

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
БАКИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

НУРАНА ВАГИФ КЫЗЫ КУРБАНОВА

**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
ДВУХЗАМЕЩЕННЫХ ДИВИНИЛБЕНЗОЛОВ НА
ОСНОВЕ РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО
ОЛЕФИНИРОВАНИЯ**

2306.01- Органическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химическим наукам

БАКУ – 2014

Работа выполнена на кафедре «Органическая химия»
Бакинского государственного университета и Химический
факультет Московского государственного университета им.
М.В. Ломоносова

Научный руководители: академик Магerrамов А.М.
доц. Шихалиев Н.Г.

Официальные оппоненты: д.х.н., и.о.проф. Мамедов И.Г.
д.х.н., проф. Талыбов Г.М.

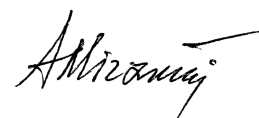
Ведущая организация: НАНА, Институт Химии Присадок
им. ак. А.М.Кулиева, лаборатории
«Теоретические основы синтеза и
механизма действия присадок» и «Присадки
к смазочно-охлаждающим жидкостям»

Защита диссертации состоится “___” _____ 2014г. в
_____ часов на заседании Диссертационного Совета Д 02.011 при
Бакинском государственном университете по адресу: Баку, AZ1148,
улица З. Халилова, 23, Бакинский Государственный Университет,
главный корпус.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке
Бакинского государственного университета

Автореферат разослан _____ 2014 г.

Ученый секретарь
Диссертационного
Совета Д 02.011



проф. Аллахвердиев М.А.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы: Каталитические превращения органических соединений являются составной частью концепции «зеленой химии», так как позволяют сократить время реакции, количество реагентов, избежать получения ненужных отходов и, таким образом, сократить экологическую нагрузку на внешнюю среду. Реакция каталитического олефинирования (реакция Ненайденко-Шастина) является универсальной для катализируемого солями меди превращения карбонильных соединений в соответствующие дигалоген(галоген) алкены и функционально замещенные галогеналкены. По многим параметрам (простота проведения реакции, доступность исходных реагентов, требования к растворителям, образующиеся побочные продукты и т.д.) эта реакция превосходит классические методы превращения карбонильной группы в углерод-углеродную связь (реакция Виттига и ее модификации). В отличие от классических методов, дающих эквимольные или более чем эквимольные количества фосфиноксидов, фосфонатов, солей переходных металлов и т.д.) отходами реакции каталитического олефинирования являются азот и галогениды аммония, являющиеся намного менее токсичными, чем вышеупомянутые побочные продукты реакций классического олефинирования. Поэтому, исследование синтетических возможностей этой новой реакции является актуальной задачей.

Цель работы: Настоящая работа посвящена исследованию синтетического потенциала реакции каталитического олефинирования карбонильных соединений (реакция Ненайденко-Шастина) на примере ароматических диальдегидов, полигалогеналканов, содержащих функциональные группы и ряда фреонов.

Научная новизна: Исследована реакция каталитического олефинирования гидразонов метафталевого и терефталевого альдегидов. Показано, что это удобный метод получения дивинильных производных бензола с мета- и пара-расположением групп относительно бензольного кольца. Изучены стереохимические особенности олефинирования гидразонов метафталевого и терефталевого альдегидов. Доказано, что преимущественно происходит образование диенов, в которых арильный фрагмент и наиболее стерически объёмный заместитель при обеих двойных связях расположены в транс-положении друг относительно друга. Разработан эффективный и стереоселективный метод получения фторсодержащих и функционально-замещенных алкенов на основе метафталевого и терефталевого альде-

гидов. На примере реакции 1,4-бис-(2-хлоро-2-циановинил)бензола с гидразином показано, что гетероциклизации на его основе могут служить удобным методом получения бис-гетероциклических соединений. Выявлено, что при попытке осуществить каталитическое олефинирование с использованием трихлорацетонитрила в присутствии аммиака происходит образование хелатного медного комплекса на основе триазапентадиенового лиганда. Показано, что данный подход может быть распространен и на синтез комплексов с другими металлами.

Практическая значимость работы: Полученные в работе дивинилбензолы широко используются в качестве мономеров для синтеза электропроводящих, флюоресцирующих и других олиго- и полимерных материалов, обладающих интересными физико-химическими свойствами. Ди- и тетрагалоген-производные являются предшественниками для получения этих полезных мономеров. Так, полимеры на основе *пара*-дивинилбензола широко применяются в производстве ионообменных смол, диэлектриков, сорбентов для ГЖХ; как добавки в полиэфирные смолы в лакокрасочной промышленности, при получении каучуков (например, бутадиеновых) для уменьшения их хладотекучести.

Апробация работы: Отдельные научные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Gənc Tədqiqatçıların Respublika Konfransı, Bakı (2011); Kimyanın aktual problemləri VI, VII Respublika Elmi Konfransı, Bakı (2012, 2013; Koordinasion birləşmələr kimyası” V Respublika Elmi Konfransı, Bakı (2012).

Публикации: Материалы диссертации опубликованы в 6 научных статьях и 5 тезисах в республиканской и зарубежной печати.

Структура и объём работы: Диссертация состоит из введения, обзора литературы, трех глав, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Диссертация содержит 131 страниц компьютерного текста, 11 рисунков, 4 таблицы и списков использованной литературы из 210 наименований.

Во введении, обоснована актуальность работы, сформулированы цель и основные задачи, изложена научная новизна, практическая значимость работы и основные положения, выносимые на защиту.

1. Олефинирование метафталевого и терефталевого альдегидов.

В настоящей работе нами систематически изучено олефинирование дигидразона терефталевого и изофталевого альдегидов полигалогеналканами различного строения. Использование этих соединений открывает новый подход к широкому кругу весьма перспективных диенов. В качестве олефинирующих реагентов нами были выбраны различные полигалогенметаны – CBrCl₃, CBr₄, CBrF₃, выступающие в качестве C-1 строительного блока; полигалогенэтаны – CF₃CBr₃, CF₃CCl₃, CF₃CFBr₂, как C-2 строительные блоки, а также этилтрихлорацетат и трихлорацетонитрил, позволяющие получать функционально-замещенные алкены.

