

Химия кросс-сопряженных диенонов

С.З.Вацадзе, А.Г.Голиков, А.П.Кривенько, Н.В.Зык

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, факс (495) 932–8846

Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского, Химический факультет
410012 Саратов, ул. Астраханская, 83, факс (8452) 271–491

Рассмотрены методы синтеза, строение и свойства кросс-сопряженных диенонов — бис(арилметилиденовых) производных циклических кетонов и их гетероаналогов. Проанализированы регио- и стереохимия реакций диенонов в зависимости от размеров цикла и природы заместителей.
Библиография — 234 ссылки.

Оглавление

I. Введение	707
II. Методы синтеза	708
III. Свойства и строение	710
IV. Реакции диенонов	713
V. Комплексные соединения на основе диенонов	722

I. Введение

В последние годы значительно возросло число работ, посвященных синтезу, стереохимии и изучению свойств кросс-сопряженных бис(арилметилиденовых) производных цикли-

ческих кетонов (далее диенонов). Неиссякаемый интерес к данным системам обусловлен, прежде всего, их доступностью и высокой реакционной способностью, что делает их ценными исходными соединениями для органического синтеза. Недавно симметричные сопряженные диеноны — продукты конденсации циклических кетонов с гетероароматическими альдегидами — были использованы в качестве экзo-дентатных лигандов в синтезе координационных полимеров. Последние рассматриваются как перспективные объекты супрамолекулярной химии при создании каталитических, магнитных, люминесцентных и других практически важных полимерных материалов.¹

Бис(арилметилиденовые) производные циклических кетонов обладают широким спектром биологической активности: они проявляют андрогенное,² антимикробное,³ гипохолестеринемическое,^{3–5} холеретическое,⁶ противовоспалительное,⁷ антимуtagenное, противоопухолевое,⁸ жаропонижающее⁹ действие. Обнаружена повышенная цитотоксичность бис(арилметилиден)циклогексанонов и -пиперидин-4-онов по отношению к клеткам мышей и человека, пораженным лейкемией.^{10–18} Имеются данные о высокой антиоксидантной активности ряда гидроксидибис(арилметилиден)цикланов — аналогов природного антиоксиданта куркумина,^{9,19,20} — а также о возможности их использования в качестве инсектицидов, акарицидов, нематодцидов, фунгицидов, гербицидов²¹ и в экологических целях.²²

Другими областями возможного применения кросс-сопряженных диенонов являются оптика и ракетная техника, где они могут быть использованы в качестве оптически активных материалов (например, как сенситизаторы в высокочувствительных композициях^{23–26}) и компонентов ракетных топлив, самовоспламеняющихся при действии окислителя.^{27,28} Эти соединения применяются также в синтезе полимеров,^{29–31} в том числе с высокой (более 300°C) термической стабильностью,^{29,30} в фотолитографическом

С.З.Вацадзе. Доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории биологически активных соединений химического факультета МГУ. Телефон: (495)939–4020, e-mail: szv@org.chem.msu.ru
Область научных интересов: синтез пиридинсодержащих органических лигандов, конформационный анализ бициклононанов и родственных систем, синтез и исследование комплексных соединений металлов.

А.Г.Голиков. Кандидат химических наук, доцент кафедры органической и биоорганической химии СГУ. Телефон: (8452)516–951, e-mail: sorokinvv@info.sgu.ru
Область научных интересов: кросс-сопряженные диеноны, гетероциклические соединения, стереохимия, конформационный анализ и реакционная способность производных пиперидина и пергидрохинолина.

А.П.Кривенько. Доктор химических наук, профессор, заведующая той же кафедрой. Телефон: (8452)516–951, e-mail: sorokinvv@info.sgu.ru
Область научных интересов: кросс-сопряженные диеноны, гетероциклические соединения, механизмы реакций, стереохимия, конформационный анализ и реакционная способность гидроксидициклогексанонов.

Н.В.Зык. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией биологически активных соединений химического факультета МГУ. Телефон: (495)939–4652
Область научных интересов: новые реагенты для органического синтеза, механизмы органических реакций, стереохимия, электрофильные процессы.

Дата поступления 12 декабря 2007 г.

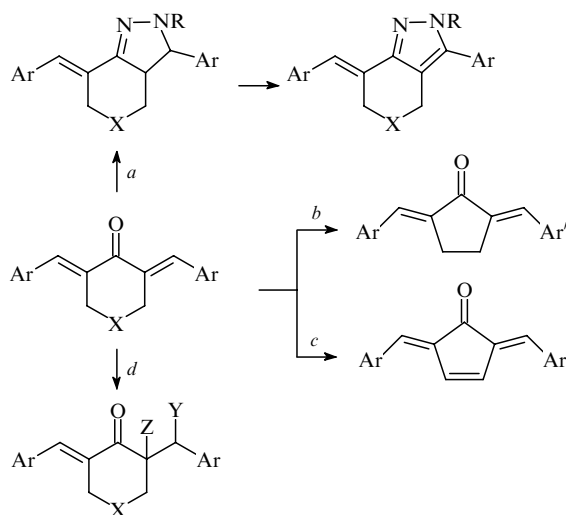
процессе для получения прецизионного фотошаблона, стойкого к сухому плазменному травлению.³²

Обширная литература по химии кросс-сопряженных диенонов и их производных до сих пор не обобщалась и представлялась фрагментарно в отдельных публикациях.^{33–35} В настоящем обзоре суммированы сведения, накопленные преимущественно за последние 15 лет; более ранняя литература цитируется только в том случае, когда материал имеет принципиальное значение. В обзоре кратко описаны традиционные методы синтеза кросс-сопряженных диенонов, приведены структуры практически всех известных соединений. Рассмотрены основные превращения диенонов с детальным анализом проблем регио- и стереоселективности реакций гетероциклизации.

Многочисленные реакции кросс-сопряженных диенонов можно разделить на несколько групп: реакции с участием сопряженной системы $C=C-C=O$ (присоединение бис- и полинуклеофилов, образование π -комплексов с металлами и др.); реакции по связям $C=C$ (циклоприсоединение, азирирование, циклопропанирование, димеризация, изомеризация и др.); реакции функционализации центрального цикла (аллильное бромирование); реакции с участием ароматических заместителей (реакция Фриделя–Крафтса, образование σ -комплексов с металлами) и карбонильной группы.

Из возможных направлений модификации симметричных диеноновых структур (схема 1) наиболее перспективными являются создание конденсированных гетероциклических соединений (путь *a*), лигандов с несимметричным расположением донорных пар (путь *b*), «уплощенных» систем с большим количеством сопряженных двойных связей (путь *c*), а также функционализация одной из двойных связей (путь *d*).

Схема 1



$X = (CH_2)_n$ ($n = 0, 1, 2, \dots$), NR, O, S.

В литературе основное внимание уделено рассмотрению диенонов на основе пяти- и шестичленных карбоциклических кетонов, а также производных пиперидонов, тетрагидропиранов, тетрагидротиопиранов. Их гомологи с большим и меньшим размерами цикла рассматриваются крайне редко, что, по-видимому, объясняется малой доступностью соответствующих карбоциклических кетонов (цикланов) и гетероциклов.

Диеноновые производные циклических кетонов подразделяют на симметричные и несимметричные в зависимости от природы заместителей в α -положениях по отношению к карбонильной группе. К настоящему времени химия симметричных систем описана достаточно подробно благодаря их большей доступности и однозначности протекания реакций с их участием. Значительно меньше изучены несимметричные аналоги,³⁶ введение в структуру которых гетероциклических фрагментов создает дополнительные и неравноценные реакционные центры. Это обстоятельство не только требует решения вопросов регионаправленности реакций, но и расширяет возможности использования продуктов превращений таких соединений.

II. Методы синтеза

1. Симметричные диеноны

Симметричные кросс-сопряженные диеноны обычно получают альдольно-кетоновой конденсацией циклического кетона с двумя эквивалентами альдегида в присутствии щелочей,^{1, 4, 5, 37–44} алколюлятов щелочных металлов,^{3, 45} безводного карбоната калия⁴⁶ или гидросульфата магния (в отсутствие растворителя).⁴⁷ В ряде работ^{7, 9, 19, 27, 48} для катализа этой реакции использовали соляную кислоту, в частности в случаях, когда основной катализ неприменим (например, при синтезе гидроксифенилсодержащих диенонов).

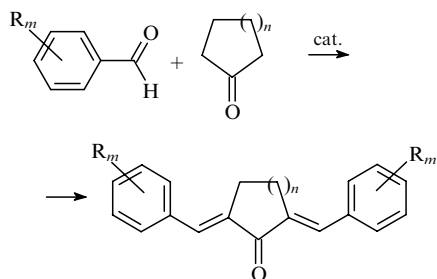
В последние годы появилось большое число исследований, в которых в качестве катализаторов альдольно-кетоновой конденсации применяли кислоты Льюиса ($SOCl_2$ в безводном этаноле,⁴⁹ $Yb(OTf)_3$ и $Sc(OTf)_3$ (см.⁵⁰)), соединения кремния (системы $Me_3SiI-NaI$, $Me_3SiCl-NaI$,⁵¹ $(MeO)_4Si-KF$, $(EtO)_4Si-CsF$,⁵² $InCl_3 \cdot 4H_2O-Me_3SiCl$,^{53, 54} комплекс $Pd \cdot Me_3SiCl$ ⁵⁵), циркония ($Cr_2ZrH_2-NiCl_2$, $Cr = \eta^5-C_5H_5$)⁵⁶ и титана (Cr_2TiPh_2 (см.⁵⁷), $TiCl_3OTf$ ⁵⁸). Комплексы ацетатов меди(II), никеля(II), кобальта(II), цинка(II) с 2,2'-бипиридином показали себя как эффективные катализаторы конденсации кетонов с бензальдегидом.⁵⁹

В работе⁵⁰ на примере синтеза дибензилиденциклопентанона сравнивали каталитические свойства кислот Льюиса. Наиболее высокий выход продукта (93%) был достигнут при использовании $Yb(OTf)_3$ в концентрации 0.5–5 мол. %.

Альдольно-кетоновую конденсацию можно проводить в ионных жидкостях при катализе солями $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ^{21, 60} и SmI_3 .^{61–64} В присутствии катионных поверхностно-активных веществ конденсация протекает даже в воде,⁶⁵ мицеллярный катализ эффективен на стадии дегидратации альдоля.

Высокие выходы продуктов получены и в реакциях, проводимых в отсутствие растворителей. Такие процессы осуществляют при катализе кислотами,⁶⁶ безводным $RuCl_3$,⁶⁷ $InCl_3 \cdot 4H_2O$ (при нагревании реагентов до 110–120°C в запаянной ампуле),^{68, 69} в условиях микроволновой активации^{26, 70–75} (катализатор — эфират трифторида бора²⁶ или этоксибензилтеллуроксид,⁷⁴ время реакции при этом сокращается до нескольких минут), а также при воздействии ультразвука,⁶⁴ в том числе в присутствии KF , нанесенного на Al_2O_3 .⁷⁶

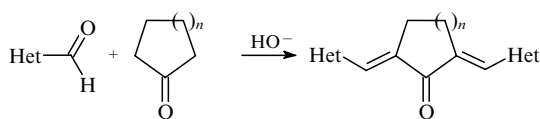
Описанные методы синтеза разработаны в основном для диенонов, полученных из цикlopentанона или циклогексанона (реже — из циклогептанона) и различных ароматических альдегидов.



- $n = 1$: $R_m = \text{H}, 4\text{-Me}, 4\text{-OH}, 3\text{-OMe}, 4\text{-OMe}, 4\text{-NMe}_2, 4\text{-NO}_2, 4\text{-F}, 3\text{-Cl}, 4\text{-Cl}, 3,5\text{-Me}_2, 3,5\text{-Et}_2, 3,5\text{-Pr}_2^i, 3,5\text{-Bu}_2^i, 3,4\text{-(OMe)}_2, 3,5\text{-(OMe)}_2, 2,4\text{-Cl}_2, 3,5\text{-Cl}_2, 3\text{-Me-4-OH}, 3\text{-Br-4-OH}, 3,5\text{-Me}_2\text{-4-OH}, 3,5\text{-Br}_2\text{-4-OH}, 2\text{-Cl-4-OH-5-OMe}, 2,3,5\text{-Br}_3\text{-4-OH};$
- $n = 2$: $R_m = \text{H}, \text{Me}, 4\text{-Bu}^i, 4\text{-Cy} (\text{Cy} = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}), 4\text{-OH}, 4\text{-NMe}_2, 4\text{-NEt}_2, 2\text{-NO}_2, 3\text{-NO}_2, 2\text{-Cl}, 4\text{-Cl}, 4\text{-Br}, 4\text{-I}, 3,4\text{-Me}_2, 3,5\text{-Me}_2, 3,5\text{-Et}_2, 3,5\text{-Pr}_2^i, 3,5\text{-Bu}_2^i, 3,5\text{-(OMe)}_2, 3\text{-OMe-4-OH}, 3,4\text{-(OCH}_2\text{O)}, 2,4\text{-Cl}_2, 3,4\text{-Cl}_2, 2,6\text{-Cl}_2, 3,5\text{-Cl}_2;$
- $n = 3$: $R_m = \text{H}, 4\text{-OMe}, 4\text{-NMe}_2, 3\text{-NO}_2, 4\text{-Cl}, 4\text{-Br}.$

Известно^{1,77,78} единственное кросс-сопряженное производное циклобутанона — 2,4-добензилиденциклобутанон. Диеноны на основе циклоалканонов с числом звеньев в цикле от 7 до 10 описаны в работах^{1,3,39,42,79}.

Реакции алициклических кетонов с гетероароматическими альдегидами (фурфуролом, тиофенкарбальдегидом, 2- и 3-пиридинкарбальдегидами) осуществляют обычно под действием щелочи.

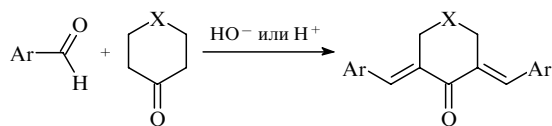


Het = Fu (2-фурил), Th (2-тиенил), 2-Py (пиридил), 3-Py; $n = 1-3$.

Описана конденсация фурфурола с цикланонами $\text{C}_5\text{--C}_7$ в условиях катализа различными основаниями,^{1,39,50,56,80-84} в отсутствие растворителя,^{46,52} при ультразвуковой^{76,85} и микроволновой активации.^{86,87} Отметим, что синтез диенонов, содержащих 5-нитрофурановый фрагмент, требует использования кислотного катализа. Так, 2,6-бис(5-нитрофурфуриден)циклогексанон был получен при взаимодействии коммерческого диацетата 5-нитрофурфурола с циклогексаном в 60%-ной фосфорной кислоте.⁸⁸

Диеноны с тиенилметиленовыми группами образуются как под действием щелочи (NaOH), так и в присутствии кислотного катализатора Yb(OTf)_3 .^{1,39,50} Синтезу бис(пиридилметилен)циклоанонов в щелочной среде посвящены работы^{15,89}. Отметим, что в статьях^{5,20,37,39}, в которых описано получение гетарилдиенонов, отсутствуют данные о выходах продуктов реакций, а температуры плавления в разных источниках отличаются на 10–30°C. Следовательно, многие литературные сведения требуют уточнения, наиболее достоверные результаты по синтезу и интерпретации спектральных исследований гетарилзамещенных диенонов приведены в публикации⁸⁹.

Реакции азот-, кислород- и серосодержащих аналогов циклогексанона (пиперидин-4-она, тетрагидропиран-4-она, тетрагидротиопиран-4-она) с ароматическими и гетероароматическими альдегидами приводят к 3,5-бис(арилметиленовым) производным (здесь и далее сокращение Ar обозначает как арильный, так и гетарильный заместители).^{16-18,53,54,86-97}



- $X = \text{NMe}, \text{NAc}; \text{Ar} = \text{RC}_6\text{H}_4$ ($R = \text{H}, 4\text{-Me}, 2\text{-Cl}, 3\text{-Cl}, 4\text{-Cl}, 4\text{-OMe}, 4\text{-NO}_2$), 2-нафтил, 2-Py, 4-Py, Th, 2- и 4-хинолил;
- $X = \text{S}; \text{Ar} = \text{R}_n\text{C}_6\text{H}_4-n$ ($R_n = \text{H}, 2\text{-Me}, 4\text{-Me}, 4\text{-Pr}^i, 4\text{-NMe}_2, 3\text{-NO}_2, 3\text{-CF}_3, 4\text{-SMe}, 4\text{-S(O)Me}, 3,4\text{-(OMe)}_2, 3,4\text{-Cl}_2$), 1-нафтил;
- $X = \text{O}; \text{Ar} = \text{R}_n\text{C}_6\text{H}_4-n$ ($R_n = \text{H}, 2\text{-Me}, 4\text{-Me}, 4\text{-Pr}^i, 4\text{-OMe}, 4\text{-OEt}, 4\text{-NMe}_2, 4\text{-NO}_2, 4\text{-S(O)Me}, 3,4\text{-(OMe)}_2, 2,3\text{-(OMe)}_2, 3,4\text{-(OCH}_2\text{O)}, 3,4,5\text{-(OMe)}_3, 2,3\text{-Me}_2\text{-4-OMe}, 2,5\text{-Me}_2\text{-4-OMe}$), 2-нафтил.

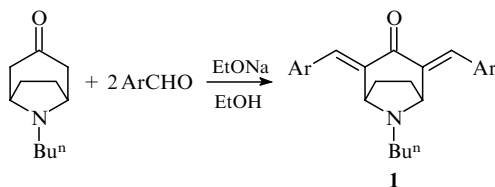
Среди приведенных гетероциклических кетонов наибольшее количество диенонов синтезировано на основе пиперидин-4-онов. 3,5-Бис(арилметилен)пиперидин-4-оны, полученные в условиях основного катализа, выделяют в виде свободных оснований,^{40,41,90,91} а полученные при кислотном катализе — в виде соответствующих солей.^{10,11,90,92}

В некоторых случаях при проведении конденсации в присутствии оснований в водно-спиртовой среде образуется сложная смесь продуктов (моно- и диеноны, моно- и диальдоли).⁹⁰ Так, взаимодействие 1-бензилпиперидин-4-она с бензальдегидом в присутствии NaOH приводит к смеси монобензилиденпроизводного (16%), продукта присоединения последнего к исходному кетону (29%) и следовых количеств дибензилиденпроизводного.⁹³ В то же время реакция 1-метилпиперидин-4-она с замещенными бензальдегидами протекает в абсолютном этаноле даже в отсутствие катализатора с образованием соответствующих бис(арилметилен)пиперидинов.⁹³

Конденсацию тетрагидропиран-4-она^{91,94,95} и его S-гетероаналогов^{91,94-97} с ароматическими альдегидами осуществляют в водно-спиртовом растворе щелочи или HCl либо в уксуснокислом растворе пиперидина.

