

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА С ДИ(ИМИДАЗОЛИЛИДЕН)АЛКАНАМИ

Т.В. Гончарова, А.С. Потапов

При взаимодействии солей имидазолия и оксида серебра Ag_2O в ацетонитриле были получены комплексы серебра. Синтез проводили в течение 24 часов с перемешиванием при температуре 75 °С. Полученные соединения исследованы методом ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Ключевые слова: соли имидазолия, комплексы N-гетероциклических карбенов, каталитическая активность.

ВВЕДЕНИЕ

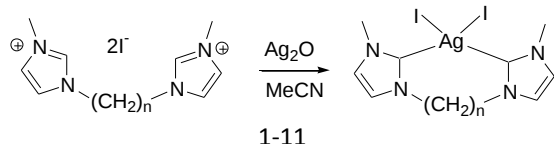
Комплексы N-гетероциклических карбенов (ННС) часто используют в качестве противораковых и противомикробных агентов [1]. Комплексы серебра известны своими антимикробными свойствами в отношении хронических язв, обширных ожогов и трудно заживающих ран [2].

В последнее время комплексы ННС были применены различными способами, например, в гомогенном катализе. ННС-металлические комплексы также используются в качестве эффективных агентов переноса лиганда [3].

Катализаторы $Ag(I)$ -ННС используются для трехкомпонентной реакции неактивированных алкильных и арильных альдегидов [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из ранее полученных нами солей имидазолия [5] и оксида серебра Ag_2O в ацетонитриле были получены комплексы серебра (схема 1). Синтез проводили в течение 24 часов с перемешиванием при 75 °С. Реагенты были взяты в соотношении 1:0,5 соответственно, так как при других соотношениях оксид серебра полностью не растворяется.



где $n = 1-12$
Схема 1

Выход составил 90–98 %. В таблице 1 представлены данные о температуре плавления комплексов серебра. Температура плавления у комплексов с нечетными алкильными группами выше, чем у четных,

предположительно за счет различной упаковки молекул в кристалле.

Таблица 1 – Температуры плавления комплексов серебра

Соединение	n	$T_{пл.}, ^\circ C$
1	1	170–172
2	3	175–177
3	4	106–108
4	5	95–97
5	6	145–148
6	7	160–162
7	8	115–117
8	9	120–122
9	10	137–139
10	11	150–152
11	12	110–112

Соединения серебра показывают высокую каталитическую активность в трехкомпонентной реакции аминов с альдегидами и терминальными ацетиленами [6].

На примере одного из комплексов серебра покажем их каталитическую активность в трехкомпонентной реакции сочетания алкина, альдегида и амина. Образующиеся в ходе реакции пропоргилламины, являются компонентами биологически активных фармацевтических препаратов, а также промежуточными продуктами для синтеза азотсодержащих соединений [7].

Полученные комплексы серебра показали высокую каталитическую активность в реакции сочетания пиперидина, параформа и фенилацетилена (схема 2).

Смесь пиперидина (1,2 ммоль), параформа (1 ммоль), фенилацетилена (1,5 ммоль) и ННС комплекса серебра (2 мол. %) растворяли в 2 мл хлороформа. Реакционную смесь перемешивали при нагревании без доступа света около 7 часов.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА С ДИ(ИМИДАЗОЛИЛИДЕН)АЛКАНАМИ

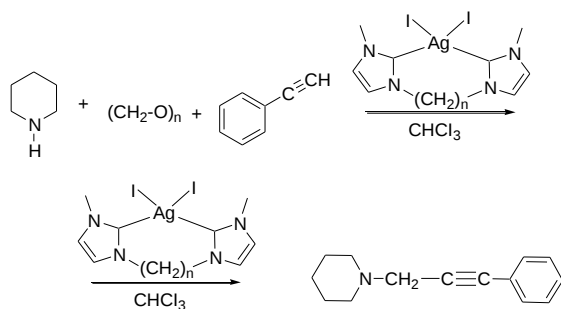


Схема 2

С использованием в качестве катализатора комплекса серебра реакция проходит быстрее и с более высоким выходом, чем без катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакции осуществлялся с помощью хромато-масс-спектрометрической системы (ГХ/МС) на базе Agilent 7890. Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker AV-300 (рабочая частота 300 МГц для протонов, 75 МГц для ядер ^{13}C), ИК-спектры – на спектрофотометре Nicolet 5700 (в диапазоне 400–4000 см^{-1}) в таблетках KBr для твердых образцов и в тонком слое (0.1 мм) для жидкостей.

