potekhin K.A., Kurkutova E.N. // Cryst. Str. Commun. 1982. **11**. P. 1909.
17. Zefirov N.S., Palyulin V.A., Dashevskaya E.E. // J. Phys. Org. Chem. 1990. **3**. P. 147.
18. Левина О.И., Куркутова Е.Н., Стручков Ю.Т. // ДАН. 1986. **289**. С. 876.
19. Вацадзе С.З., Бельский В.К., Сосонюк С.Е., Зык Н.В., Зефирова Н.С. // ХГС. 1997. **3**. С. 356.
20. Чехлов А.Н., Вацадзе С.З., Зык Н.В., Зефирова Н.С. // ДАН. 1995. **343**. С. 785.

Поступила в редакцию 25.12.00