При окислении 3,5-бис(арилметилен)тетрагидротиопиран-4-онов солями иодной кислоты в водно-спиртовой среде образуются их сульфоксиды,¹⁶⁻¹⁸ а в более жестких условиях (30%-ная H_2O_2 , кипячение в ледяной уксусной кислоте) — сульфоны.^{16-18,88} К аналогичным результатам приводит окисление исходного тетрагидротиопиран-4-она и последующая конденсация образовавшегося продукта с бензальдегидом.¹⁸

В качестве примера бициклических кросс-сопряженных диенонов можно привести бис(арилметилен)производные **1**, полученные конденсацией *N*-бутил-8-азабицикло[3.2.1]октан-3-она с различными альдегидами под действием этилата натрия.⁹⁸



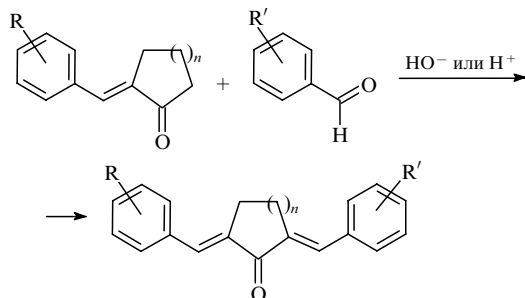
$\text{Ar} = \text{RC}_6\text{H}_4$ ($R = \text{H}, 2\text{-Cl}, 3\text{-Cl}, 4\text{-Cl}, 4\text{-Me}, 4\text{-NMe}_2, 4\text{-OMe}, 4\text{-NO}_2$), Fu, 3-Py, 4-Py.

2. Несимметричные диеноны

В отличие от хорошо изученных симметричных кросс-сопряженных диенонов, их несимметричные аналоги описаны в литературе значительно меньше. Несимметричные диеноны обычно получают конденсацией соответствующих моно-

енонов с альдегидами, содержащими другой (гетеро)ароматический цикл, в условиях основного или кислотного катализа, а также конденсацией енаминов циклоалканонов с альдегидами.

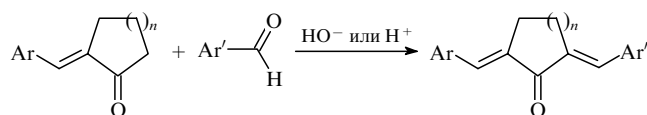
Так, взаимодействием 2-арилметиленциклоанонов с карбоароматическими альдегидами в щелочной среде получены несимметричные бис(арилметилен)циклоалканоны.^{99–101} В случае производных, содержащих в бензольном кольце гидроксид- или цианогруппы, а также амидиновые функции, используют кислотный катализ.^{9, 102}



$n = 1$: $R = H, 4\text{-Cl}, 4\text{-Me}$; $R' = 4\text{-Pr}^i, 4\text{-OMe}, 4\text{-C(=NH)NH}_2 \cdot \text{HCl}, 3,4\text{-(OMe)}_2$;
 $n = 2$: $R = H, 4\text{-OMe}, 4\text{-Cl}, 4\text{-Br}, 2\text{-NO}_2, 4\text{-NO}_2, 3,4\text{-Cl}_2$; $R' = 4\text{-Me}, 4\text{-OH}, 4\text{-OMe}, 4\text{-NMe}_2, 4\text{-NO}_2, 4\text{-Cl}, 3\text{-CN}, 4\text{-CN}, 4\text{-C(=NH)NH}_2 \cdot \text{HCl}, 3\text{-C(=NH)NH}_2 \cdot \text{HCl}, 3,4\text{-Cl}_2$.

В работе¹⁰³ описан синтез диенонов, сочетающих в своей структуре арильные и 1(или 2)-нафтильные заместители. В ряде случаев использование в этой реакции вместо циклоалканонов соответствующих енаминов позволяет достигнуть более высоких выходов продуктов.¹⁰⁴

Диеноны, содержащие одновременно арильные и гетероарильные заместители или два различных гетероцикла, получают с использованием аналогичной реакции.^{39, 101, 103, 105–110} Например, конденсацией моноенонов с альдегидами в щелочной среде получены диеноны, содержащие 2-тиенильные,^{33, 39, 101, 103, 105} 2-фурильные^{39, 101, 103, 105, 106, 107} и замещенные по различным положениям пиридинные фрагменты.^{33, 108} При синтезе арилметилен(фурфуриден)-циклогексанонов наиболее высокие выходы (79–92%) наблюдаются для диенонов с электроакцепторными (4-Br, 3-NO₂, 4-NO₂, 2-Cl, 2-F) группами в бензольном кольце. Отметим, что для получения диенонов, содержащих электронодонорную 4-NMe₂-группу, требуется использование 20–40%-ного водного раствора NaOH,¹⁰⁶ а для успешного синтеза 5-нитрофурфуриленовых производных необходим кислотный катализ.^{2, 106}



$n = 1$: $Ar = Ph, Fu, Th$; $Ar' = Ph, 4\text{-OMeC}_6\text{H}_4, 4\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4, 3,4\text{-(OMe)}_2\text{C}_6\text{H}_3, 1\text{- и } 2\text{-нафтил}, Th, 5\text{-бром-2-тиенил}, 2\text{-Пу}, 3\text{-Пу}, 4\text{-Пу}$;
 $n = 2$: $Ar = Ph, 4\text{-OMeC}_6\text{H}_4, Th, Fu, 5\text{-метил-2-фурил}$; $Ar' = Ph, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-PhC}_6\text{H}_4, 4\text{-OMeC}_6\text{H}_4, 2,4\text{-(OMe)}_2\text{C}_6\text{H}_3, 2\text{-FC}_6\text{H}_4, 2\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, 3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-NMe}_2\text{C}_6\text{H}_4, 1\text{- и } 2\text{-нафтил}, Th, 5\text{-бром-2-тиенил}, 5\text{-нитро-2-фурил}, 2\text{-Пу}, 3\text{-Пу}$.

III. Свойства и строение

1. Спектральные характеристики

Наличие сопряженной группировки $\text{C}=\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}=\text{C}$ и стереохимия заместителей при двойных связях $\text{C}=\text{C}$ обуславливают проявление характерных особенностей в ИК- и УФ-спектрах, а также в спектрах ЯМР бис(арилметиленовых) производных циклических кетонов. В этой связи следует упомянуть о специфических спектральных свойствах близких аналогов кросс-сопряженных диенонов — ω, ω' -бис-(диалкиламино)полиенилкетон (кеточианинов), подробно рассмотренных в обзоре¹¹¹. С электронной структурой этих соединений связаны такие свойства, как ярко выраженная сольватохромия, сильный термохромизм, интенсивная флуоресценция и генерирование лазерного излучения, а также чрезвычайно легкое алкилирование и протонирование по карбонильной группе с резким изменением окраски их растворов. Аналогичные изменения наблюдались в спектрах при протонировании серии циклопентановых арилполиенонов¹¹² и пиридинсодержащих диенонов.¹¹³

В ИК-спектрах^{105, 106–109} кросс-сопряженных диенонов полосы валентных колебаний карбонильной группы из-за сопряжения смещены в область низких частот (1705–1648 см^{–1}) относительно полос цикланов. Их меньшая интенсивность по сравнению с интенсивностью полос валентных колебаний связи $\text{C}=\text{C}$ (1610–1526 см^{–1}) является аналитическим признаком *s-cis*-расположения этих групп. Наличие полос внеплоскостных деформационных колебаний связи $\text{C}-\text{H}$ (968–984 см^{–1}) свидетельствует о расположении арильного заместителя и карбонильной группы по разные стороны двойной связи $\text{C}=\text{C}$.^{107–109} В случае монозамещенных енонов этот факт объясняется стерическим взаимодействием карбонильной группы и арильного заместителя, а именно *орто*-протонов бензольного кольца, в *Z*-изомере.^{110, 114} Однако только данных ИК-спектроскопии недостаточно для однозначного определения стереохимии диенонов, необходимы дополнительные исследования.

Считается,³⁹ что длинноволновая полоса $\pi-\pi^*$ -перехода (406–320 нм) в УФ-спектрах рассматриваемых диенонов характеризует степень сопряжения в молекуле, ее положение зависит от размера алицикла и природы арильных заместителей. Согласно этой точке зрения, наибольшее сопряжение наблюдается в случае производных циклопентанона ($\lambda_{\text{max}} = 352\text{--}402$ нм). С увеличением размера цикла степень сопряжения уменьшается: полосы поглощения производных циклогексанона ($\lambda_{\text{max}} = 320\text{--}380$ нм) и циклогептанона ($\lambda_{\text{max}} = 298\text{--}340$ нм) смещаются в коротковолновую область. Наименьшее сопряжение отмечено для кетонов с карбоароматическими заместителями. Тиофеновый и фурановый циклы в несимметричных системах, содержащих карбоцикл в качестве второго заместителя, максимально сопряжены.³⁹

Наиболее однозначная информация о конфигурации двойных связей в диенонах может быть получена из данных спектроскопии ЯМР. Так, одномерные спектры ЯМР ¹H и ¹³C (см.^{97, 106}), а также двумерные спектры ЯМР ¹H–¹H (COSY)⁷ свидетельствуют о том, что химические сдвиги винильных протонов в ряде диенонов близки и находятся в диапазоне 7.35–7.85 м.д. Близость химических сдвигов сигналов метиновых протонов во фрагментах $\text{C}(\text{Ar})-\text{H}$ и $\text{C}(\text{Het})-\text{H}$ указывает на слабое влияние на сопряжение заместителей при двойных связях. Отмечено лишь небольшое смещение сигналов этих протонов в сильное поле (7.36–7.58 м.д.) при

наличии в ароматическом кольце электронодонорных групп (4-OMe, 4-NMe₂) и в слабое поле (7.70–7.79 м.д.) — при наличии электроакцепторных (4-NO₂, 3-NO₂, 2-Cl, 2-F).¹⁰⁶ Максимальные значения химических сдвигов наблюдаются для 2-тиенильных производных диенонов.

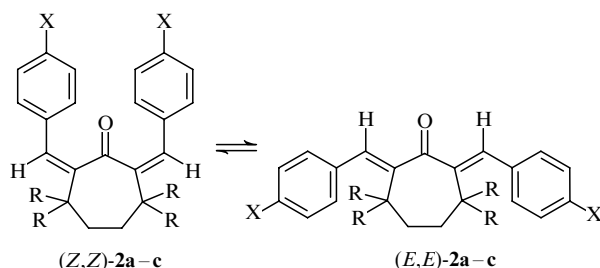
В исследованиях^{110, 114–117} установлено, что химические сдвиги винильных протонов для моноенонов с *транс*-конфигурацией двойной связи проявляются в области > 7.0 м.д., а для *цис*-изомеров — в более сильном поле (~6.5 м.д.). На основании этих данных можно сделать вывод о *E,E*-конфигурации симметричных и несимметричных диенонов.

В работе⁸⁹ проанализированы результаты РСА пяти гетероциклических диенонов и проведена корреляция конфигурации двойных связей с данными по химическим сдвигам метиновых протонов в спектрах ЯМР этих соединений. Установлено, что сигналы винильных протонов в случае *Z*-изомеров характеризуются сильнополюсным смещением до 6.51–6.99 м.д. по сравнению с сигналами протонов в *E*-изомерах (7.26–7.63 м.д.).

2. Устойчивость изомеров и их взаимопревращения

С целью изучения устойчивости изомеров проведены квантово-химические расчеты бис(арилметиленовых) производных циклических кетонов C₅–C₇. В работе¹¹⁸ вычислены относительные конформационные энергии трех возможных геометрических изомеров 2,5-добензилиденциклопентанона и -циклогексанона; на их основании сделан вывод о наибольшей устойчивости *E,E*-изомеров. Для производных циклопентанона наименее устойчивым оказался *Z,Z*-изомер, а для производных циклогексанона — *E,Z*-изомер.

Расчеты¹¹⁹ *ab initio* (методом Хартри–Фока на уровне 3.21G с использованием программы Gaussian) показывают, что (*E,E*)-бис(арилметиленовое) производное циклопентанона **2a** на 2.1 ккал·моль⁻¹ стабильнее, чем *Z,Z*-изомер. При наличии метильных заместителей в положениях 3 и 6 алицикла из-за пространственных факторов более устойчивым становится *Z,Z*-изомер **2b** ($\Delta E = -2.8$ ккал·моль⁻¹).

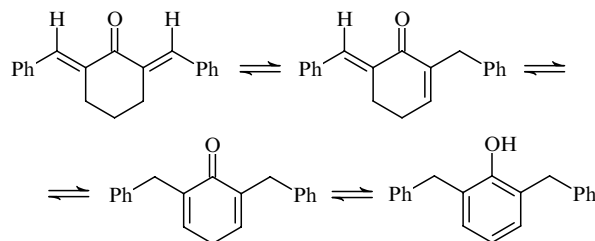


R = H, X = C(=NH)NH₂ (**a**);

R = Me; X = C(=NH)NH₂ (**b**), CN (**c**).

Данные спектроскопии ЯМР и результаты РСА для соединения **2c** подтверждают исключительное образование *Z,Z*-стереоизомеров.¹¹⁹

На свету и при УФ-облучении происходит изомеризация добензилиденных производных различных карбоциклических кетонов с образованием *цис*-форм.^{89, 116} В случае воздействия УФ-облучения возможна также изомеризация экзоциклических двойных связей.¹²⁰ Например, в этих условиях под действием полифосфорной кислоты 2,6-добензилиденциклогексанон превращается в 2,6-добензилфенол с выходом 17%.^{121, 122}



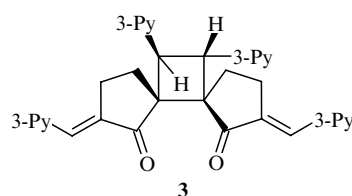
Иногда изомеризация происходит при простой перегонке соединения. Таким образом из 2,5-добензилиденциклопентанона получен продукт миграции экзоциклической двойной связи в цикл — 2-бензил-5-бензилиденциклопент-2-енон, что было доказано встречным синтезом последнего.¹²³

Известны и другие условия, в которых происходит изомеризация алициклических изомеров в ароматические продукты. Например, платиновая чернь (катализатор Адамса) катализирует процесс изомеризации 2,6-добензилиденциклогексанона в 2,6-добензилфенол при нагревании в вакууме до 255–265°C в течение 5 ч (степень превращения исходного кетона 34%), а Pd/C при 235–245°C приводит к 91%-ной конверсии;¹²⁴ аналогичное превращение осуществляется и в присутствии комплекса IrCl(CO)(PPh₃)₂ при 250°C.¹²⁵

2,6-Добензилиденциклопентанон (**2a**), который не может превратиться в ароматическую структуру без потери атома водорода, претерпевает только *Z,E*-изомеризацию. Так, в термических условиях в реакционной смеси содержится смесь *E,E*- (66%), *Z,E*- (33%) и *Z,Z*-изомеров (< 1 %); после облучения УФ-светом доля *Z,E*-изомера возрастает до 40%, а основным продуктом становится *Z,Z*-изомер (55%).¹²⁵ 2,6-Бис(4-цианобензилиден)циклопентанон (**2c**) в фотостационарном состоянии представляет собой смесь *E,E*- (5%), *Z,E*- (45%) и *Z,Z*-изомеров (50%),¹²⁶ что согласуется с данными для незамещенного в бензольном кольце диенона.

Изомеризация производных гетероциклических кетонов протекает в более мягких условиях. Так, 3,5-добензилиден-1-метилпиперидин-4-он количественно изомеризуется в 3,5-добензил-1-метилпирин-4-он при кипячении в этиленгликоле в присутствии палладия на угле в течение 1 ч.⁹³

В опубликованной недавно работе⁸⁹ методами ЯМР и РСА установлено, что все продукты альдольно-кетоновых конденсаций образуются в виде *E,E*-изомеров. Авторами обнаружена спонтанная фотохимическая равновесная *транс,цис*-изомеризация кросс-сопряженных диенонов в растворе под действием рассеянного света. Найдено, что степень изомеризации в основном зависит от природы центрального фрагмента молекулы диенона. Содержание *Z,E*- и *Z,Z*-изомеров растёт с увеличением размера алицикла в ряду C₅–C₈. Впервые был получен и охарактеризован спектральными и дифракционными методами продукт фотохимического [2+2]-циклоприсоединения 2,5-бис((*E*)-3-пиридилметилен)циклопентанона — циклобутановый аддукт **3**, существующий в виде одного стереоизомера.



Авторами работ^{127, 128} методами квантовой химии и электрохимии изучена серия N-донорных гетероциклических лигандов, включающая большую группу пиридиновых диенонов. Установлена корреляция между рассчитанными

энергиями нижних свободных молекулярных орбиталей (НСМО) лигандов в газовой фазе и первыми потенциалами их электрохимического восстановления в растворе.

3. Молекулярная и кристаллическая структуры

К настоящему времени в Кембриджском банке рентгено-структурных данных (КБРД) содержатся сведения о сравнительно небольшом числе бис(арилметиленовых) производных циклических кетонов, причем все исследованные диеноны в кристаллах находятся в *E,E*-конфигурации.

В молекуле 2,6-дибензилиденциклогексана центральное кольцо имеет форму искаженного кресла,¹²⁹ а в 3,5-дибензилиденпиперидин-4-оне — конформацию ванны.¹⁸ В последнем соединении двугранный угол между плоскостями бензольного кольца и фрагмента $C=C-C=O$ составляет 49.50° , т.е. заместители выведены из плоскости молекулы и их вклад в сопряжение невелик.¹⁸ Это подтверждает заключения о связи степени сопряжения с длиной волны поглощения, сделанные в работе³⁹ на основании УФ-спектров данного соединения.

Аналогичная структура характерна и для несимметричного кетона — 2-бензилиден-6-фурфуриденциклогексана (4).¹³⁰ Бензольное кольцо и связь $C=C$ некопланарны и находятся под углом 36.32° друг к другу, что характеризует неполное сопряжение в бензилиденовом фрагменте, в то

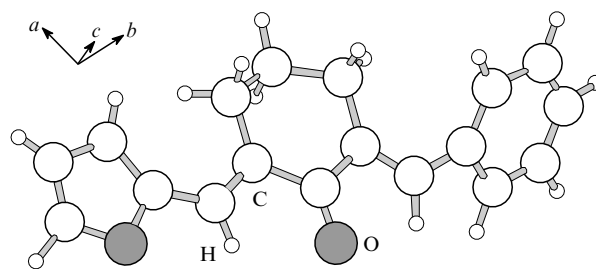


Рис. 1. Молекулярная структура 2-бензилиден-6-фурфуриденциклогексана (4).¹³⁰

время как фурановый цикл расположен в одной плоскости с системой связей $C=C-C=O$ (рис. 1).