3,3'-диметилбис(имидазол-1-ил)метан серебро (1). К 0,585 г (4 ммоль) соли имидазолия прибавляли 0,46 г (2 ммоль) оксида серебра и 10 мл ацетонитрила. Реакционную смесь перемешивали при температуре 75 °С в течение 24 часов. После окончания реакции осадок отфильтровывали и высушивали. Выход 94 %, белые кристаллы, т. пл. 170–171 °С. ИК спектр, см^{-1} : 1566, 1506, 1448, 1322 (ImH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 3,87 (4H, ImHCH $_2$), 7,52 (2H, H 2 (ImH), J 6 Гц), 7,85 (2H, H 4 (ImH), J 7 Гц), 6,76 (2H, H 5 (ImH), J 7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 405,4 (ImHCH $_2$), 180 (C 2), 124,7 (C 4), 122,1 (C 5), 38,2 (N-CH $_3$).

3,3'-диметилбис(имидазол-1-ил)пропан серебро (2). Получен аналогично (1). Выход 96 %, белые кристаллы, т. пл. 175–177 °С. ИК спектр, см^{-1} : 1568, 1498, 1442, 1339 (ImH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 3,55 (4H, ImHCH $_2$ CH, J 6 Гц), 3,84 (4H, ImHCH $_2$ CH, J 6 Гц), 1,82 (2H, CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$, J 7 Гц), 9,11 (2H, H 2 (ImH), J 7 Гц), 7,7 (2H, H 4 (ImH), J 7 Гц), 7,39 (2H, H 5 (ImH), J 7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 40,3 (ImHCH $_2$ CH), 32,8 (CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$), 180 (C 2), 124,8 (C 4), 122,5 (C 5), 38,2 (N-CH $_3$).

3,3'-диметилбис(имидазол-1-ил)бутан серебро (3). Получен аналогично (1). Выход 98 %, белые кристаллы, т. пл. 106–108 °С. ИК спектр, см^{-1} : 1563, 1489, 1453, 1328 (ImH). Спектр ЯМР ^1H (DMSO), δ , м.д.: 3,65 (4H, ImHCH $_2$ CH $_2$, J 7 Гц), 3,41 (4H, ImHCH $_2$ CH $_2$, J 7 Гц), 1,21 (2H, CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$, J 9 Гц), 8,63 (2H, H 2 (ImH), J 8 Гц), 7,12 (2H, H 4 (ImH), J 8 Гц), 6,64 (2H, H 5 (ImH), J 8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO), δ , м.д.: 40,3 (ImHCH $_2$ CH $_2$), 29,8 (ImHCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$), 180 (C 2), 124,4 (C 4), 122,3 (C 5), 38,2 (N-CH $_3$).

3,3'-диметилбис(имидазол-1-ил)пентан серебро (4). Получен аналогично (1). Выход 90 %, белые кристаллы, т. пл. 95–97 °С. ИК спектр, см^{-1} : 1564, 1489, 1453, 1328 (ImH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 3,75 (4H, ImHCH $_2$ CH $_2$ CH, J 6 Гц), 3,63 (4H, ImHCH $_2$ CH $_2$ CH, J 6 Гц), 1,34 (2H, CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$, J 7 Гц), 8,23 (2H, H 2 (ImH), J 8 Гц), 7,78 (2H, H 4 (ImH), J 8 Гц), 6,76 (2H, H 5 (ImH), J 8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 40,2 (ImHCH $_2$ CH $_2$ CH), 29,6 (CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$), 180 (C 2), 124,2 (C 4), 122,2 (C 5), 38,2 (N-CH $_3$).

