

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.26:544.142.4:547.831

СТРОЕНИЕ НОВОЙ 8-ГИДРОКСИХИНОЛИНОВОЙ ЛИГАНДНОЙ СИСТЕМЫ
С 1,3-ТРОПОЛОНОВЫМ ФРАГМЕНТОМ

В.В. Ткачёв, Г.В. Шилов, С.М. Алдошин

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия
E-mail: vatka@icp.ac.ru

Статья поступила 12 октября 2015 г.

Исследовано строение двух новых производных 8-гидроксихинолина с 1,3-трополоновым фрагментом во втором положении хинолинового кольца как перспективно новой полидентатной системы с расширенными координационными возможностями.

DOI: 10.15372/JSC20160829

Ключевые слова: 8-гидроксихинолин, 1,3-трополоны, рентгеноструктурный анализ, перспективы комплексообразования, перспективно новая полидентатная система с расширенными координационными возможностями.

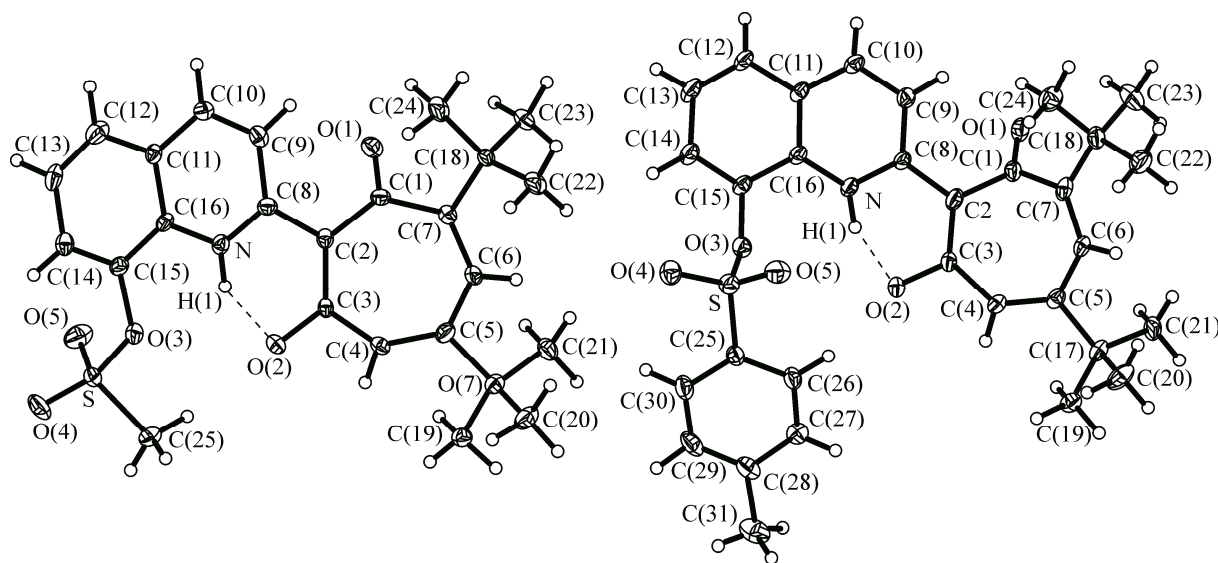
Ранее показано [1], что конденсация 3,5-ди-(*трет*-бутил)-1,2-бензохинона с 2-метиленихинонами приводит не к *о*-метиленихинонам, а к ранее неизвестным β -трополонам, что расширило спектр применения этой реакции на другие пространственно-затрудненные *о*-хиноны и открыло путь к получению систематических серий ранее недоступных 2-замещенных 1,3-трополонов, поскольку высокая реакционная способность в сочетании с относительной термической стабильностью, характерной для пространственно-затрудненных хинонов, делают их особенно привлекательными для получения новых типов соединений, которые могут обладать практически полезными свойствами, в том числе и высокой биологической активностью, зависящей от природы периферических фрагментов и их положения в семичленном кольце [2, 3]. В частности, трополон и его производные являются перспективными противоопухолевыми соединениями [4]. Учитывая широкое использование 8-гидроксихинолина и его производных в качестве хелатирующих лигандных систем для получения разнообразных фото- и электролюминесцентных металлокомплексов [5], высокоселективных флуоресцентных хемосенсоров на катионы металлов [6], а также в связи с их высокой биологической активностью предпринята попытка расширения координационных возможностей данной лигандной системы. Следует отметить, что все попытки получить комплекс с использованием хелатного цикла N—C—C—O в исследованных β -трополонах не увенчались успехом.