Специального подбора условий реакций не проводили, используя ранее подобранные для каждого полигалогена условия. В связи с относительно невысокой растворимостью гидразонов мета- и терефталевого альдегидов в качестве растворителя использовали ДМСО. В случае олефинирования CBrCl₃, CBr₄, CBrF₃, CF₃CBr₃, в качестве основания использовали концентрированный водный аммиак. Реакцию с CCl₃CN и CCl₃CO₂Et проводили в присутствии триэтиламина. Наконец, олефинирование CF₃CCl₃ и CF₃CFBr₂ проводили в присутствии этилендиамина.

Оказалось, что реакция с гидразонами терефталевого и изофталевого альдегидов приводит к целевым продуктам с выходами от умеренных до высоких и открывает новый путь к различным производным 1,3- и 1,4-дивинилбензолов. Выходы целевых продуктов существенно зависят от реакционной способности используемых полигалогеналканов. Ранее нами была проведена оценка реакционной способности различных полигалогеналканов в реакции каталитического олефинирования с использованием индекса глобальной электрофильности. Было показано, что наличие атомов фтора в исходном реагенте существенно снижает его активность, например, в случае менее реакционноспособных фреонов в реакциях с гидразонами наблюдается снижение выходов.

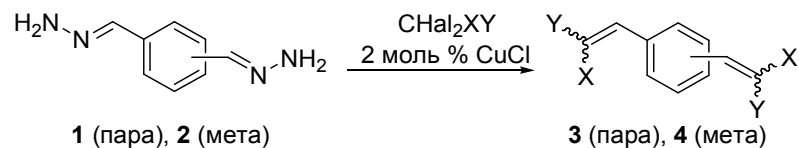


Таблица 1. Синтез производных дивинилбензола

Реагент	X		Y	Выход 3, %	Соотношение изомеров	Выход 4, %	Соотношение Изомеров
CBrCl ₃	Cl	a	Cl	76	-	73	-
CBr ₄	Br	b	Br	55	-	81	-
CCl ₃ CO ₂ Et	Cl	c	CO ₂ Et	25	72:28 Z,Z:Z,E	23	79:21 Z,Z:Z,E
CCl ₃ CCN	Cl	d	CN	39	67:33 E,E:Z,E	40	73:27 E,E:Z,E
CFBr ₃	F	e	Br	52	66:29:5 E,E:Z,E:Z,Z	34	58:37:5 E,E:Z,E:Z,Z
CF ₃ CBr ₃	Br	f	CF ₃	17	78:22 Z,Z:Z,E	48	83:17 Z,Z:Z,E
CF ₃ CCl ₃	Cl	g	CF ₃	24	67:33 Z,Z:Z,E	50	65:35 Z,Z:Z,E
CF ₃ CFBr ₂	F	h	CF ₃	69	86:14 Z,Z:Z,E	33	84:16 Z,Z:Z,E

Аналогичная ситуация наблюдалась и при олефинировании диальдегидов фреонами – выход достаточно сильно снижался по сравнению с более реакционноспособными полигалогеналканами (табл.1). Тем не менее, доступность исходных соединений, простота проведения реакции и выделения продуктов являются важными достоинствами реакции каталитического олефинирования.

Следует отметить, что в случае несимметричных алкенов (X≠Y) возможно образование смеси E,E; E,Z и Z,Z изомеров. Ранее было показано, что реакция каталитического олефинирования обладает высокой стереоселективностью и приводит к образованию наименее пространственно затруднённых алкенов. При этом содержание минорного изомера в ряде случаев не превышает 5%. Олефинирование гидразонов диальдегидов **1,2** также приводит к преимущественному образованию изомера, в котором арильный фрагмент и наиболее стерически объёмный заместитель при обеих двойных связях расположены в *транс*-положении друг относительно друга. Стоит отметить, что по сравнению с "моноалкенами" доля минорного изомера в смеси в случае диенов **3,4** несколько выше, что объясняется чисто статистическим удвоением его содержания. Действительно, в ходе реакции образуется одна молекула Z,Z-изомера, одна E,E-изомера и две Z,E-изомера (Z,E и E,Z). Определение конфигурации и отнесение изомеров проводилось анализом спектров ЯМР.

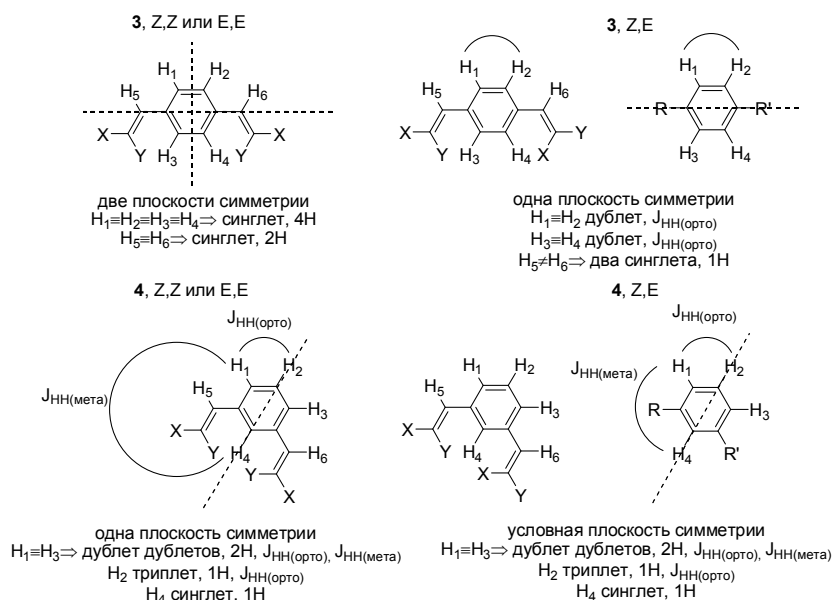


Рис.1 Симметрия алкенов **3** и **4**.

