

С. З. Вацадзе, С. Е. Сосонюк, Н. В. Зык,
К. А. Потехин, О. И. Левина, Ю. Т. Стручков, Н. С. Зефиров

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ
3,7-ДИ(2-ПРОПЕНИЛ)-1,5-ДИФЕНИЛ-3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]-
НОНАН-9-ОНА С ХЛОРИДОМ МЕДИ (II)*

Исследована молекулярная и кристаллическая структура комплексного соединения 3,7-ди(2-пропенил)-1,5-дифенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она с хлоридом меди (II). Впервые показано, что причиной искажения координационного полизэдра металла является взаимодействие заместителей у атомов азота с атомами галогена.

Производные 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана (биспидины), структурные аналоги природных алкалоидов люпинового ряда, проявляют различные виды физиологической активности, что объясняется способностью этих соединений образовывать устойчивые комплексы со многими металлами [2—7]. Координационные особенности подобных комплексов заключаются в том, что лиганд образует с ионом металла устойчивую диазаметаллациклическую структуру типа адамантана [8, 9]. При этом можно ожидать, что комплексы, образуемые с различными по размерам ионами металлов, будут иметь существенно разные константы устойчивости; это подтверждается данными [10, 11].

В настоящей работе мы исследовали спектральные и структурные особенности комплексного соединения I, полученного по модифицированной методике [10] с использованием безводного хлорида меди (II) и 3,7-ди(2-пропенил)-1,5-дифенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она [12]. Соединение I, перекристаллизованное из этанола, представляет собой ярко-зеленое кристаллическое вещество с температурой плавления 162...164 °C (с разл.). В ИК спектре соединения I полоса поглощения карбонильной группы проявляется при 1750 cm^{-1} и по сравнению с исходным биспидоном сдвинута на 25 cm^{-1} в коротковолновую область. Данный сдвиг наблюдается для всех изученных нами комплексных соединений биспидонов с ионами меди и может служить критерием их образования [13].

Кристаллы соединения I моноклинные, при $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ $a = 15,496(3)$, $b = 20,334(4)$, $c = 15,334(5)\text{ \AA}$, $\beta = 90,34(2)^{\circ}$, $V = 4832(4)\text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $d_{\text{выч}} = 1,39\text{ g/cm}^3$, пр. гр. $P2_1/c$. Параметры ячейки и интенсивности 3671 отражений с $I > 3\sigma$ (I) измерены на автоматическом дифрактометре Syntex P2₁ ($\lambda\text{MoK}\alpha$, $2\theta/\theta$ -сканирование, $\theta < 26^{\circ}$). Структура расшифрована патерсоновским методом. Атомы водорода локализованы из разностного синтеза электронной плотности. Уточнение структуры в анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении доведено до $R = 0,038$, $R_w = 0,038$. Координаты атомов двух кристаллографически независимых базисных молекул А и Б представлены в табл. 1, длины связей и валентные углы — в табл. 2 и 3.

Перспективный вид одной из базисных молекул комплекса I с нумерацией атомов показан на рис. 1. Среднее значение длин связей в бициклическом каркасе молекулы составляет для $C_{sp^3} — C_{sp^3}$ $1,542(7)\text{ \AA}$, $C_{sp^3} — C_{sp^3}$ $1,534(8)\text{ \AA}$ и $C_{sp^3} — N$ $1,486(7)\text{ \AA}$, что в пределах точности эксперимента совпадает с их среднестатистическими значениями [14].

* Сообщение 2 серии «Комплексообразующие свойства 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов».

