

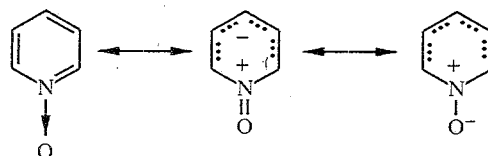
В. П. Андреев, А. В. Рыжаков, А. К. Морозов,
О. О. Алексева, Л. Л. Родина

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ N-ОКСИДОВ

(ОБЗОР)

Систематизированы данные о молекулярных комплексах гетероароматических N-оксидов с различными типами акцепторов. Рассмотрено строение данных комплексов, а также химические превращения с их участием.

Известно, что третичные амины и азотсодержащие гетероциклы при окислении образуют соответствующие N-оксиды, из которых последние (особенно содержащие ароматический гетероцикл) представляют наибольший интерес. Общеизвестно их значение в качестве удобных промежуточных соединений в синтезе разнообразных гетероароматических соединений как с донорными, так и с акцепторными заместителями. Уникальность свойств этих соединений заключается в способности группы N—O выступать в роли как акцептора, так и донора электронов в зависимости от структуры самого N-оксида, растворителя или природы соединений, вступающих с ним во взаимодействие. Эта способность обусловлена сопряжением атома кислорода N-оксидной группы с ароматической системой, что может быть описано в случае N-оксида пиридина следующими резонансными структурами:



Порядок связи N—O также зависит от перечисленных выше факторов. В N-оксиде хинолина в сопряжение включено и соседнее ароматическое кольцо. Такое распределение электронной плотности в указанных молекулах делает их интересными объектами в процессах внутримолекулярного (таутомерия, резонанс) и межмолекулярного взаимодействия.

К реакциям, включающим взаимодействие по N-оксидной группе, относятся дезоксидирование, протонирование, алкилирование и ацилирование [1, 2], а также 1,3-диполярное циклоприсоединение, протекающее с участием как N-оксидной группы, так и α -углеродных атомов гетероцикла [3]. Интерес к таким соединениям обусловлен их потенциальной биологической активностью (например, противомикробной и противодерматитной [4, 5]), а также существованием природных N-оксидов.

Если упомянутые выше внутримолекулярные процессы [6] и химические реакции с участием гетероароматических N-оксидов описаны в настоящее время подробно, то межмолекулярные взаимодействия с образованием комплексов изучены недостаточно. В данном обзоре сделана попытка систематизировать известные сведения в этой области.

Принятая в литературе классификация молекулярных комплексов с учетом наличия в ароматических N-оксидах нескольких потенциальных донорных центров (π -система гетероцикла, кислород N-оксидной группы или заместитель в кольце) позволяет выделить три типа взаимодействий с

различными акцепторами (π, σ и ν) и соответственно различать следующие типы донорно-акцепторных комплексов: 1) комплексы с π -акцепторами (n, π - и π, π -типа); 2) комплексы с σ -акцепторами (n, σ - и π, σ -типа); 3) комплексы с ν -акцепторами (n, ν - и π, ν -типа).

Однако не исключено и образование комплексов смешанного типа, когда молекула акцептора одновременно взаимодействует и с атомом кислорода N-оксидной группы, и с π -системой или же несколько молекул акцептора связываются с различными донорными центрами. Особенно это вероятно в случае гетероциклических соединений с конденсированными ядрами, в частности N-оксидов хинолинов. К подобным комплексам смешанного типа следует отнести также соединения, включающие третий компонент (например, анионы кислот или молекулы растворителя, в которых осуществляют комплексообразование).

Известно, что донорную способность многих соединений характеризует их первый потенциал ионизации. Однако для гетероциклических соединений, имеющих наряду с гетероатомом систему π -связей, его использование не всегда возможно. Часто наиболее высокой занятой молекулярной орбиталью донора является π -орбиталь, но молекула проявляет свойства n -донора (и наоборот) [7]. Поэтому для оценки донорной способности N-оксидов принято использовать величины полуволн потенциалов электрохимического окисления ($E_{1/2}^{ок}$), легко определяемых методом полярографии [8]. Во всех известных нам случаях обнаружена линейная зависимость между ними и σ^+ -константами заместителей в N-оксидах, причем показано, что наличие донорных заместителей способствует уменьшению $E_{1/2}^{ок}$, которые для полициклических N-оксидов ниже, чем для моноциклических (табл. 1).

Таблица 1

Величины полуволн потенциалов электрохимического окисления N-оксидов пиридинов и хинолинов

Заместитель в положении 4	N-Оксиды пиридинов, $E_{1/2}^{ок}, \nu$	N-Оксиды хинолинов, $E_{1/2}^{ок}, \nu^*$	σ_p^+
NO ₂	2,130	—	+0,790
Cl	1,795	1,630	+0,114
H	1,802	1,537	0
CH ₃	1,606	—	-0,311
OCH ₃	1,362	1,110	-0,778

* Данные получены нами в Отделении Института химической физики (Черноголовка).

Необходимо отметить, что при наличии сильных электроноакцепторных заместителей в кольце гетероароматические N-оксиды могут выступать также в роли акцепторов. К этому типу относятся комплексы N-оксида 4-нитрохинолина с многоатомными фенолами [9] или дезоксинуклеотидами. Образование последних объясняют канцерогенные и мутагенные свойства указанного соединения [10, 11].

В данный обзор включены сведения о комплексах гетероароматических N-оксидов с π, σ - и ν -акцепторами. Взаимодействие с кислотами Бренстеда, которое может приводить к образованию солей с полным переносом протона или водородной связи, в зависимости от силы кислоты, мы не рассматриваем. Этот вопрос достаточно подробно освещен в монографиях [1, 2].