В случае симметричных *E,E* (*Z,Z*)-изомеров молекула обладает более высокой степенью симметрии, что приводит к упрощению спектров ЯМР. Действительно, молекулы *E,E* и *Z,Z*-изомеров соединений **3** имеют две плоскости симметрии, поэтому все ароматические протоны эквиваленты и проявляются синглетом в спектрах ЯМР ^1H . Молекулы *E,E* и *Z,Z*-изомеров соединений **4**, а также *E,Z*-изомеров соединений **3** и **4** содержат одну плоскость симметрии, поэтому ароматические протоны проявляются обычным для пара- и мета замещённых систем образом: два дублета в случае пара-изомера, дублет дублетов, триплет и синглет в случае мета-изомера. (Рис 1-3) Винильные протоны молекул *E,E* и *Z,Z*-изомеров соединений **3,4** проявляются одним синглетом, (рис. 1,3) кроме основных изомеров фторсодержащих диенов **3,4e** и **3,4h**, для которых наблюдается расщепление данного сигнала в дублет с константами 32.5-35.2 Гц за счет спин-спиновой взаимодействия с атомами фтора, что указывает на *E,E*-конфигурацию **3,4e** и *Z,Z*-конфигурацию **3,4h**. (рис.2) Аналогичная картина наблюдается и в спектрах минорных изомеров, с той лишь разницей, что значение соответствующих констант равно 15.2-20.5 Гц. (рис.2) В случае соединений **3,4c,d,f,g** отнесение конфигурации основного изомера к *Z,Z* или *E,E* – типу проводилось на основании сравнения химических сдвигов сигналов винильных протонов с

литературными данными. В спектрах несимметричных *E,Z*-изомеров соединений **3,4** сигналы винильных протонов неэквиваленты. Стоит отметить, что изомер, содержащий арильный фрагмент и наиболее стерически объёмный заместитель в *цис*-положении при обеих двойных связях, удалось зафиксировать только для соединений **3e** и **4e**. Однако количество этого минорного изомера не превышает 5%. (рис.2).

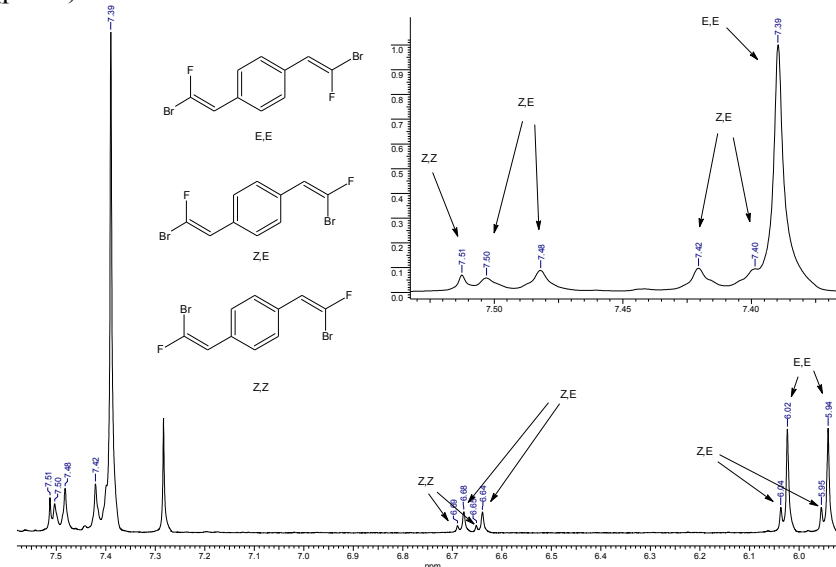


Рис.2 Спектр ^1H ЯМР алкена **3e**.

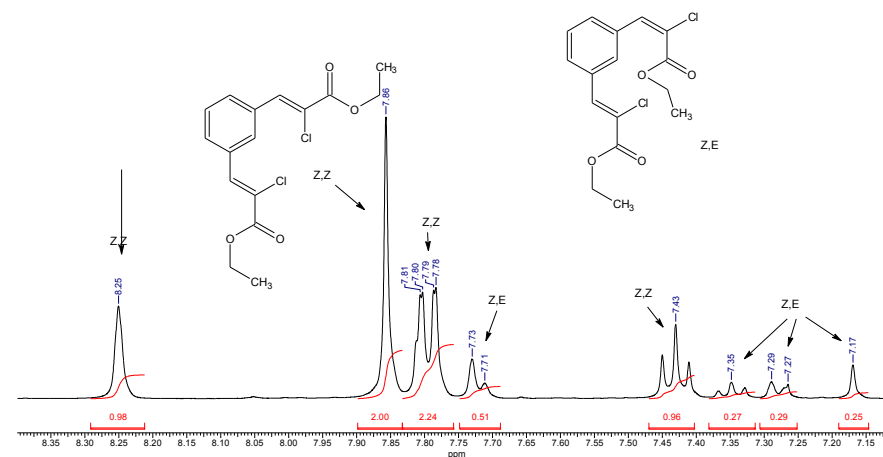


Рис.3 Спектр ^1H ЯМР алкена **4c**.

Таким образом, олефинирование дигидразонов терефталевого и изофталевого альдегидов позволило разработать простой и эффективный путь к галогензамещенным 1,3- и 1,4-дивинилбензолам, в том числе, соответствующим фторсодержащим соединениям и функционально-замещенным производным. Эти диены представляют большой интерес для получения полимеров с использованием, например, реакции Сузуки, особенно перспективно получение фторсодержащих полимеров на основе **3,4e,f**. Функционально-замещенные алкены **3,4c,d** могут служить уникальными строительными блоками для получения гетероциклов, которые, в свою очередь, могут быть использованы для получения координационных полимеров и других супрамолекулярных структур.

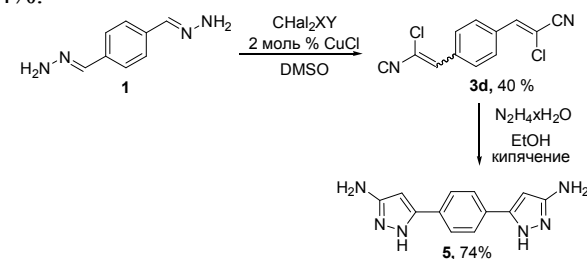
2. Синтез бис-гетероциклических соединений на основе 1,4-бис-(2-хлоро-2-циановинил)бензола. Реакция с гидразином.

Особенный интерес представляют продукты олефинирования гидразона терефталевого альдегида - соответствующие 1,4-бис(2-галогенвинил)-бензолы, которые являются ценными строительными блоками в синтезе разнообразных полимеров и гетероциклических молекул. Например, молекула 1,4-бис-(2-хлоро-2-циановинил) бензола **3d**, получаемого олефинированием гидразона терефталевого альдегида **1** трихлорацетонитрилом, содержит фрагмент α -хлоракрилонитрила и имеет сразу три электрофильных центра и легко вступает в реакции с нуклеофилами (присоединение по Михаэлю, нуклеофильное замещение хлора или присоединение по нитрильной группе). Поэтому нами была исследована реакция этого соединения с гидразином.