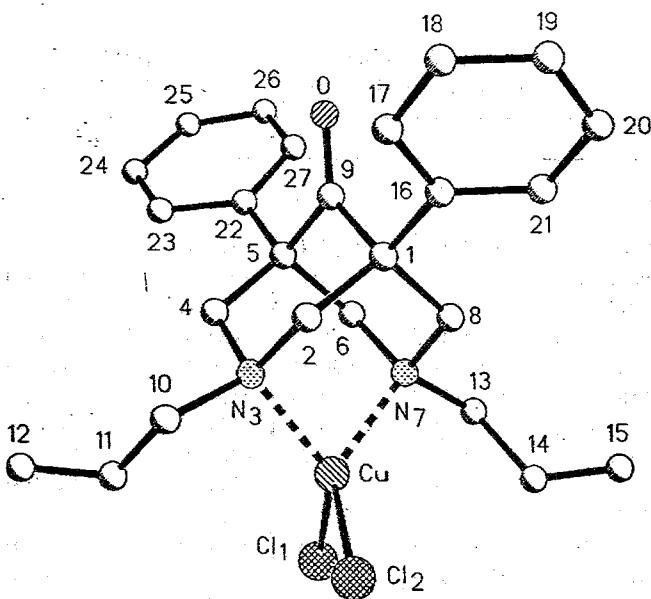


Рис. 1. Перспективный вид одной из базисных молекул I

Среднее значение длины связей Cu—N и Cu—Cl составляет 2,011(4) Å и 2,225(4) Å, что меньше среднестатистических значений на 0,04 Å и 0,02 Å соответственно [15].

На рис. 2 приведена проекция одной из базисных молекул на плоскость $C_{(2)}C_{(4)}C_{(6)}C_{(8)}$. Координационное окружение атома меди представляет

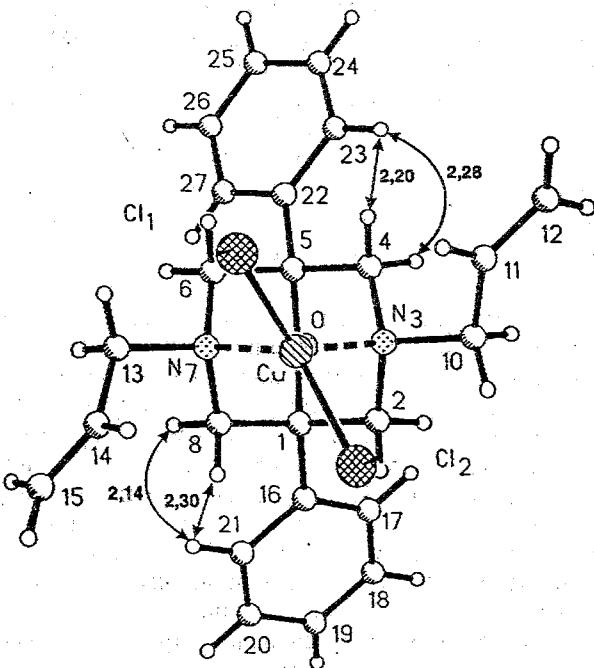


Рис. 2. Проекция одной из базисных молекул I на плоскость $C_{(2)}C_{(4)}C_{(6)}C_{(8)}$ (указаны расстояния от атомов водорода каркаса до ближайших атомов водорода фенильных групп)

Таблица 1

Координаты неводородных атомов ($\times 10^4$)
кристаллографически независимых молекул А и Б