КПЗ, существующие только в растворах (со стехиометрией 1 : 1), в которых в дальнейшем происходит изменение окраски, сопровождающееся осаждением твердых КПЗ. Состав таких комплексов N-оксид - тетрацианоэтилен меняется от 2 : 1 до 3 : 2 и даже может быть нестехиометрическим. Совокупность спектроскопических данных позволяет предполагать, что твердые КПЗ относятся к комплексам π, π -типа. Мы показали, что существует прямая зависимость между константами равновесия образования комплексов и λ_{\max} КПЗ N-оксидов пиридинов и хинолинов, с одной стороны, и σ^+ -константами Гаммета заместителей в N-оксиде и их величинами $E_{1/2}^{\text{ок}}$ — с другой [13, 19].

Другими π -акцепторами, способными образовывать КПЗ с полициклическими N-оксидами являются *n*-бензохинон и его замещенные аналоги. При этом на существование аддуктов N-оксидов хинолинов с первым указывают лишь изменения в электронных спектрах — небольшие батохромные сдвиги $\pi \rightarrow \pi^*$ полос поглощения N-оксидов и $n \rightarrow \pi^*$ полос поглощения *n*-бензохинона, которые коррелируют с донорной способностью заместителей в N-оксиде. В твердом состоянии такие КПЗ не выделены.

В случае хлоранила и броманила получены твердые комплексы с N-оксидами хинолинов и изохинолина, представляющие собой яркоокрашенные вещества нестехиометрического состава. Совокупность спектроскопических данных однозначно указывает на образование при этом комплексов π, π -типа (табл. 2).

Необходимо отметить, что большинство активных π -акцепторов являются также и реакционноспособными диполярофилами, способными давать продукты 1,3-диполярного циклоприсоединения с гетероароматическими N-оксидами [20].

КОМПЛЕКСЫ С σ -АКЦЕПТОРАМИ

Изучение строения и свойств молекулярных комплексов N-оксидов пиридинов, диазинов и оксазола [21—24] показало, что молекулы галогенов образуют координационную связь с атомом кислорода группы N—O со стехиометрией 1 : 1. Для указанных КПЗ сняты УФ и ИК спектры и определены константы устойчивости [21, 24, 25], которые оказались более высокими, чем следовало ожидать из сравнения основностей N-оксидов и соответствующих гетероциклов. Этот факт хорошо объясним с точки зрения семиполярного характера связи $N^{\delta+} \rightarrow O^{\delta-}$ и повышенной пространственной доступностью донорного центра — атома кислорода в N-оксидах (по сравнению с атомом азота в соответствующих гетероциклах).

Действительно, в случае алифатических соединений с большим разделением зарядов в оксидной группе молекулярные комплексы характеризуются еще более высокими константами устойчивости [21].

В работе [22] сопоставлены ИК спектры йодных комплексов N-оксидов пиридина, пиримидина, пиразина и пиридазина и показано, что взаимодействие с йодом приводит к снижению частот колебаний связи N—O на 27...44 см^{-1} . Авторы, в соответствии с приведенными выше рассуждениями, объясняют этот факт образованием донорно-акцепторной связи молекулой галогена по атому кислорода N-оксидной группы, что уменьшает порядок связи N—O.

Пространственная структура комплексов N-оксидов с σ -акцепторами в настоящее время изучена в недостаточной степени.

Большое количество публикаций, посвященных взаимодействию галогенов с ароматическими углеводородами (π, σ -комплексы), аминами, карбонильными соединениями и циклическими эфирами (*n, \sigma*-комплексы), т. е. соединениями, в которых отдельно присутствуют либо π -система, либо гетероатом с неподеленной электронной парой, позволило сравнительно

Донорно-акцепторные комплексы гетероароматических N-оксидов

№	N-Оксиды (донор) Д	Акцептор А	Тип комплекса	Состав Д : А	Методы исследования	Литература
1	2	3	4	5	6	7
1	Пиридинов и имидазола	ТЦЭ	<i>n,π</i> -«ионизируемый» комплекс		УФ спектроскопия, диэлькометрия, метод дипольных моментов	[12]
2	Пиридинов, хинолинов и изохинолина	ТЦЭ	<i>π,π</i>		ИК и УФ спектроскопия	[13]
3	Пиридина	2,4,6-Тринитробензол		1 : 1	УФ спектроскопия	[14]
4	Пиридина, имидазола, оксазола	ТЦЭ	<i>n,π</i> -«ионизируемый» комплекс		УФ спектроскопия	[15]
5	Хинолинов и пиридинов	2,4,6-Тринитроанизол		1 : 1	УФ и ПМР спектроскопия	[19]
6	Пиридина	Фенилизотиоцианат	Акцепторный центр—связь N=C		УФ и ЯМР спектроскопия	[63]
7	Метилпиридинов	N-Фенилмалеимид			УФ и ЯМР спектроскопия	[64]
8	4-Хлорпиридина, 4-хлорхинолина	ТЦЭ		1 : 1	УФ спектроскопия	[65]
9	4-Метоксипиридина, хинолина, изохинолина	ТЦЭ, дихлордицианобензохинон, хлоранил, тетрацианохинодиметан		1 : 1	УФ спектроскопия	[68]
10	Хинолинов	Броманил, бензохинон	<i>π,π</i>	Нестехиометрическое	ИК и УФ спектроскопия	[69]
11	Пиридина, триметиламина, трибензиламина	I ₂	<i>n,σ</i>	1 : 1	УФ спектроскопия	[21]
12	Пиридина, пиримидина, пиразина, пиридазина	I ₂	<i>n,σ</i>	1 : 1	ИК спектроскопия	[22]
13	Пиридинов, оксазола	I ₂ , IBr	<i>n,σ</i>		УФ спектроскопия, диэлькометрия, метод дипольных моментов	[24]
14	Пиридинов	I ₂	<i>n,σ</i>			[70]