Известно, что реакции α -галогенакрилонитрилов с гидразинами позволяют получать соответствующие аминопиразолы с хорошим выходом. Подобные ариламинопиразолы и соединения, получаемые на их основе, часто проявляют высокую биологическую активность и используются в синтезе конденсированных пиразоло [1,5-а] аннелированных гетероциклов. Несмотря на это, в литературе до сих пор отсутствуют примеры, использования бисгалогеналкенов алкенов в органическом синтезе в подобных превращениях. Можно было бы предположить, что данное превращение окажется возможным, и что эту реакцию можно будет провести и в случае 1,4-бис-(2-хлоро-2-циановинил)бензола **3d**. В настоящей диссертации реакцией с гидразингидратом мы заложили основу исследованию синтетического потенциала реакции 1,4-бис-(2-хлоро-2-циановинил)бензола в реакциях

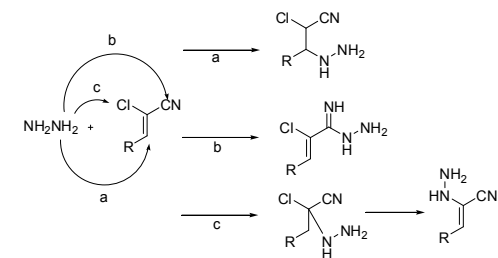
с бинуклеофильными реагентами.

Исходный 1,4-бис-(2-хлоро-2-циановинил)бензол **3d** был синтезирован реакцией каталитического олефинирования с выходом 40% в виде смеси изомеров (*E,E* : *E,Z* - 52 : 48). Одним из возможных направлений взаимодействия исследуемого бис-олефина с бинуклеофильными реагентами также является сопряженное присоединение нуклеофила по двойной связи исходного субстрата. Так, нами было показано, что гидразингидрат легко присоединяется по двойной связи 1,4-бис-(2-хлоро-2-циановинил)бензола **3d**, образуя биспиразол **5** с выходом 74%.

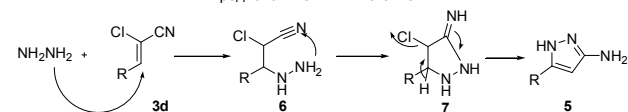


Соединение **3d** содержит сразу несколько электрофильных центров: двойную связь, нитрильную группу, также возможно нуклеофильное замещение хлора в процессе реакции с гидразином. Однако реакция протекает высокоселективно и приводит к единственному продукту реакции – соединению **5**. Вероятно, что первой стадией является присоединение по Михаэлю, то есть атака гидразина по двойной связи. Последующая циклизация промежуточно образующегося интермедиата (аддукта Михаэля) **6** по тройной связи циано-группы и ароматизация приводят к образованию целевого аминопиразола **5**.

Возможные направления атаки нуклеофила:



Предположительный механизм:

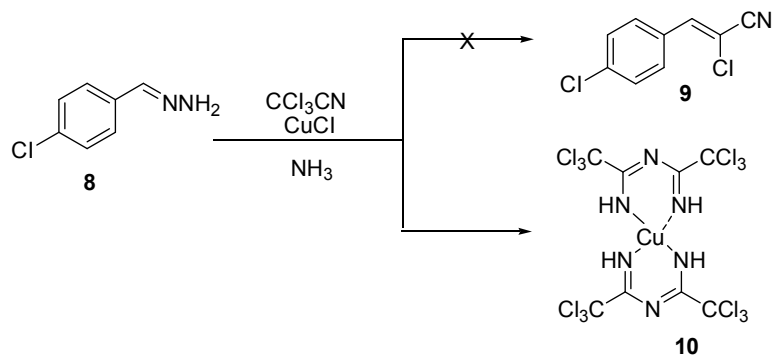


Таким образом, нами предложен и осуществлен двухстадийный метод синтеза 5,5'-(1,4-фенилен)бис(1Н-пиразол-3-амин) **5**, включающий каталитическое олефинирование гидразона терефталевого альдегида и последующую реакцию образующегося нитрила с гидразином гидратом. Данный метод очень прост и позволяет получать целевой аминопиразол с хорошим выходом. Важными достоинствами метода являются доступность исходных соединений, удобство в проведении реакции и выделении продуктов.

3. Синтез металлокомплексов на основе трихлорацетонитрила.

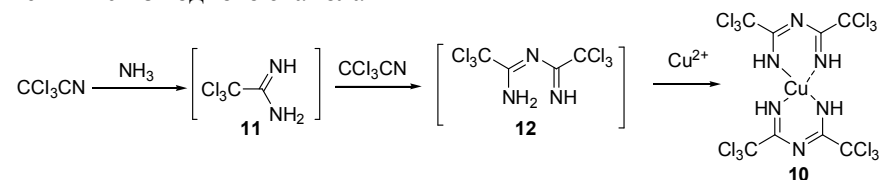
Олефинирование терефталевого и метафталевого альдегидов с использованием трихлорацетонитрила приводит к целевым продуктам с умеренными выходами, которые не превышают 40%. Поэтому мы решили провести дополнительный подбор условий данной реакции и попытаться повысить выходы целевых продуктов. С этой целью на примере гидразона 4-хлорбензальдегида **8** мы дополнительно изучили олефинирование с трихлорацетонитрилом в ДМСО в качестве растворителя, в качестве основания использовались водный аммиак, этилендиамин, триэтиламин, ТМЭДА, ДБУ.

Неожиданно оказалось, что при использовании водного аммиака в качестве основания образование целевого продукта **9** не наблюдалось. В этих условиях вместо ожидаемого соединения **9** наблюдается образование кристаллического вещества **10** красного цвета (температура плавления 199-201°C) с выходом 70-73%. Для установления молекулярной и кристаллической структуры этого соединения мы воспользовались РСА. Оказалось, что в условиях данной реакции произошло образование медного комплекса хелатной структуры.