Атом	Молекула А			Молекула Б		
	x	y	z	x	y	z
Cu	9298,1(4)	8183,2(3)	553,7(4)	4324,3(4)	8131,5(3)	312,2(4)
Cl(1)	9225(1)	7775,5(8)	1895(1)	4340(1)	7493,2(8)	-880,1(9)
Cl(2)	8211(1)	8899,5(8)	487(1)	3174(1)	8761,5(8)	130(1)
O	11370(3)	7715(2)	-2036(2)	6436(3)	7906(2)	2956(3)
N(3)	9221(3)	7791(2)	-656(3)	4240(3)	7888(2)	1587(3)
N(7)	10580(3)	8263(2)	390(3)	5596(3)	8251(2)	490(3)
C(1)	10458(4)	8478(3)	1243(3)	5751(4)	7410(3)	1685(3)
C(2)	9486(3)	8313(3)	-1285(3)	4781(3)	7292(3)	1754(3)
C(4)	9773(3)	7193(3)	-739(3)	4517(3)	8453(3)	2139(3)
C(5)	10738(3)	7327(3)	-692(3)	5497(4)	8595(3)	2081(3)
C(6)	11002(3)	7630(3)	205(3)	5771(4)	8776(3)	1143(3)
C(8)	10741(4)	8731(3)	-337(3)	6018(4)	7636(3)	765(3)
C(9)	10940(4)	7833(3)	-1409(3)	5968(4)	7967(3)	2328(3)
C(10)	8304(4)	7589(3)	-854(3)	3326(3)	7718(3)	1809(4)
C(11)	8002(4)	7090(3)	-218(4)	2983(4)	7178(3)	1255(4)
C(12)	7645(4)	6521(4)	-430(4)	2567(4)	6656(3)	1535(4)
C(13)	11006(4)	8532(3)	1202(3)	6006(4)	8461(3)	-367(4)
C(14)	10628(4)	9166(3)	1513(4)	5566(4)	9057(3)	-737(4)
C(15)	11056(5)	9718(3)	1545(4)	5974(6)	9620(4)	-806(5)
C(16)	10663(3)	8984(3)	-1960(3)	6266(4)	6778(3)	1875(3)
C(17)	10407(4)	8865(3)	-2812(3)	5855(4)	6167(3)	1899(4)
C(18)	10585(4)	9314(3)	-3474(4)	6337(5)	5592(3)	2045(4)
C(19)	11038(4)	9881(3)	-3290(4)	7219(5)	5636(4)	2184(4)
C(20)	11295(4)	10008(3)	-2451(4)	7625(5)	6237(3)	2159(4)
C(21)	11119(4)	9566(3)	-1791(4)	7158(4)	6804(3)	2006(3)
C(22)	11269(4)	6695(3)	-788(3)	5714(4)	9161(3)	2710(4)
C(23)	10893(4)	6071(3)	-807(4)	5538(4)	9083(3)	3593(4)
C(24)	11402(4)	5512(3)	-792(4)	5729(4)	9585(3)	4180(4)
C(25)	12291(4)	5565(3)	-778(4)	6079(5)	10169(4)	3894(5)
C(26)	12673(4)	6179(3)	-812(4)	6249(5)	10249(4)	3024(5)
C(27)	12168(4)	6737(3)	-827(3)	6063(4)	9750(3)	2438(4)

собой искаженный тетраэдр. Углы между плоскостями N—Cu—N и Cl—Cu—Cl равны $62,7^\circ$ и $62,6^\circ$ в молекулах А и Б, что свидетельствует о большем искажении координационного полиэдра металла по сравнению с 3,7-диметильным аналогом, где это значение составляет $82,0^\circ$ [9]. Если рассмотреть неискаженную структуру, расстояние между атомами галогена и атомами 11-Н и 14-Н должно быть значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. Следовательно, данный эффект можно объяснить взаимодействием атомов хлора с заместителями при атомах азота. Очевидно, что введение к α -атомам C(10) и C(13) еще по одной алкильной группе существенно затруднит образование подобных комплексов. Действительно, комплекс хлорида меди с 3,7-диизопропил-1,5-дифенил-3,7-диазабицикло[3.3.1] nonan-9-оном нам удалось зафиксировать только в растворе (методом циклической вольтамперометрии) [13].

Указанные взаимодействия могут быть уменьшены уплощением «крыльев» бициклического каркаса, но этому препятствует наличие фенильных групп в положениях 1 и 5. Ориентация фенильных колец относительно бициклического каркаса молекулы жестко фиксируется

Таблица 2

Длины связей (Å)