1	2	3	4	5	6	7
15	Пиридинов	$\text{CuCl}_2, \text{CuBr}_2, \text{CuClBr}$		1 : 1 димеры	ЯКР спектроскопия, ИК спектроскопия, рентгеноструктурный анализ	[32]
16	Пиридина	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	<i>n, v</i>	1 : 1 димеры	Рентгеноструктурный анализ	[71]
17	Пиридина	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$		2 : 1	Рентгеноструктурный анализ	[72]
18	Пиридина	CuBr_2		2 : 1 димеры	Рентгеноструктурный анализ	[73]
19	Пиридинов	$\text{HgCl}_2, \text{HgBr}_2$		1 : 1 димеры	ЯКР спектроскопия, ИК спектроскопия	[40–42]
20	Хинолинов и изохинолина	BF_3	<i>n, v</i>		УФ и ИК спектроскопия	[50]
21	Пиридинов и хинолинов	LnX_3	<i>n, v</i>	$\text{LnD}_m\text{X}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, $\text{X} = \text{NO}_3, \text{NCS},$ $\text{ClO}_4, \text{CF}_3\text{SO}_3$ $\text{D} = \text{N-оксид}$ $m < 8, n = 0 \dots 4$	ИК и УФ спектроскопия	[74]
22	Пиридинов	AlCl_3				[75]
23	Пиридина	$\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3$				[76]
24	Пиридина	InCl_3			ИК спектроскопия	[77]
25	Пиридина и хинолина	$\text{U}(\text{SO}_4)_2$		1 : 1	Спектрофотометрия	[78]
26	Пиридинов	TiF_4		2 : 1	ИК спектроскопия	[54]
27	Пиридинов	ZrF_4		2 : 1	ИК спектроскопия	[55]
28	Гетероароматические	SnF_4		2 : 1	^{19}F ЯМР спектроскопия	[58]
29	Пиридинов (алкепы и стирены)	PtCl_2		1 : 1 : 1	ИК спектроскопия	[59–62]
30	Диэтоксикарбонилпиридинов	HAuCl_4	<i>n, v</i>	1 : 1	ИК спектроскопия	[79]
31	Пиридинов	$\text{VOCl}_2, \text{VOBr}_2, \text{VO}(\text{NCS})_2,$ $\text{VOSO}_4, \text{VO}(\text{BF}_4)_2$		2 : 1	ИК спектроскопия	[80–82]
32	Пиридина	SbCl_5	<i>n, v</i>	1 : 1	ИК спектроскопия	[83]
33	Пиридина	SO_3				[84]

легко идентифицировать типы взаимодействий и установить взаимное расположение молекул в этих КПЗ [7].

В то же время исследования комплексов йода с азотсодержащими гетероциклическими системами привели к обнаружению ряда неожиданных явлений. Так, например, интенсивность ППЗ у них значительно выше, чем у комплексов с алифатическими аминами, хотя теплоты образования этих комплексов близки. Кроме того, ППЗ комплексов йода с пиридином имеют необычную форму, более пологую в низкочастотной области [7]. Малликен [26] объяснил эту аномалию тем, что молекула пиридина может функционировать не только как n -, но и как π -донор, хотя донорно-акцепторная связь в комплексе с йодом осуществляется через атом азота. В спектре этого комплекса появляются две ППЗ. Одна из них связана с переходом на разрыхляющую орбиталь йода n -электрона, а другая — с переходом π -электрона. Аналогичная картина наблюдается для комплексов йода с другими N-гетероциклами [27, 28]. Следует отметить, что в работе [29] при обсуждении вопроса о взаимодействии йода с N,N-диметилданилином также делается вывод о том, что, хотя местом координации и является атом азота, неподеленная электронная пара в комплексе частично остается на молекулярной π -орбитали и вопрос о типе комплекса (π, σ или n, σ) остается открытым.

Логично ожидать, что и в гетероциклических N-оксидах могут осуществляться донорно-акцепторные взаимодействия с молекулами галогенов смешанного типа, приводящие к образованию неплоского комплекса, структура которого будет зависеть от природы акцептора.

Действительно, в работе [24] методом дипольных моментов показано неплоское строение комплексов N-оксидов пиридинового и оксазольного рядов с I_2 и $I\Gamma$. Авторы предлагают в данном случае кроме обычного взаимодействия n, σ -типа возникновение донорно-акцепторной связи между свободным атомом в молекуле галогена и π -системой ароматического кольца.

Кубота [21], сравнивая строение йодных комплексов N-оксидов пиридина, триметил- и трибензиламина, приходит к тому же выводу для первого соединения.

КОМПЛЕКСЫ С ν -АКЦЕПТОРАМИ

Большинство комплексов N-оксидов с ν -акцепторами имеют очень сложное строение. Особенно это касается соединений, в которых в роли акцепторов выступают переходные элементы, имеющие вакантные d - или f -орбитали. Таким комплексам, содержащим иногда до 8 молекул N-оксида (например, $Ln(4-CH_3C_5H_4NO)_8(CIO_4)_3$), а иногда и молекулы третьего компонента и способным образовывать димеры или даже гораздо более сложные ассоциаты, посвящен подробный обзор [30].

Мы ограничимся рассмотрением наиболее простых комплексов, обычно содержащих не более 3-4 субъединиц, сведения о которых в литературе разрозненны.

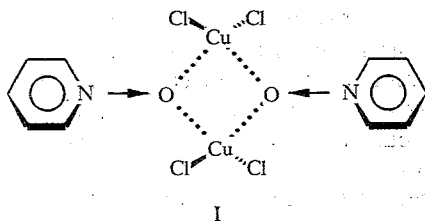
В настоящее время изучено большое количество координационных комплексов N-оксидов с солями переходных металлов, содержащих анион хлорной кислоты, обладающей очень низкой основностью. В большинстве случаев они имеют значительно более сложный состав (в частности, содержат большее количество молекул N-оксида), чем комплексы, содержащие соли с более основными галогенид-анионами Cl^- и Γ^- .