Недавно опубликована работа¹²⁹, посвященная исследованию нелинейно-оптических свойств кристаллов дибензилиденциклоалканонов. Авторами установлено, что важным фактором, определяющим кристаллическую структуру этих соединений, является межмолекулярная связь $=C-H\cdots O$ (или несколько таковых) между карбонильным атомом кислорода и достаточно кислым атомом водорода метиленовой группы. Среди изученных методом PCA⁸⁹ пяти диенонов самый короткий контакт $=C-H\cdots O$ ($2.42(1) \text{ \AA}$)

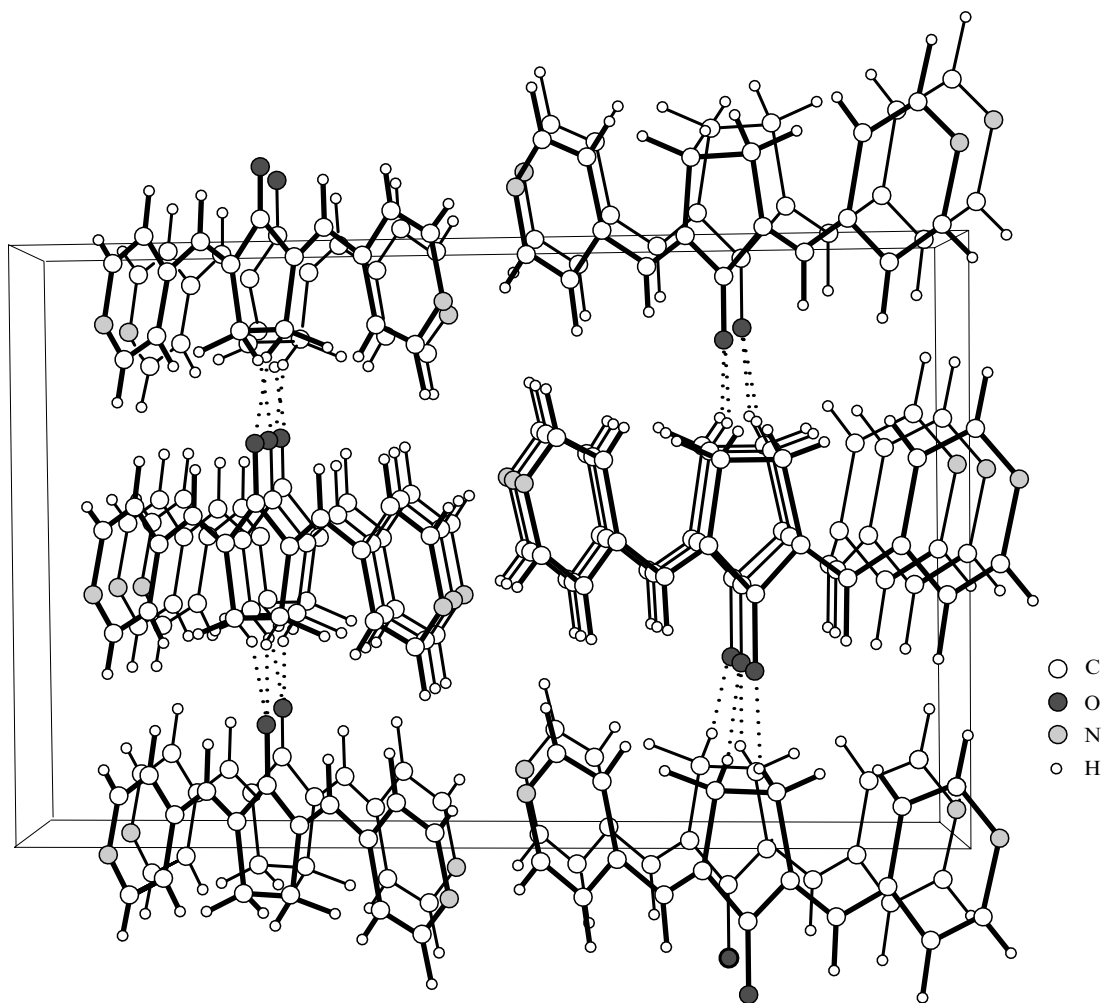


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры (*E,E*)-бис(4-пиридилметилен)циклопентанона (5).⁸⁹

обнаружен в структуре (*E,E*)-2,4-бис(4-пиридилметилен)-циклопентанона (**5**). Так же, как и в структуре бензилиденового аналога,¹²⁹ атом кислорода одной молекулы **5** образует две водородные связи с метиленовыми атомами водорода двух трансляционно-зависимых молекул. Атомы водорода от обеих метиленовых групп в исходной молекуле образуют аналогичные связи еще с двумя соседними молекулами. В результате в кристалле формируются димерные сетки (рис. 2), внутри каждой из которых молекулы диенона располагаются по типу «голова к хвосту».

Аналогичный тип упаковки найден в кристалле (*E,E*)-5-бензилиден-2-(2-пиридилметилен)циклопентанона (**6**), однако в этом случае длина межмолекулярного контакта несколько больше — расстояние C—H...O составляет 2.50 Å.¹³¹

Данные рентгеноструктурного анализа кросс-сопряженных диенонов были использованы¹³⁰ для объяснения региоселективности реакций несимметричных диенонов с нуклеофильными реагентами.

IV. Реакции диенонов

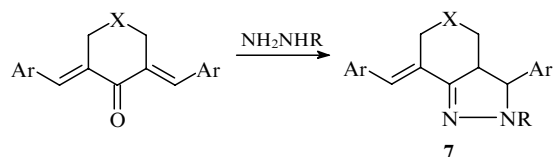
1. Реакции с участием связей C=C—C=O

Из многочисленных превращений бис(арилметиленовых) производных циклических кетонов наиболее изучены реакции с азотсодержащими бис- и полинуклеофильными реагентами (гидразинами, гидросиламином, (тио)семикарбазидами, гуанидинами), менее исследованы взаимодействия с C-нуклеофилами. Эти процессы протекают с участием связей C=C—C=O диенона и используются главным образом для построения новых гетеро- и карбоциклических систем.

а. Взаимодействие с гидразинами и семикарбазидами

Бис(арилметилен)циклогексаноны с гидразингидратом независимо от соотношения реагентов с хорошими выходами образуют относительно устойчивые гексагидро-2*H*-индазолы. Большинство работ по этой тематике посвящено изучению реакций симметричных бис(арилметилен)циклогексанонов^{40, 41, 132–142} или их гетероаналогов — пиперидин-4-онов,^{12, 40, 41, 92, 138, 143, 144} тетрагидропиранонов^{7, 14, 142} и тетрагидротииопиранонов^{14, 95, 97, 145} — с гидразином^{40, 41} и его производными (фенилгидразином,^{135–139} 4-нитрофенилгидразином,¹³⁹ алкилгидразинами,^{36, 37, 140, 143, 145} алкиламиногидразинами,^{141–143} 2- и 3-пиридилгидразинами¹³⁸).

Диеноны под действием замещенных гидразинов подвергаются гетероциклизации с образованием гексагидроиндазолов **7**. Во всех случаях наиболее стабильны аддукты замещенных гидразинов.³⁵



X = CH₂, S, NH, NMe, NCH₂OH, N(CH₂)₂Ph, N(CH₂)₂Ac, NAc, NC(O)Et, NC(O)NH₂, NC(O)NHMe, NC(=NH)NH₂;

R = H, Me, Prⁿ, Buⁿ, (CH₂)₂OH, CH₂CF₃, Ac, (CH₂)₂NMe₂, (CH₂)₃NMe₂;

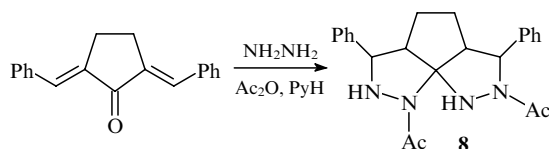
Ar = Ph, 2-ClC₆H₄, 3-ClC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-OMeC₆H₄, 3,4-(OMe)₂C₆H₃, 4-NMe₂C₆H₄, 3,4-(OCH₂O)C₆H₃, 1- и 2-нафтил, Fu, Th, 2-Py.

Описан¹⁴⁰ единственный пример синтеза гексагидроиндазолов из бис(арилметилен)циклогексанонов и метилгидразина в условиях микроволновой активации.

Считают,^{36, 146, 147} что гексагидроиндазолы образуются через гидразонный интермедиат с последующим замыканием пятичленного кольца (путь *a* на схеме 2). Лишь в отдельных случаях^{97, 139} при использовании замещенных гидразинов (R = Ph, Prⁿ) вследствие стерических факторов зафиксированы минорные изомерные индазолы — продукты присоединения по Михаэлю первичной аминогруппы (путь *b* на схеме 2). Последние легко ароматизируются, переходя в тетрагидроиндазолы.

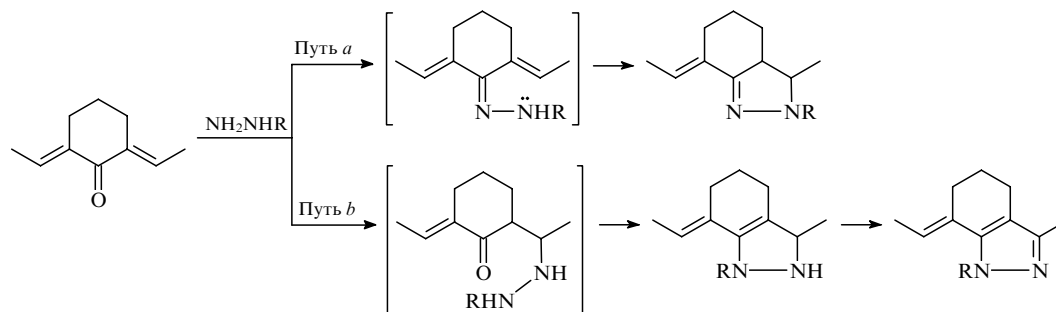
Реакции производных циклопентанона с гидразинами исследованы мало.^{132, 137, 148, 149} Достоверные спектральные данные, подтверждающие строение и стереохимию таких продуктов, в литературе отсутствуют, за исключением работы¹³⁷.

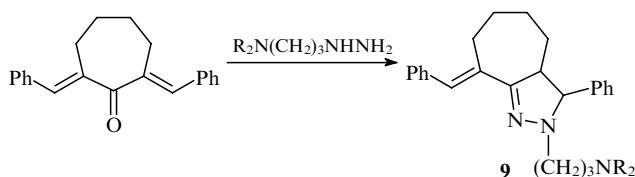
Например, в статье¹³² было показано, что в отличие от 2,5-дбензилиденциклогексанона 2,4-дбензилиденциклопентанон в результате присоединения двух молекул гидразина по карбонильной группе и обоим двойным связям превращается в продукт **8**. Однако приведенные авторами спектральные данные противоречивы, и образование этой структуры в дальнейшем не подтвердилось.



Реакции диенонов, содержащих семичленный цикл, с гидразинами представлены в патенте¹⁵⁰. При взаимодействии 2,6-дбензилиденциклогептанона с аминоалкилгидразинами образуются циклогепта[с]пиразолины **9** в виде свободных оснований, из которых получены соответствующие соли (оксалаты, малеаты). Такие гетероциклические системы обладают антимикробным действием.

Схема 2

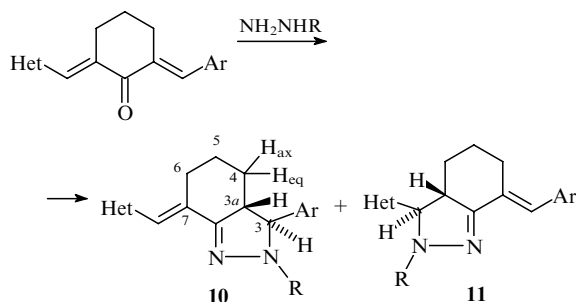




$\text{NR}_2 = \text{NH}_2, \text{NAlk}, \text{NAlk}_2, \text{NAlkAr}.$

При введении в реакцию с гидразинами несимметричных диенонов возникает проблема региональности. Региоспецифичность и региоселективность этих процессов обусловлены природой гетероциклических заместителей и геометрией субстратов.^{2, 115, 151–156} Например, реакции с гидразином и фенилгидразином диенонов, содержащих фурфурилиденный фрагмент, протекают без участия последнего, независимо от природы другого заместителя, даже при введении электронодонорных или электроноакцепторных групп в карбоароматические кольца. Такая региоспецифичность объясняется расположением фурфурилиденного фрагмента в плоскости связей $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ (по данным PCA), а другого заместителя — под углом по отношению к ней. Это обстоятельство приводит к существенному различию в активности двух электрофильных β -углеродных центров и определяет направление нуклеофильной атаки.

При замене фурильного заместителя на карбоароматический, тиенильный, 2- или 3-пиридинный реализуются оба возможных направления гетероциклизации. Соотношение образующихся региоизомерных гексагидроиндазолов **10**, **11** обычно устанавливаются с помощью спектроскопии ЯМР ^1H (см. работу¹¹⁵).



Het = Fu, 5-нитро-2-фурил, 5-метил-2-фурил, Th, 2-Py, 3-Py;
Ar = 2-Py, 3-Py, XC_6H_4 (X = H, 4-OMe, 4-NMe₂, 2-NO₂, 4-NO₂, 2-Cl, 2-F, 4-Br); R = H, Ph.

Стереохимия продуктов присоединения гидразина к диенонам (*цис*- или *транс*-расположение протонов при хиральных центрах пиразолина) часто зависит от условий циклоконденсации: в основной среде получают *транс*-изомеры, кислая среда обычно способствует возникновению *цис*-форм. Так, при взаимодействии бис(арилметилен)циклогексанонов с незамещенным гидразином или 4-нитрофенилгидразином в условиях кислотного катализа получены гексагидроиндазолы в виде *цис*-изомеров или смесей *цис*- и *транс*-изомеров соответственно.¹³⁹ Однако реакции дибензилиденциклогексанона с фенилгидразином приводят к образованию только *транс*-изомеров как в кислой, так и в основной среде.¹³⁹ Полученные данные пока не нашли какого-либо приемлемого объяснения. Следует отметить, что в некоторых публикациях (см., например,^{132, 142, 157}) стереохимия продуктов вообще не рассматривается.

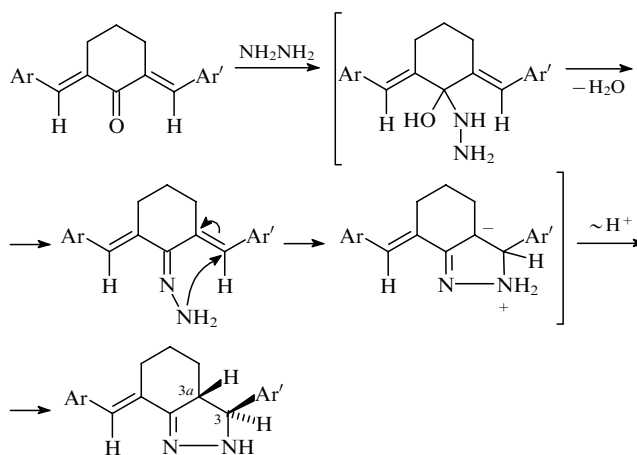
Выбор критерия отнесения гексагидроиндазолов **10**, **11** к *цис*- или *транс*-форме долгое время оставался дискуссионным. Таким критерием считалось значение констант спин-

спинового взаимодействия (КССВ, J) метиновых протонов при атомах C(3) и C(3a) пиразолинового цикла в спектрах ЯМР ^1H : $J_{3,3a}$ для *цис*-изомеров составляет 10–14 Гц, а для *транс*-форм — 3–10 Гц.¹⁵⁸ Так, авторы работ^{40, 41, 92, 133} приписывают *транс*-конфигурацию системам с $J_{3,3a} = 13$ Гц. Позднее было показано,^{159, 160} что величины КССВ нельзя использовать для однозначного отнесения изомерных форм, так как для *транс*- и *цис*-изомеров они могут быть различными, одинаковыми или отличаться незначительно. Этот факт установлен после анализа данных спектроскопии ЯМР ^1H для 2-ацетил- и 2-карбамоилгексагидроиндазолов с известной конфигурацией.

Более надежным оказалось отнесение стереоизомеров, основанное на различии химических сдвигов протонов H(3), H(3a), $\text{H}_{ax}(4)$. Такие различия в значительной мере определяются диамагнитной анизотропией заместителя при атоме C(3). Сигналы протонов H(3) и H(3a) *транс*-изомера смещены относительно сигналов *цис*-изомеров в сильное поле на 0.5–0.7 м.д. Протон $\text{H}_{ax}(4)$ более чувствителен к стереохимии соединений: в *цис*-изомерах этот сигнал смещен в сильное поле на 0.9–1.0 м.д. по сравнению с сигналом в *транс*-формах.¹³⁹

Таким образом, наличие сигнала протона H(3) в области 4.30–5.10 м.д., сигнала протона H(3a) при 2.94–3.25 м.д. и сигнала протона $\text{H}_{ax}(4)$ при 1.35–1.75 м.д. является надежным критерием *транс*-конфигурации гексагидроиндазолов **10**. Данные PCA (см.^{156, 159}) подтверждают выводы, сделанные на основе анализа спектров ЯМР.

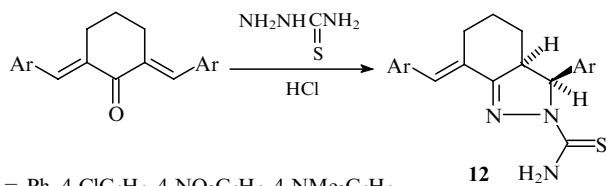
Достоверного объяснения причин образования наблюдаемых изомерных гексагидроиндазолов пока нет. В работе¹¹⁵ сделано предположение, что в процессе азациклизации возникает плоский карбанион, который стабилизируется за счет 1,3-внутримолекулярного переноса протона. При этом формируется гетероцикл, имеющий псевдоэкваториальное *транс*-расположение объемного заместителя и псевдоэкваториальную ориентацию протонов H(3) и H(3a).



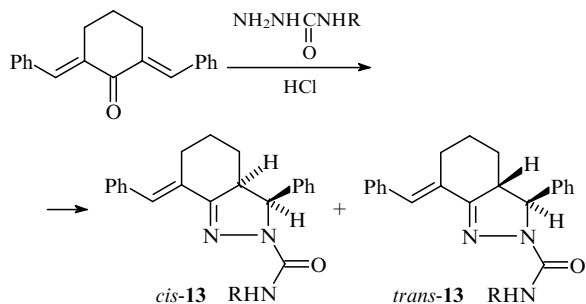
По-видимому, в кислой среде происходит протонирование одной из двойных связей $\text{C}=\text{C}$ с образованием карбокатиона, который может быть атакован нуклеофилом с обеих сторон, что в итоге приводит к возникновению как *цис*-, так и *транс*-изомеров.

Взаимодействие 2,6-дибензилиденциклогексанона с тио-семикарбазидом^{159, 161–163} или семикарбазидами^{159, 161} протекает с участием гидразинной группы реагентов и приводит к *цис*-2-тиокарбамоилгексагидроиндазолам **12**^{159, 161, 162} или к смеси *цис*- и *транс*-2-карбамоилгексагидроиндазолов **13**.¹⁶³

Более низкая нуклеофильность семикарбазидов по сравнению с гидразинами требует использования кислотного катализатора. Stereoхимию продуктов **12**, **13** определяли на основании спектров ЯМР ^1H и ^{13}C , а также данных рентгеноструктурного анализа.¹⁵⁹

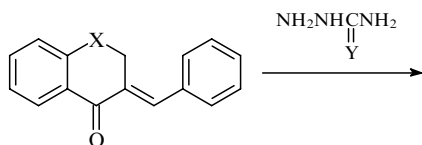


Ar = Ph, 4-ClC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄, 4-NMe₂C₆H₄.

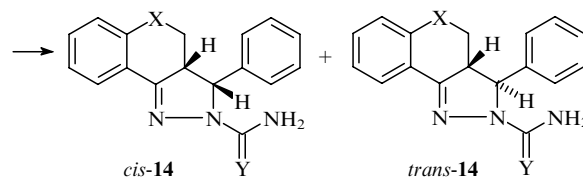


R = H, Ph.

О стереоселективном синтезе *транс*- и *цис*-изомерных бензоциклогекса(гепта)-, бензопирано- и бензотиопирано[с]-пиразолинов **14** сообщается в работе¹⁶⁴. *Транс*-изомер образуется только в горячем пиридине, а в кипящем этаноле в присутствии HCl наблюдается образование *цис*-пиразолинов с небольшими примесями *транс*-формы.



R = H, Me, Cl.

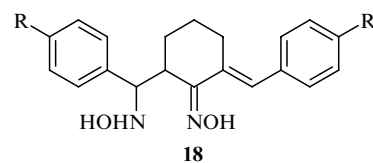


X = CH₂, (CH₂)₂, O, S, SO₂; Y = O, S.