Мы предполагаем, что из-за повышенной электрофильности тройной связи трихлорацетонитрила происходит присоединение ам-

миака с образованием в качестве интермедиата трихлорацетамидина **11**, который, будучи сильным нуклеофилом, реагирует с еще одной молекулой трихлорацетонитрила, давая интермедиат **12**, в результате образующий медный комплекс. Следует отметить, что трихлорацетонитрил выступает окислителем по отношению к хлориду одновалентной меди, переводя его в CuCl_2 . Кристаллы для рентгеноструктурного исследования получены медленной кристаллизацией соединения **10** из водного этанола



Монокристалл соединения **10** ($\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_6\text{Cl}_{12}\text{Cu}$, $M = 673.11$) красный, пластинчатой формы, размер $0.33 \times 0.24 \times 0.06 \text{ мм}^3$, триклинный, пространственная группа $P-1$, при $T = 296 \text{ К}$: $a = 5.9317(17) \text{ Å}$, $b = 9.078(3) \text{ Å}$, $c = 10.831(3) \text{ Å}$, $\alpha = 98.475(5)^\circ$, $\beta = 97.525(5)^\circ$, $\gamma = 103.662(5)^\circ$, $V = 552.1(3) \text{ Å}^3$, $Z = 1$, $d_{\text{расч}} = 2.024 \text{ г/см}^3$, $F(000) = 327$, $\mu = 2.450 \text{ мм}^{-1}$. 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 монокроматор, 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 $T_{\text{макс}} = 0.867$). 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 ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экр}}(\text{N})$) 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, $\text{GOF} = 1.000$.

Перспективный вид исследованного нами комплекса Cu(II) с нумерацией неводородных базисных атомов представлен на рис.4. Длины валентных связей органического лиганда в пределах погрешности эксперимента совпадают с соответствующими среднестатистическими значениями.

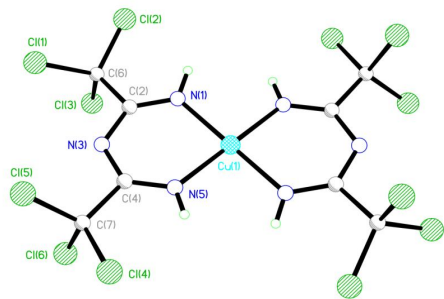


Рис.4. Перспективный вид комплекса **1** с нумерацией неводородных атомов.

Атомы меди занимают частные позиции в центрах инверсии. Координационный полиэдр меди имеет форму искаженного centrosимметричного октаэдра (рис.5).

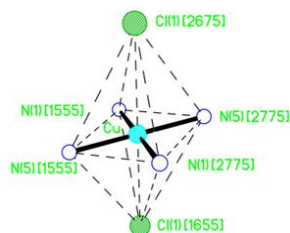


Рис.5. Перспективный вид координационного полиэдра атома меди.

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°. Проведенное нами исследование Cl-агрегации в кристаллической структуре **10**, подтверждает выводы 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 **10** имеются сквозные (бездонные) «колодцы», стенками которых являются атомы хлора (рис. 6).

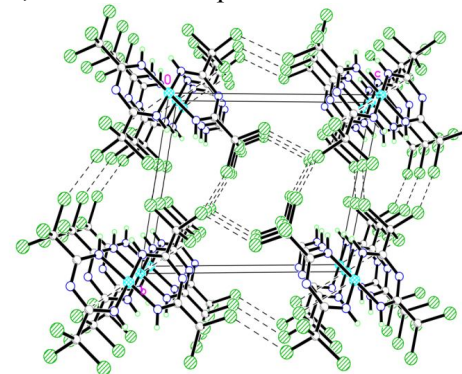
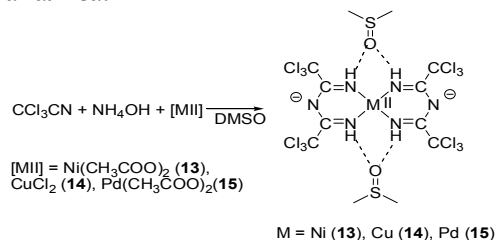


Рис.6. Перспективный вид вдоль оси X **10**, штриховыми линиями показаны межмолекулярные контакты Cl...Cl.

1,3,5-Триазапентадиены являются изоэлектронными аналогами β-дикетонов, которые находят чрезвычайно широкое применение в координационной химии. Ранее ряд металлокомплексов на основе 1,3,5-триазапентадиенов был получен и охарактеризован. Следует отметить, что ряд соединений этого ряда обладает весьма интересными свойствами, например, спектральными и проявляет высокую каталитическую активность в некоторых реакциях. В последнее время осо-

бое внимание уделяется синтезу комплексов на основе 1,3,5-триазапентадиенов, которые содержат атомы галогенов, поскольку такие соединения обладают повышенной термической и химической стабильностью, специфической летучестью и высокой растворимостью в углеводородах. Эти комплексы содержат, как правило, фторированные заместители. В настоящее время известно лишь несколько примеров комплексов с хлорированными заместителями, которые, как правило, относятся к ароматическому ряду. Комплексы с галогенированными лигандами часто используются в супрамолекулярной химии в качестве скрепляющих узлов, благодаря возможности образовывать водородные связи и связи галоген-галоген. Связь между галогенами привлекает внимание как инструмент для использования в супрамолекулярной химии, инженерии кристаллов и других областях. Принимая во внимание данные возможности, мы решили разработать методы получения комплексов на основе других двухвалентных металлов, а именно, никеля и палладия на основе системы 1,3,5-триазапентадиена с трихлорметильными группами. Также мы решили изучить возможность получения комплекса на основе соли двухвалентной меди. Эти комплексы могли бы представлять интерес для супрамолекулярной химии и изучения межгалогенных взаимодействий.

Обработка солей металлов $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, CuCl_2 и $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ трихлорацетонитрилом в присутствии аммиака в диметилсульфоксиде приводит к образованию соответствующих комплексов общей формулы $\{\text{M}[\text{NH}=\text{C}(\text{CCl}_3)\text{NC}(\text{CCl}_3)=\text{NH}]_2\}[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]_2$, $\text{M} = \text{Ni}$ (**13**), Cu (**14**), Pd (**15**), которые выпадают в осадок в процессе протекания реакции. Последующая перекристаллизация продуктов (см. Экспериментальную часть) приводит к стабильным на воздухе чистым соединениям **13–15** с выходами 62–70%. Все полученные соединения были охарактеризованы с использованием ИК спектроскопии, электроспрей-масс-спектрометрии (ESI-MS), элементного анализа и рентгено-структурного анализа.