Известно, что такие соли, являющиеся кислотами Льюиса, могут образовывать комплексы как с π -, так и n -донорными центрами. При этом прочность донорно-акцепторных связей меняется в очень широких пределах (от слабой π - до обычной ковалентной связи). Однако, несмотря на потенциальное разнообразие комплексов N-оксидов с металлосодержащими

акцепторами, даже КПЗ с галогенидами металлов являются малоизученными.

Мы обобщили известные в литературе сведения, сгруппировав их по принадлежности атома-акцептора к определенной группе в периодической системе Д. И. Менделеева. Большинство из перечисленных ниже комплексов относится к *n, v*-типу.

Среди работ, посвященных взаимодействию гетероароматических N-оксидов с солями элементов I группы, наиболее интересными являются [31, 32]. В этих работах исследовано большое количество комплексов с CuCl_2 и CuBr_2 и изучена их структура. Методами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии ядерного квадрупольного резонанса показано, что они являются димерами, причем в случае N-оксида пиридина димеры типа $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})\text{CuCl}_2]_2$ (I), как полагают, могут образовывать между собой «хлорные» мостики.

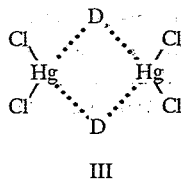
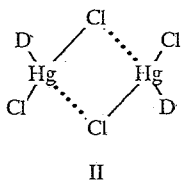


В то же время для димерных комплексов N-оксида 2,6-лутидина $[(\text{C}_7\text{H}_9\text{NO})\text{CuCl}_2]_2$ вследствие стерических препятствий, вызываемых метильными группами, такие мостики, по-видимому, маловероятны.

Изучены также подобные комплексы с N-оксидами хинолинов. Показано, что в зависимости от основности лиганда образующиеся димеры или даже полимеры могут быть связаны как «хлорными», так и «кислородными» мостиками [33].

Данные по комплексам N-оксидов с солями меди других кислот (например, хлорной и азотной) представлены в табл. 2. Известны и более сложные аддукты с ионами меди [34].

Исследованию комплексов HgX_2 (X — галоген) с N-оксидом пиридина и его производными со стехиометрией 1 : 1 посвящено несколько работ, в которых на основании ИК спектров твердых веществ предполагают наличие димеров с мостиковыми и терминальными атомами галогена типа II [35, 36] или с мостиковыми донорами типа III [37], подобно комплексам N-оксидов с CuCl_2 :



Следует подчеркнуть, что авторы не рассматривают вопрос о центрах координации молекулы N-оксида (D) с атомами ртути. Однако по аналогии с другими комплексами N-оксидов с солями переходных металлов (например, CuCl_2 [31, 32]) можно предположить, что таким центром будет являться атом кислорода N-оксидной группы.

Определение молекулярных масс показало, что в растворах также присутствуют димерные структуры [35]. В работе [36] сделан вывод, что во всех комплексах с N-оксидом пиридина окружение атома ртути должно быть тетраэдрическим. Однако необходимо отметить, что согласно рентгенострук-

турному анализу аддукта N-оксида 3,5-дибромпиридина с HgCl_2 угол $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Cl}$ равен $173,5^\circ$ [38]. В то же время длины связей $\text{Hg}-\text{Cl}$ в комплексах N-оксидов пиридина и γ -пиколина только на $0,004...0,008$ нм больше, чем в самом HgCl_2 ($0,225$ нм) [39]. Исследование комплексов N-оксидов пиридина и 4-метилпиридина с HgCl_2 , HgBr_2 и HgI_2 с помощью спектроскопии ЯКР показало, что сигналы атомов хлора в комплексах с HgCl_2 сдвинуты в сторону низких частот на $1...3$ МГц по сравнению с чистым HgCl_2 , что, по-видимому, предполагает более или менее линейное строение молекулы HgCl_2 в комплексе [40]. В случае тетраэдрической конфигурации ргутных комплексов длины связей $\text{Hg}-\text{Cl}$ приблизительно равны $0,24...0,25$ нм и резонанс хлора в этом случае должен быть на 15 МГц меньше. На основании этих данных и того факта, что тетраэдрическая структура обычно образуется в случае взаимодействия с «мягкими» донорными атомами (такими, как сера, селен, фосфор и мышьяк) [40], можно было бы сделать вывод, что структура II для комплексов N-оксид— HgX_2 (1 : 1) более вероятна.

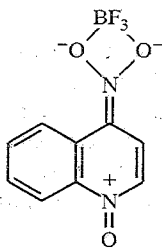
В то же время в работе [41] отмечается, что в изученных комплексах не обнаружен сигнал, который мог бы быть приписан мостиковым атомам хлора [39], и в более поздних работах, посвященных ЯКР, вновь говорится о возможности существования структуры III, подобной димерам с CuCl_2 [42, 43]. По-видимому, решение этого вопроса требует дальнейших более глубоких исследований.

Следует отметить, что ZnCl_2 также образует комплексы типа $\text{Zn}(\text{N-оксид})_2\text{Cl}_2$ [44, 45]. Однако с анионом более сильной кислородсодержащей хлорной кислоты образуются более сложные ассоциаты $[\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})_6](\text{ClO}_4)_2$ [46] и $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})_6](\text{ClO}_4)_2$ [30]. Исследовались также комплексы N-оксидов пиридина с галогенидами [47] и тиоцианатом [48] кадмия.

Отличительной особенностью комплексов с элементами главной подгруппы III группы периодической системы Д. И. Менделеева является образование прочной ковалентной связи по атому кислорода N-оксидов (в отличие от других рассматриваемых аддуктов). Это в первую очередь обусловлено свойствами данных акцепторов как сильных кислот Льюиса.

В работе [49] исследованы комплексы N-оксида пиридина с BF_3 и BCl_3 состава 1 : 1 и показано, что образование донорно-акцепторной связи между кислородом и бором, согласно ИК спектрам, сильно уменьшает двоевязанность группы $\text{N}=\text{O}$. Например, в случае борфторида N-оксида 4-метилпиридина это колебание наблюдается при 1127 cm^{-1} (в самом N-оксиде 4-метилпиридина колебание этой связи находится при 1213 cm^{-1}).

