

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736:541.49:538.111

СТРОЕНИЕ ПРОДУКТА СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ ХЛОРА
В КЛАТРОХЕЛАТЕ ЖЕЛЕЗА(II) НА ДВА ЭТАНОЛЬНЫХ ФРАГМЕНТАМ.А. Вершинин¹, А.Б. Бурдуков¹, Н.В. Первухина¹, И.В. Ельцов²¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: lsc@niic.nsc.ru

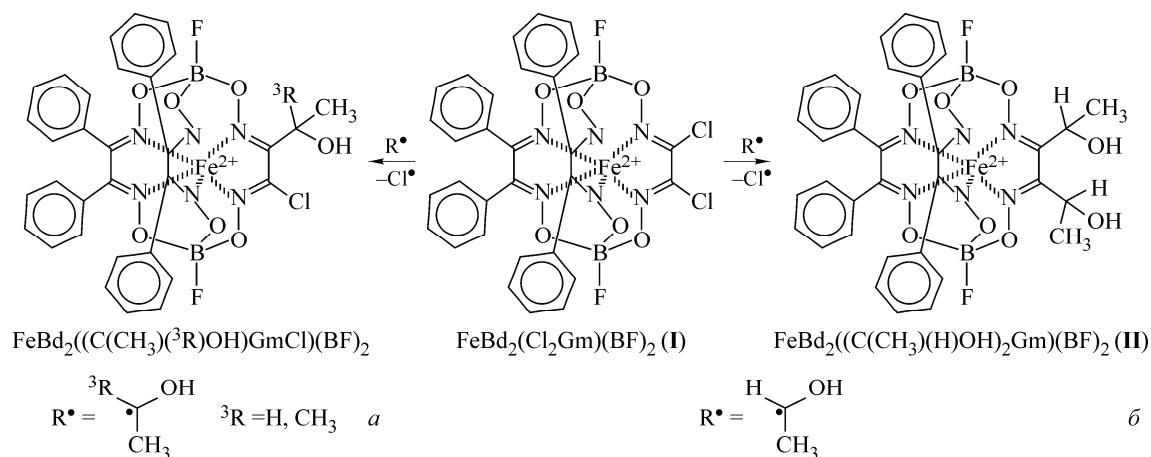
²Новосибирский государственный университет, Россия

Статья поступила 6 марта 2014 г.

Свободно-радикальным замещением атомов хлора получен клатрохелат железа(II), содержащий два этанольных остатка. Строение соединения определено в твердой фазе методом РСА и в растворе методом ЯМР.

Ключевые слова: клатрохелаты, железо(II), свободно-радикальные реакции, реакции координированных лигандов, РСА, ЯМР.

Недавно нами сообщалось о получении продуктов свободно-радикального замещения атомов хлора в *трис*-диоксиматном клатрохелате железа(II) $\text{FeBd}_2(\text{Cl}_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ (**I**) на фрагменты этанола и *изо*-пропанола ([1], схема 1, а).



В ходе дальнейших исследований нам удалось выделить продукт дизаменции на фрагмент этанола $\text{FeBd}_2((\text{C}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{OH})_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ (**II**) (схема 1, б; Bd и Gm означают бензильдиоксим и глиоксим соответственно) и охарактеризовать его строение в твердой фазе (методом РСА) и в растворе (методом ЯМР). В настоящем сообщении приводятся результаты этой работы.

Синтез клатрохелата II. Соединение **I** (107,7 мг, 0,14 ммоль) растворили в азеотропной смеси бензол:этанол (20 мл, процентный состав 68:32, температура кипения 68 °С), прибавили *трет*-бутилгидропероксид (0,24 мл, 5,5 М раствор в декане, Sigma-Aldrich). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 16,5 ч. Затем удалили растворитель упариванием на ротационном испарителе, оставшееся в колбе вещество высушили в вакууме. Сухой остаток растворили в хлороформе и поделили на хроматографической колонке (1×20 см,

SiO₂, CHCl₃). Первая и вторая фракции содержат непрореагировавший клатрохелат и продукт монозамещения. Собрали третью фракцию, удалили хлороформ упариванием на ротационном испарителе, оставшееся вещество высушили в вакууме. Выход 7 мг (6 %).

Спектр ЯМР ¹H (CD₂Cl₂): 1,67 и 1,68 (два дублета, 6H, CH₃), 3,39 и 3,78 (два дублета, 2H, OH), 5,58 и 5,65 (два дублета кватретонов, 2H, CH), 7,31—7,34 (м, 20H, Ph).

Спектр ЯМР ¹³C {¹H} (CD₂Cl₂): 21,49 и 21,78 (CH₃), 65,76 и 66,45 (CH), 128,46 и 128,49 (3-C (Ph)), 129,61 (1-C (Ph)), 130,61 и 130,67 (4-C (Ph)), 131,03 и 131,05 (2-C (Ph)), 156,88, 156,97 и 157,06 (PhC=N), 162,09 и 167,72 (RC=N).

