

УДК 547.313: 548.3

**СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ
СТРУКТУРА БИС-(2,4-БИС(ТРИХЛОРМЕТИЛ))
1,3,5-ТРИАЗАПЕНТАДИНАТО МЕДИ (II)**

***А.М.МАГЕРРАМОВ, *Н.Г.ШИХАЛИЕВ, *Н.В.КУРБАНОВА,
**В.М.МУЗАЛЕВСКИЙ, **А.В.ШАСТИН, **В.Г.НЕНАЙДЕНКО,
К.А.ПОТЕХИН, *В.Н.ХРУСТАЛЕВ**

***Бакинский Государственный Университет**

****Московский Государственный Университет им. М. В.Ломоносова**

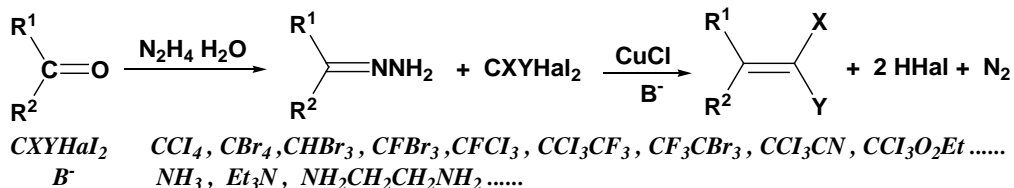
*****Владимирский Государственный Университет**

******Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
natiq155@yahoo.com**

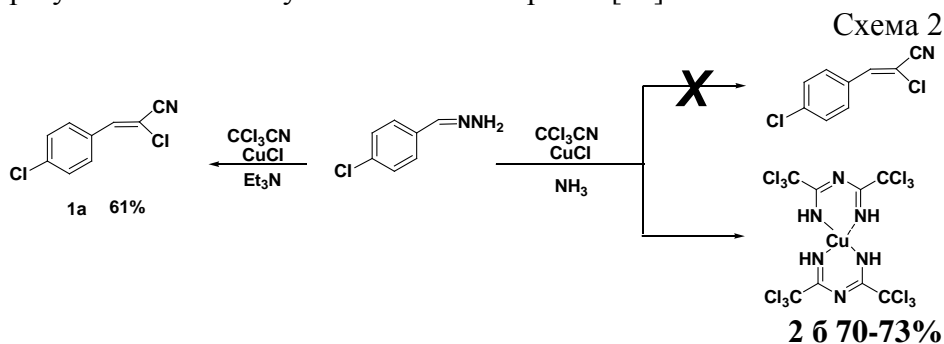
С помощью РСА однозначно доказано, что продуктом реакции трихлорацетонитрила с аммиаком в присутствии хлорида меди является бис-(2,4-бис (трихлорметил)) 1,3,5- триазапентадиinato меди (II). В кристаллической структуре бис-(2,4-бис (трихлорметил)) 1,3,5- триазапентадиinato меди (II) выявлены одномерные, двухмерные и трехмерный Cl – агрегаты.

Ключевые слова: реакция каталитического олефинирования, кристаллическая структура, бис-(2,4-бис (трихлорметил))1,3,5-триазапентадиinato меди (II).

Несколько лет назад нами была открыта новая реакция – реакция каталитического олефинирования [1-20]. Было найдено, что *N*-незамещённые гидразоны карбонильных соединений взаимодействуют с полигалогеналканами в присутствии оснований и каталитических количеств солей меди, давая различные замещённые алкены, в том числе содержащие функциональные группы. Варьирование обеих компонент реакции позволяет синтезировать широкий спектр замещённых галогеналкенов различного строения. Формальным результатом этой реакции является удлинение углеродной цепи карбонильного субстрата на один углеродный атом. Таким образом, полигалогеналкан выступает в качестве источника СХУ-фрагмента, в результате реакции происходит потеря двух атомов галогена (схема 1) [1-20].