6. Взаимодействие с гидросиламином

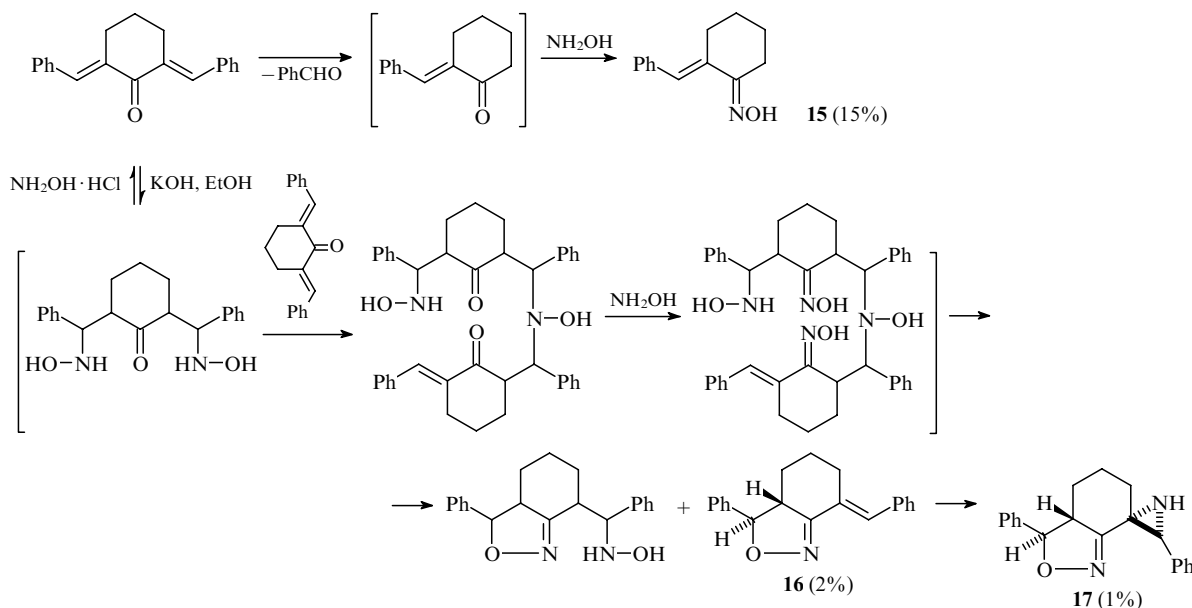
Реакции диенонов с гидросиламином сложны и неоднозначны. Например, необычное превращение обнаружено при кипячении 2,6-дибензилиденциклогексанона с гидроксидом гидросиламина в спиртовом 3.5 М растворе KOH.¹⁶⁵ В результате реакции с суммарным выходом 18% образуется смесь трех продуктов: оксима 2-бензилиденциклогексанона (**15**), 7-бензилиден-3-фенилциклогексагидробензизоксазола (**16**) и 3-фенилгексагидробензизоксазол-7-спиро-2-(3-фенилазиридина) (**17**). В этих гетероцических системах *транс*-расположение протонов установлено с помощью двумерной спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , а для гетероспирана **17** выполнен РСА. Предложенный авторами механизм этой реакции показан на схеме 3.

Согласно данным других исследователей,^{166–168} при использовании 4-кратного избытка гидроклорида гидросиламина и ацетата натрия из замещенных 2,5-дибензилиденциклогексанонов образуются гидросиламинооксимы **18**. Последние можно рассматривать как результат реакций нуклеофильного присоединения и нуклеофильного замещения. Однако в качестве доказательства структуры продуктов **18** авторами приведены лишь данные элементного анализа и ИК-спектроскопии.



R = H, Me, Cl.

Схема 3



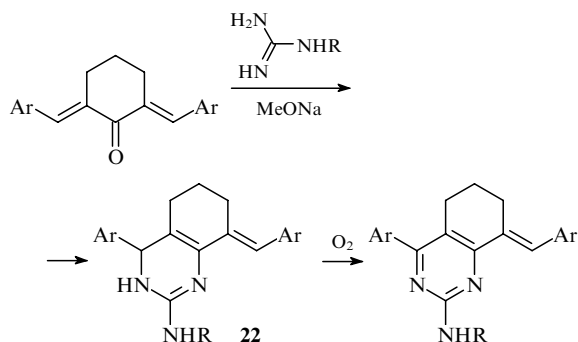
в. Взаимодействие с тиомочевинами и гуанидинами

В зависимости от условий тиомочевина реагирует с α,β -непредельными кетонами с участием S,N- или N,N-нуклеофильных центров. В кислой среде преимущественно образуются 1,3-тиазины, в щелочной — 2-пиримидинтионы.^{169, 170} Подобная закономерность наблюдается и для диеноновых производных циклических кетонов.

Бис(арилметилен)циклогексаноны, -пиперидин-4-оны и -тетрагидропиран-4-оны в щелочной среде дают продукты присоединения тиомочевины по связям $C=C-C=O$ — конденсированные пиримидинтионы **19**.^{12, 136, 171, 172} Аналогично ведут себя и 2,5-бис(арилметилен)циклопентан-оны.^{171, 173} Тиомочевина в кислой среде реагирует в тиольной форме; гетероциклизация с диенами протекает с участием атома серы. В результате образуются бензотиазиновые соли **20**, при нейтрализации которых выделяют свободные основания,¹⁷⁴ существующие в виде аминных (**21a**) и иминных (**21b**) таутомеров (схема 4).

Сведений об использовании мочевины в качестве бис-нуклеофила в реакциях с кросс-сопряженными диенами в литературе не найдено.

При нагревании бис(арилметилен)циклогексанонов с гидроклоридом гуанидиния или алкилгуанидинами в основной среде образуются гексагидрохиназолины **22**, которые в процессе выделения легко ароматизуются.^{175, 176}

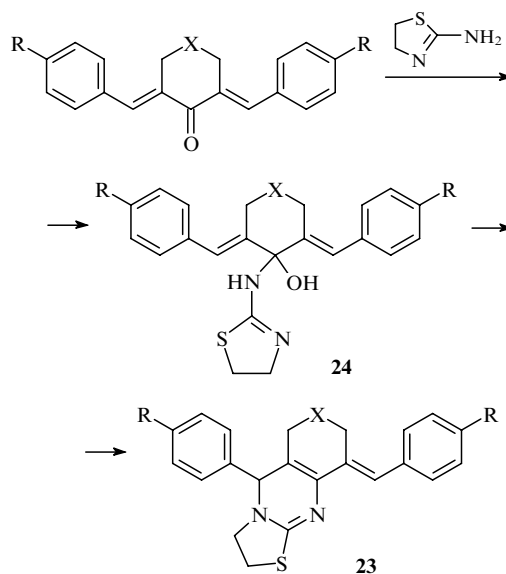


R = H, Et, Buⁿ, Bn; Ar = Ph, 4-OMeC₆H₄, 4-NMe₂C₆H₄, 3,4-Cl₂C₆H₃.

г. Взаимодействие с гетариламинами

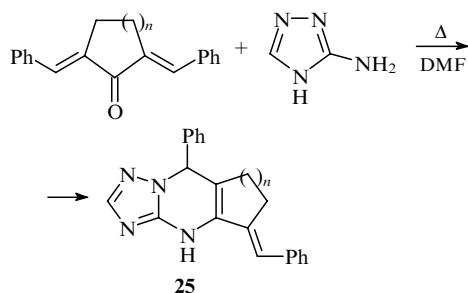
Для построения поликонденсированных гетероциклических систем используют реакции циклоконденсации диенонов с гетариламинами. При этом аннелирование протекает с участием экзоциклической первичной аминогруппы и гетероцикла реагента.

Например, аннелированные тиазолопиримидины **23** получены циклоконденсацией 2-аминотиазолина с соответствующими диенонами, причем авторам удалось выделить и охарактеризовать первоначально образующиеся полуамины **24**.⁹¹



X = S, SO₂, O; R = H, Me, OMe.

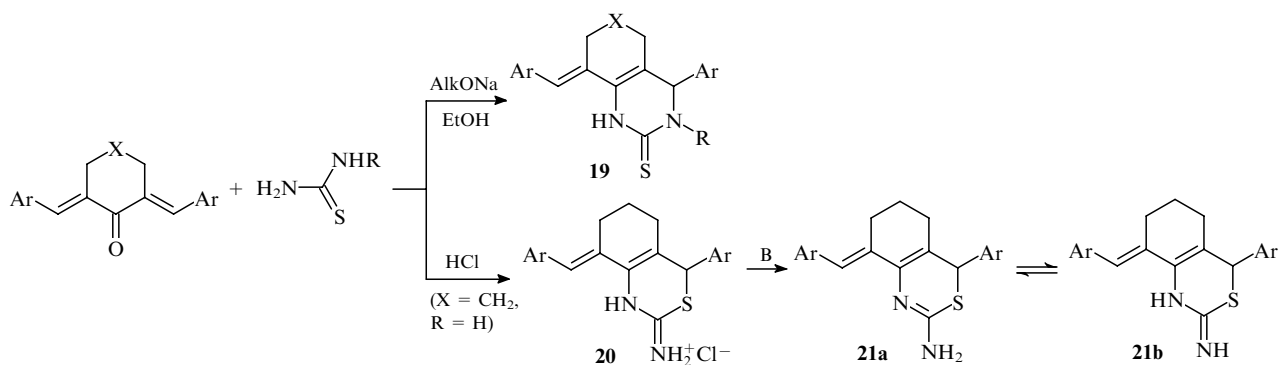
Аналогичным способом из 3-амино-1,2,4-триазола и дибензилиденциклоалканонов синтезированы производные дигидро-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидина **25**, аннелированные карбоциклами.¹⁷⁷



n = 1, 2.

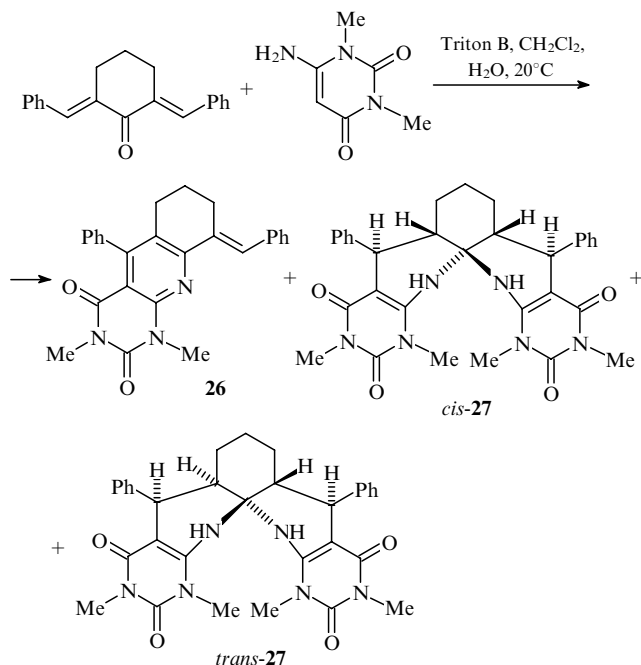
При взаимодействии 6-амино-1,3-диметилаурацила с 2,6-дибензилиденциклогексаном в условиях межфазного катализа образуются три продукта: моноаддукт **26** и два изомера

Схема 4



X = O, CH₂, NH; R = H, Me; Ar = XC₆H₄ (X = H, 2-Cl, 4-Cl, 4-Me, 4-OMe, 4-NMe₂), 3,4-(OCH₂O)C₆H₃, Fu, Th; B — основание.

ных бисаддукта **27**, структура которых подтверждена данными двумерной спектроскопии ЯМР и РСА.¹⁷⁸ Согласно предложенному авторами механизму, первоначально происходит присоединение енамина к диенону по типу реакции Михаэля с последующим присоединением к аддукту второй молекулы урацила.

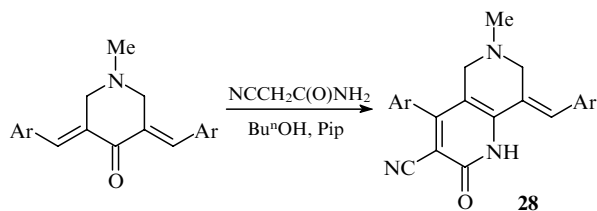


Примеры построения конденсированных полициклических систем циклоконденсацией бис(арилметиленовых) производных циклогексанона с 5-аминопиразолом и 1-амино-4-азафлуореном приведены в статьях^{179, 180}.

д. Реакции с С-нуклеофильными реагентами

Диеноны являются активными субстратами в реакциях с соединениями, имеющими высокую СН-кислотность (циан-ацетидами, малондинитрилом, β-кетоанилидами, енаминами, инаминами). Продуктами этих реакций являются конденсированные карбо- и N,O-гетероциклические соединения.

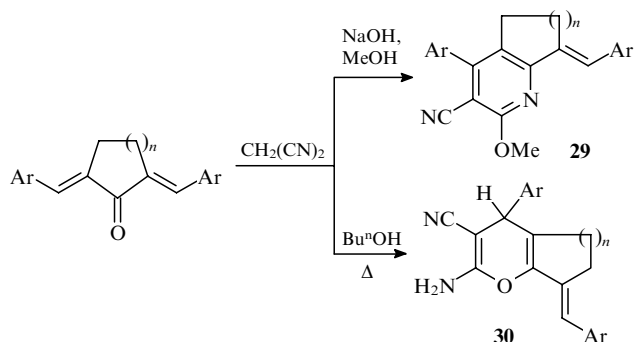
Таким способом, исходя из бис(арилметиленовых) производных пиперидин-4-она и циан-ацетида, получены замещенные 1,6-нафтиридины **28**.¹²



Ar = 4-MeC₆H₄, 4-OMeC₆H₄, Th; Pip — пиперидин.

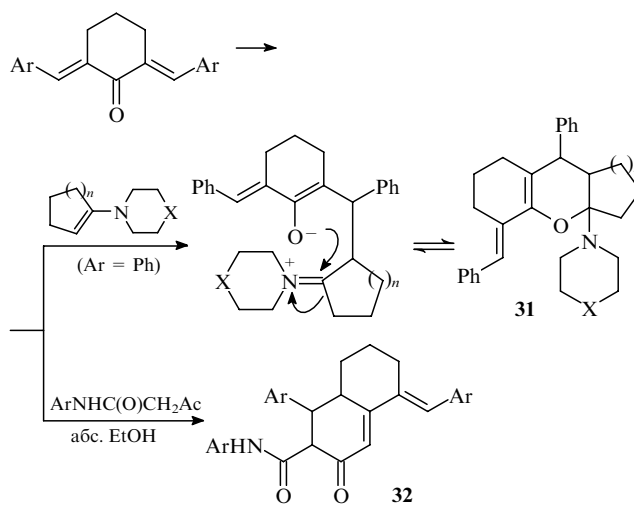
С динитрилом малоновой кислоты в щелочной среде бис(арилметиленовые) производные циклогексанона и

циклопентанона образуют аннелированные соответствующими карбоциклами 3-циано-2-метокси-4H-пиридины **29**.^{157, 181} По данным исследований^{12, 182, 183}, аналогичная конденсация в кипящем бутаноле в отсутствие основания приводит к 2-амино-3-циано-4H-пирановым производным **30**.



$n = 1, 2$; Ar = Ph, 4-ClC₆H₄, 4-OMeC₆H₄, Fu, Th.

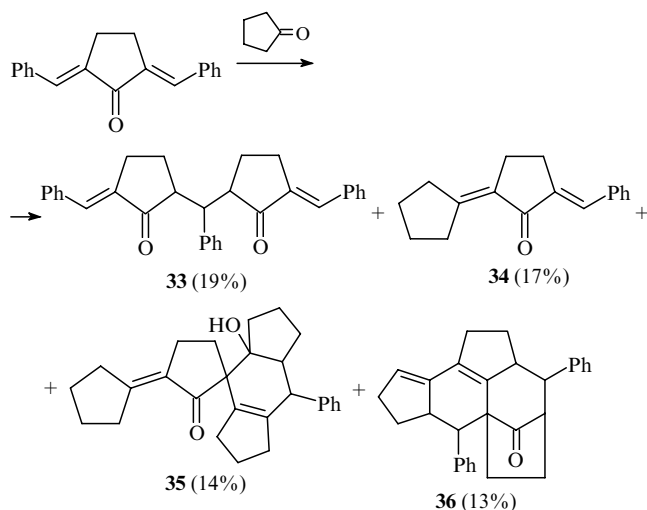
Бис(арилметилен)циклогексаноны реагируют с енаминами цикlopentanона¹⁸⁴ и циклогексанона,¹⁸⁵ а также с β-кетоанилидами¹⁸⁶ с образованием гетеро- и карбоциклических аддуктов — дигидропиранов **31** и гексагидронафтинонов **32**. Аналогичные гидронафтолиноны получают также конденсацией 2,6-бис(арилметилен)циклогексанона и циклогексанона под действием 50%-ного водного раствора NaOH (растворитель — смесь ДМСО — этанол).¹⁸⁶



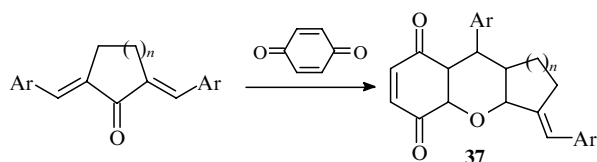
$n = 1, 2$; X = CH₂, O; Ar = Ph, 4-OMeC₆H₄.

Имеются данные об использовании в этих реакциях инаминов в качестве СН-кислот,¹⁸⁷ однако приводимые авторами доказательства структуры полученных замещенных 4H-пиранов неубедительны.

Необычная реакция цикlopentanона с 2,5-дибензилиденциклопентаном (ДМСО, EtOH, водн. NaOH) была описана авторами работы¹⁸⁸. Из реакционной смеси с помощью хроматографии удалось выделить 1,5-дикетон **33**, несимметричный халкон **34**, спиросоединение **35** и конденсированный полицикл **36**.

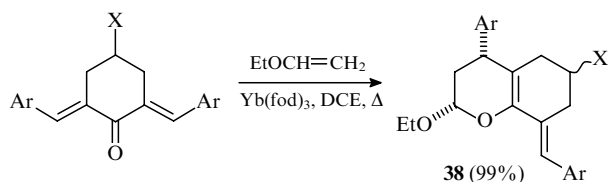


Бис(арилметилен)циклопентаноны и -циклогексаноны, по данным работы¹⁸⁹, реагируют с 1,4-бензохиноном как диены с образованием аннелированных хромандионов **37**. Состав и строение продуктов установлено лишь на основании данных ИК- и УФ- спектроскопии, а также элементного анализа.



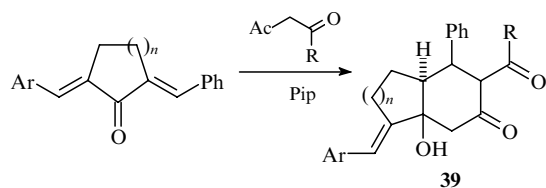
$n = 1, 2$; Ar = Ph, 2-OHC₆H₄, 4-MeC₆H₄, 2-ClC₆H₄, Fu.

В аналогичной реакции [4 + 2]-циклоприсоединения этилвинилового эфира к диенону образуется тетрагидробензопиран **38** с *цис*-расположением арильной и этоксигрупп.¹⁹⁰



Ar = 2-N₃C₆H₄; X = (CH₂)₂OMs (Ms = SO₂Me); DCE — 1,2-дихлорэтан; fod — 1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметилэтан-4,6-дион.