Спектр ЯМР ¹¹B (BF₃·O(C₂H₅)₂), 3,59 (д., $J_{11B-19F} = 16,19$ Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F: -169,29 (кв.).

РСА. Пригодные для рентгеноструктурного анализа монокристаллы были получены перекристаллизацией из смеси CH₂Cl₂:*n*-гептан, взятых в соотношении 1:1.

Эксперимент был выполнен для монокристалла состава II·1,4CH₂Cl₂. Уточнение параметров элементарной ячейки и получение трехмерного набора интенсивностей проведено по стандартной методике (автоматический дифрактометр Bruker APEX DUO с CCD детектором, графитовый монохроматор, λMoK_α, φ-сканирование, область углов θ 1,72—29,16, 43959 экспериментальных и 10757 независимых отражений, $R_{\text{инт}} = 0,0294$ при $T = 150(2)$ К). Кристаллографические данные: пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 14,2545(8)$, $b = 17,4921(9)$, $c = 16,2205(8)$ Å, $\beta = 99,127(2)^\circ$, $V = 3993,2(4)$ Å³, $d_x = 1,462$ г/см³. Поглощение учтено полуэмпирически, опираясь на интенсивности эквивалентных рефлексов с помощью программы SADABS [2]. Структура соединения расшифрована прямым методом [3] с использованием последующих разностных Фурье-синтезов. Уточнение координат атомов проведено полноматричным МНК в анизотропном приближении по комплексу программ SHELX97 [4]. (Число рефлексов/огр./параметров 10757/4/528, $R_1 = 0,0745$, $wR_2 = 0,2181$, GOOF = 1,033 для рефлексов с $I > 2\sigma_I$.) Атомы водорода локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела.

При уточнении структуры было обнаружено ориентационное разупорядочение одного из этанольных фрагментов. Атомы этого фрагмента уточнялись изотропно с наложением ограничений на длины связей С—О и С—С; атомы водорода не были включены в структурную модель. Возможное разупорядочение по позициям O(C) и C(O) не рассматривалось как статистически незначимое. Сольватные молекулы хлористого метилена уточнялись анизотропно с варьируемой заселенностью позиций. Возможное разупорядочение молекул хлористого метилена не анализировалось.

Структура депонирована в Кембриджский банк структурных данных (CCDC 989212) и доступна по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

ЯМР. Регистрацию спектров ЯМР проводили на спектрометре Bruker Advance III 500 с рабочей частотой 500,13 МГц для ядер ¹H, 125,76 МГц для ядер ¹³C, 160,46 МГц для ядер ¹¹B и 470,59 МГц для ¹⁹F. В качестве стандарта были использованы сигналы растворителя CD₂Cl₂: 5,34 м.д. для группы *CHDC*₂ в спектре ЯМР на ядрах ¹H и 53,8 м.д. для CD₂Cl₂ в спектре ЯМР на ядрах ¹³C. Спектры на ядрах ¹¹B и ¹⁹F записаны относительно внешних стандартов BF₃·Et₂O ($\delta(^{11}\text{B}) = 0$ м.д.) и PhCF₃ ($\delta(^{19}\text{F}) = -63,72$ м.д.) соответственно. Определение строения и отнесение сигналов в спектрах ЯМР на ядрах ¹H и ¹³C проводили на основании данных гетероядерной двумерной спектроскопии (НМВС).

Результаты и их обсуждение. Замещение атомов хлора в I ранее было описано для углерод-центрированных радикалов циклических простых эфиров [5, 6], циклогексана [7], этанола и *изо*-пропанола [1]. При этом, за исключением 1,4-диоксана [5], были выделены и идентифицированы исключительно продукты монозамещения. Продукты дизаменения, очевидно, являются результатом последовательных реакций с участием I и свободных радикалов, что объясняет их незначительные выходы, в том числе и для II. В случае последнего соединения последовательное накопление продуктов моно- и дизаменения в реакционной смеси можно наблюдать методом тонкослойной хроматографии.

Строение II в твердой фазе было установлено методом РСА. Молекула клатрохелата имеет обычное строение (рис. 1), ион железа координирован шестью атомами азота, образующими

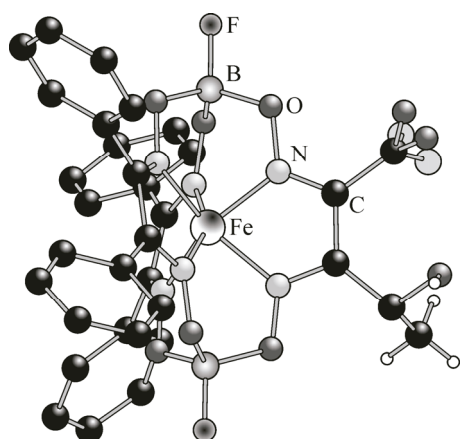


Рис. 1. Молекулярное строение II по данным РСА.