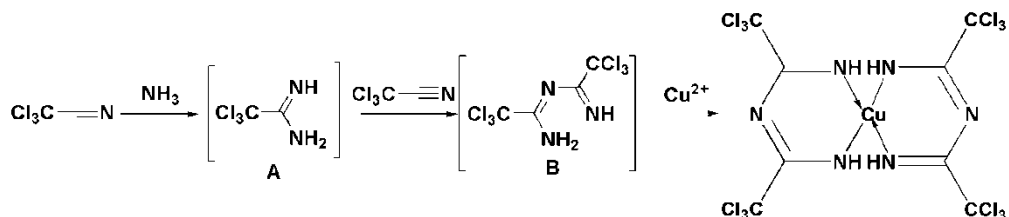


Реакция проводилась в ДМСО в качестве растворителя, водный раствор аммиака использовался в качестве основания и азотсодержащего лиганда. В случае трихлорацетонитрила оптимизация условий реакции олефинирования проводилась на примере гидразона 4-хлорбензальдегида [21]. Эта процедура необходима в случае функциональноразмещенных полигалогеналканов, поскольку требуется более тщательный подбор основания и растворителя из-за их возможных реакций по функциональной группе. Влияние природы основания и растворителя на выход целевого алкена было изучено при фиксированном количестве катализатора CuCl – 10 мольных процентов и 5-ти кратном мольном избытке трихлорацетонитрила по отношению к модельному гидrazону 4-хлорбензальдегида [21]. Были опробованы различные растворители – ДМСО, этанол, ацетонитрил и основания – водный аммиак, этилендиамин, триэтиламин, ТМЭДА, ДБУ. Наибольший выход целевого 2-хлор-3-(4-хлорфенил) акрилонитрила **1a** (61%) был получен при использовании ДМСО в качестве растворителя и триэтиламина в качестве основания. Наилучший выход акрилонитрила был получен при использовании 5-ти кратного мольного избытка трихлорацетонитрила. Однако при введении в реакцию 2,5 и 1 эквивалента трихлорацетонитрила наблюдалось снижение выходов до 46% и 39%, соответственно. Более того, при использовании водного аммиака в качестве основания образование целевого продукта не наблюдалось [21]. В этих условиях вместо ожидаемого соединения **1a** (схема 2) наблюдается образование кристаллического вещества **2b** красного цвета (температура плавления 199-201°C) с выходом 70-73% (далее соединение I). Для установления молекулярной и кристаллической структуры этого соединения мы воспользовались РСА. Предварительное краткое сообщение о результатах РСА опубликовано нами ранее [23].



Мы предполагаем, что из-за повышенной электрофильности тройной связи трихлорацетонитрила происходит присоединение аммиака с образованием в качестве интермедиата трихлорацетамидина, который, будучи сильным нуклеофилом, реагирует с еще одной молекулой трихлорацетонитрила, давая интермедиат В, в результате образующий медный комплекс. Следует отметить, что трихлорацетонитрил выступает окислителем по отношению к хлориду одновалентной меди, переводя его в CuCl_2 [1-22].

Схема 3



Экспериментальная часть

Кристаллы для рентгеноструктурного исследования получены медленной кристаллизацией соединения **I** из водного этанола.