С помощью УФ и ИК спектроскопии показано, что в комплексах трифторида бора с N-оксидами изохинолина и хинолинов с заместителями в положениях 2 и 4 образуется прочная донорно-акцепторная связь между атомом кислорода N-оксидной группы — «жестким» донорным центром — и атомом бора, т. е. данные комплексы относятся к π, ν -типу [50]. Исключение составляет комплекс N-оксида 4-нитрохинолина с BF_3 (IV), в котором донорными центрами являются атомы кислорода нитрогруппы:



IV

Этот факт, на наш взгляд, не является неожиданным, так как мощные акцепторные свойства нитрогруппы должны приводить к концентрации на ней значительного заряда и благоприятствовать взаимодействию с сильными кислотами Льюиса типа BF_3 [50]. Известно, что подобные комплексы образуются между нитробензолом и AlCl_3 [51], нитрометаном и AlCl_3 [52], N_2O_4 и BF_3 [53].

Другие немногочисленные данные по комплексам N-оксидов с солями элементов третьей группы представлены в табл. 2.

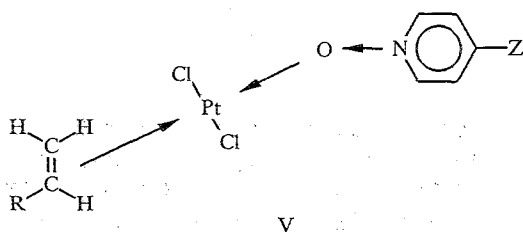
В работах [54, 55] были описаны комплексы N-оксидов пиридинов с TiF_4 и ZrF_4 , в которых соотношение лиганда и фторида металла соответствует 2 : 1. Для них сняты ИК спектры и показано, что частоты поглощения связей N—O и O—M коррелируют с σ^+ -константами заместителей, находящихся в положении 4 пиридинового кольца, но корреляция носит противоположный характер (увеличение донорных свойств группы приводит к низкочастотному сдвигу для связи N—O и высокочастотному — для связи O—M), что соответствует в данном случае синхронному изменению прочности указанных связей. Положение полос поглощения связей N—O в комплексах с TiF_4 и ZrF_4 практически совпадает, а для связей O—Ti частоты значительно выше по сравнению с O—Zr (на $30\text{--}40\text{ см}^{-1}$), что вполне объяснимо с точки зрения величин атомных масс данных металлов. То, что полосы поглощения связей N—O в комплексах по сравнению с N-оксидами сдвинуты в низкочастотную область всего на $15\text{--}25\text{ см}^{-1}$ (и только в случае нитропроизводного на 45 см^{-1}), на наш взгляд, свидетельствует о небольшом изменении двосвязанности и меньшей прочности связи O—M по сравнению с O—B в комплексах с BF_3 .

Следует отметить, что SnBr_4 [44], а также SiF_4 , SiCl_4 и SiBr_4 [56] тоже образуют комплексы с гетероароматическими N-оксидами с соотношением лиганд—галоген 2 : 1. Однако в комплексах TiF_4 SnF_4 с N-оксидами хинолинов с заместителями в положении 4 отсутствует корреляция между частотами поглощения связей O—M и σ -константами [57]. В этих аддуктах методом спектроскопии ЯМР ^{19}F исследована зависимость химических сдвигов ядер ^{19}F (в *цис*- и *транс*-изомерах) от природы лиганда [57, 58].

Литературные данные о комплексах N-оксидов с элементами V—VII групп довольно немногочисленны и описаны в обзоре [30] (табл. 2). Аддукты с ионами оксованадия освещены более подробно. Их подразделяют на две группы в зависимости от количества молекул N-оксида: первая соержит 4 или 5 молекул, а вторая — две. В каждом случае получены комплексы как включающие молекулу воды ($\text{VO}[\text{N-оксид}]_n\text{X}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), так и не содержащие ее в зависимости от способа выделения. Отмечается, что между сдвигом положения частоты связи V—O в ИК спектрах при комплексообразовании с N-оксидами пиридина с заместителями в положении 4 и σ -константами наблюдается линейная корреляция.

Комплексы с элементами восьмой группы (Fe, Co, Ni, Pt) подробно описаны в обзоре [30]. В то же время мы нашли целесообразным остановиться более подробно на некоторых КПЗ N-оксидов с PtCl_2 , которые сильно отличаются от рассмотренных ранее.

К настоящему времени изучены десятки комплексов, содержащих N-оксиды пиридинов, PtCl_2 и алкены общей структуры V [59—62]:



Для них показано, что при комплексообразовании полоса связи N—O в ИК спектрах смещена в сторону низких частот на 14...20 см⁻¹ для N-оксидов с донорными заместителями Z и на 7...9 см⁻¹ для N-оксидов с акцепторными заместителями Z.