3,3'-диметилбис(имидазол-1-ил)гексан серебро (5). Получен аналогично (1). Выход 91 %, белые кристаллы, т. пл. 145–148 °С. ИК спектр, см^{-1} : 1562, 1507, 1441, 1349 (ImH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 4,13 (4H, ImHCH $_2$ CH $_2$ CH, J 7 Гц), 4,11 (4H, ImHCH $_2$ CH $_2$ CH, J 9 Гц), 1,67 (2H, CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$, J 32,4 Гц), 7,46 (2H, H 4 (ImH), J 12 Гц), 7,42 (2H, H 5 (ImH), J 12 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO), δ , м.д.: 40,5 (ImHCH $_2$ CH $_2$ CH), 30 (CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$), 180 (C 2), 124 (C 4), 122 (C 5), 38,2 (N-CH $_3$).

3,3'-диметилбис(имидазол-1-ил)гептан серебро (6). Получен аналогично (1). Выход 95 %, белые кристаллы, т. пл. 160–162 °С. ИК спектр, см^{-1} : 1565, 1456, 1348 (ImH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 4,161 (4H, ImHCH $_2$ CH $_2$ CH, J 8 Гц), 3,69 (4H, ImHCH $_2$ CH $_2$ CH, J 6 Гц), 1,24 (2H, CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$, J 6 Гц), 8,15 (2H, H 2 (ImH), J 8 Гц), 7,72 (2H, H 4 (ImH), J 8 Гц), 7,71 (2H, H 5 (ImH), J 8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 41,3 (ImHCH $_2$ CH $_2$ CH), 30 (CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$), 180 (C 2), 124,1 (C 4), 122 (C 5), 38,2 (N-CH $_3$).

3,3'-диметилбис(имидазол-1-ил)октан серебро (7). Получен аналогично (1). Выход 95 %, белые кристаллы, т. пл. 115–117 °С. ИК спектр, см^{-1} : 1568, 1498, 1458, 1345 (ImH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 4,08 (4H, ImHCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ CH, J 6 Гц), 3,76 (4H, ImHCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ CH, J 9 Гц), 1,38 (2H, CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$, J 9 Гц), 8,3 (2H, H 2 (ImH), J 8 Гц), 7,22 (2H, H 4 (ImH), J 8 Гц), 7,15 (2H, H 5 (ImH), J 8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 40,4

($\text{ImHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 30 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 180 (C^2), 124,2 (C^4), 122 (C^5), 38,2 (N-CH_3).

3,3'-диметилбис(имидазол-1-ил)нонан серебро (8). Получен аналогично (1). Выход 92 %, белые кристаллы, т. пл. 120–122 °С. ИК спектр, cm^{-1} : 1557, 1487, 1451, 1333 (ImH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 4,14 (4H, $\text{ImHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$, J 6 Гц), 3,83 (4H, $\text{ImHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$, J 6 Гц), 1,76 (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, J 6 Гц), 9,07 (2H, H^2 (ImH), J 8 Гц), 7,72 (2H, H^4 (ImH), J 8 Гц), 7,47 (2H, H^5 (ImH), J 8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 40,3 ($\text{ImHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 29,2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 180 (C^2), 124,8 (C^4), 121,9 (C^5), 38,2 (N-CH_3).

3,3'-диметилбис(имидазол-1-ил)декан серебро (9). Получен аналогично (1). Выход 93 %, белые кристаллы, т. пл. 137–139 °С. ИК спектр, cm^{-1} : 1552, 1501, 1451, 1326 (ImH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 3,45 (4H, $\text{ImHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$, J 6 Гц), 3,43 (4H, $\text{ImHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$, J 6 Гц), 1,34 (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, J 7 Гц), 8,56 (2H, H^2 (ImH), J 8 Гц), 7,52 (2H, H^4 (ImH), J 8 Гц), 7,46 (2H, H^5 (ImH), J 8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 40,5 ($\text{ImHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 30 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 180 (C^2), 124,7 (C^4), 122 (C^5), 38,2 (N-CH_3).