Монокристалл соединения **I** ($\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_6\text{Cl}_{12}\text{Cu}$, $M = 673.11$) красный, пластинчатой формы, размер $0.33 \times 0.24 \times 0.06$ мм³, триклинный, пространственная группа $P-1$, при $T = 296$ К: $a = 5.9317(17)$ Å, $b = 9.078(3)$ Å, $c = 10.831(3)$ Å, $\alpha = 98.475(5)^\circ$, $\beta = 97.525(5)^\circ$, $\gamma = 103.662(5)^\circ$, $V = 552.1(3)$ Å³, $Z = 1$, $d_{\text{расч}} = 2.024$ г/см³, $F(000) = 327$, $\mu = 2.450$ мм⁻¹. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 5662 отражений (2414 независимых отражений, $R_{\text{int}} = 0.029$) измерены на автоматическом трёхкружном дифрактометре с двухкоординатным детектором Bruker APEX-II CCD (λMoK_α -излучение, графитовый монохроматор, φ и ω -сканирование, $2\theta_{\text{макс}} = 54^\circ$). Для полученных данных проведён учёт поглощения рентгеновского излучения по программе SADABS (значения коэффициентов пропускания равны $T_{\text{мин}} = 0.499$ и $T_{\text{макс}} = 0.867$) [24]. Структура определена прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода, положения которых рассчитаны геометрически, включены в уточнение в изотропном приближении с фиксированными позиционными (модель “наездника”) и тепловыми ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экв}}(\text{N})$) параметрами. Окончательные значения факторов расходимости $R_1 = 0.047$ для 2108 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ и $wR_2 = 0.133$ для всех независимых отражений, $\text{GOF} = 1.000$. Все расчёты проведены с использованием комплекса программ *SHELXTL* [25]. Таблицы координат атомов, длин связей, валентных и торсионных углов и анизотропных

температурных параметров для соединения **I** депонированы в Кембриджском банке структурных данных, CCDC 899610 (CCDC, 12 Union Road, Cambrid CB21EZ, UK. Fax: +44 1223 336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk или www.ccdc.cam.ac.uk).

Обсуждение результатов

Перспективный вид исследованного нами комплекса Cu(II) с нумерацией неводородных базисных атомов представлен на рис.1. Длины валентных связей органического лиганда в пределах погрешности эксперимента совпадают с соответствующими среднестатистическими значениями [26].

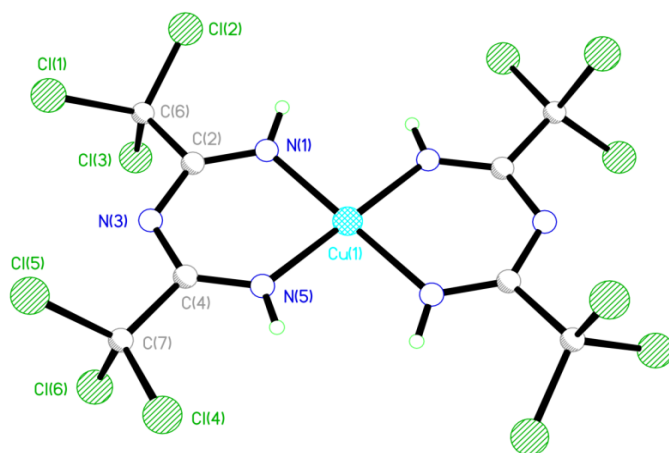


Рис.1. Перспективный вид комплекса **I** с нумерацией неводородных базисных атомов.

Атомы меди занимают частные позиции в центрах инверсии. Координационный полиэдр меди имеет форму искаженного centrosymmetric октаэдра (рис. 2).

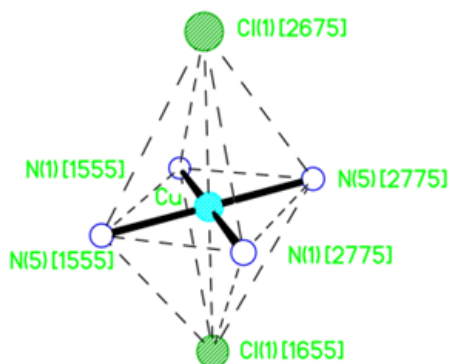


Рис.2. Перспективный вид координационного полиэдра атома меди.