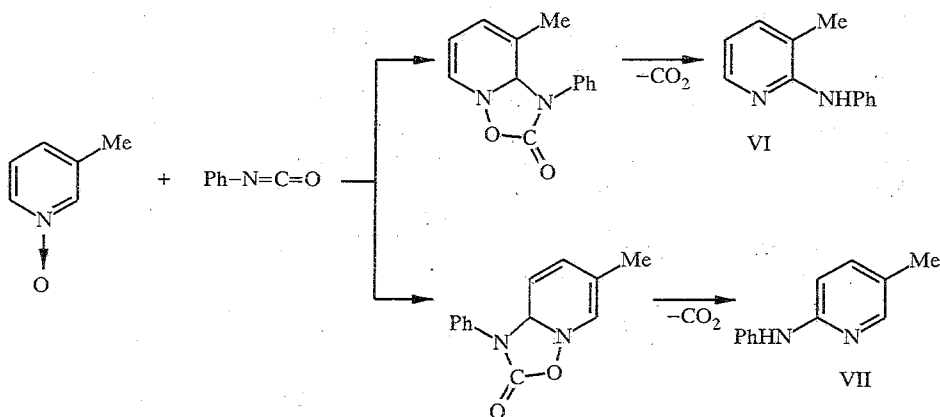
Интересно влияние группы Z на положение в ИК спектрах полосы поглощения связи C=C. Комплексообразование N-оксидов с PtCl₂ и алкенами (или производными стирола) вызывает низкочастотный сдвиг на 78...133 см⁻¹, величина которого линейно зависит от pK_a лиганда. При этом усиление донорных свойств групп в положении 4 приводит к увеличению сдвига и, по мнению авторов [61], к усилению прочности связи между олефином и платиной и параллельно к ослаблению связи C=C (низкочастотный сдвиг полосы поглощения двойной связи в КПЗ алкенов с солями платины приблизительно на 140 см⁻¹ объясняют ослаблением этой связи).

РОЛЬ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА В НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЯХ С УЧАСТИЕМ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ N-ОКСИДОВ

Как известно, образование КПЗ сопровождается перераспределением электронной плотности в молекулах донора и акцептора. При этом могут реализоваться три варианта взаимодействия: образование стабильного комплекса (см. выше), более глубокие внутримолекулярные превращения, приводящие к новым соединениям, и межмолекулярные реакции КПЗ с другими компонентами.

К реакциям, протекающим внутри КПЗ, можно отнести процессы 1,3-диполярного циклоприсоединения к гетероароматическим N-оксидам и O-алкилирования последних. Например, взаимодействие N-оксидов пиридинов и метилпиридинов с фенилизотиоцианатом и N-фенилмалеимидом начинается с образования КПЗ, существующих только в растворе и регистрируемых методами УФ спектроскопии и спектроскопии ЯМР [63, 64]. Отмечалось, что образование КПЗ не только облегчает дальнейшее взаимодействие с диполярофилом, но и определяет стереохимию образующихся продуктов циклоприсоединения.

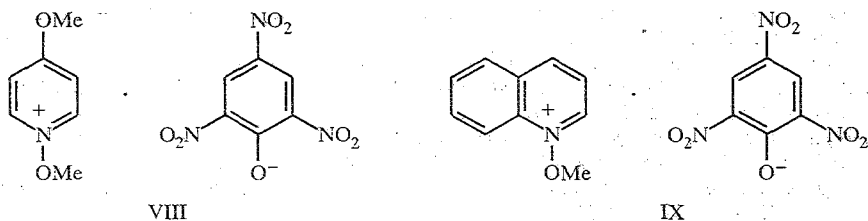
В результате реакции N-оксида 3-метилпиридина с фенилизотиоцианатом выделены два изомерных соединения VI и VII:



Несмотря на то, что по стерическим причинам более предпочтительно образование изомера VII, основным продуктом реакции является соединение VI. Авторы объясняют этот факт вторичными орбитальными эффектами между протонами метильной группы N-оксида и ароматическим кольцом фенилизотиоцианата.

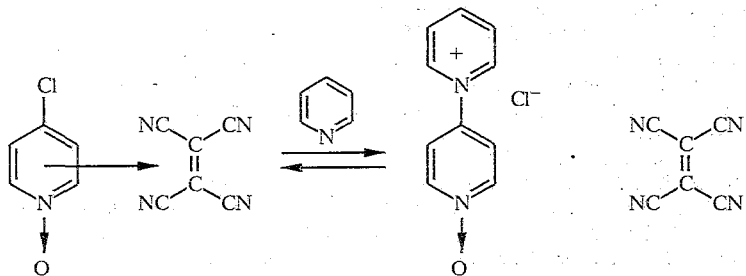
Аналогичный процесс наблюдается и при реакции N-оксида 3-метилпиридина с N-фенилмалеимидом [64].

Недавно показано, что взаимодействие N-оксидов 4-метоксипиридина и хинолина с 2,4,6-тринитроанизолом в диоксане первоначально приводит к образованию «слабых» КПЗ. При этом в электронных спектрах появляются ППЗ в видимой области, а в спектрах ПМР наблюдаются незначительные сдвиги сигналов протонов донора в слабое поле, а акцептора — в сильное поле за счет межмолекулярного взаимодействия. Дальнейшее более глубокое взаимодействие сопровождается миграцией метильной группы от 2,4,6-тринитроанизола к атому кислорода N-оксидов и осаждением пикратов 1,4-диметоксипиридиния и 1-метоксихинолиния [19] (VIII, IX).



Спектральные характеристики последних значительно отличаются как от спектров исходных веществ, так и от «слабых» КПЗ. Таким образом, в данном случае наблюдается процесс O-алкилирования N-оксидов 2,4,6-тринитроанизолом внутри КПЗ.

Среди межмолекулярных реакций КПЗ гетероароматических N-оксидов с другими компонентами можно выделить их взаимодействие с нуклеофилами. Этот процесс облегчается тем, что молекулы N-оксидов, находящиеся в составе комплекса, обладают ярко выраженным электронодефицитным характером. Так, например, N-оксид 4-хлорпиридина в комплексе с тетрацианоэтиленом легко взаимодействует с пиридином по механизму нуклеофильного замещения в ароматическом ряду [65]:



В отсутствие тетрацианоэтилена данная реакция не протекает даже в жестких условиях. Примерами такого рода процессов может служить также взаимодействие КПЗ N-оксида 4-хлорхинолина и броманила с гидразидами бензойных кислот или КПЗ N-оксида 4-нитрохинолина и тетрацианоэтилена с хлорид-ионом [66].