В реакциях бис(арилметилен)производных циклогексанона и циклопентанона с ацетилацетоном или ацетоуксусным эфиром в присутствии пиперидина образуются продукты карбоциклизации — гидронафталиноны и гидроинданоны **39** соответственно. В случае несимметричных диенонов реакция протекает исключительно по атому углерода незамещенного бензилиденового фрагмента. Строение продуктов **39** доказано методами ЯМР ¹H и ¹³C.¹⁹¹



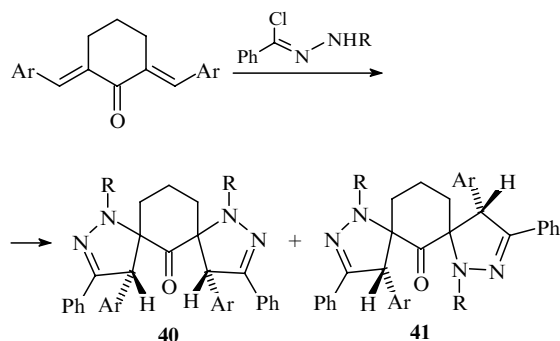
$n = 1, 2$; Ar = Ph, 2-OHC₆H₄, 4-MeC₆H₄, 2-ClC₆H₄, Fu; R = Me, OEt.

2. Реакции с участием связей C=C

Бис(арилметиленовые) производные циклических кетонов вступают в разнообразные реакции с участием одной или двух двойных связей C=C ([3 + 2]- и [2 + 2]-циклоприсоединения с образованием моно- или бисаддуктов, бромирования, азиридинования, циклопропанирования, окисления). Иногда в этих реакциях участвует и карбонильная группа.

а. Циклоприсоединение

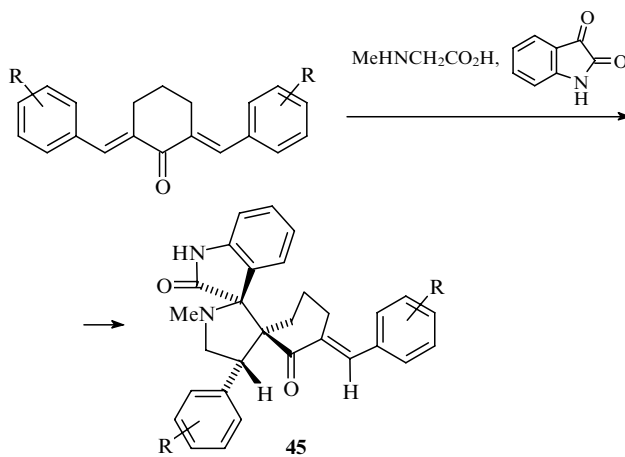
В реакциях дипольного [3 + 2]-циклоприсоединения 1,3-диполей к диенонам получают спиросоединения.^{42, 192–202} Так, замещенные гидразоны присоединяются к 2,6-бис(арилметилен)циклогексанонам с образованием смеси изомерных бисаддуктов **40** и **41**.¹⁹²



Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-FC₆H₄, 4-ClC₆H₄; R = Ph, 4-MeC₆H₄.

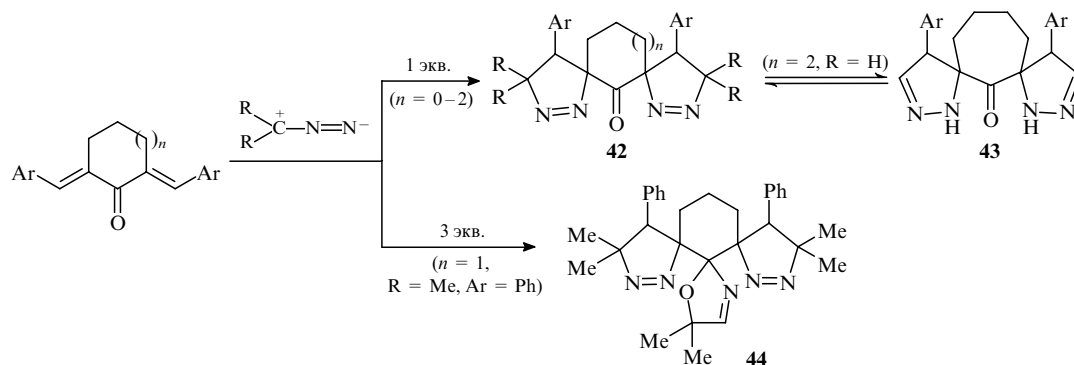
В аналогичном направлении, с образованием спиранов **42**, протекают реакции производных цикланов C₅–C₇ с диазометанами.^{42, 200–202} В случае дибензилиденциклогексанона и незамещенного диазометана образующиеся продукты **42** ($n = 1$, Ar = Ph) существуют в таутомерном равновесии с соединениями **43**. При использовании 3-кратного избытка диазосоединения в реакцию вовлекается и кетонная группа с формированием спирооксидиазолинового кольца в спиране **44** (схема 5).²⁰²

Илид азометина, генерируемый из изатина и саркозина, образует с 2,6-дибензилиденциклогексанонам циклоаддукт **45**. Присоединение илида к диенону происходит только по одной из экзоциклических двойных связей.²⁰³ Даже при использовании в этой реакции избытка 1,3-диполя бисаддукты не образуются, по-видимому, из-за стерических препятствий со стороны спиропирролидинового кольца. Более простые



R = H, 4-Cl, 4-Me, 4-OMe, 4-NMe₂, 3-NO₂.

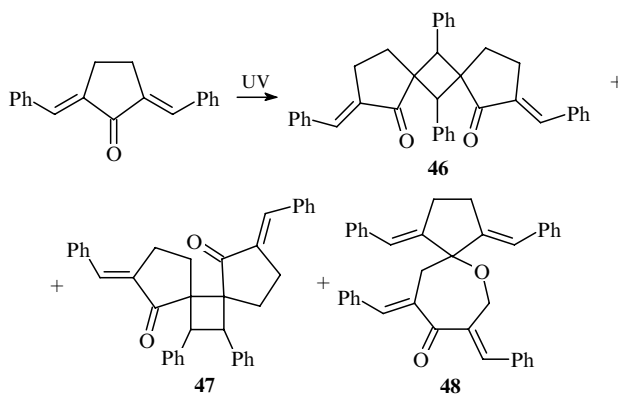
Схема 5



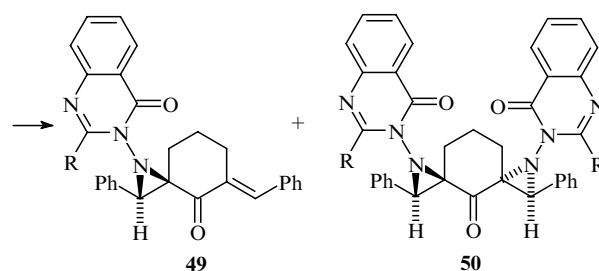
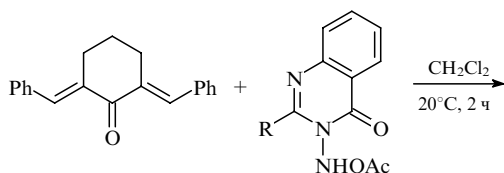
R = H, Me; Ar = Ph, 4-NO₂C₆H₄, 2-ClC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-NH₂C₆H₄, 3,4-(OMe)₂C₆H₃, 2,4-(OMe)₂C₆H₃, Fu.

диполи (например, диполь, полученный из формальдегида и саркозина) дают в этих условиях бисаддукты.¹⁹⁵

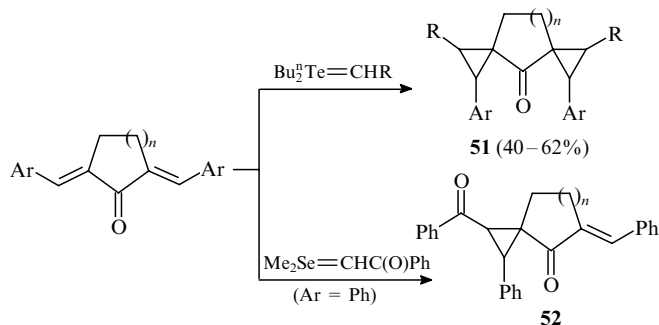
Димеризация с участием связи C=C при УФ-облучении осуществлена лишь для производных циклопентанона.^{89, 204, 205} В зависимости от условий (димеризация в твердом состоянии или в растворе) в этой реакции образуются различные продукты. В случае 2,5-дибензилиденциклопентанона продуктами [2+2]-циклоприсоединения являются спиросоединения **46–48** (соотношение 38:26:8), конверсия исходного диенона — 90%.^{205, 206} Аналогичные результаты получены в работах^{38, 207, 208}. Отметим, что (+)-2,5-дибензилиден-3-метилциклопентанон в этих условиях оказался фотостабильным и не подвергался димеризации.^{207, 208}



Для построения спиросоединений с трехчленными циклами используют реакции азиридирования и циклопропанирования.^{203, 209, 210} Так, взаимодействие 2,6-дибензилиденциклогексанона с 3-ацетоксиаминохиназолином при эквимолярном соотношении реагентов приводит к смеси моно- (**49**) и бисаддуктов (**50**) в соотношении 7:3. При использовании двух эквивалентов 3-ацетоксиаминохиназолина сразу образуется соединение **50**. Модифицирование второй связи C=C в соединении **49** можно осуществить путем 1,3-диполярного циклоприсоединения к нему азометинов.²⁰³



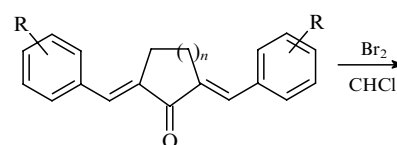
Диспиранонаны и -деканоны **51** синтезированы при взаимодействии теллурических илидов с дибензилиденциклопентаном и -циклогексаном соответственно.²⁰⁹ Аналогично с образованием продуктов моноциклопропанирования бис(арилметилен)циклоалканонов (соединений **52**) протекает реакция диенон с оксолидом селения Me₂Se=CHC(O)Ph.²¹⁰

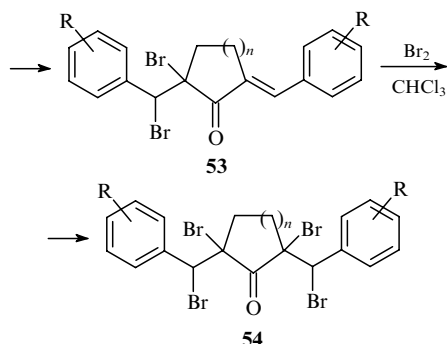


n = 1, 2; Ar = Ph, 4-OMeC₆H₄; R = Ph, 4-ClC₆H₄, PhC(O).

6. Реакции бромирования. Синтез триенонов

Бис(арилметилен)циклоалканоны при обработке одним или двумя эквивалентами брома легко превращаются в ди- (**53**) или тетрабромпроизводные (**54**).^{42, 79, 211, 212}

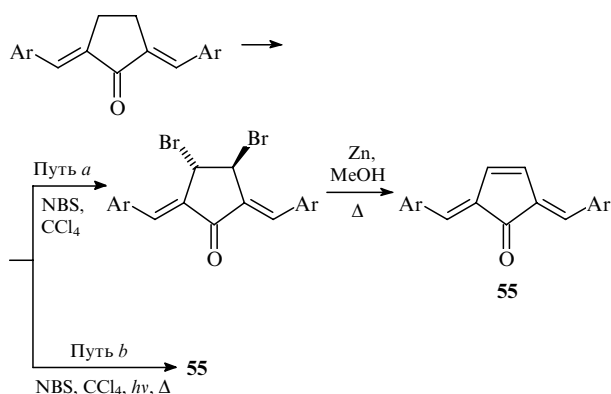




$n = 2, 3$; $R = H, 4\text{-OMe}, 4\text{-NMe}_2, 3\text{-NO}_2$.

Способность атомов брома (особенно находящихся в β -положении по отношению к карбонильной группе) к нуклеофильному замещению использована для дальнейших превращений полибромидов **53**, **54**.^{211–213} Таким способом можно последовательно ввести в молекулы цикланов от одного до четырех заместителей — ацильных, алкокси- и аминогрупп, причем наличие электронодонорных групп (4-OMe, 4-NMe₂) в бензольных кольцах диенонов облегчает замещение, а электроноакцепторных (3-NO₂) — ингибирует реакции. Несмотря на обилие приведенных экспериментальных деталей, в работах^{211–213} не обсуждается стереохимия ни продуктов бромирования, ни продуктов замещения.

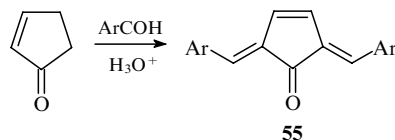
Для введения атомов брома в аллильное положение алицикла в качестве бромирующего агента используют *N*-бромсукцинимид (NBS). Последующее элиминирование атомов брома под действием цинковой пыли приводит к триеноновым производным цикlopentanона **55** (путь *a*). Последние представляют собой системы с увеличенным количеством сопряженных двойных связей по сравнению с исходными диенонами. Это создает предпосылки для значительного π - π -взаимодействия между молекулами в кристаллическом состоянии вследствие уплощения системы.^{214, 215}



$Ar = Ph, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-OMeC}_6\text{H}_4$.

Одностадийное превращение диенонов в триеноны **55** без стадии выделения дибромидов осуществлено при облучении и нагревании смеси диенона и NBS в CCl₄ (путь *b*).^{216–219} Таким путем синтезированы 2,5-бис(арилметилиден)циклопент-3-еноны (**55**, $Ar = Ph, 4\text{-OMeC}_6\text{H}_4$). По данным PCA,²¹⁶ в кристалле 2,5-ди((*E*)-бензилиден)циклопент-3-енона (**55**, $Ar = Ph$) сохраняется характерный для диенонов тип упаковки «голова к хвосту». Молекулы соседних слоев связаны за счет взаимодействия атома водорода при двойной связи в цикле и карбонильного атома кислорода (длина контакта $\text{CH}\cdots\text{O}$ составляет 2.5 Å).

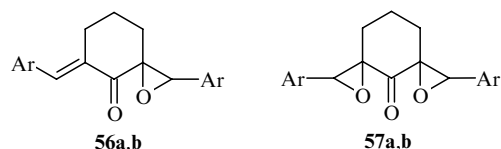
Попытки получить с помощью NBS триеноны, содержащие в качестве арильной компоненты пиридиновые фрагменты, не увенчались успехом. Тем не менее гетарилзамещенные триеноны **55** ($Ar = Th, 2\text{-Py}, 3\text{-Py}$) с хорошими выходами синтезированы из цикlopент-2-енона и гетероароматических альдегидов.¹³¹



$Ar = Th, 2\text{-Py}, 3\text{-Py}$.

в. Окисление

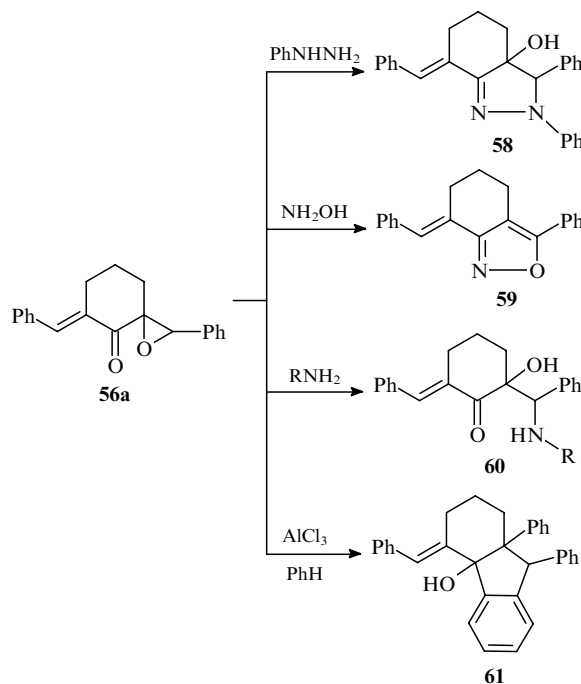
Диеноны реагируют с пероксидом водорода в условиях щелочного катализа с образованием продуктов окисления двойной связи $\text{C}=\text{C}$ — моно- (**56a,b**) и бисокислированных (**57a,b**) производных.^{220–223}



$Ar = Ph$ (a), 4-ClC₆H₄ (b).

Способность окисанового кольца к раскрытию была использована для синтеза ряда труднодоступных соединений на основе таких продуктов (схема 6). Например, из моноэпоксида **56a** под действием биснуклеофилов (фенилгидразина, гидроксиламина) образуются гетероциклические соединения — гидроксигидроиндазол **58**, циклогексаизоксазол **59**, а под действием аминов (бензиламина, *n*-толуидина) — продукты аммонолиза **60**. Согласно данным статьи²²², соединение **56a** вступает в реакцию Фриделя–

Схема 6

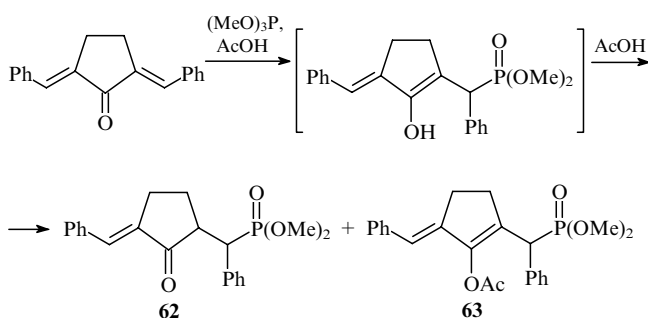


$R = Bn, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$.

Крафтса с образованием трицикла **61**, однако убедительные доказательства строения этого продукта в работе отсутствуют.

г. Взаимодействие с триалкилфосфитами

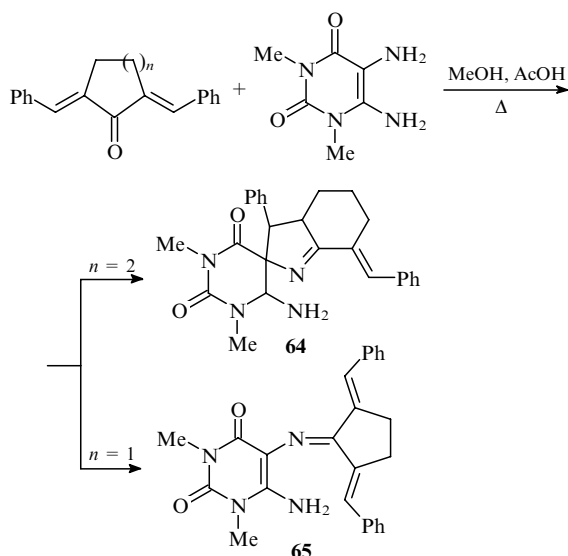
При взаимодействии триметилфосфита $P(OMe)_3$ с α,β -ненасыщенными кетонами (в том числе и с 2,6-дибензилиденциклогексаном) образуются биполярные аддукты, которые затем превращаются в более устойчивые циклические фосфораны или сложные эфиры енола.²²⁴ Однако 2,5-дибензилиденциклопентанон в этих условиях не дает ожидаемого продукта, а в присутствии уксусной кислоты или уксусного ангидрида образует γ -кетофосфонат **62** и енолацетат **63**.²²⁴



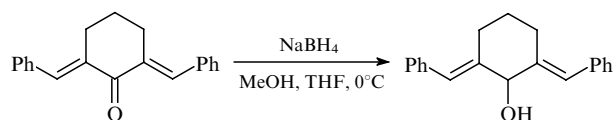
3. Реакции с участием связи C=O

Реакции диенонов с участием карбонильной группы малочисленны, что, очевидно, обусловлено наличием сопряжения в системе $C=C-C=O$ и преимущественной атакой реагентов по β -атомам углерода.