3,3'-диметилбис(имидазол-1-ил)ундекан серебро (10). Получен аналогично (1). Выход 94 %, белые кристаллы, т. пл. 150–152 °С. ИК спектр, cm^{-1} : 1562, 1461, 1344 (ImH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 3,24 (4H, $\text{ImHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$, J 6 Гц), 3,05 (4H, $\text{ImHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$, J 6 Гц), 1,15 (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, J 6 Гц), 8,54 (2H, H^2 (ImH), J 8 Гц), 7,62 (2H, H^4 (ImH), J 8 Гц), 7,54 (2H, H^5 (ImH), J 8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 40,4 ($\text{ImHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 29,8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 180 (C^2), 124 (C^4), 122,8 (C^5), 38,2 (N-CH_3).

3,3'-диметилбис(имидазол-1-ил)додекан серебро (11). Получен аналогично (1). Выход 95 %, белые кристаллы, т. пл. 110–112 °С. ИК спектр, cm^{-1} : 1555, 1489, 1456, 1328 (ImH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 3,11 (4H, $\text{ImHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$, J 6 Гц), 3,03 (4H, $\text{ImHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$, J 6 Гц), 2,1 (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, J 9 Гц), 8,97 (2H, H^2 (ImH), J 8 Гц), 7,44 (2H, H^4 (ImH), J 8 Гц), 7,49 (2H, H^5 (ImH), J 8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 40,5 ($\text{ImHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 29,9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 180 (C^2), 124,4 (C^4), 122,8 (C^5), 38,2 (N-CH_3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе предложен новый способ получения комплексов серебра с N-гетероциклическими дикарбенами.

Показано практическое применение комплекса серебра как катализатора.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проектной части госзадания на выполнение НИР № 4.774.2014/К и Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 14-03-98006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. John, A. Fascinating frontiers of N/O-functionalized N-heterocyclic carbene chemistry: from chemical catalysis to biomedical applications / A. John, P. Ghosh // Dalton Trans. – 2010. – Vol. 39. – P. 7183–7206.
2. Hackenberg, F. Novel symmetrically p-benzyl-substituted 4,5-diaryl-imidazole N-heterocyclic carbene-silver (I) acetate complexes e Synthesis and biological evaluation / F. Hackenberg, G. Lally, H. Müller-Bunz, F. Paradisi, D. Quaglia, W. Streciwilk, M. Tacke // Journal of Organometallic Chemistry. – 2012. – Vol. 717. – P. 123–134.
3. Arnold, P. L. Magnesium and zinc complexes of functionalised, saturated N-heterocyclic carbene ligands: carbenelability and functionalisation, and lactidepolymerisation catalysis / P. L. Arnold, I. J. Casely, Z. R. Turner, R. Bellabarbab, R. B. Tooze // Dalton Trans. – 2009. – P. 7236–7247.
4. Chen, M.-T. Well-defined (N-heterocyclic carbene)-Ag(I) complexes as catalysts for A3 reactions / M.-T. Chen, B. Landers, O. Navarro // Org. Biomol. Chem. – 2012. – Vol. 10. – P. 2206–2208.
5. Гончарова, Т. В. Синтез диимидазолов и их солей / Т. В. Гончарова, А. С. Потапов // Ползуновский вестник. – 2014. – № 3. – С. 32–34.
6. Cheng, C.-H. Synthesis and catalytic activity of N-heterocyclic carbene silver complexes derived from 1-[2-(pyrazol-1-yl)phenyl]imidazole / C.-H. Cheng, D.-F. Chen, H.-B. Song, L.-F. Tang // Journal of Organometallic Chemistry. – 2013. – Vol. 726. – P. 1–8.
7. Li, Q. Synthesis of N-heterocyclic carbene silver and palladium complexes bearing bis(pyrazol-1-yl)methyl moieties / Q. Li, Y.-F. Xie, B.-C. Sun, J. Yang, H.-B. Song, L.-F. Tang // Journal of Organometallic Chemistry. – 2013. – P. 106–114.

Гончарова Т.В. – аспирант, научный сотрудник кафедры химической технологии Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

Потапов А.С. – д.х.н., профессор кафедры биотехнологии и органической химии Национального исследовательского Томского политехнического университета; профессор кафедры химической технологии Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.