Экваториальные позиции занимают атомы азота: N(1)[1555], N(5)[1555], N(1)[2775] и N(5)[2775]. Аксиальные позиции занимают атомы хлора: Cl(1)[1655] и Cl(1)[2675]. В квадратных скобках указан код симметрического преобразования координат базисного атома. Первая цифра указывает на наличие (2) или отсутствие (1) инверсии относительно начала координат. Следующие три цифры указывают на отсутствие (555) или наличие трансляционного переноса вдоль осей координат X, Y и Z, соответственно. Если направление трансляционного переноса совпадает с положительным направлением оси, то соответствующая цифра увеличивается на 1, 2 или 3 в зависимости от числа переносов. Если направления трансляционного переноса и координатной оси антипараллельны, то соответствующая цифра уменьшается. Например, код [2675] указывает на инверсию относительно начала координат с последующим трансляционным переносом вдоль положительного направления координатных осей X и Y на одну и две трансляции, соответственно. Кристаллографически независимые экваториальные расстояния Cu(1)-N(1)[1555] и Cu(1)-N(5)[1555] равны 1.941(2) и 1.931(2) Å, соответственно. Аксиальное расстояние Cu(1)...Cl(1)[1655] равно 3.354(1) Å. Длины ребер координационного полиэдра N(1)[1555]...N(5)[1555], N(1)[1555]...N(5)[2775], N(1)[1555]...Cl(1)[1655], N(1)[1555]...Cl(1)[2675], N(5)[1555]...Cl(1)[1655] и N(5)[1555]...Cl(1)[2675] равны 2.685(3), 2.789(3), 3.525(2), 4.200(2), 3.711(2) и 4.023(2) Å, соответственно. Угол между нормалью к экваториальной плоскости и направлением Cl(1)[2675]...Cl(1)[1655] составляет всего лишь 12.6°.

Лиганды исследованного нами комплекса меди(II) содержат шесть кристаллографически независимых атомов хлора. Как отмечалось в работе [27], для кристаллов хлорсодержащих органических соединений характерно не только наличие сокращенных по сравнению с удвоенным ван-дер-ваальсовым радиусом межмолекулярных расстояний Cl...Cl, но и наличие Cl-агрегатов, образованных межмолекулярными Cl...Cl контактами. Такие Cl-агрегаты могут быть конечными (островными) или бесконечными (периодичными в одном, двух или трех направлениях). Для выявления Cl-агрегатов в кристаллических структурах хлорсодержащих соединений авторы [27] предлагают проводить геометрический анализ всех межмолекулярных расстояний Cl...Cl, меньших 4 Å. Следуя их рекомендациям, мы рассчитали расстояния от каждого из шести базисных атомов хлора комплекса I до ближайших «соседей». Полученные результаты, расположенные в порядке возрастания межмолекулярного расстояния Cl...Cl, представлены в таблице 1.

Таблица 1

Межмолекулярные расстояния Cl...Cl в кристаллической структуре I

Номер контакта Cl...Cl	Базисный атом хлора	Атом хлора соседнего комплекса	Код симметрического преобразования	d, Å
1	Cl(2)	Cl(2)	[2565]	3.505
2	Cl(3)	Cl(4)	[1445]	3.516
3	Cl(3)	Cl(6)	[2776]	3.564
4	Cl(6)	Cl(6)	[2776]	3.583
5	Cl(2)	Cl(2)	[2665]	3.592
6	Cl(1)	Cl(6)	[2676]	3.694
7	Cl(3)	Cl(5)	[1545]	3.762
8	Cl(4)	Cl(5)	[1655]	3.771
9	Cl(2)	Cl(3)	[2665]	3.807
10	Cl(1)	Cl(4)	[1445]	3.816
11	Cl(1)	Cl(3)	[1455]	3.831
12	Cl(5)	Cl(6)	[1455]	3.858
13	Cl(4)	Cl(4)	[2786]	3.868
14	Cl(4)	Cl(6)	[2786]	3.873
15	Cl(2)	Cl(4)	[2675]	3.883
16	Cl(3)	Cl(4)	[1545]	3.953
17	Cl(4)	Cl(5)	[2786]	3.979

Самый короткий межмолекулярный контакт Cl...Cl в кристаллической структуре I равен 3.505(2) Å. Вместе с контактом номер 5 (табл.1) он объединяет атомы хлора Cl(2) в одномерный, периодичный вдоль кристаллографической оси X, Cl-агрегат (рис.3). Такие Cl-агрегаты малой размерности авторы [27] предлагают называть подагрегатами.