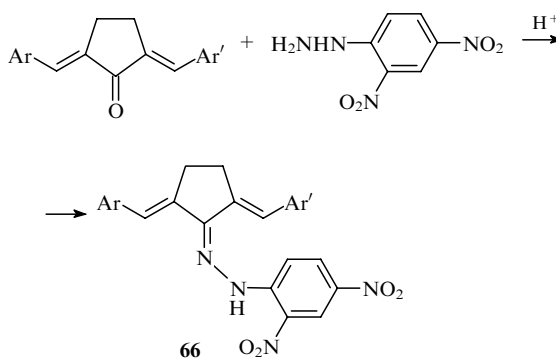
Необычные результаты получены при исследовании взаимодействия циклических диенонов с 5,6-диамино-1,3-диметилацилом: в частности, из 2,6-дибензилиденциклогексана образуется спиран **64**, а реакция с 2,5-дибензилиденциклопентаном останавливается на стадии образования азометина **65**.²²⁵ Строение спиро соединения **64** однозначно доказано спектральными методами и данными PCA.



В мягких условиях (при 0°C) осуществлено²²⁶ избирательное восстановление карбонильной группы в 2,5-дибензилиденциклогексаноне до гидроксильной.



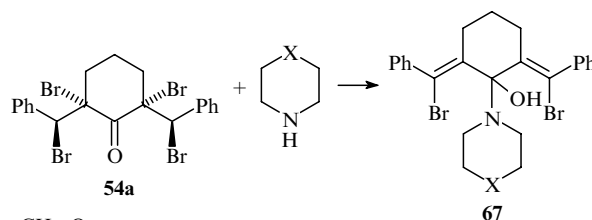
В единственной работе¹⁰³, посвященной реакциям несимметричных бис(арилметилен)циклопентанов с гидразинами, сообщается, что при действии 2,4-динитрофенилгидразина на эти диеноны в кислой среде образуются гидразоны **66**. Однако данных об установлении структуры этих продуктов авторы не приводят.



Ar = Ph, Fu, 1- и 2-нафтил;

Ar' = Ph, Th, Fu, 1- и 2-нафтил.

Несопряженная карбонильная группа в тетрабромпроизводных **54** способна к присоединению N-нуклеофилов (например, пиперидина или морфолина). В присутствии сильных оснований происходят параллельное дегидробромирование соединений **54** и взаимодействие с нуклеофилами с образованием продуктов присоединения – отщепления — 1-амино-2,6-бис(α -бромбензилиден)циклогексанолов (**67**).²²⁷



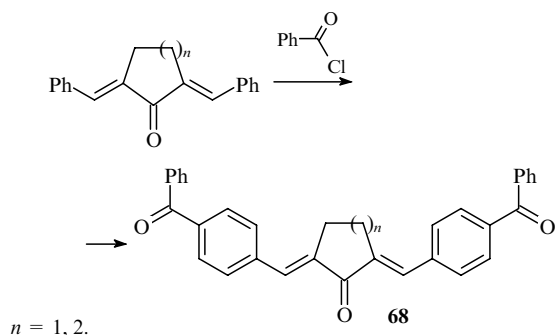
X = CH₂, O.

Однако приведенные в статье структурные формулы вызывают сомнения. На наш взгляд, в этой реакции более вероятны присоединение амина по одной или двум двойным связям и нуклеофильное замещение атомов брома.

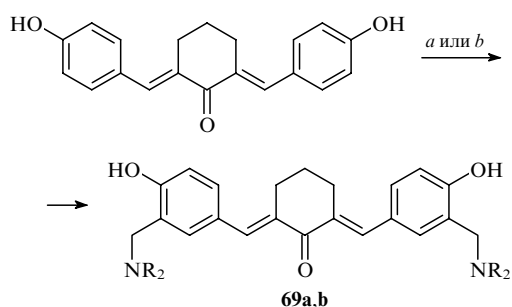
4. Другие реакции

В данном разделе рассмотрены реакции диенонов с участием алицикла и арильных заместителей. Для бис(арилметилен)овых производных гетероциклических кетон (пиперидин-4-онов, тиопиран-4-онов) известны реакции с участием гетероатома: ацилирование по NH-группе,¹⁸ окисление по атому серы с образованием соответствующих сульфоксидов и сульфодиоксидов.^{16–18, 88}

Для модифицирования арильных заместителей используются реакции электрофильного замещения. Так, ацилированием дибензилиденциклоалканов синтезированы соединения **68**.²²⁸



Диеноны **69a,b**, содержащие в арильных кольцах гидроксильные и диалкиламинометильные группы, получают аминотетраметилированием 2,6-бис(4-гидроксипиридил)циклопентанона действием диметилпиперидилметана или тетраметилпиперидилметана в ацетонитриле.⁹



$a - (CH_2)_5NCH_2N(CH_2)_5$, $b - (Me_2N)_2CH_2$;
 $R_2 = (CH_2)_5$ (**a**); $R = Me$ (**b**).

V. Комплексные соединения на основе диенонов

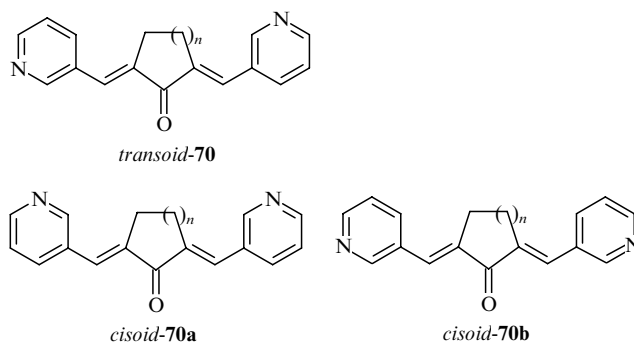
Исследование бесконечных супрамолекулярных ансамблей, образующихся при координации лиганда с металлом-комплексобразователем, является быстро развивающейся областью супрамолекулярной химии. Для конструирования координационных полимеров целесообразно использовать полидентатные лиганды, содержащие не менее одного атома углерода между донорными гетероатомами (O, N, S, Se и др.).²²⁹ Перспективными соединениями в этом плане являются кросс-сопряженные производные циклических кетонов, содержащие пиридиновые заместители, — *экзо*-бидентатные системы $Pu-X-Pu$ (X — диеноновый мостик).^{89, 131, 230–234}

По сравнению с традиционными *экзо*-полидентатными (т.е. не способными к хелатированию) лигандами пиридин-содержащие диеноны имеют ряд преимуществ. Во-первых, за счет варьирования размера и природы центрального цикла появляется возможность изменять угол между направлениями донорных электронных пар атомов азота. Этот параметр важен для конструирования различных мотивов сочетания металл–лиганд (циклические димеры, циклоолигомеры, бесконечные цепочки и т.п.). Во-вторых, такие диеноны являются фоточувствительными материалами.¹¹ Используя данное свойство, можно с помощью облучения стабилизировать полимеры, а также влиять как на геометрию, так и на степень сопряжения связей в молекуле лигандов. В-третьих, от природы заместителя при алифатическом атоме азота в производных пиперидин-4-онов зависит структура образующихся комплексных продуктов. В-четвертых, атом азота гетероцикла может участвовать в координации с

ионами металлов, повышая дентатность лиганда до 3. Соединения такого типа могут быть отнесены к моногетеротопным (при наличии одинаковых заместителей в ароматических фрагментах) или к гетеротритопным лигандам (при наличии различных заместителей).

В работах^{89, 131, 230–232}, посвященных применению *экзо*-дентатных кросс-сопряженных диенонов в синтезе супрамолекулярных ансамблей, в качестве металла-комплексобразователя использовали $Ag(I)$, а в качестве лигандов — симметричные производные циклопентанона, циклогексанона, пиперидин-4-она, содержащие два 3- или 4-пиридилметилденовых фрагмента. Для аргументированного сравнения результатов экспериментов все реакции комплексообразования проводили в одинаковых условиях: медленная диффузия раствора соли металла в спиртах или ацетонитриле в раствор лиганда в хлороформе или хлористом метиле.

Для конформационно-гибкого лиганда **70** с 3-замещенными пиридилными фрагментами предполагают существование различных первичных структурных мотивов, определяемых его конформацией в комплексе (трансoidной или двумя цисoidными).



Три структурных мотива комплексообразования металла (M) с лигандом **70** представлены на рис. 3, *a–c*, возможны также сочетания *cisoid-70a/anti*, *transoid-70/syn* и *cisoid-70b/syn*

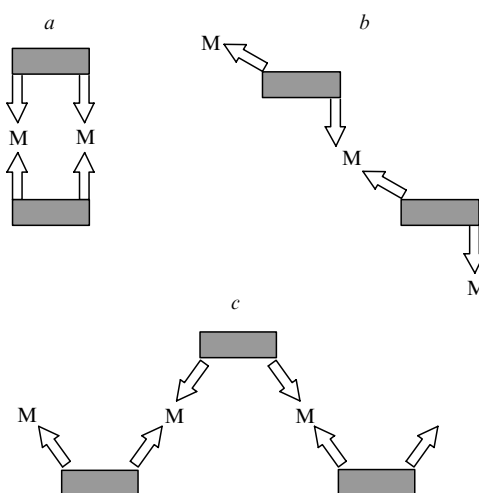


Рис. 3. Схематическое изображение первичных структурных мотивов комплексообразования лиганда **70** с металлом: *cisoid-70a/syn* (*a*), *transoid-70/anti* (*b*), *cisoid-70b/anti* (*c*).²³¹ (Здесь и на рис. 5–7 серый прямоугольник обозначает лиганд.)

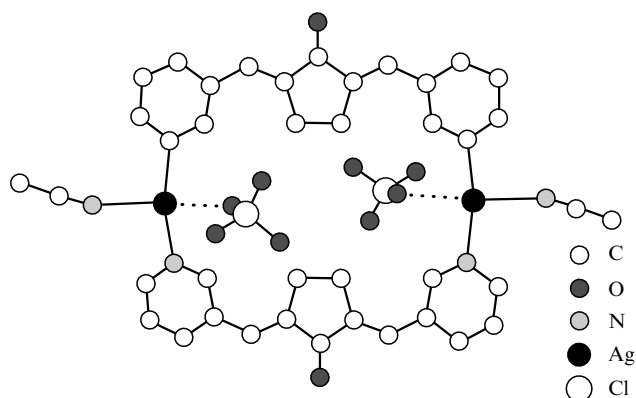


Рис. 4. Молекулярная структура биядерного металацкла $[LAg \cdot NCMe]_2(ClO_4)_2$, полученного из (E,E) -2,5-бис(3-пиридилметилен)циклопентанона ($L = 70$, $n = 1$).²³¹

(термины «*syn*» и «*anti*» относятся к ориентации лигандов относительно иона металла).

Дальнейшие взаимодействия между первичными мотивами, в конечном итоге приводящие к типу упаковки в кристалле, определяются балансом энергий взаимодействия соответствующих супрамолекулярных синтонов. Эти взаимодействия зависят от природы аниона и включают водородные связи, диполь-дипольные и стэкинг-взаимодействия, а также металлофильные контакты.²³⁴

Реакции 2,5-бис(3-пиридилметилен)циклопентанона **70** ($n = 1$) с перхлоратом или тетрафторборатом серебра в ацетонитриле приводят к образованию изоструктурных дискретных биядерных металацклов $[LAg \cdot NCMe]_2X_2$, $X = ClO_4, BF_4$ (рис. 4).²³¹

В случае лигандов с шестичленным центральным циклом (циклогексаном и пиперидин-4-оном) димерные металацкловы не образуются (по крайней мере, в кристаллическом состоянии), а реализуются полимерные мотивы комплексообразования. Рентгеноструктурные исследования полимерных комплексов показали, что структурный мотив определяется в основном положением атома азота в пиридиновом цикле: замещенные по положениям 4 пиридины формируют одинарные цепочки, а по положениям 3 — «двойные

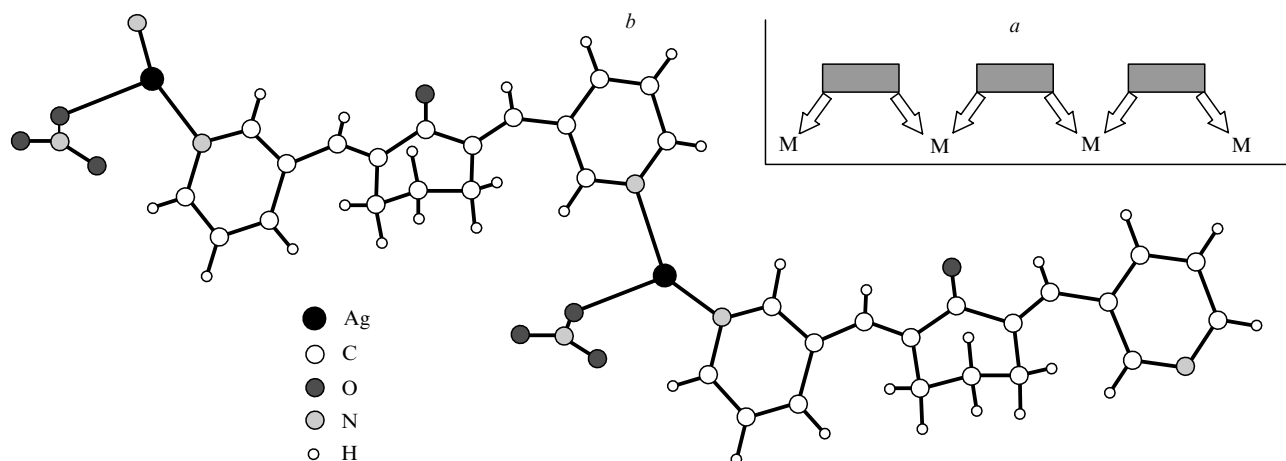


Рис. 5. Схематическое изображение «син-цепочки» (a) и молекулярная структура комплекса 2,6-бис(3-пиридилметилен)циклогексанона (**70**, $n = 2$) с нитратом серебра (b).²³⁰

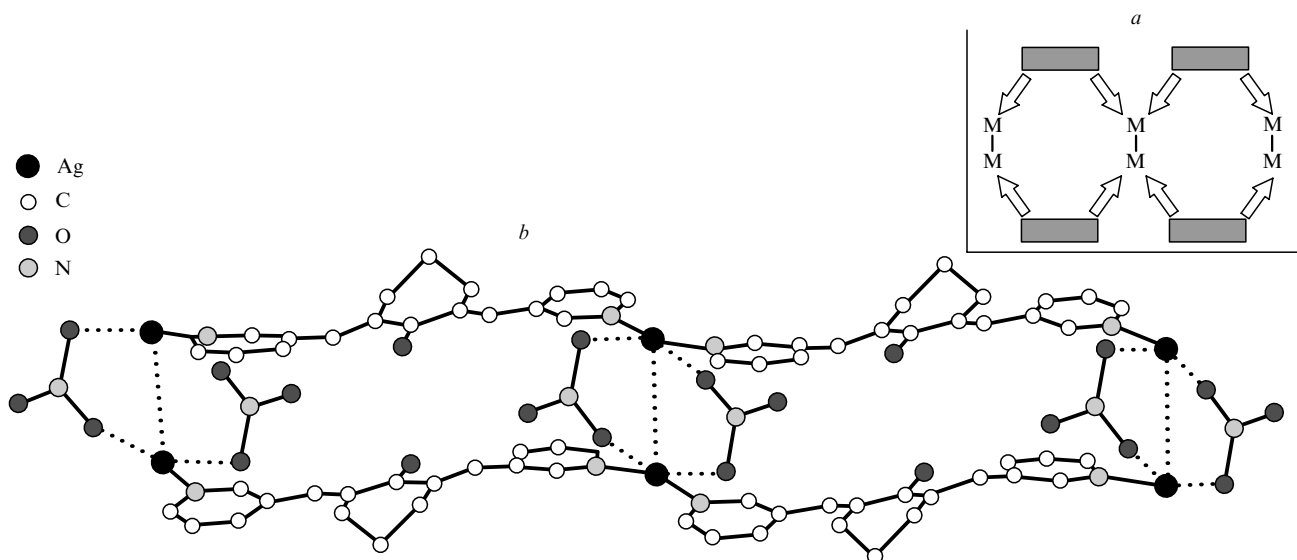


Рис. 6. Схематическое изображение структуры типа «лестница» (a) и кристаллическая структура комплекса 2,6-бис(3-пиридилметилен)циклогексанона (**70**, $n = 2$) с нитратом серебра (b).²²⁷

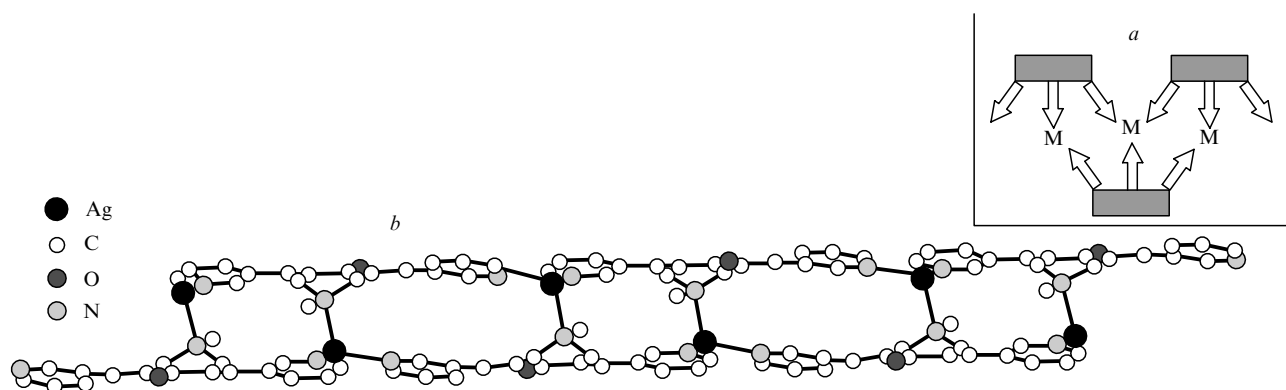


Рис. 7. Схематическое изображение структуры типа «двойная цепочка» (a) и строение комплекса *N*-метил-3,5-бис(3-пиридилметилден)пиперидин-4-она (71) с нитратом серебра (b).²³²

цепочки», «лесенки» и более сложные структуры. В продуктах комплексообразования ион Ag(I) обычно координирует два пиридиновых атома азота, принадлежащих различным молекулам лиганда. В результате получают угловые структуры с преобладающим *син*-расположением лигандов относительно металлического центра (так называемые «*син*-цепочки» (рис. 5,a)). Такая структура характерна для комплекса 2,6-бис(3-пиридилметилден)циклогексанона **70** ($n = 2$) с нитратом серебра²³⁰ (см. рис. 5,b).

Установлено,²²⁷ что за счет короткого контакта $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ две соседние *син*-цепочки связываются друг с другом по типу «голова к хвосту». Это взаимодействие приводит к образованию топологического мотива «лесенка» (рис. 6,a,b).