Таким образом, приведенные выше данные подтверждают то, что гетероароматические N-оксиды являются интересными объектами в реакциях образования молекулярных комплексов с различными типами акцепторов. Эти комплексы имеют важное значение с точки зрения их свойств и использования в качестве интермедиатов в синтезе некоторых гетероциклических соединений. Кроме того, они могут иметь самостоятельное практическое применение. Так, например, КПЗ N-оксидов хинолинов с

тетрацианоэтиленом являются диэлектриками, приближающимися по свойствам к полупроводникам [67].

Тем не менее, свойства и структура большинства из известных КПЗ гетероароматических N-оксидов изучены недостаточно и требуют более глубоких исследований.

Авторы выражают признательность научному фонду Сороса International Science Foundation за финансовую поддержку работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ochiai E.* // Aromatic Amine Oxides. — Elsevier, Amsterdam, 1967. — 444 p.
2. *Katritzky A. R., Lagowski J. M.* // Chemistry of the Heterocyclic N-Oxides. — London; New York: Acad. Press, 1971. — 587 p.
3. *Рыжаков А. В., Родина Л. Л.* // ХГС. — 1992. — № 5. — С. 579.
4. *Коляшин О. А., Кормачев В. В., Митрасов Ю. Н., Братилов Б. И.* Деп. в ОНИНТЭ. — Хим. — 1987. — № 573. — хп 87. — 95 с.
5. *Фридман И. А., Никонова И. В., Колдобский Г. И.* // ХГС. — 1994. — № 6. — С. 816.
6. *Андреев В. П., Рыжаков А. В.* // ХГС. — 1993. — № 12. — С. 1652.
7. *Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П.* // Донорно-акцепторная связь. — М.: Химия, 1973. — С. 105, 112, 357.
8. *Miyazaki H., Kubota T., Yamakawa M.* // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1972. — Vol. 45. — P. 780.
9. *Kröhnke F., Schäfer H.* // Chem. Ber. — 1962. — Bd 95. — S. 1098.
10. *Winkle S. A., Tinoco I.* // Biochem. — 1978. — Vol. 17. — P. 1352.
11. *Winkle S. A., Tinoco I.* // Biochem. — 1979. — Vol. 18. — P. 3833.
12. *Тролина В. С., Шейнкер В. Н., Гарновский А. Д., Осипов О. А.* // ЖФХ. — 1976. — Т. 50. — С. 2439.
13. *Рыжаков А. В., Родина Л. Л.* // ХГС. — 1991. — № 4. — С. 488.
14. *Ross S. D., Kelly D. J., Labes M. M.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1956. — Vol. 78. — P. 3625.
15. *Sheinker V. N., Garnovsky A. D., Merinova E. G., Troilina V. S.* // J. Mol. Struct. — 1986. — Vol. 143. — P. 395.
16. *Рыжаков А. В., Полухина Н. Э., Родина Л. Л.* // ЖОрХ. — 1991. — Т. 27. — С. 219.
17. *Гелетий Ю. В., Лаврушко В. В., Шилов А. Е.* // ДАН. — 1986. — Т. 288. — С. 139.
18. *Кулаковская С. И., Гелетий Ю. В., Куц Л. А., Шамаев С. Н., Шилов А. Е.* // Кинетика и катализ. — 1987. — Т. 28. — С. 1018.
19. *Рыжаков А. В., Родина Л. Л.* // ЖОрХ. — 1993. — Т. 29. — С. 1816.
20. *Yoshida M., Ishiguro Y., Yamamori T., Aoyama M., Endo T., Noda H., Funakoshi K., Hatana M.* // Heterocycles. — 1979. — Vol. 12. — P. 167.
21. *Kubota T.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1965. — Vol. 87. — P. 458.
22. *Kulevsky N., Severson R. G.* // Spectrochim. Acta. — 1970. — Vol. 264. — P. 2227.
23. *Kulevsky N., Severson R. G.* // J. Phys. Chem. — 1971. — Vol. 75. — P. 2504.
24. *Тролина В. С., Шейнкер В. Н., Гарновский А. Д., Осипов О. А.* // ЖОХ. — 1977. — Т. 47. — С. 642.
25. *Aloisi G. G., Mazzucoto U.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. — 1974. — N 4. — P. 628.
26. *Mulliken R. S.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1969. — Vol. 91. — P. 1237.
27. *Krishna V. G., Bhowmik B. B.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1968. — Vol. 90. — P. 1700.
28. *Krishna V. G., Chowdhury M.* // J. Phys. Chem. — 1963. — Vol. 67. — P. 1067.
29. *Tsubomura H.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1960. — Vol. 82. — P. 40.
30. *Carvey R. G., Nelson J. H., Ragsdale R. O.* // Coord. Chem. Rev. — 1968. — Vol. 3. — P. 375.
31. *Watson W. H.* // Inorg. Chem. — 1969. — Vol. 8. — P. 1879.
32. *Frausto da Silva J. J. R., Vilas Boas L. F., Wootton R.* // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1971. — Vol. 33. — P. 2029.
33. *Whyman R., Copley D. B., Hatfield W. E.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1967. — Vol. 89. — P. 3135.
34. *Kwiatkowski E., Kosciuszko B., Konic A., Dettlaff-Weglikovska U.* // Z. Kristallogr. — 1991. — Vol. 194. — P. 281.
35. *Schmauss G., Specker H.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1968. — Bd 363. — S. 113.
36. *Ahuja I. S.* // Inorg. Nucl. Chem. Lett. — 1970. — Vol. 6. — P. 879.
37. *Pappas A. J., Villa J. F., Powell H. B.* // Inorg. Chem. — 1969. — Vol. 8. — P. 550.
38. *Genet F., Leguen J. C.* // Acta Crystallogr. — 1969. — Vol. 258. — P. 2029.
39. *Grdenic D.* // Arkiv Kemi. — 1960. — Vol. 22. — P. 15.
40. *Brill T. B., Hugus Z. Z.* // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1971. — Vol. 33. — P. 371.
41. *Scalfè D. E.* // Austral. J. Chem. — 1971. — Vol. 24. — P. 1753.
42. *Wulfsberg G.* // Inorg. Chem. — 1976. — Vol. 15. — P. 1791.