Атомы водорода фенильных заместителей не показаны

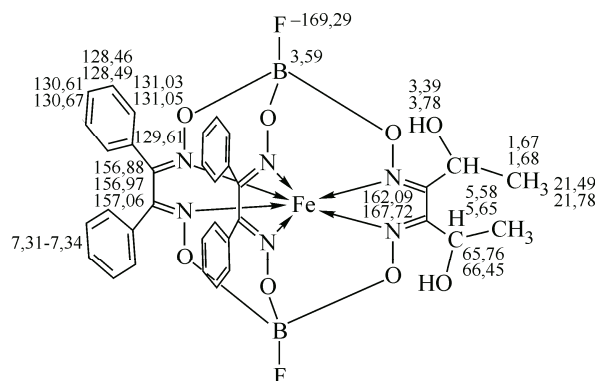


Рис. 2. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР для II

искаженное тригонально-призматическое окружение. Средняя высота призмы составляет 2,306 Å при угле искажения 25,7° (0° для правильной призмы, 60° для правильной антипризмы); длины связей Fe—N изменяются в диапазоне 1,902(3)—1,906(3) Å. Наибольший интерес представляет функционализированное ребро клатрохелата, содержащее два асимметрических центра Clat—C*(H)(OH)—CH₃. По результатам РСА, один из этанольных фрагментов упорядочен, длины связей C—C 1,487(6) Å и C—O 1,429(6) Å достаточно близки к таковым в молекуле этанола [8]. В ходе уточнения для второго этанольного фрагмента было обнаружено ориентационное разупорядочение по двум позициям (соответствующим разным конфигурациям хирального центра) с достаточно близкими факторами заселенности (0,42 и 0,58). Следует отметить, что обращение конфигурации возможно также за счет "обмена местами" атомов кислорода и углерода, однако такую модель разупорядочения не рассматривали ввиду невозможности корректного уточнения при наличии в структуре тяжелых и плохо уточняющихся сольватных молекул хлористого метилена. Наблюдаемые в этом этанольном фрагменте длины связей меньше "стандартных": 1,38 Å для C—O и 1,47 Å для C—C. Можно полагать, что наблюдаемые эффекты являются артефактами уточнения и связаны с одновременным наличием в монокристалле *RS*, *RR* и *SS* диастереомеров.

Молекулярное строение II также было определено в растворе методом ЯМР. Интегральные значения интенсивностей протонных резонансов указывают на замещение двух атомов хлора в I на два фрагмента этанола. Сигналы от фрагмента CH₃C(H)OH представляют собой пары мультиплетов, что указывает на наличие в образце диастереомерных форм в соотношении 0,38:0,63. Сигналы атомов углерода этих фрагментов, равно как и азотиновых атомов углерода N=C—C(CH₃)(H)OH, в спектре ЯМР ¹³C{¹H} также представляют собой пары синглетов (рис. 2). Отнесение сигналов в спектрах ЯМР приведено на рис. 2.

Таким образом, данные спектроскопии ЯМР в растворе совпадают с данными РСА и указывают на образование клатрохелата железа(II), имеющего на ребре два этанольных остатка, присоединенных связью углерод—углерод. Следует отметить, что данные ЯМР служат доказательством представительности исследованного монокристалла; для клатрохелатных комплексов традиционные методы, такие как дифрактометрия поликристаллов, оказываются малопригодными вследствие легкости образования ими разнообразных малоустойчивых сольватов.

Данная работа была частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 10-03-00403-а).

Авторы благодарят Я.З. Волошина (ИНЭОС РАН) за предоставление образца FeBd₂(Cl₂Gm)(BF)₂.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vershinin M.A., Burdukov A.B., Pervukhina N.V., Eltsov I.V., Voloshin Y.Z.* // *Inorg. Chem. Comm.* – 2013. – **30**. – P. 159 – 162.
2. Bruker AXS Inc. APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions. – Madison, Wisconsin, USA, 2004.
3. *Burla M.C., Caliandro R., Camalli M., Carrozzini B., Cascarano G.L., De Caro L., Giacovazzo C., Polidori G., Spagna R.* // *J. Appl. Crystallogr.* – 2005. – **38**. – P. 381 – 388.
4. *Sheldrick G.M.* SHELXS97 and SHELXL97. Programs for the Refinement of Crystal Structures. – University of Göttingen, Germany, 1997.
5. *Vershinin M.A., Burdukov A.B., Eltsov I.V., Reznikov V.A., Boguslavsky E.G., Voloshin Y.Z.* // *Polyhedron*. – 2011. – **30**. – P. 1233 – 1237.
6. *Vershinin M.A., Burdukov A.B., Pervukhina N.V., Eltsov I.V., Voloshin Y.Z.* // *Макрогетероциклы*. – 2012. – **5**. – С. 11 – 16.
7. *Бурдуков А.Б., Вершинин М.А., Первухина Н.В., Козлова С.Г., Ельцов И.В., Волошин Я.З.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* – 2011. – № 12. – С. 2455 – 2460.
8. *Jönsson P.G.* // *Acta Crystallogr.* – 1976. – **B32**. – P. 232 – 235.