В комплексах серебра с 3,5-бис(3-пиридилметилден)пиперидин-4-онами²³² все три атома азота координируются по трем различным атомам металлов, дополнительная координация иона серебра с нитрат-анионом дополняет полиэдр до искаженного тетраэдра. Изменение природы заместителя

при атоме азота пиперидина приводит к драматическим различиям в кристаллических структурах таких комплексов.

Например, для комплекса *N*-метил-3,5-бис(3-пиридилметилден)пиперидин-4-она (71) с нитратом серебра взаимодействие между комплементарными составными частями приводит к образованию в кристалле полимерных структур, которые топологически могут быть отнесены к типу «двойная цепочка» (рис. 7,a,b).

В случае *N*-бензил-3,5-бис(3-пиридилметилден)пиперидин-4-она (72) в продукте реализуется двумерная сетчатая структура (рис. 8). В кристалле слои располагаются один над другим. На каждый атом серебра в кристалле приходится по одной сольватной молекуле хлороформа и ацетонитрила, которые находятся между слоями молекул комплексов. Топологический анализ связи между ионами серебра показывает, что в кристаллах реализуется двумерная сетка 4.8²-типа, состоящая из 16- и 40-членных металамакроциклов.

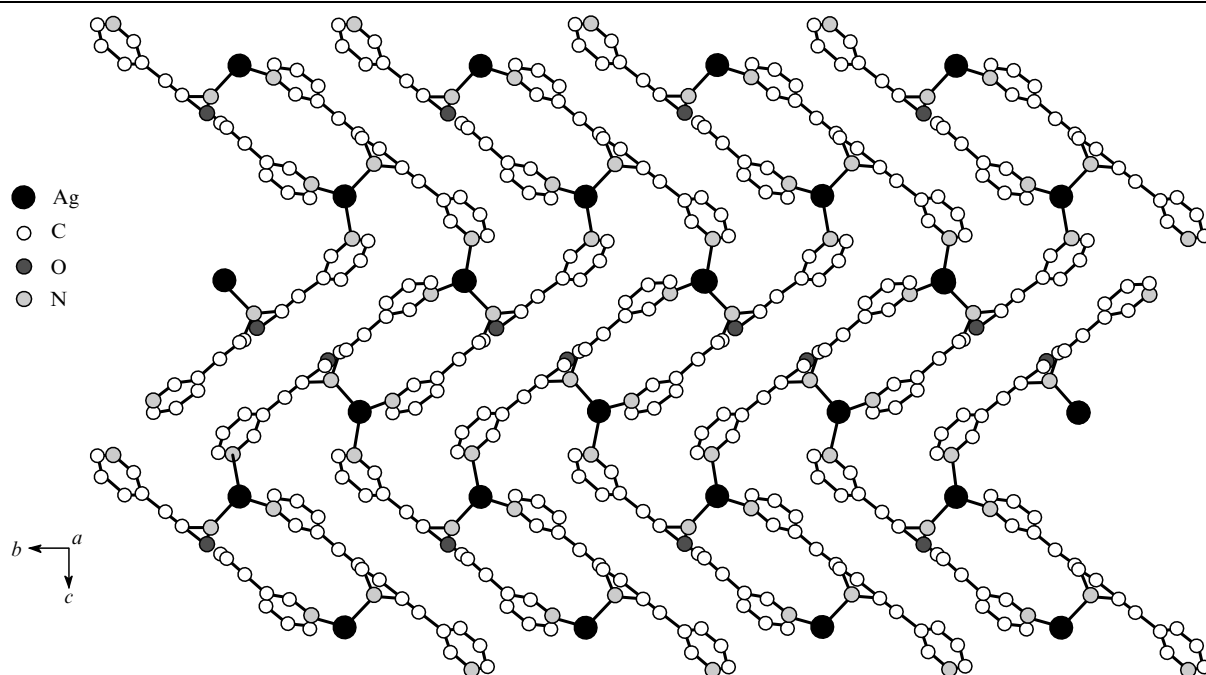


Рис. 8. Двумерная сетчатая структура комплекса *N*-бензил-3,5-бис(3-пиридилметилден)пиперидин-4-она (72) с нитратом серебра.²³²

Приведенные в статье²³² схематические изображения топологий структур продуктов показывают, что указанные мотивы («двойная цепочка» и «двумерная сетка») образуются при различном сочетании двух 16-членных металломакроциклических фрагментов $[AgL]_2$. Возможно, рост агрегатов в растворе происходит с участием именно таких «строительных» блоков. Кроме того, в росте кристаллов участвуют молекулы растворителя. Выяснение вопроса о механизме образования координационных полимеров в растворе является целью исследований данного коллектива авторов.

В работе²³³ пиридиновые диеноны были использованы в качестве экзо-дентатных лигандов-связок для получения тетраядерных комплексов, содержащих ионы титана, серебра и меди. Учитывая протяженную сопряженную π -систему диенонов и их способность к фотохимическим превращениям, можно предположить, что координационные соединения на основе этого типа лигандов чрезвычайно перспективны в плане получения материалов с высокой проводимостью и необычными фотофизическими свойствами.

* * *

Проведенный анализ литературы свидетельствует о значительных успехах, достигнутых в последние годы в химии кросс-сопряженных производных циклических кетонов. Это относится прежде всего к новым направлениям их использования как «строительных» блоков многоцелевого назначения и возрастающему вниманию к несимметричным аналогам. Накопленный к настоящему времени материал по этой тематике создает предпосылки для более глубокого понимания электронных и структурных факторов, управляющих реакциями диенонов, для изучения механизмов и количественных закономерностей направленного синтеза новых соединений, в том числе с практически ценными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 03-03-32041 и 06-03-33077).

Литература

1. A.V.Yakimansky, A.V.Tenkovtsev, M.M.Dudkina, I.G.Voigt-Martin, U.Kolb, V.A.Lukoshkin, F.Böhme. *J. Non-Cryst. Solids*, **303**, 237 (2002)
2. А.Г.Голиков, С.В.Райкова, А.А.Бугаев, А.П.Кривенько, Г.М.Шуб. *Хим.-фарм. журн.*, **39** (2), 22 (2005)
3. C.Piantadosi, I.H.Hall, J.L.Irvine, G.L.Carlson. *J. Med. Chem.*, **16**, 770 (1973)
4. G.L.Carlson, I.H.Hall, G.S.Abernethy, C.Piantadosi. *J. Med. Chem.*, **17**, 154 (1974)
5. N.P.Buu-Hoi, N.D.Xuong, N.V.Bac. *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **258**, 1343 (1964)
6. Пат. 2004269444 Япония; *Chem. Abstr.*, **141**, 282766 (2004)
7. A.T.Dinkova-Kostova, C.Abeygunawardana, P.Talalay. *J. Med. Chem.*, **41**, 5287 (1998)
8. S.Gafner, S.-K.Lee, M.Cuendet, S.Barthélémy, L.Vergnes, S.Labidalle, R.G.Mehta, C.W.Boone, J.M.Pezzuto. *Phytochemistry*, **65**, 2849 (2004)
9. J.R.Dimmock, P.Kumar, A.J.Nazarali, N.L.Motaganahalli, T.P.Kowalchuk, M.A.Beazely, J.W.Quail, E.O.Oloo, T.M.Allen, J.Szydlowski, E.De Clercq, J.Balzarini. *Eur. J. Med. Chem.*, **35**, 967 (2000)
10. J.R.Dimmock, V.K.Arora, J.W.Quail, U.Pugazhenth, T.M.Allen, G.Y.Kao, E.De Clercq. *J. Pharm. Sci.*, **83**, 1124 (1994)
11. J.R.Dimmock, V.K.Arora, H.A.Semple, J.S.Lee, T.M.Allen, G.Y.Kao. *Pharmazie*, **47**, 246 (1992)
12. H.I.El-Subbagh, S.M.Abu-Zaid, M.A.Mahran, F.A.Badria, A.M.Al-Obaid. *J. Med. Chem.*, **43**, 2915 (2000)
13. J.R.Dimmock, M.P.Padmanilayam, G.A.Zello, K.H.Nienaber, T.M.Allen, C.L.Santos, E.De Clercq, J.Balzarini, E.K.Manavathu, J.P.Stables. *Eur. J. Med. Chem.*, **38**, 169 (2003)
14. G.C.Rovnyak, V.Shu. *J. Org. Chem.*, **44**, 2518 (1979)
15. W.M.Weber, L.A.Hunsaker, S.F.Abcouwer, L.M.Deck, D.L.Vander Jagt. *Bioorg. Med. Chem.*, **13**, 3811 (2005)
16. J.R.Dimmock, V.K.Arora, M.J.Duffy, R.S.Reid, T.M.Allen, G.Y.Kao. *Drug Des. Discov.*, **8**, 291 (1992)
17. J.R.Dimmock, A.Jha, G.A.Zello, R.K.Sharma, A.Shrivastava, P.Selvakumar, T.M.Allen, C.L.Santos, J.Balzarini, E.De Clercq, E.K.Manavathu, J.P.Stables. *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.*, **18**, 325 (2003)
18. J.R.Dimmock, M.P.Padmanilayam, R.N.Puthucode, A.J.Nazarali, N.L.Motaganahalli, G.A.Zello, J.W.Quail, E.O.Oloo, H.-B.Kraatz, J.S.Prisciak, T.M.Allen, C.L.Santos, J.Balzarini, E.De Clercq, E.K.Manavathu. *J. Med. Chem.*, **44**, 586 (2001)
19. S.S.Sarjiman, M.S.Reksohadiprodjo, L.Hakim, H.van der Goot, H.Timmerman. *Eur. J. Med. Chem.*, **32**, 625 (1997)
20. Пат. 3389986 США; *РЖХим.*, 18Н628П (1969)
21. X.Zhang, X.Fan, H.Niu, J.Wang. *Green Chem.*, **5**, 267 (2003)
22. J.Kawamata, K.Inoue, H.Kasatani, H.Terauchi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 254 (1992)
23. K.K.Gangadhara. *Macromolecules*, **26**, 2995 (1993)
24. Пат. 04358133 Япония; *Chem. Abstr.*, **119**, 17654 (1993)
25. Заявка 59-238545 Япония; *РЖХим.*, 8Н332П (1988)
26. P.Kannan, K.K.Gangadhara, K.Kishore. *Polymer*, **38**, 4349 (1997)
27. S.G.Kulkarni, S.P.Panda. *Combust. Flame*, **39**, 123 (1980)
28. Пат. 2273640 РФ; *Бюл. изобрет.*, (10), (2006)
29. Q.Fang, T.Yamamoto. *Polymer*, **44**, 2947 (2003)
30. Пат. 4702990 США; *РЖХим.*, 15Н252П (1988)
31. J.A.Mikroyannidis. *Eur. Polym. J.*, **28**, 439 (1992)
32. S.P.Panda, S.G.Kulkarni. *Combust. Flame*, **28**, 25 (1977)
33. A.Lévai. *ARKIVOC*, (vii), 15 (2004)
34. A.Lévai. *Химия гетероцикл. соединений*, 741 (1997)
35. С.М.Десенко, В.Д.Орлов. *Азагетероциклы на основе ароматических непредельных кетонов*. Фолио, Харьков, 1998
36. С.З.Вацадзе, Н.В.Свириденкова, М.А.Манаенкова, В.С.Семашко, Н.В.Зык. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2156 (2005)
37. J.R.Privett, R.Miller, L.Stidfole. *Proc. Iowa Acad. Sci.*, **79** (2), 53 (1972)
38. H.Frey, G.Behmann, G.Kaupp. *Chem. Ber.*, **120**, 387 (1987)
39. С.В.Цукерман, Л.А.Кутуля, В.Ф.Лаврушин. *Журн. общ. химии*, **34**, 3597 (1964)
40. E.I.Klimova, G.M.Martinez, B.T.Klimova, Z.C.Damian, S.Ortega, I.D.Mendez, P.R.Gutiérrez, G.R.A.Vazquez. *Synthesis*, 1891 (2002)
41. М.Г.Мартинес, Т.Климова-Берестнева, К.Дамиан-Зеа. *Журн. общ. химии*, **72**, 1211 (2002)
42. R.A.Kabli, A.M.Kaddah, A.M.Khalil, A.A.Khalaf. *Indian J. Chem., Sect. B*, **25**, 152 (1986)
43. V.U.Bhagan, P.S.Renganathan. *Acta Cienc. Indica, Chem.*, **19**, 3 (1994); *Chem. Abstr.*, **122**, 239266 (1995)
44. H.-Y.Li, W.-Z.Yang, J.-B.Yang, S.-S.Huang, J.-T.Li. *J. Chem. Res.*, 744 (2004)
45. M.I.Ali, A.-E.G.Hammam. *J. Chem. Eng. Data*, **23**, 351 (1978)
46. Y.-Q.Cao, Z.Dai, R.Zhang, B.-H.Chen. *Synth. Commun.*, **35**, 1045 (2005)
47. P.Salehi, M.M.Khodaei, M.A.Zolfigol, A.Keyvan. *Monatsh. Chem.*, **133**, 1291 (2002)
48. B.K.Razdan, J.K.Suglen. *Chem. Ind.*, **21**, 685 (1970)
49. Z.G.Hu, J.Liu, P.L.Zeng, Z.B.Dong. *J. Chem. Res.*, 55 (2004)

50. L.Wang, J.Sheng, H.Tian, J.Han, Z.Fan, C.Qian. *Synthesis*, 3060 (2004)
51. G.S.Sabitha, K.K.Reddy, K.B.Reddy, J.S.Yadav. *Synthesis*, 263 (2004)
52. C.Chuit, R.J.P.Corriu, C.Reye. *Synthesis*, 294 (1983)
53. X.Hu, X.Fan, X.Zhang, J.Wang. *J. Chem. Res.*, 684 (2004)
54. X.-Y.Hu, H.Sun, X.-S.Fan, J.J.Wang. *Henan Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **32**, 52 (2004); *Chem. Abstr.*, **142**, 318697 (2004)
55. Y.Zhu, Y.Pan. *Chem. Lett.*, **33**, 668 (2004)
56. T.Nakano, S.Irifune, S.Umano, A.Inada, Y.Ishii, M.Ogawa. *J. Org. Chem.*, **52**, 2239 (1987)
57. T.Nakano, T.Migita. *Chem. Lett.*, **22**, 2157 (1993)
58. N.Iranpoor, B.Zeynizadeh, A.Aghapoor. *J. Chem. Res. (S)*, 554 (1999)
59. K.Irie, K.-i.Watanabe. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1366 (1980)
60. X.Y.Zhang, X.S.Fan, H.Y.Niu, J.J.Wang. *Chin. Chem. Lett.*, **14**, 1005 (2003)
61. X.Zheng, Y.Zhang. *Synth. Commun.*, **33**, 161 (2003)
62. W.Bao, Y.Zhang, T.Ying. *Synth. Commun.*, **26**, 503 (1996)
63. X.-X.Wang, Y.-M.Zhang. *Chin. Chem. Lett.*, **15**, 511 (2004)
64. W.-L.Bao, Y.-M.Zhang. *Youji Huaxue*, **18**, 272 (1998); *Chem. Abstr.*, **129**, 67547 (1998)
65. F.Fringuelli, G.Pani, O.Piermatti, F.Pizzo. *Tetrahedron*, **50**, 11499 (1994)
66. E.Le Gall, F.Textier-Boullet, J.Hamelin. *Synth. Commun.*, **29**, 3651 (1999)
67. N.Iranpoor, F.Kazemi. *Tetrahedron*, **54**, 9475 (1998)
68. G.S.Deng, T.G.Ren. *Chin. Chem. Lett.*, **12**, 859 (2001)
69. G.Deng, T.Ren. *Synth. Commun.*, **33**, 2995 (2003)
70. P.Lidström, J.Tierney, B.Wathey, J.Westman. *Tetrahedron*, **57**, 9225 (2001)
71. D.Huang, J.-X.Wang, Y.-L.Hu. *Chin. Chem. Lett.*, **14**, 333 (2003)
72. S.-X.Wang, J.-T.Li, L.-J.Geng. *J. Chem. Res. (S)*, 370 (2003)
73. J.-X.Wang, L.Kang, Y.Hu, D.Huang. *J. Chem. Res. (S)*, 128 (2002)
74. M.Zheng, L.Wang, J.Shao, Q.Zhong. *Synth. Commun.*, **27**, 351 (1997)
75. J.S.Yadav, B.V.Subba Reddy, A.Nagaraju, J.A.R.P.Sarma. *Synth. Commun.*, **32**, 893 (2002)
76. J.-T.Li, W.-Z.Yang, G.-F.Chen, T.-S.Li. *Synth. Commun.*, **33**, 2619 (2003)
77. P.Thieme. *Chem. Ber.*, **101**, 378 (1968)
78. T.Honda, I.Ikemoto, K.Eda, T.Kurata. *Nihon Yakagakkaiishi*, **46**, 57 (1997); *Chem. Abstr.*, **126**, 185859 (1997)
79. M.A.Abd-Alla, M.T.Ismail, A.M.El-Khawaga. *Rev. Roum. Chim.*, **30**, 343 (1985)
80. J.Boyer, R.J.Corriu, R.Perz, C.Reye. *J. Organomet. Chem.*, **184**, 157 (1980)
81. P.Poggi, A.Maccioni, E.Marongiu. *Gazz. Chim. Ital.*, **84**, 528 (1954)
82. Ю.М.Маматов, Г.Д.Варламов, Ш.А.Миндалиев, И.А.Бекбулатов. *Хим. пром-сть*, **6**, 340 (1980)
83. H.Li, C.Chang, X.Zhang. *Hebey Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **11** (2), 23 (1991); *Chem. Abstr.*, **117**, 130997 (1992)
84. Ю.М.Шапиро. *Химия гетероцикл. соединений*, 25 (1993)
85. J.-T.Li, C.-F.Chen, J.-X.Wang, T.-S.Li. *Synth. Commun.*, **29**, 965 (1999)
86. J.-X.Wang, L.Kang, Y.Hu, B.G.Wei. *Synth. Commun.*, **32**, 1691 (2002)
87. G.Babu, P.T.Perumal. *Synth. Commun.*, **27**, 3677 (1997)
88. H.Li, Y.Wang. *Huaxue Shiji*, **16**, 246 (1994); *Chem. Abstr.*, **122**, 9792 (1995)
89. С.З.Вацадзе, М.А.Манаенкова, Н.В.Свириденкова, Н.В.Зык, Д.П.Крутько, А.В.Чураков, М.Ю.Антипин, Дж.А.К.Ховард, Х.Ланг. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1141 (2006)
90. S.M.McElvain, K.Rorig. *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1820 (1948)
91. G.Rovnyak, V.Shu, J.Schwartz. *J. Heterocycl. Chem.*, **18**, 327 (1981)
92. J.Krapcho, C.F.Turk. *J. Med. Chem.*, **22**, 207 (1979)
93. N.J.Leonard, D.M.Locke. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1852 (1955)
94. N.J.Leonard, D.Choudhury. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 156 (1957)
95. G.C.Rovnyak, R.C.Millonig, J.Schwartz, V.Shu. *J. Med. Chem.*, **25**, 1482 (1982)
96. M.El-Ghanam. *Afinidad*, **51** (452), 299 (1994); *Chem. Abstr.*, **121**, 280505 (1994)
97. M.S.Puar, G.C.Rovnyak, A.I.Cohen, B.Toeplitz, J.Z.Gougoutas. *J. Org. Chem.*, **44**, 2513 (1979)
98. B.Gutkowska, A.Baranowski, F.Herold. *Acta Pol. Pharm.*, **46**, 212 (1989); *Chem. Abstr.*, **112**, 216649 (1990)
99. В.Д.Орлов, В.Н.Тищенко, В.Ф.Лаврушин. *Укр. хим. журн.*, **41**, 860 (1975)
100. В.Д.Орлов, В.Н.Троян. *Вестн. Харьк. ун-та*, **202**, 30 (1980)
101. A.Maccioni, E.Marongiu. *Ann. Chim. (Rome)*, **48**, 557 (1958); *Chem. Abstr.*, **53**, 5227h (1959)
102. H.Vieweg, G.Wagner. *Pharmazie*, **34**, 785 (1979)
103. В.Д.Чуркин. В кн. *Физико-химические исследования в области органических и некоторых неорганических соединений (Сб. науч. трудов)*. (Под ред. Н.П.Лушиной). Куйбышев, 1974. С. 47
104. А.Н.Костюк, Н.В.Лысенко, А.С.Кукля. *Укр. хим. журн.*, **68**, 31 (2002)
105. В.Ф.Лаврушин, Р.И.Погонина, В.П.Извеков, В.С.Пивненко. *Журн. орг. химии*, **6**, 2554 (1970)
106. А.П.Кривенько, А.А.Бугаев, А.Г.Голиков. *Химия гетероцикл. соединений*, 191 (2005)
107. А.А.Бугаев, Т.И.Горбунова, Л.В.Мысник, А.Г.Голиков. В кн. *Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии. (Сб. науч. статей молодых ученых, посвященных 75-летию Химического факультета СГУ)*. Научная книга, Саратов, 2004. С. 14
108. А.А.Бугаев, И.Э.Варшаломидзе, М.Г.Игленкова. В кн. *Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии. (Межевззовский сб. науч. трудов V Всерос. конф. молодых ученых)*. Научная книга, Саратов, 2005. С. 42
109. Б.А.Арбузов, Л.К.Юлдашева, Р.П.Аршинова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1011 (1969)
110. M.Moraru, F.Chiraleu. *Rev. Roum. Chem.*, **17**, 1235 (1972)
111. Ж.А.Красная, А.С.Татиколова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1555 (2003)
112. M.G.Ucak-Astarlioglu, R.E.Connors. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 8275 (2005)
113. A.R.Katritzky, W.-Q.Fan, X.-S.Jiao, Q.-L.Li. *J. Heterocycl. Chem.*, **25**, 1321 (1988)
114. A.Hassner, T.C.Mead. *Tetrahedron*, **20**, 2201 (1964)
115. А.А.Бугаев. Дис. канд. хим. наук. СГУ, Саратов, 2006
116. H.George, H.J.Roth. *Tetrahedron Lett.*, **12**, 4057 (1971)
117. D.N.Kevill, E.D.Weiler, N.H.Cromwell. *J. Org. Chem.*, **29**, 1276 (1964)
118. E.M.Sanford, K.W.Paulisse, J.T.Reeves. *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2255 (1999)
119. J.Cui, D.Crich, D.Wink, M.Lam, A.L.Rheingold, D.A.Case, W.-T.Fu, Y.Zhou, M.Rao, A.J.Olson, M.E.Johnson. *Bioorg. Med. Chem.*, **11**, 3379 (2003)
120. A.Lévai, Z.Szabo. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 976 (1991)
121. J.-M.Conia, P.Amice. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3327 (1968)
122. J.-M.Conia, P.Amice. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2972 (1970)
123. H.-W.Wanzlick, W.Menz. *Chem. Ber.*, **87**, 475 (1954)
124. E.C.Horning. *J. Org. Chem.*, **10**, 263 (1945)
125. Z.Aizenshtat, M.Hausmann, Y.Pickholtz, D.Tal, J.Blum. *J. Org. Chem.*, **42**, 2386 (1977)
126. A.Grandeury, S.Petit, S.Coste, G.Coquerel, C.Perrio, G.Gouhier. *Chem. Commun.*, 4007 (2005)
127. M.Al-Anber, S.Vatsadze, R.Holze, H.Lang, W.R.Thiel. *Dalton Trans.*, 3632 (2005)

