

## Новые макроциклические лиганды на основе гетероциклических диальдегидов

Кудякова Ю.С.,\* Бургарт Я.В., Салоутин В.И.

Институт органического синтеза им.И.Я. Пастовского УрО РАН, ул. С.Ковалевской / Академическая, 22/20, Екатеринбург. Тел: 343 362 3229; E-mail: kud@ios.uran.ru

В результате бис-конденсации этилового эфира 2-[(2-аминофенил)аминометилден]-3-оксо-3,3,4,4-тетрафторпентановой кислоты и диэтилового эфира 2-[(2-аминофенил)аминометилден]малоновой кислоты с гетероциклическими диальдегидами получены новые макроциклические гетероатомные поданды, которые, в зависимости от природы 1,3-дикарбонильного фрагмента, могут содержать одну или две хелатирующие полости.

### Введение

Макроциклические и макроациклические соединения интересны с точки зрения их роли в молекулярных процессах, происходящих в биохимии, катализе, а также в явлениях инкапсуляции, активации, транспорта и разделения ионов и молекул.<sup>1</sup> Основания Шиффа (соединения, содержащие азометиновую C=N-группу) активно используют в этих исследованиях благодаря легкости их получения и универсальности.<sup>2</sup>

### Результаты и обсуждение

Ранее<sup>3</sup> нами была показана возможность использования этил-2-[(2-аминофенил)амино-

метилден]-3-оксо-3-полифторалкилпропионатом **1** для получения несимметричных лигандов, имеющих один центр комплексообразования, в результате конденсации с моноальдегидами. Целью данной работы является синтез полидентатных гетероатомных лигандов на основе эфиров **1a,b** и гетероциклических диальдегидов, содержащих в своей структуре донорные атомы (N-, S-), способные участвовать в дополнительной координации с ионами металлов, а также в создании единой полиеновой системы.

В результате взаимодействия эфиров **1** и альдегидов (схема) были получены продукты бис-

