

## СИНТЕЗ И ГИДРОФОСФОРИЛИРОВАНИЕ $\pi$ -КОМПЛЕКСОВ ДИБЕНЗИЛИДЕНАЦЕТОНА И ЦИКЛИЧЕСКИХ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОНОВ С ГОМОКАРБОНИЛЬНЫМИ И КАРБОНИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ МОЛИБДЕНА

© А. И. Курамшин,<sup>1@</sup> С. З. Вацадзе,<sup>2</sup> В. И. Галкин,<sup>1</sup> Р. А. Черкасов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский федеральный университет  
Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18; e-mail: fea\_naro@mail.ru  
<sup>2</sup>Московский государственный университет

*Изучено взаимодействие дибензилидиденацетона и циклических кросс-сопряженных диенонов с гексакарбонилмолибденом(0) и бис[трикарбонил(циклопентадиенил)молибденом(0)]. Установлено, что независимо от типа комплекса молибдена и структуры диенона реализуется  $\eta^2$ -(C,C),  $\eta^2$ -(C,O)-тип координации органического соединения с металлом. Продемонстрирована возможность изменения направления реакционной способности полидентатных лигандов при их координации.*

**Ключевые слова:** кросс-сопряженные диеноны, карбонильные комплексы молибдена, внутрисферное гидрофосфорилирование, реакция Пудовика, реакция Абрамова.

Громадный синтетический потенциал двойной углерод-углеродной связи, сопряженной с карбонильной группой, давно и успешно применяется в органической химии [1]. Проведенное ранее нами [2–7] исследование внутрикоординационного гидрофосфорилирования неопределенных гетеродиеновых лигандов показало существенное влияние на синтетический результат реакции как металлоостава комплекса, так и характера внутримолекулярных электронных взаимодействий в молекуле неопределенного координированного субстрата, в частности, наличия или отсутствия (нарушения) сопряжения. Мы предположили, что удлинение цепи сопряжения приведет к еще большей стабилизации металлоорганических и фосфаметаллоорганических соединений и для проверки этой гипотезы использовали в данной работе представителей более сложного класса лигандов – сопряженных диенонов. Введение в сопряжение с кето-функцией двух двойных связей дает возможность осуществлять ряд дополнительных превращений [8]. Такие соединения, называемые кросс-сопряженными диенонами или диарилиденовыми производными кетонов, привлекают внимание исследователей богатым синтети-

ческим потенциалом и широким кругом практического применения, прежде всего в биологии и сельском хозяйстве [9, 10]. С недавних пор кросс-сопряженные диеноны стали применять в качестве лигандов для получения дискретных и полимерных координационных соединений [11–13].

Нами были выбраны дибензилидиденацетон и четыре циклических диенона, полученных альдольно-кетоновой конденсацией циклопентанона и циклогексанона с бензальдегидом и 4-пиридинкарбальдегидом [8]. Наличие в этих соединениях фенильных и пиридиновых заместителей могло, по нашему мнению, способствовать дополнительному связыванию лиганда с металлоцентром, что привело бы, в конечном счете, к дополнительному упрочнению как получаемых металлоорганических соединений, так и продуктов их внутрикоординационного гидрофосфорилирования. Кроме того, комплексы с дополнительными донорными сайтами в виде пиридиновых неподеленных пар могут рассматриваться как предшественники более сложных, надмолекулярных, структур, т. е. служить металлолигандами для дизайна координационных полимеров [14].

Соединения **26–35** получали аналогично. Спектральные характеристики этих соединений представлены в табл. 4.