128. S.Vatsadze, M.Al-Anber, W.R.Thiel, H.Lang, R.Holze. *J. Solid State Electrochem.*, **9**, 764 (2005)
129. J.Kawamata, K.Inoue, T.Inabe. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 2777 (1998)
130. А.Г.Голиков, А.П.Кривенько, А.А.Бугаев, С.Ф.Солодовников. *Журн. структ. химии*, **47**, 104 (2006)
131. Н.В.Свириденкова. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 2006
132. G.Oszbach, D.Szabo. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **86**, 449 (1975)
133. A.A.Khalaf, A.K.El-Shafei, A.M.El-Sayed. *J. Heterocycl. Chem.*, **19**, 609 (1982)
134. R.A.Kabli, A.M.Kaddah, A.M.Khalil, A.A.Khalaf. *Indian J. Chem., Sect. B*, **25**, 152 (1986)
135. C.Qi, X.Wang. *Beijing Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **32**, 524 (1996); *Chem. Abstr.*, **127**, 81393 (1997)
136. A.Sammour, A.Marei, M.H.M.Hussein. *UAR J. Chem.*, **12**, 451 (1969)
137. Н.А.Свириденкова, М.А.Ковалкина, С.З.Вацадзе, Н.В.Зык. В кн. *Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов*. (Под ред. А.П.Кривенько). Научная книга, Саратов, 2004. С. 85
138. Н.В.Свириденкова, С.З.Вацадзе, М.А.Манаенкова, Н.В.Зык. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2509 (2005)
139. И.М.Гелла, Р.Я.Амаду, В.Д.Орлов. *Вестн. Харьк. нац. ун-та. Химия*, **30** (7), 103 (2001)
140. E.Karthikeyan, S.Perumal, S.Selvaraj. *Indian J. Chem., Sect. B*, **43**, 1565 (2004)
141. Пат. 603222 США; *РЖХим.*, 190137П (1977)
142. Пат. 588098 США; *РЖХим.*, 20118П (1977)
143. Пат. 37167 СФРЮ; *РЖХим.*, 120148П (1986)
144. Пат. 39969 Ирландия; *РЖХим.*, 60117П (1980)
145. Пат. 913268 США; *РЖХим.*, 120111П (1980)
146. В.Д.Бузуглий, Л.А.Коток, Н.А.Шиманская, В.Е.Бондаренко. *Журн. общ. химии*, **39**, 2167 (1969)
147. C.H.Jarboe. In *Pyrazoles, Pyrazolines, Pyrazolidines, Indazoles and Condensed Rings*. (Ed. R.H.Wiley). (*The Chemistry of Heterocyclic Compounds. A Series of Monographs. Vol. 22*). Interscience, New York, 1967. P. 189
148. H.A.Albar, M.S.I.Makki, H.M.Faidallah. *J. Chem. Res. (S)*, 40 (1997)
149. H.A.Albar, M.S.I.Makki, H.M.Faidallah. *J. Chem. Res. (M)*, 363 (1997)
150. Пат. 591544 США; *РЖХим.*, 20122П (1977)
151. А.П.Кривенько, А.А.Бугаев, А.М.Татарников. В кн. *Новые достижения в химии карбонильных и гетероциклических соединений*. (Под ред. А.П.Кривенько). Изд-во Саратов. ун-та, Саратов, 2000. С. 129
152. А.А.Бугаев, А.Г.Голиков, Ю.А.Фомина, С.В.Егоров, А.П.Кривенько. *Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол.*, **48** (4), 84 (2005)
153. О.В.Морозова, А.А.Бугаев, С.В.Егоров, А.Г.Голиков. В кн. *Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии*. (Сб. науч. статей молодых ученых, посвященных 75-летию Химического факультета СГУ). Научная книга, Саратов, 2004. С. 54
154. А.П.Кривенько, Т.Г.Николаева, А.А.Бугаев, А.Г.Голиков. В кн. *Химия и биологическая активность синтетических и природных соединений. Кислород- и серосодержащие гетероциклы. Т. 1*. IBS-PRESS, Москва, 2003. С. 315
155. А.А.Бугаев, А.Г.Голиков, А.П.Кривенько. *Химия гетероцикл. соединений*, 986 (2005)
156. А.Г.Голиков, А.А.Бугаев, А.П.Кривенько, С.Ф.Солодовников. *Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол.*, **48** (9), 44 (2005)
157. G.E.H.Elgameie, F.A.Abdelaal, K.Abou. *J. Chem. Res. (S)*, 128 (1991)
158. A.Hassner, M.J.Michelson. *J. Org. Chem.*, **27**, 3974 (1962)
159. T.Lorand, D.Szabo, A.Földesi, L.Parkanyi, A.Kalman, A.Neszmélyi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 481 (1985)
160. V.Vijayabaskar, S.Perumal, S.Selvaraj, M.J.E.Hewlins. *Magn. Res. Chem.*, **37**, 65 (1999)
161. T.Lorand, B.Kocsis, L.Emody, P.Sohar. *Eur. J. Med. Chem.*, **34**, 1009 (1999)
162. И.М.Гелла, Р.Я.Амаду, Г.В.Черкаев, С.В.Фиалкова, В.Д.Орлов. *Химия гетероцикл. соединений*, 1650 (1997)
163. M.N.A.Nasr, S.A.Said. *Arch. Pharm.*, **336**, 551 (2003)
164. G.Toth, A.Szőllösy, T.Lorand, T.Konya, D.Szabo, A.Földesi, A.Lévai. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 319 (1989)
165. E.Diaz, H.Barrios, B.Ortiz, R.Sanchez-Obregon, F.Yuste, W.F.Reynolds, J.L.Aguilera, E.Caballero. *Magn. Res. Chem.*, **27**, 719 (1989)
166. A.S.Amarasekara. *Tetrahedron Lett.*, **46**, 2635 (2005)
167. H.O.House, A.G.Hortmann. *J. Org. Chem.*, **26**, 2190 (1961)
168. J.R.Dimmock, K.K.Sidhu, J.W.Quail, Z.Jia, M.J.Duffy, R.S.Reid, D.L.Kirkpatrick, L.Zhu, S.M.Fletcher. *J. Pharm. Sci.*, **81**, 1059 (1992)
169. R.Zimmermann. *Angew. Chem.*, **75**, 1025 (1963)
170. A.Sammour, M.I.Selim, N.El-Deen, M.Abd El-Halim. *UAR J. Chem.*, **13**, 7 (1970)
171. T.Lorand, D.Szabo, A.Neszmelyi. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **93**, 51 (1977)
172. T.Lorand, D.Szabo, A.Földesi. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **104**, 147 (1980)
173. A.Mishra, R.K.Behera. *Indian J. Heterocycl. Chem.*, **6**, 1 (1996)
174. T.Lorand, D.Szabo. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **94**, 363 (1977)
175. J.Deli, T.Lorand, D.Szabo, A.Földesi. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **50**, 1602 (1985)
176. J.Deli, T.Lorand, D.Szabo, A.Földesi. *Pharmazie*, **39**, 539 (1984)
177. С.М.Десенко, Х.Эстрада, В.Д.Орлов, О.А.Пономарев. *Химия гетероцикл. соединений*, 105 (1991)
178. E.Diaz, A.Guzman, R.A.Toscano, H.Barrios, D.Corona, A.Fuentes, R.Diaz, E.C.Martinez Zuniga, A.Quintero. *Spectrochim. Acta, A*, **59**, 1307 (2003)
179. G.H.Elgameie, H.A.Ali. *Synth. Commun.*, **32**, 253 (2002)
180. А.В.Варламов, А.Н.Левов, Ф.Тозе, А.И.Чернышев. *Химия гетероцикл. соединений*, 586 (2004)
181. M.M.Al-Arab, F.S.Al-Saleh, S.M.Mayoof. *J. Heterocycl. Chem.*, **35**, 1473 (1998)
182. F.S.Al-Saleh, E.M.Kandeel. *Indian J. Heterocycl. Chem.*, **3**, 173 (1994)
183. M.A.Sofan, F.M.El-Taweel, A.G.A.Elageamey, M.H.Elnagdi. *Liebigs Ann. Chem.*, 935 (1989)
184. G.Oszbach, D.Szabo, M.E.Vitai. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **101**, 119 (1979)
185. J.W.Lewis, P.L.Myers, M.J.Readhead. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 771 (1970)
186. G.Oszbach, D.Szabo, M.E.Vitai. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **90**, 51 (1976)
187. P.L.Myers, J.W.Lewis. *J. Heterocycl. Chem.*, **10**, 165 (1973)
188. Н.Н.Минаева, М.Н.Тиличенко, М.В.Решетняк, С.Г.Ильин, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков. *Журн. орг. химии*, **26**, 1913 (1990)
189. S.A.Mahgoub, A.S.Yanni. *Bull. Faculty of Science, Assiut University*, **20** (1), 9 (1991); *Chem. Abstr.*, **117**, 48276f (1992)
190. M.A.Guifolini, J.-C.Shen, M.J.Bishop. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 12460 (1995)
191. А.А.Морозова, А.Г.Голиков, А.П.Кривенько. *Журн. орг. химии*, **44**, (2008) (в печати)
192. A.S.Girgis, Y.A.Ibrahim, N.Mishriky, J.N.Lisgarten, B.S.Potter, R.A.Palmer. *Tetrahedron*, **57**, 2015 (2001)
193. A.Amal Raj, R.Raghunathan. *Tetrahedron*, **57**, 10293 (2001)
194. A.Amal Raj, R.Raghunathan, M.R.SrideviKumari, N.Raman. *Bioorg. Med. Chem.*, **11**, 407 (2003)
195. A.Amal Raj, R.Raghunathan. *Synth. Commun.*, **32**, 3295 (2002)
196. S.A.-A.El-Ahl. *Heteroat. Chem.*, **13**, 324 (2002)
197. X.-F.Li, Y.-Q.Feng, B.Gao, N.Li. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **59**, o1638 (2003)

198. X.-F.Li, Y.-Q.Feng, B.Gao, N.Li. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **59**, o1640 (2003)
199. G.Toth, A.Lévai, A.Szöllosy, H.Duddeck. *Tetrahedron*, **49**, 863 (1993)
200. T.-Y.Lin, N.A.Cromwell, C.A.Kingsbury. *J. Heterocycl. Chem.*, **22**, 21 (1985)
201. C.Rao, P.V.Raju, B.Narasimla. *Indian J. Chem., Sect. B*, **23**, 321 (1984)
202. N.Boukamcha, M.-T.Martin, A.Khemiss. *J. Soc. Chim. Tunis*, **4**, 659 (2000); *Chem. Abstr.*, **133**, 104993 (2000)
203. H.A.Albar, J.Fawcett, D.R.Russell. *Heterocycles*, **45**, 1289 (1997)
204. P.De Mayo. *Adv. Org. Chem.*, **2**, 367 (1960)
205. G.Kaupp, I.Zimmermann. *Angew. Chem.*, **93**, 1107 (1981)
206. G.Kaupp, M.Plagmann. *J. Photochem. Photobiol. A*, **80**, 399 (1994)
207. C.R.Theocharis, W.Jones, J.M.Thomas, M.Motevalli, M.B.Hursthouse. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 71 (1984)
208. C.R.Theocharis, J.M.Thomas, W.Jones. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **93**, 53 (1983)
209. X.Guo, W.Shen, M.Zheng, Q.Zhong. *Synth. Commun.*, **30**, 3363 (2000)
210. Н.Н.Магдесиева, Т.А.Сергеева, Н.В.Аверина. *Журн. орг. химии*, **22**, 2114 (1986)
211. P.-Y.Yeh. *Bull. Chim. Soc. Jpn.*, **27**, 60 (1954)
212. A.M.Islam, A.A.Khalaf. *Indian J. Chem.*, **7**, 546 (1969)
213. N.R.El-Rayyes, G.H.Hovakeemian, H.S.Hmoud. *J. Chem. Eng. Data*, **29**, 225 (1984)
214. K.V.R.Kishan, G.R.Desiraju. *Indian J. Chem., Sect. B*, **27**, 953 (1988)
215. G.R.Desiraju, J.Bernstein, K.V.R.Kishan, J.A.R.P.Sarma. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 3029 (1989)
216. O.L.Chapman, D.J.Pasto. *J. Org. Chem.*, **24**, 120 (1959)
217. P.-Y.Yeh. *J. Chin. Chem. Soc.*, **1**, 106 (1954)
218. H.-W.Wanzlick. *Chem. Ber.*, **86**, 41 (1953)
219. H.G.Heller, R.D.Piggott. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 989 (1978)
220. N.M.Yousif, A.F.M.Fahmy, M.S.Amine, F.A.Gad, H.H.Sayed. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **133**, 13 (1998)
221. K.Hinoue, M.Nojima, N.Tokura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 3096 (1971)
222. M.M.Habashy, A.Essawy, M.M.M.Hamad. *Rev. Roum. Chim.*, **26**, 283 (1981)
223. N.M.Yousif, F.A.Gad, A.F.M.Fahmy, M.S.Amine, H.H.Sayed. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **117**, 11 (1996)
224. В.А.Никаноров, А.Д.Рогачев, М.В.Галахов, Т.М.Щербина, Д.В.Загоревский, В.И.Розенберг, О.А.Реутов, В.В.Каверин, В.П.Юрьев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 441 (1996)
225. С.М.Десенко, В.А.Чебанов, Н.Н.Колос, В.Д.Орлов. В кн. *Избранные методы синтеза и модификации гетероциклов. Т. 1*. IBS-PRESS, Москва, 2003. С. 140
226. J.A.Guzmán, V.Mendoza, E.García, C.F.Garibay, L.Z.Olivares, L.A.Maldonado. *Synth. Commun.*, **25**, 2121 (1995)
227. A.Essawy, M.M.Habashy, M.M.Hamad. *Egypt. J. Chem.*, **23**, 367 (1981); *Chem. Abstr.*, **96**, 162292 (1982)
228. K.I.Aly, A.A.Khalaf, I.A.Alskas. *Eur. Polym. J.*, **39**, 1273 (2003)
229. C.Janiak. *Dalton Trans.*, 2781 (2003)
230. S.Z.Vatsadze, M.A.Kovalkina, N.V.Sviridenkova, N.V.Zyk, A.V.Churakov, L.G.Kuz'mina, J.A.K.Howard. *Cryst. Eng. Commun.*, **6**, 112 (2004)
231. A.A.M.Aly, S.Z.Vatsadze, A.V.Chernikov, B.Walfort, T.Rüffer, H.Lang. *Polyhedron*, **26**, 3925(2007)
232. С.З.Вацадзе, И.А.Вацадзе, М.А.Манаенкова, Н.В.Зык, А.В.Чураков, М.Ю.Антипин, Дж.А.К.Ховард, Х.Ланг. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1712 (2007)
233. M.Al-Anber, T.Stein, S.Z.Vatsadze, H.Lang. *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 50 (2005)
234. С.З.Вацадзе. Дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, 2008

THE CHEMISTRY OF CROSS-COUPLED DIENONES

S.Z.Vatsadze, A.G.Golikov, A.P.Kriven'ko, N.V.Zyk

Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University

Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)932-8846

Department of Chemistry, N.G.Chernyshevskii Saratov State University

83, Ul. Astrakhanskaya, 410012 Saratov, Russian Federation, Fax +7(8452)27-1491

Methods of synthesis, structure and properties of cross-coupled dienones, bis(arylmethylidene) derivatives of cyclic ketones and their heteroanalogues, are considered. The regio- and stereochemistry of dienone reactions depending on the ring size and the nature of substituents are analysed.

Bibliography — 234 references.

Received 12th December 2007