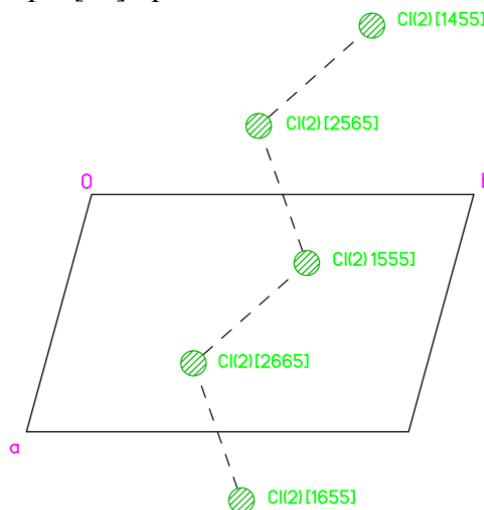


Рис.3. Проекция вдоль оси Z одномерного Cl-агрегата (Å) в кристаллической структуре I.

За счет межмолекулярных контактов Cl...Cl номер два, три и четыре (табл.1) образуется второй одномерный Cl-агрегат (B). Он также периодичен только в одном направлении (рис.4).

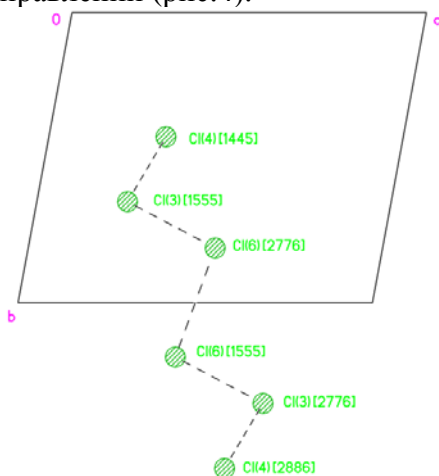


Рис.4. Проекция вдоль оси X одномерного Cl-агрегат (B) в кристаллической структуре I.

В тоже время, этот Cl-агрегат содержит уже в три раза больше атомов хлора. Контакты Cl...Cl номер шесть, семь и восемь еще больше увеличивают количество атомов хлора в этом Cl-агрегате, но не изменяют его размерность. Он по-прежнему остается периодичным только в одном направлении.

Контакт номер девять (табл.1) объединяет описанные выше два одномерных Cl-агрегата (A и B), в один двухмерный, то есть периодичный уже вдоль двух направлений.

Контакты номер десять, одиннадцать и двенадцать лишь «цементируют» указанный выше двухмерный Cl-агрегат, не изменяя его размерности. В то же время, контакт Cl...Cl номер тринадцать уже приводит к образованию трехмерного Cl-агрегата.

Проведенное нами исследование Cl-агрегации в кристаллической структуре I, подтверждает выводы авторов [27] о том, что Cl-агрегаты в кристаллах хлорсодержащих соединений гетерогенны (наиболее короткие контакты Cl...Cl сосредоточены в пределах подагрегатов и лишь небольшое число контактов соединяет подагрегаты в трехмерный агрегат).

Не исключено, что именно Cl-агрегаты и особенно их гетерогенность (концентрация коротких межмолекулярных контактов Cl...Cl в тех или иных областях кристаллического пространства) приводит к возникновению геометрических аномалий в кристаллических структурах хлорсодержащих соединений. Например, мы обнаружили, что в структуре I имеются сквозные (бездонные) «колодцы», стенками которых являются атомы хлора (рис. 5).