<i>t</i>	A	Б	<i>t</i>	A	Б
Cu—Cl(1)	2,221(2)	2,242(2)	C(5)—C(22)	1,534(8)	1,536(8)
Cu—Cl(2)	2,228(2)	2,212(2)	C(10)—C(11)	1,483(8)	1,484(8)
Cu—N(3)	2,022(4)	2,021(4)	C(11)—C(12)	1,322(9)	1,316(8)
O—C(9)	1,197(7)	2,003(4)	C(13)—C(14)	1,495(8)	1,500(9)
N(3)—C(2)	1,494(7)	1,209(7)	C(14)—C(15)	1,304(9)	1,311(1)
N(3)—C(4)	1,491(7)	1,495(7)	C(15)—C(17)	1,385(7)	1,398(8)
N(3)—C(10)	1,509(7)	1,499(7)	C(16)—C(21)	1,402(8)	1,396(8)
N(7)—C(6)	1,472(7)	1,487(7)	C(17)—C(18)	1,394(8)	1,403(9)
N(7)—C(8)	1,489(6)	1,471(7)	C(18)—C(19)	1,378(9)	1,38(1)
N(7)—C(13)	1,509(7)	1,524(7)	C(19)—C(20)	1,369(9)	1,38(1)
C(1)—C(2)	1,544(8)	1,527(7)	C(20)—C(21)	1,383(9)	1,380(9)
C(1)—C(8)	1,542(7)	1,543(7)	C(22)—C(23)	1,396(8)	1,393(8)
C(1)—C(9)	1,532(8)	1,536(7)	C(23)—C(27)	1,398(8)	1,380(8)
C(1)—C(16)	1,540(7)	1,539(8)	C(23)—C(24)	1,384(9)	1,392(9)
C(4)—C(5)	1,521(8)	1,550(8)	C(24)—C(25)	1,38(1)	1,37(1)
C(5)—C(6)	1,560(7)	1,546(7)	C(25)—C(26)	1,383(9)	1,37(1)
C(5)—C(9)	1,539(7)	1,519(8)	C(26)—C(27)	1,379(9)	1,38(1)

Валентные углы (град.)

ω	A	Б	ω	A	Б
Cl(1)CuCl(2)	104,1(1)	104,2(1)	C(4)C(5)C(22)	111,9(4)	108,4(4)
Cl(1)CuN(3)	134,4(1)	130,4(1)	C(6)C(5)C(22)	106,1(4)	110,2(4)
Cl(2)CuN(3)	100,1(1)	102,0(1)	C(9)C(5)C(22)	112,3(4)	111,7(4)
Cl(1)CuN(7)	101,7(1)	99,6(1)	N(7)C(6)C(5)	113,6(4)	113,9(4)
Cl(2)CuN(7)	133,5(1)	137,6(1)	N(7)C(8)C(4)	114,4(4)	113,2(4)
N(3)CuN(7)	88,3(2)	88,1(2)	O C(9) C(1)	125,4(5)	124,3(5)
CuN(3)C(2)	107,3(3)	108,9(3)	O C(9) C(5)	123,8(5)	124,7(5)
CuN(3)C(4)	111,7(3)	109,9(3)	C(1)C(9)C(6)	110,6(4)	110,9(4)
C(2)N(3)C(4)	111,4(4)	111,7(4)	N(3)C(10)C(11)	110,7(4)	112,1(4)
CuN(3)C(10)	110,9(3)	110,1(3)	C(10)C(11)C(12)	124,7(5)	125,7(5)
C(2)N(3)C(10)	109,0(4)	107,6(4)	N(7)C(13)C(14)	113,9(4)	111,2(5)
C(4)N(3)C(10)	107,5(4)	108,6(4)	C(13)C(14)C(15)	123,6(6)	121,1(6)
CuN(7)C(6)	113,2(3)	110,7(3)	C(1)C(16)C(17)	119,8(5)	120,8(5)
CuN(7)C(8)	108,4(3)	111,8(3)	C(1)C(16)C(21)	122,1(5)	120,5(5)
C(6)N(7)C(8)	109,7(4)	109,8(4)	C(17)C(16)C(21)	117,6(5)	118,7(5)
CuN(7)C(13)	110,8(3)	109,3(3)	C(16)C(17)C(18)	121,0(6)	120,2(6)
C(6)N(7)C(13)	106,5(4)	107,7(4)	C(17)C(18)C(19)	120,2(6)	119,7(6)
C(8)N(7)C(13)	108,1(4)	107,4(4)	C(18)C(19)C(20)	119,7(6)	120,2(7)
C(2)C(1)C(16)	112,5(4)	112,3(4)	C(19)C(20)C(21)	120,5(6)	120,5(6)
C(2)C(1)C(9)	106,5(4)	106,4(4)	C(16)C(21)C(20)	121,0(5)	120,7(6)
C(8)C(1)C(9)	107,4(4)	108,0(4)	C(5)C(22)C(23)	122,7(5)	118,7(5)
C(2)C(1)C(16)	108,7(4)	111,4(4)	C(5)C(22)C(27)	119,2(5)	123,0(5)
C(8)C(1)C(16)	111,2(4)	106,3(4)	C(23)C(22)C(27)	118,0(5)	118,2(5)
C(9)C(1)C(16)	110,6(4)	112,5(4)	C(22)C(23)C(24)	120,6(6)	120,1(6)
N(3)C(2)C(1)	113,5(4)	114,3(4)	C(23)C(24)C(25)	120,3(6)	120,7(6)
N(3)C(4)C(5)	114,4(4)	113,0(4)	C(24)C(25)C(26)	119,8(6)	119,3(7)
C(4)C(5)C(6)	111,5(4)	111,9(4)	C(25)C(26)C(27)	120,0(6)	120,3(7)
C(4)C(5)C(9)	106,9(4)	107,4(4)	C(22)C(27)C(26)	121,0(5)	121,4(6)
C(6)C(5)C(9)	108,3(4)	107,3(4)			