В ИК спектрах соединений **13–15** присутствуют характеристич-

ные полосы поглощения колебаний $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$ и $\delta(\text{NH})$ с максимумами в районах 3216–3253, 1663–1652 и 1610–1605 cm^{-1} соответственно, тогда как полоса поглощения $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ исходного трихлорацетонитрила исчезает. Монопротонированный молекулярный ион $[\text{M}+\text{H}]^+$ с характерным кластером изотопного распределения наблюдается в ESI-MS спектрах. Данные элементного анализа полностью подтверждают предполагаемые структуры. Однако окончательная структура полученных комплексов была определена исходя из данных рентгеноструктурного анализа.

Все три комплекса **13–15** представляют собой мономеры. В каждом случае наблюдается плоско-квадратное окружение металлов. Ионные радиусы металлов в кристалле [83 (Ni) < 87 (Cu) < 100 (Pd), pm] хорошо соотносятся с длинами связей $\text{M}-\text{N}$ [1.86 (Ni) < 1.94 (Cu) < 1.99 (Pd), Å] в этих комплексах. Усредненная длина связи $\text{M}-\text{N}$ 1.862(3)–1.990(3) Å достаточна типична для соответствующих длин связей, наблюдаемых в других триазапентадиенильных комплексах. Углы $\text{N}-\text{M}-\text{N}$ в шестичленных металлоциклах находятся в регионе 88.48(16)–91.52(16)° и близки к соответствующим литературным аналогам.

Молекулярные структуры **13–15** содержат два дополнительных шести-членных цикла образованных за счет связывания диметилсульфоксида водородными связями. Такое поведение хорошо описывается моделью "intermolecular resonance assisted hydrogen bond," которая заключается в синергетическом взаимном усилении межмолекулярных водородных связей благодаря π -электронной делокализации. Средние расстояния $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ для водородных связей в соединениях **13–15** находятся в регионе 2.79(2)–2.97(2) Å (таблица 2), что соответствует сильным водородным связям. Величины углов $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ уменьшаются с увеличением ионных радиусов металлов в следующем порядке: 171 и 166 (Ni) > 168 и 160 (Cu) > 162 и 158 (Pd).

Таблица 2. Водородные связи в **13–15** (Å, °).

Соединение	$D-\text{H}\cdots A$	Расстояние (Å)			Угол (°)
		$D-\text{H}$	$\text{H}\cdots A$	$D\cdots A$	
13	$\text{N1}-\text{H1}\cdots\text{O1}$	0.88(1)	2.00(1)	2.867(4)	171(4)
	$\text{N3}-\text{H3}\cdots\text{O1}^{\text{I}}$	0.88(1)	2.00(2)	2.859(4)	166(4)
14	$\text{N1}-\text{H1}\cdots\text{O1}^{\text{II}}$	0.86	1.94	2.79(2)	168
	$\text{N1}-\text{H1}\cdots\text{O1}$	0.86	2.15	2.97(2)	160
15	$\text{N1}-\text{H1}\cdots\text{O1}^{\text{III}}$	0.86	2.00	2.826(5)	162
	$\text{N3}-\text{H3}\cdots\text{O1}^{\text{IV}}$	0.86	2.03	2.843(6)	158

Коды симметрии: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+5/4, -y+1/4, z$; (iii) $x+1/2, y+1/2, z$; (iv) $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$.

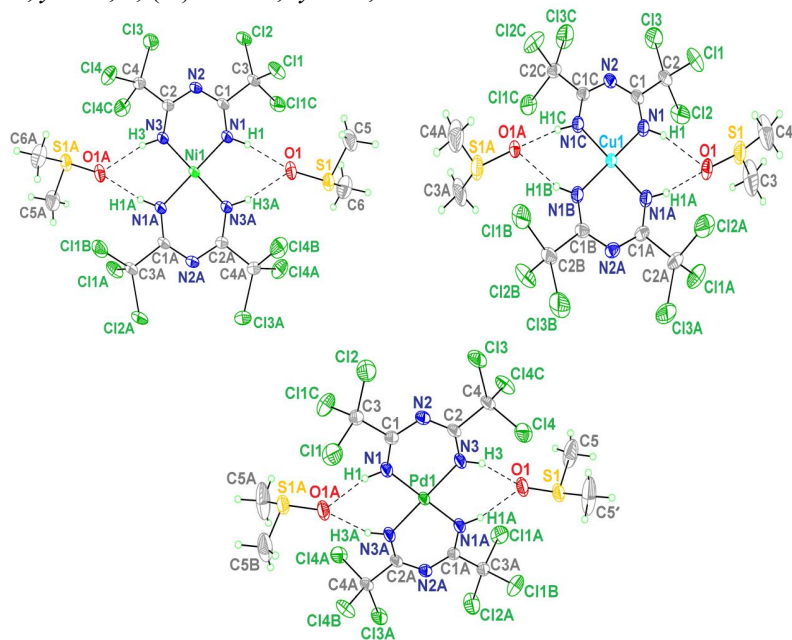


Рис. 7. Молекулярные структуры **13–15** (эллипсоиды с уровнем вероятности 50%). **13:** Ni1–N3 1.862(3), Ni1–N3 1.862(3), Ni1–N1 1.862(3), Ni1–N1 1.862(3), N3–Ni1–N3 180.0, N3–Ni1–N1 90.15(14), N3–Ni1–N1 89.85(14), N3–Ni1–N1 89.85(14), N3–Ni1–N1 90.15(14), N1–Ni1–N1 180.000(1). **14:** Cu1–N1 1.936(4), Cu1–N1 1.936(4), Cu1–N1 1.936(4), Cu1–N1 1.936(4), N1–Cu1–N1 179.7(3), N1–Cu1–N1 88.5(2), N1–Cu1–N1 91.5(2), N1–Cu1–N1 91.5(2), N1–Cu1–N1 88.5(2), N1–Cu1–N1 179.7(3). **15:** Pd1–N1 1.986(4), Pd1–N1 1.986(4), Pd1–N3 1.990(3), Pd1–N3 1.990(3), N1–Pd1–N1 180.000(1), N1–Pd1–N3 91.52(16), N1–Pd1–N3 88.48(16), N1–Pd1–N3 88.48(16), N1–Pd1–N3 91.52(16), N3–Pd1–N3 180.0(2).

Межмолекулярные взаимодействия Cl $\cdots$ Cl наблюдаются для четырех атомов хлора (рис.8). Эти взаимодействия связывают комплексы в цепочку. Присутствует также дополнительный короткий контакт Cl $\cdots$ Cl (чуть больше суммы Ван-дер-Ваальсова радиусов Рис. 3). В результате образуется, в целом, двухмерная структура. Внутри цепочек расстояния Cl $\cdots$ Cl соотносятся с природой металлов: 3.342 (Cu) < 3.346 (Ni) < 3.387 Å (Pd). Однако, расстояния Cl $\cdots$ Cl между цепочками увеличиваются в следующем порядке: 3.672 (Ni) < 3.688 (Pd) < 3.785 Å (Cu).