43. Sawitzki G., von Schnering H. G. // Chem. Ber. — 1974. — Bd 107. — S. 3266.
44. Quagliano J. V., Fujita J., Franz G., Phillips D. J., Walmsley J. A., Tyree S. Y. // J. Amer. Chem. Soc. — 1961. — Vol. 83. — P. 3770.
45. Kidd M.R., Sager R. S., Watson W. H. // Inorg. Chem. — 1967. — Vol. 6. — P. 946, 951.
46. Kepert D. L., Taylor D., White A. H. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1973. — N 6. — P. 670.
47. Ahuja I. S., Rastogi P. // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1970. — Vol. 32. — P. 2665.
48. Ahuja I. S., Rastogi P. // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1970. — Vol. 32. — P. 1381.
49. Kulevsky N., Sveum L. // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1965. — Vol. 27. — P. 2111.
50. Андреев В. П., Рыжаков А. В. // ХГС. — 1994. — № 8. — С. 1087.
51. Brown H. C., Grayson M. // J. Amer. Chem. Soc. — 1953. — Vol. 75. — P. 6285.
52. Olah G. A., Kuhu S. J., Flood S. H. // J. Amer. Chem. Soc. — 1962. — Vol. 84. — P. 1688, 1695.
53. Общая органическая химия / Под ред. Бартона Д., Оллиса В. Д. — М.: Химия, 1982. — Т. 2. — С. 253.
54. Dickson F. E., Gowling E. W., Bentley F. F. // Inorg. Chem. — 1967. — Vol. 6. — P. 1099.
55. Dickson F. E., Baker E. W., Bentley F. F. // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1969. — Vol. 31. — P. 559.
56. Issleib K., Reinhold H. // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1962. — Bd 314. — S. 113.
57. Michelson C. E., Dyer D. S., Ragsdale R. O. // J. Chem. Soc. (A). — 1970. — N 13. — P. 2296.
58. Ragsdale R. O., Michelson C. E. // Inorg. Chem. — 1970. — Vol. 9. — P. 2718.
59. Garcia I., Shupack S. I., Orchin M. // Inorg. Chem. — 1962. — Vol. 1. — P. 893.
60. Shupack S. I., Orchin M. // J. Amer. Chem. Soc. — 1963. — Vol. 85. — P. 902.
61. Shupack S. I., Orchin M. // J. Amer. Chem. Soc. — 1964. — Vol. 86. — P. 586.
62. Orchin M., Schmidt P. J. // Coord. Chem. Rev. — 1968. — Vol. 3. — P. 345.
63. Harano K., Kondo R., Murase M., Natsuoka T., Hisano T. // Chem. Pharm. Bull. — 1986. — Vol. 34. — P. 966.
64. Natsuoka T., Ono K., Harano K., Hisano T. // Chem. Pharm. Bull. — 1991. — Vol. 39. — P. 10.
65. Рыжаков А. В., Вапиров В. В., Родина Л. Л. // ЖОрХ. — 1991. — Т. 25. — С. 955.
66. Родина Л. Л., Рыжаков А. В., Алексеева О. О. // Синтез, строение и химические превращения органических соединений азота. — С.-Петербург: Образование, 1993. — С. 14.
67. Бездворных Т. В., Рыжаков А. В. // Электроника органических материалов (ЭЛОРМА-90). Всесоюз. конф.: Тез. докл. — Домбай, 1990. — С. 123.
68. El-Din A. M. N. // Spectrochim. Acta. — 1985. — Vol. 414. — P. 1101.
69. Родина Л. Л., Рыжаков А. В. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по химии хинонов и хиноидных соединений. — Новосибирск, 1991. — С. 147.
70. Gardner R. C., Ragsdale R. O. // Inorg. Chem. — 1968. — Vol. 2. — P. 139.
71. Hatfield W. E., Barnes J. A., Jeter D. Y., Whyman R., Jones E. R., jr. // J. Amer. Chem. Soc. — 1970. — Vol. 92. — P. 4982.
72. Pavkovic S. F., Brown J. N. // Acta Crystallogr. Sect. B. — 1982. — Vol. B 38. — P. 274.
73. Mighell A. D., Reimann C. W., Santoro A. // J. Chem. Soc. (D). — 1970. — N 4. — P. 204.
74. Musumeci A., Bonomo R. P., Cucinotta V., Seminara A. // Inorg. Chim. Acta. — 1982. — Vol. 59. — P. 133.
75. Masaguer F., Sanchez F., Casas J. S. // Acta Cient. Compostelana. — 1972. — Т. 9. — P. 181.
76. Kutek F., Dusec B. // Collect. Czech. Chem. Commun. — 1970. — Vol. 35. — P. 3768.
77. Brown D. H., Stewart D. T. // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1970. — Vol. 32. — P. 3751.
78. Рахимов Х. Р., Муфтахов А. Ж., Хамраев Т. А. // Докл. АН Узб. ССР. — 1971. — Т. 28. — С. 35.
79. Brycki B., Brzezinski B., Olejnik J. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1989. — N 12. — P. 2109.
80. Garvey R. G., Ragsdale R. O. // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1967. — Vol. 29. — P. 745.
81. Garvey R. G., Ragsdale R. O. // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1965. — Vol. 4. — P. 1604.
82. Pavicic M. // Proc. N. Dak. Acad. Sci. — 1971. — Vol. 24. — P. 114.
83. Hilgetag G., Teichmann H. // Chem. Ber. — 1963. — Bd 96. — S. 1446.
84. Baumgarten P., Erbe H. // Chem. Ber. — 1938. — Bd 71. — S. 2603.

Петрозаводский государственный
университет, Петрозаводск 185640

Поступило в редакцию 24.12.94

Санкт-Петербургский государственный
университет, Санкт-Петербург 198904