### Список литературы

- [1] Анаников В.П., Хемчян Л.Л., Иванова Ю.В., Бухтияров В.И., Сорокин А.М., Просвирин И.П., Вацадзе С.З., Медведько А.В., Нуриев В.Н., Дильман А.Д., Левин В.В., Коптюг И.В., Ковтунов К.В., Живонитко В.В., Лихолобов В.А., Романенко А.В., Симонов П.А., Ненайденко В.Г., Шматова О.И., Музалевский В.М., Нечаев М.С., Асаченко А.Ф., Морозов О.С., Дзевяков П.Б., Осипов С.Н., Воробьева Д.В., Топчий М.А., Зотова М.А., Пономаренко С.А., Борщев О.В., Лупоносков Ю.Н., Ремпель А.А., Валева А.А., Стахеев А.Ю., Турова О.В., Машковский И.С., Сысолятин С.В., Малихин В.В., Бухтиярова Г.А., Терентьев А.О., Крылов И.Б. // Усп. хим. 2014. Т. 83. № 10. С. 885; Ananikov V.P., Khemchyan L.L., Ivanova Yu.V., Bukhtiyarov V.I., Sorokin A.M., Prosvirin I.P., Vatsadze S.Z., Medved'ko A.V., Nuriev V.N., Dilman A.D., Levin V.V., Koptuyug I.V., Kovtunov K.V., Zhivonitko V.V., Likholobov V.A., Romanenko A.V., Simonov P.A., Nenajdenko V.G., Shmatova O.I., Muzalevskiy V.M., Nechaev M.S., Asachenko A.F., Morozov O.S., Dzhevakov P.B., Osipov S.N., Vorobyeva D.V., Topchiy M.A., Zotova M.A., Ponomarenko S.A., Borshchev O.V., Luponosov Yu.N., Rempel A.A., Valeeva A.A., Stakheev A.Yu., Turova O.V., Mashkovsky I.S., Sysolyatin S.V., Malykhin V.V., Bukhtiyarova G.A., Terent'ev A.O., Krylov I.B. // Russ. Chem. Rev. 2014. Vol. 83. N 10. P. 885. DOI: 10.1070/RC2014v083n10ABEH004471.
- [2] Галкин В.И., Галкина И.В., Курди Х.А., Денисов Б.В., Черкасов Р.А. // Металлоорг. хим. 1990. № 3. С. 1429.
- [3] Курамшин А.И., Карпенко Е.А., Черкасов Р.А. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 2. С. 215; Kuramshin A.I., Karpenko E.A., Cherkasov R.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2001. Vol. 71. N 2. P. 191. DOI: 10.1023/A:1012382918075.
- [4] Курамшин А.И., Павлова И.В., Черкасов Р.А. // ЖОрХ. 2004. Т. 40. Вып. 1. С. 54; Kuramshin A.I., Pavlova I.V., Cherkasov R.A. // Russ. J. Org. Chem. 2004. Vol. 40. N 1. P. 45. DOI: 10.1023/B:RUJO.0000034908.92258.17.
- [5] Курамшин А.И., Курамшина Е.А., Черкасов Р.А. // ЖОрХ. 2004. Т. 40. Вып. 11. С. 1315; Kuramshin A.I., Kuramshina E.A., Cherkasov R.A. // Russ. J. Org. Chem. 2004. Vol. 40. N 9. P. 1265. DOI: 10.1007/s11178-005-0003-7.
- [6] Курамшин А.И., Курамшина Е.А., Черкасов Р.А. // ЖОрХ. 2005. Т. 41. Вып. 5. С. 665; Kuramshin A.I., Kuramshina E.A., Cherkasov R.A. // Russ. J. Org. Chem. 2005. Vol. 41. N 5. P. 649. DOI: 10.1007/s11178-005-0221-z
- [7] Курамшин А.И., Асафьева Е.В., Черкасов Р.А. // ЖОрХ. 2005. Т. 41. Вып. 5. С. 793; Kuramshin A.I., Asafyeva E.V., Cherkasov R.A. // Russ. J. Org. Chem. 2005. Vol. 41. N 5. P. 779. DOI: 10.1007/s11178-005-0245-4.