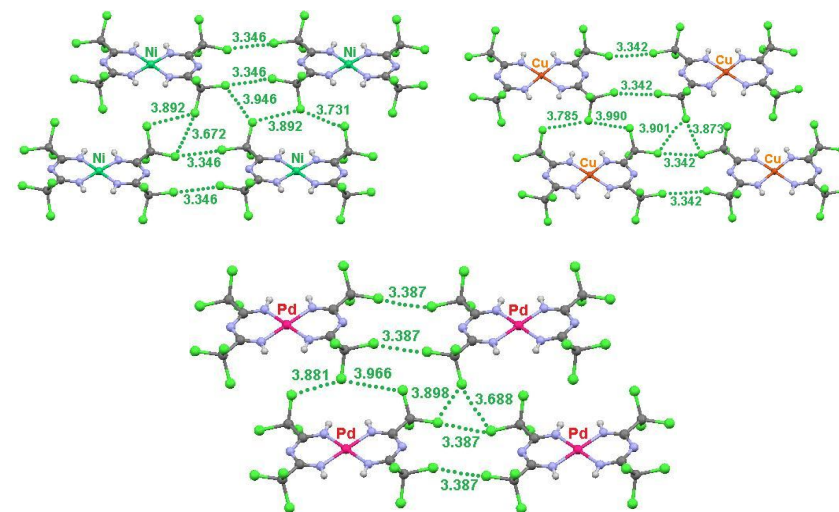


Рис. 8. Взаимодействия Cl $\cdots$ Cl в **13–15**.

Таким образом, нами осуществлен синтез и структурная характеристика мономерных комплексов Ni(II), Cu(II) и Pd(II) с хлорированными 1,3,5-триазапентадиенильными лигандами и выявлены структурные особенности данных комплексов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Исследована реакция каталитического олефинирования гидразонов метафталевого и терефталевого альдегидов. Показано, что это удобный подход для получения дивинилпроизводных с мета- и пара-расположением групп относительно бензольного кольца.
2. Изучены стереохимические особенности олефинирования гидразонов метафталевого и терефталевого альдегидов. Доказано, что преимущественно происходит образование диенов, в которых арильный фрагмент и наиболее стерически объёмный заместитель при обоих двойных связях расположены в *транс*-положении друг относительно друга. Как правило, из трех теоретически возможных изомеров, образуются лишь два изомера.
3. Разработан эффективный и стереоселективный метод получения фторсодержащих и функционально-замещенных алкенов на основе метафталевого и терефталевого альдегидов.
4. На примере реакции с гидразином показано, что гетероциклизация на основе 1,4-бис-(2-хлоро-2-циановинил) бензола может служить удобным методом получения бис-гетероциклических соединений.

5. Выявлено, что при попытке осуществить каталитическое олефинирование с использованием трихлорацетонитрила в присутствии аммиака происходит образование хелатного медного комплекса на основе триазапентадиенового лиганда.
6. Показано, что данный подход может быть распространен и на синтез комплексов с другими металлами. С помощью темплатного синтеза синтезированы триазапентадиеновые комплексы с медью, никелем и палладием, их строение исследовано с помощью рентгено-структурного анализа и показано, что комплексы с этими металлами имеют плоско-квадратное строение.

**Основное содержание диссертации опубликовано
в следующих работах:**

1. В.М.Музалевский, Е.С.Баленкова, А.В.Шагин, А.М.Магеррамов, Н.Г.Шихалиев, Н.В.Гурбанова, В.Г.Ненайденко. «Синтез производных пара-дивинилбензола реакцией каталитического олефинирования». / Вестник Московского Университета, химия 2011, том 52, № 6, стр. 456-460.
2. А.М.Магеррамов, Н.Г.Шихалиев, Н.В. Гурбанова, М.А. Мамедова, В.М. Музалевский, А.В.Шагин, Е.С.Баленкова, В.Г. Ненайденко «Терефталевый альдегид в реакции каталитического олефинирования». /Gənc Tədqiqatçıların Respublika Konfransı, Bakı, 2011, c.113-114.
3. А.М.Магеррамов, Н.Г.Шихалиев, Н.В.Гурбанова, В.М.Музалевский, А.В.Шагин, В.Г.Ненайденко, К.А.Потехин, В.Н.Хрусталева. « Синтез, молекулярная и кристаллическая структура бис-(2,4-бис(трихлорметил))1,3,5-триазапентадиената меди (II). // *Bakı Universiteti Xəbərləri*, №3, 2012, səh.17-25.
4. В.М.Музалевский, А.М.Магеррамов, Н.Г.Шихалиев, Н.В.Гурбанова, С.Дж.Гейдарова, Е.С.Баленкова, А.В.Шагин, В.Г.Ненайденко. «Синтез диенов на основе реакции каталитического олефинирования». Посвящается академику И.П. Белецкой в связи с юбилеем, Известия Академии Наук. // *Ж Известия*, 2012, с. 677–681.
5. А.М.Мəhərrəmov, N.Q.Şıxəliyev, M.A.Məmmədova, S.X.Heydərova, N.V.Qurbanova, A.N.Teymurova. “4-xlorasetofenonun katalitik olefinləşmə reaksiyası”./ *Kimyanın aktual problemləri VI Respublika Elmi Konfransı*, Bakı 2012, s.158-159.
6. Н.Г.Шихалиев, С.Дж. Гейдарова, М.А. Мамедова, А.Н.Теймурова, Н.В. Гурбанова, В.М. Музалевский, В.Г. Ненайденко. «Синтез 3,3'-(1,4-фенилен)бис(1Н-пиразол-5-амин) на основе реакции катали-