С целью получения новой перспективно полидентатной лигандной системы на основе 8-гидроксихинолина с 1,3-трополоновым фрагментом во втором положении хинолинового кольца разработан оригинальный трехстадийный метод синтеза, подробно описанный в [7] и где для одного из продуктов — 5,7-ди(*трет*-бутил)-2-(8-гидроксихинолин-2-ил)-1,3-трополона приведены результаты рентгеноструктурного исследования и показано, что наличие в монокристалле молекул растворителя в соотношении 1:1 и участие атома водорода ОН-группы в 8 положении 8-гидроксихинолиновой лигандной системы в реализации водородной связи молекула—растворитель вызвало разворот атома водорода ОН-группы в сторону, противоположную трополоновому циклу. В данной работе сообщается о рентгеноструктурном исследовании его метил- (I)

и толил-сульфонилового (II) производных. Для (I) и (II) параметры элементарной ячейки кристалла и трехмерный набор интенсивностей получены на автодифрактометре 'Xcalibur, Eos' (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор).

Светло-желтые монокристаллы I — $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{NO}_5\text{S}$ исследовали при температуре 100 К $M = 455,55$ — триклинные: $a = 5,8144(3)$, $b = 11,3680(5)$, $c = 18,1682(9)$ Å, $\alpha = 97,648(4)$, $\beta = 95,955(4)$, $\gamma = 103,149(4)^\circ$, $V = 1147,8(1)$ Å³, $Z = 2$, $\rho(\text{выч.}) = 1,318$ г/см³, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0,178$ мм⁻¹, пр. гр. $P-1$. Интенсивности 8419 рефлексов измерены в интервале углов ($2\theta \leq 53,0^\circ$) методом ω -сканирования с монокристалла размерами $0,50 \times 0,13 \times 0,10$ мм. Проведен эмпирический учет поглощения по процедуре Multiscan. После исключения систематически погашенных рефлексов и усреднения интенсивностей эквивалентных рефлексов рабочий массив измеренных $F^2(hkl)$ и $\sigma(F^2)$ составил 4738 независимых рефлексов, из которых 3782 с $F^2 > 2\sigma(F^2)$. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов (МНК) по F^2 по программе SHELXTL в анизотропном приближении для неводородных атомов, в кристаллической структуре I большинство атомов Н были локализованы в синтезе Фурье разностной электронной плотности, далее координаты и изотропные тепловые параметры всех атомов Н вычислялись в процедуре МНК по модели "наездника". В последнем цикле полноматричного уточнения абсолютные сдвиги всех 289 варьируемых параметров структуры были меньше 0,001 σ . Конечные параметры уточнения: $R_1 = 0,045$, $R_w = 0,10$; GOOF 1,04 по наблюдаемым отражениям. После завершения уточнения максимальное и минимальное значения разностной электронной плотности составили 0,273 и $-0,339$ е/Å³.

Аналогичные значения для светло-желтых монокристаллов II — $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{NO}_5\text{S}$, 150 К, $M = 531,64$, — моноклинные: $a = 17,0584(2)$, $b = 8,70286(11)$, $c = 18,8920(2)$ Å, $\beta = 95,4646(11)^\circ$, $V = 2791,90(6)$ Å³, $Z = 4$, $\rho(\text{выч.}) = 1,265$ г/см³, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0,156$ мм⁻¹, пр. гр. $P2(1)/n$. Интенсивности 31308 рефлексов измерены в интервале углов ($2\theta \leq 62,0^\circ$) с монокристалла размерами $0,38 \times 0,25 \times 0,18$ мм, 8908 независимых рефлексов, из которых 7417 с $F^2 > 2\sigma(F^2)$. В последнем цикле полноматричного уточнения абсолютные сдвиги всех 343 варьируемых параметров структуры были меньше 0,001 σ . Конечные параметры уточнения: $R_1 = 0,0404$, $R_w = 0,10$; GOOF 1,04 по наблюдаемым отражениям. После завершения уточнения максимальное и минимальное значения разностной электронной плотности составили 0,386 и $-0,364$ е/Å³. Строение I и II представлено на рисунке. Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL [8]. CIF-файлы, содержащие полную информацию об исследованных структурах,