- [8] Вацадзе С.З., Голиков А.Г., Кривенько А.П., Зык Н.В. // Усп. хим. 2008. Т. 77. № 8. С. 707; Vatsadze S.Z., Golikov A.G., Kriven'ko A.P., Zyk N.V. // Russ. Chem. Rev. 2008. Vol. 77. N 8. P. 661. DOI: 10.1070/RC2008v077n08ABEH003771.
- [9] Вацадзе С.З., Манаенкова М.А., Свириденкова Н.В., Зык Н.В., Крутько Д.П., Чураков А.В., Антипин М.Ю., Ховард Дж.А.К., Ланг Х. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. № 7. С. 1141; Vatsadze S.Z., Manaenkova M.A., Sviridenkova N.V., Zyk N.V., Krutko D.P., Churakov A.V., Antipin M.Yu., Howard J.A.K., Lang H. // Russ. Chem. Bull. 2006. N 7. P. 1184. DOI:???
- [10] Vatsadze S.Z., Kovalkina M.A., Sviridenkova N.V., Zyk N.V., Churakov A.V., Kuz'mina L.G., Howard J.A.K. // Cryst. Eng. Commun. 2004. Vol. 23. N 6. P. 112. DOI:???
- [11] Cersosimo U., Sgorbissa A., Foti C., Drioli S., Angelica R., Tomasella A., Picco R., Semrau M. S., Storici P., Benedetti F., Berti F., Brancolini C. // J. Med. Chem. 2015 Vol. 58. N 16. P. 1691. DOI:???
- [12] Vatsadze S.Z., Kovalkina M.A., Sviridenkova N.V., Zyk N.V., Churakov A.V., Kuz'mina L.G., Howard J.A.K. // Cryst. Eng. Commun. 2004. Vol. 6. P. 112. DOI: 10.1039/B402418D. **повтор [10]**
- [13] Вацадзе С.З., Вацадзе И.А., Манаенкова М.А., Зык Н.В., Чураков А.В., Антипин М.Ю., Ховард Дж.А.К., Ланг Х. // Изв. АН. Сер. хим. 2007. № 10. С. 1712; Vatsadze S.Z., Vatsadze I.A., Manaenkova M.A., Zyk N.V., Churakov A.V., Antipin M.Yu., Howard J. A. K., Lang H. // Russ. Chem. Bull. 2007. N 10. P. 1775. DOI:???
- [14] Aly A.A.M., Vatsadze S.Z., Chernikov A.V., Walfort B., Rüf-fer T., Lang H. // Polyhedron. 2007. Vol. 26. N 14. P. 3925. DOI: 10.1016/j.poly.2007.04.045.
- [15] Faller J.W., Ma Y., Smart C.J., Di Verdi M.J. // J. Organomet. Chem. 1991. Vol. 420. N 2. P. 237. DOI:???
- [16] Caldarelli J.L., Wagner L.E., White P.S., Templeton J.L. // J. Am. Chem. Soc. 1994. Vol. 116. N 6. P. 2878. DOI:???
- [17] Beddoes R.L., Hinchliffe J.R., Moorcroft D., Whiteley M.W. // J. Organomet. Chem. 1998. Vol. 560. P. 265. DOI:???
- [18] Comprehensive Organometallic Chemistry / Ed. G. Wilkinson. **Город???**: Pergamon Press, 1980. Vol. 3. P. 1176.
- [19] Коновалова И.В., Бурнаева Л.М. Реакция Пудовика. Казань: Изд. Казанск. унив., 1991. 147 с.
- [20] Shafiq F., Szalda D.J., Creutz C., Bullock M. // Organometallics. 2000. Vol. 19. N 5. P. 824. DOI:???
- [21] Арбузов Б.А., Тудрий Г.А., Фуженкова А.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 7. С. 1585.
- [22] Органикум. Практикум по органической химии / **Под ред. ?????** М.: Мир, 1979. Т. 2. 353 с.
- [23] Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1986. Т. 6. С. 1976.
- [24] Кормачев В.В., Федосеев М.С. Препаративная химия фосфора. Пермь: УРО РАН, 1992. 468 с.