- тического олефинирования». / *Kimyanın aktual problemləri VI Respublika Elmi Konfransı*, Bakı 2012, s.165-166.
7. А.М.Магеррамов, Н.Г.Шихалиев, Н.В.Курбанова, А.В.Курбанов, К.А.Потехин, В.М.Музалевский, А.В.Шагин, В.Г.Ненайденко. «Синтез и кристаллическая структура бис-(2,4-бис(трихлорметил))-1,3,5-триазапентадиената Ni(II) и Pd(II)». / « *Koordinasion birləşmələr kimyası*” V Respublika Elmi Konfransı, 2012,
8. Namiq Q. Shixaliyev, Abel M. Maharramov, Atash V. Gurbanov, Nurana V. Gurbanova, Valentine G. Nenajdenko, Vasily M. Muzailevskiy, Kamran T. Mahmudov, Maximilian N. Kopylovich. « Synthesis and supramolecular arrangement of bis(2,4-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazapenta-dienato)-M(II)[M = Ni(II), Cu(II) and Pd(II)] complexes». // *Journal of Molecular Structure* 1041 (2013), pp.213-218.
9. Н.Г. Шихалиев, Н.В. Гурбанова, В.М.Музалевский, Е.С.Баленкова, А.В. Шагин, В.Г.Ненайденко, А.М Магеррамов. «Синтез производных мета-дивинилбензола реакцией каталитического олефинирования». // *Qafqaz Universiteti*, 2013, с.217-222.
10. Н.Г.Шихалиев, С.Дж. Гейдарова, Н.В. Гурбанова, В.М. Музалевский, А.В.Шагин, В.Г. Ненайденко, А.М.Магеррамов. «Синтез 5,5'-(1,4-фенилен)бис(1Н-пиразол-3-амин) на основе реакции каталитического олефинирования». // *Bakı Universiteti Xəbərləri*, 2013, с.9-14.
11. А.М.Магеррамов, Н.Г.Шихалиев, Н.В.Гурбанова, М.А. Мамедова, В.М.Музалевский, А.В.Шагин, В.Г. Ненайденко «1,3- и 1,4 бис-(2-хлоро-2циановинил) бензолы в органическом синтезе». *Kimyanın aktual problemləri VII Respublika Elmi Konfransı*, Bakı 2013, s.3-4.

Katalitik olefinləşmə reaksiyası əsasında ikiəvəzli divinilbenzolların sintezi və bəzi çərilmələri

XÜLASƏ

İşdə tərkibində iki karbonil qrupu saxlayan birləşmələrin tereftal və izotereftal aldehidlərinin hidrozonlarının katalitik olefinləşmə reaksiyası tədqiq edilmişdir. Bu reaksiyasının köməyi ilə uyğun divinilbenzolların heminal dihalogen və funksional əvəzli törəmələri çox asanlıqla sintez olunmuşdur. Bununla yanaşı tərkibində flüor atomu saxlayan və funksional əvəzli alkenlərin alınması üçün effektiv və stereoselektiv üsul işlənib hazırlanmışdır.

Tereftal və izotereftal aldehidlərinin hidrozonlarının olefinləşməsinin stereokimyəvi xüsusiyyətləri öyrənilmişdir. Aril fraqmentinin və daha sterik həcmə malik əvəzədicinin ikiqat rabitədə bir birinə nəzərən trans vəziyyətdə yerləşməsi katalitik olefinləşmə reaksiyasın zamanı E,E-izomerlərin əmələ gəlməsinin üstünlüyü NMR metodu ilə təsdiq edilmişdir.

Sintez edilmiş maddələr polimer sənayesindən başqa zərif üzvi sintezdə də böyük praktiki əhəmiyyətə daşıyan birləşmələrdir. Tereftal aldehidinin hidrazonunun trixlorasetonitrillə katalitik olefinləşməsindən əmələ gələn 1,4 bis(2-xlor-2-sianovinil)benzolun hidrazin hidratla reaksiyasından 5,5'-(1,4-fenilen)bis(1H-pirazol-3-amin) sintez edilmişdir. Bu üsul çox sadədir və yüksək çıxımla aminopirazolun alınmasına imkan verir.

Müəyyən edilmişdir ki, trixlorasetonitrilin ammoniyak iştirakında katalitik olefinləşmə reaksiyası triazopentadien liqandı əsasında Cu (II) kompleksinin əmələ gəlməsi ilə nəticələnir. Reaksiyaların ümumiliyini, onun universal xarakter daşdığını müəyyənləşdirmək üçün ilk dəfə olaraq digər keçid metallarından olan Ni(II), Pd(II) və Cu(II) ilə də eyni şəraitdə reaksiyalar aparılmış və sintez edilmiş komplekslərin molekulyar quruluşu RQA metodu ilə müəyyən edilmişdir.

The synthesis and some transformations of disubstituted divinylbenzenes on the base of the reaction of catalytic olefination

SUMMARY

In the present work has been investigated the reaction of catalytic olefination of compounds, which contained two carbonyl groups, by hydrazones of terephthalic and isoterphthalic aldehydes, and have been elaborated the easy obtaining methods of the divinyl derivatives in the meta-and para-positions.

The stereochemical features of the olefination of hydrazones of terephthalic and isoterphthalic aldehydes have been studied.

The location of an aryl fragment and a sterically bulky substituent in the trans-position comparative to each other with respect to the double bond during the reaction of catalytic olefination leads to the formation of E, E-isomers and it was proved by NMR spectroscopy.

On the base of terephthalic and isoterphthalic aldehydes have been elaborated the effective and stereoselective obtaining method of fluorine-contained and functionally substituted alkenes.

Except the polymer industry, the synthesized compounds have the widely practical importance in various fields of the thin organic chemistry.

From reaction of catalytic olefination of the hydrazone of terephthalic aldehyde and trichloroacetonitrile was obtained the nitrile and subsequently interaction with hydrazine hydrate forms the 5,5'-(1,4-phenylene)bis(1H-pyrazol-3-amine).

This method is so simple and allows to obtain the aminopyrazolone with good yield.

It has been established that in the presence of ammonium the reaction of catalytic olefination of trichloroacetonitrile leads to the formation of the copper complex on the base of triazopentadiene ligand.

For determining the universal nature and generality of these reactions at the first time under the same conditions were carried out the reactions with other transition metals Ni (II), Pd (II) and Cu (II) and the molecular structure of the synthesized complexes has been determined by X-ray diffraction method.

NURANƏ VAQİF QIZI QURBANOVA

**KATALİTİK OLEFİN LƏŞMƏ REAKSİYASI ƏSASINDA
İKİƏVƏZLİ DİVİNİLBENZOLLARIN SİNTEZİ VƏ
BƏZİ ÇEVİRİLMƏLƏRİ**

2306.01- Üzvi kimya

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru alimlik dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I