Таблица 3

невалентными взаимодействиями Н...Н. Расстояния от атомов 21-Н и 23-Н до ближайших атомов водорода каркаса молекулы указаны на рис. 2. По данным работы [16], длина «нормального» невалентного контакта Н...Н равна 2,31 Å, т. е. фенильные атомы водорода 21-Н и 23-Н зажаты между атомами водорода при С(4) и С(8).

Таким образом, проведенное исследование показывает, что на структуру комплексов 3,7-диалкил-1,5-дифенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-онов существенное влияние оказывает разветвленность заместителя при атоме азота. Как следствие, варьирование алкильных заместителей должно влиять на селективность образования и устойчивость комплексов с различными металлами. Дальнейшие исследования в этом направлении помогут прояснить механизм физиологического действия 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 94-03-09592) и Международного научного фонда (грант MTD 0000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вацадзе С. З., Зык Н. В., Рахимов Р. Д., Бутин К. П., Зефиров Н. С. // Изв. АН. Сер. хим. — 1995. — № 3. — С. 456.
2. Eur. Pat. Appl. EP 306871 / Schoen U., Kehrbach W., Buschmann G., Kuehl U. G., Ziegler D. // C. A.—1989. — Vol. 111. — 78039.
3. Paroczai M., Karpati E. // Pharmacol. Res. — 1991. — Vol. 24. — P. 149.
4. Zhang Z. H., Follmer C. H., Sarma J. S. M., Chen F., Singh B. N. // J. Pharmacol. Exp. Ther. — 1992. — Vol. 263. — P. 40.
5. Paroczai M., Karpati E., Marco R., Kecskemeti V. // Pharmacol. Res. — 1992. — Vol. 25. — P. 75.
6. Chen C. L., Sangiah S., Berlin K. D., Garrison G. L., Dunn W., Nan Y., Scherlag B. J., Lazzara R. // Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol. — 1992. — Vol. 78. — P. 3.
7. Takanaka C., Sarma J. S. M., Singh B. N. // J. Cardiovasc. Pharmacol. — 1992. — Vol. 19. — P. 290.
8. Childers L. S., Folting K., Merrit L. J., Streib W. // Acta Crystallogr. Sect. B. — 1975. — Vol. 31. — S. 924.
9. Левина О. И., Потехин К. А., Кургутова Е. Н. // ДАН. — 1986. — Т. 289. — С. 876.
10. Stetter H., Merten R. // Chem. Ber. — 1957. — Bd 90. — S. 868.
11. Hosken G. D., Hancock R. D. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1994: — N 11. — P. 1363.
12. Буранбаев М. Ж., Гладий Ю. П., Омаров Т. Т., Губашева А. Ш., Палиolin В. А., Зефиров Н. С. // Ж. структур. химии. — 1990. — Т. 31. — С. 189.
13. Вацадзе С. З. Дис....канд. хим. наук. — М.: МГУ, 1995.
14. Allen F. H., Kennard O., Watson P. G. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1987. — N 12. — S1.
15. Orpen A. G., Brammer L., Allen F. H. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1989. — N 12. — S1.
16. Бацанов С. С. Экспериментальные основы структурной химии. — М.: Изд-во стандартов, 1986. — С. 120.