Строение I и II в проекции на плоскость наименьшего перекрытия

депонированы в CCDC под номерами 1424555 и 1424556, откуда могут быть свободно получены по запросу на интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

К настоящему времени исследовано строение целого ряда соединений β -трополона с различными заместителями в хинолиновой части (см. [9] и библиографию в ней), в которых реализуется сильная внутримолекулярная водородная связь H(1)...O(2) (в обозначениях рисунка). В исследованных соединениях **I** и **II** детали строения хинолинового и трополонового фрагментов близки к полученным ранее [9], это касается и параметров возможного хелатного цикла в процессе комплексообразования — фрагмента N—C—C—C—O—H (в скобках значения для **II**): N—H(1) = 0,86 (0,90), H(1)...O(2) = 1,72 (1,64), N—O(2) = 2,445(2) (2,471(2)) Å; угол N—H(1)—O(2) = 140 (151)°.

Можно предположить, что в данных соединениях помимо возможной координации за счет атома кислорода при атоме углерода в 8 положении гидроксихинолина, как это описано в [7], наличие в исследованных молекулах атомов кислорода SO₂-групп и перспектива разворота фрагмента вокруг связи C—O расширит возможности исследованных соединений за счет привлечения "дополнительных" атомов кислорода, как это наблюдается для комплексов цинка [10] и магния [11], в которых атомы кислорода S=O групп фрагмента участвуют в комплексообразовании.

Авторы благодарят А.А. Колодину за предоставление образцов для исследования, И.Е. Михайлова за интерес к работе и Программу фундаментальных исследований Президиума РАН "Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов" за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Komissarov V., Bang D., Minkin V., Aldoshin S., Tkachev V., Shilov G. // *Mendeleev Commun.* – 2003. – **13**, N 5. – P. 219.
2. Ishihara M., Wakabayashi H., Motohashi N., Sakagami H. // *Anticancer Res.* – 2010. – **30**. – P. 129.
3. Koufaki M., Theodorou E., Alexi X., Nikoloudaki F., Alexis M.N. // *Eur. J. Med. Chem.* – 2010. – **45**. – P. 1107.
4. Bandgar B.P., Totre J.V., Gawande S.S., Khobragade C.N., Warangkar S.C., Kadam P.D. // *Bioorg. Med. Chem.* – 2010. – **18**. – P. 6149.
5. (a) Hunga L.S., Chen C.H. // *Mater. Sci. Engineer.* – 2002. – **39**. – P. 143. (b) Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Starikov D.A., Mikhailova O.I., Minkin V.I. // *Vestn. Yuzhn. Nauch. Tsentra.* – 2010. – **6**. – P. 32.
6. Zhang H., Wang Q.-L., Jiang Y.-B. // *Tetrahedron Lett.* – 2007. – **48**. – P. 3959.
7. Михайлов И.Е., Колодина А.А., Душенко Г.А., Артюшкина Ю.М., Ткачев В.В., Алдошин С.М., Саятин Ю.А., Минкин В.И. // *Химия гетероцикл. соед.* – 2014. – № 6. – С. 897–907.
8. Sheldrick G.M. (8/06/2000). SHELXTL v. 6.14, Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
9. Саятин Ю.А., Тушаева И.О., Гусаков Е.А., Шилов Г.В., Ткачев В.В., Алдошин С.М., Минкин В.И. // *Докл. АН.* – 2015. – **460**, № 4. – С. 412.
10. Shuangliu Zhou, Yongyao Jiang, Tao Xie, Zhanshuan Wu, Linmin Zhou, Wenjing Xu, Lijun Zhang, Shaowu Wang. // *Chin. J. Chem.* – 2012. – **30**. – P. 2176.
11. Po-Sheng Chen, Yi-Chang Liu, Chia-Her Lin, Bao-Tsan Ko. // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2011. – **48**. – P. 3564.