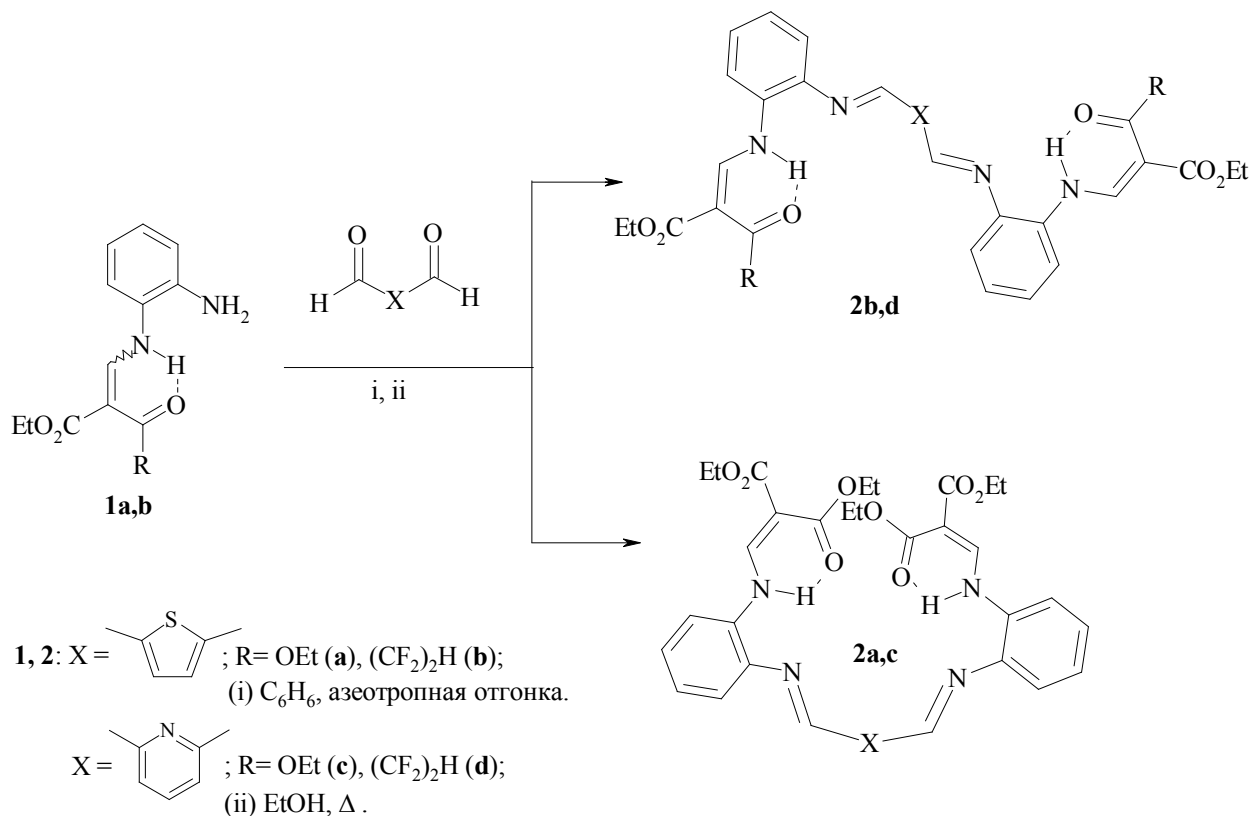


Схема. Взаимодействие эфиров **1** с диальдегидами

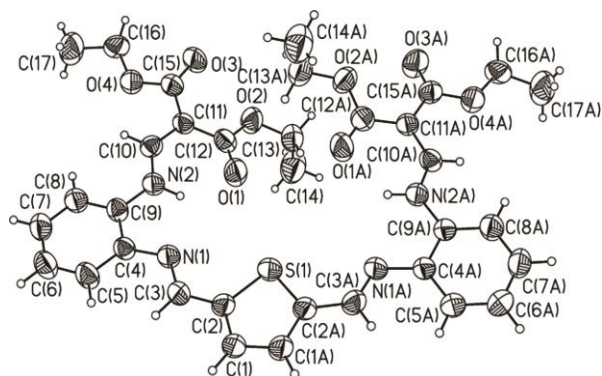


Рис. 1. Общий вид молекулы **2a**

конденсации **2**, которые охарактеризованы методами ИК и  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектроскопии, а также с помощью элементного анализа.

На примере соединений **2a,b** выявлено влияние природы заместителя на пространственное строение образующихся лигандов. Так, по данным РСА, симметричные фрагменты диэтил-2-[(2-аминофенил)аминометилиден]малоната **2a** в кристалле (рис. 1) находятся в *цис*-положении относительно тиофенового цикла. При этом атомы кислорода карбонильных групп, связанные с *NH*-группами фенилендиаминового мостика ВМВС, образуют единую макроциклическую полость.

В отличие от нефторированного диазометина **2a**, соединение **2b**, содержащее два фторалкильных заместителя, имеет два независимых координационных узла, которые связаны между собой центральным тиофеновым циклом и находятся в транс-положении относительно друг друга (рис. 2).

### Экспериментальная часть

ИК спектры записали на ИК-Фурье спектрометре «Perkin Elmer Spectrum One» в интервале 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  с использованием приставки диффузного отражения. Спектры ЯМР получали на спектрометрах «Bruker DRX-400» ( $^1\text{H}$ : 400 МГц, относительно  $\text{Me}_4\text{Si}$ ,  $^{19}\text{F}$ : 376 МГц, относительно  $\text{C}_6\text{F}_6$ ) в растворе  $\text{CDCl}_3$ . Химические сдвиги измеряли с точностью до 0.01 м.д., КССВ - с точностью до 0.1 Гц. Элементный анализ был выполнен с помощью элементного анализатора «Perkin Elmer PE 2400» серия 2 CHNS-O EA 1108.4. Температуры плавления измерены в открытых капиллярах на аппарате для определения точки плавления «Stuart SMP3». Контроль за ходом реакций осуществляли методом тонкослойной хроматографии на пластинах Alugram Sil G/UV<sub>254</sub>.

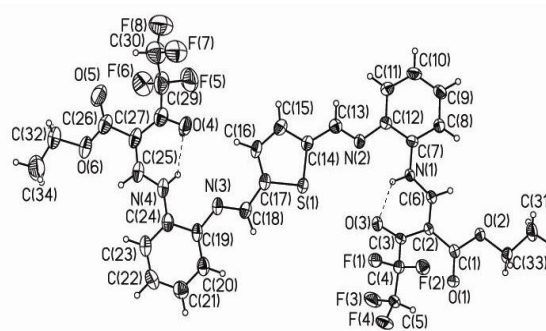


Рис. 2. Общий вид молекулы **2b**

Исходные диэтил-2-[(2-аминофенил)аминометилиден]малонат **1a** и этил-2-[(2-аминофенил)аминометилиден]-3-оксо-3,3,4,4-тетрафторпентаоат **1b** получены по описанным ранее методикам.<sup>4,5</sup>

**Получение продуктов 2a,b** (общая методика): смесь 0.007 моль эфира **1a,b**, 0.003 моль 2,5-тиофендикарбоксальдегида и 2 мл ледяной уксусной кислоты в 40 мл бензола кипятили с азеотропной отгонкой воды в течение 15 ч. Затем реакционную массу упаривали, образовавшийся осадок кристаллизовали из диэтилового эфира.

**Получение продуктов 2c,d** (общая методика): смесь 0.007 моль эфира **1a,b** и 0.003 моль 2,6-пиридиндикарбоксальдегида в 50 мл абсолютного этанола кипятили при перемешивании в течение 3 ч. Выпавший осадок отфильтровали и перекристаллизовали из этанола.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-96017) и программ Президиума РАН (№ 09-П-3-1013 и № 09-Т-3-1024).

### Библиографический список

- Lindoy L.F. *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*. Cambridge: Cambridge University, 1989.
- Vigato P.A., Tamburini S // *Coordination Chemistry Reviews*. 2004. Vol. 248. P. 1717.
- Кудякова Ю.С., Горяева М.В., Бургарт Я.В., Салоутин В.И. // *Известия Академии Наук. Серия химическая*. 2010. №9. С.1707.
- Jäger E.-G. // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1967. Vol. 349. P. 139.
- Кудякова Ю.С., Горяева М.В., Бургарт Я.В., Слепухин П.А., Салоутин В.И. // *Известия Академии Наук. Серия химическая*. 2010. №8. С. 1544.