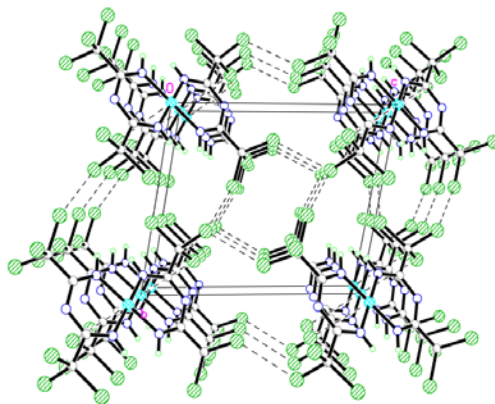


Рис.5. Перспективный вид вдоль оси X кристаллической структуры **I**, штриховыми линиями показаны межмолекулярные контакты Cl...Cl с номерами 1, 2 и 3 (табл. 1).

Более подробному изучению подобных «аномалий», мы предполагаем посвятить отдельное исследование.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шастин А.В., Коротченко В.Н., Ненайденко В.Г., Баленкова Е.С. Новая связи синтез 2,2-дихлорстиролов.// Изв. АН. Сер. хим. 1999, №11, с. 2210-2211.
2. Shastin A.V., Korotchenko V.N., Nenajdenko V.G., Balenkova E.S. Trifluoromethylation of furan, thiophene, pyrrole, and p-benzoquinone with // *Tetrahedron*, 2000, 56, №35, p. 6557-6563.
3. Ненайденко В.Г., Шастин А.В., Коротченко В.Н., Баленкова Е.С. Новый метод синтеза б-бромстиролов // Изв. АН. Сер. хим., 2001, №6, с. 1003-1006.
4. Коротченко В.Н., Шастин А.В., Ненайденко В.Г., Баленкова Е.С. тетрагидропирроло [1,2-а] пиразина, 4,5,6,7-тетрагидротиено [2,3-с] пиридина, 4,5,6 хемоселективности образования алкенов»// *ЖорХ.*, 2003, 39, №4, с. 562-567.
5. Korotchenko V.N., Shastin A.V., Nenajdenko V.G., Balenkova E.S. Olefination of aromatic ketones: synthesis of mono- and dihaloalkenes. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2002, №7, p. 883-887.
6. Shastin A.V., Korotchenko V.N., Nenajdenko V.G., Balenkova E.S. // a facile synthesis of a, P-unsaturated esters and synthesis of [3, p-dibromostyrenes. *Synthesis*, 2001, №14, p. 2081-2084;
7. Korotchenko V.N., Shastin A.V., Nenajdenko V.G., Balenkova E.S. 3.1.5 Синтез а-бромкоричных альдегидов 11 из этшгенацеталей 10. 3.1.6. nonane (homocubane) and some of its derivatives.// *Org. Biomol. Chem.*, 2003, 1, №11, p. 1906-1908.
8. Шастин А.В., Коротченко В.Н., Варсеев Г.Н., Ненайденко В.Г., Баленкова Е.С. Новый метод синтеза Р-иодстиролов. // *ЖорХ.* 2003, 39, №3, с. 433-436.
9. Korotchenko V.N., Shastin A.V., Nenajdenko V.G., Balenkova E.S. A novel approach to fluoro-containing alkenes». // *Tetrahedron*, 2001, 57, №35, p. 7519-7527;
10. Nenajdenko V.G., Shastin A.V., Korotchenko V.N., Varseev G.N., Balenkova E.S. A novel approach to 2-chloro-2-fluorostyrenes. // *Eur. J. Org. Chem.*, 2003, №2, p. 302-308;
11. Nenajdenko V.G., Varseev G.N., Korotchenko V.N., Shastin A.V., Balenkova E.S. A novel direct synthesis of 2,2-difluorostyrenes from aromatic aldehyds. // *J.Fluorine Chem.*, 2003, 124, p. 115-118;

12. Ненайденко В.Г., Коротченко В.Н., Шастин А.В., Тюрин Д.А., Баленкова Е.С. На основе реакции Пикте-Шпенглера 1-трифторметиленаминов с .стереоселективности образования алкенов. // Изв. АН. Сер. хим., 2003, №8, с. 1740-1745.
13. Nenajdenko V.G., Varseev G.N., Korotchenko V.N., Shastin A.V., Balenkova E.S. Novel efficient synthesis of fluorocontaining alkanes, alkenes and acetylenes// J. Fluor. Chem., 2004, 125, p. 1339-1345.
14. Nenajdenko V.G., Varseev G.N., Korotchenko V.N., Shastin A. V., Balenkova E.S. Catalytic olefination reaction of aldehydes and ketones with CBr₃CF₃. // J. Fluor. Chem., 2005, p. 907-913.
15. Музалевский В.М., Баленкова Е. С. Шастин А. В., Магеррамов А.М, Шихалиев Н.Г., Ненайденко В.Г., Гурбанова Н.В. Синтез производных пара-дивинилбензола реакцией каталитического олефинирования // вест. моск. ун-та. сер-2.химия. 2011, т.52, №6, с. 456-46017.
16. Ненайденко В.Г., Шастин А.В., Голубинский И.В., Ленкова О.Н., Баленкова Е.С. Новый метод синтеза нитрилов α-хлоркоричных кислот // Изв. АН. Сер. хим., 2004, №1, с. 218-222.

BIS-(2,4-BIS(TRICHLOROMETYL)) 1,3,5-TRIAZAPENTADINATIN SİNTEZİ, MOLEKULYAR VƏ KRİSTALLİK QURULUŞU (II)

A.M.MƏHƏRRƏMOV, N.Q.ŞİXƏLİYEV, N.V.QURBANOVA, V.M.MUZALEVSKİY, A.V.ŞASTİN, V.Q.NENAYDENKO, K.A.POTEXİN, V.N.XRUSTALYOV

XÜLASƏ

Rentgen Struktur Analizin vasitəsilə təsdiq olunmuşdur ki, trixlorasetonitrilin CuCl₂ iştirakında ammoniyakla reaksiyasından bis-(2,4-bis(trixlormetil)) 1,3,5-triazapentadinatın Cu(II) alınmışdır. Cu(II) Bis-(2,4-bis(trixlormetil)) 1,3,5-triazapentadinatın kristallik quruluşunda birölçülü, ikiölçülü və üçölçülü xlor aqreqatı olduğu müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: katalitik olefinləşmə reaksiyası, kristallik quruluş, bis-(2,4-bis(trixlormetil)) 1,3,5-triazapentadinato Cu(II).

THE SYNTHESIS, MOLECULAR AND CRYSTALLINE STRUCTURE OF -(2,4-BIS (TRICHLOROMETYL)) 1,3,5-TRIAZAPENTADIANO COPPER (II)

A.M.MAHARRAMOV, N.G.SHIKHALIYEV, N.V.GURBANOVA, V.M.MUZALEVSKIY, A.V.SHASTIN, V.G.NENAYDENKO, K.A.POTEKHIN, V.N.KHRUSTALEV

SUMMARY

With the help of X-ray Structure Analysis it has been unequivocally proved that, the product of the reaction of trichloroacetonitrile with ammonia in the presence of copper chloride is bis-(2,4-bis (trichlorometyl))1,3,5 triazopentadiano copper (II). In the crystal structure of bis- (2,4-bis(trichlorometyl))1,3,5-triazopentadiano copper (II) one, two and three dimensional Cl aggregates have been identified.

Key words: catalytic olefination reaction, crystal structure, bis- (2,4-bis(trichlorometyl)) 1,3,5-triazopentadiano copper (II).

Поступила в редакцию: 05.09.2012 г.

Подписано к печати: 23.10.2012 г.