

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736:541.49:538.111

СТРОЕНИЕ ПРОДУКТА СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМА ХЛОРА
В КЛАТРОХЕЛАТЕ ЖЕЛЕЗА(II) НА ФРАГМЕНТ 1,3,5-ТРИОКСАНАМ.А. Вершинин¹, А.Б. Бурдуков¹, Н.В. Первухина^{1,2},
Н.В. Куратьева^{1,2}, И.В. Ельцов²¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: lsc@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 25 января 2017 г.

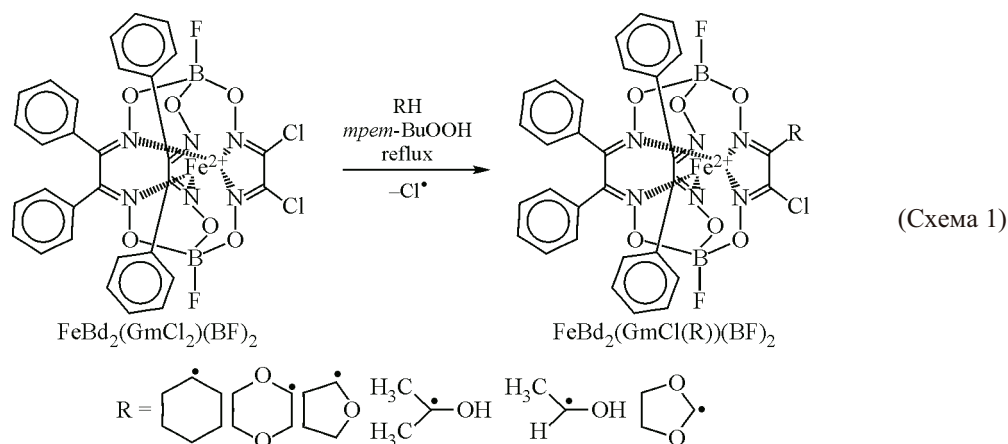
С доработки — 9 марта 2017 г.

С использованием системы *трет*-BuOOH/Fe(II) проведено свободно-радикальное замещение атома хлора в реберном фрагменте бор-сшитого трис-диоксиматного клатрохелата железа(II) на фрагмент 1,3,5-триоксана. Строение соединения охарактеризовано методом РСА в твердой фазе и методом ЯМР в растворе.

DOI: 10.26902/JSC20170827

Ключевые слова: клатрохелаты, железо(II), реакционная способность координированных лигандов, гомолитическое замещение.

Ранее нами было показано, что реберные атомы хлора в бор-сшитом трис-диоксиматном клатрохелате железа(II) $\text{FeBd}_2\text{GmCl}_2(\text{BF})_2$ (Bd — остаток бензильдиоксима, GmCl₂ — остаток дихлорглиоксима) легко замещаются углерод-центрированными радикалами (термическое инициирование *трет*-бутилгидропероксидом) с выходами 30—60 % (схема 1) [1—6]. Среди прочих, были использованы радикалы циклических простых эфиров: 1,4-диоксана, тетрагидрофурана, 1,3-диоксолана [3, 4, 6]. Однако реакция, проведенная по этой схеме с еще одним циклическим простым эфиром 1,3,5-триоксаном, оказалась неудачной, выходы не превышали нескольких процентов. Нам удалось принципиально повысить выход монотриоксанового производного $\text{FeBd}_2\text{GmCl}(\text{triox})(\text{BF})_2$ путем добавления в реакционную смесь сульфата железа(II).



В настоящем сообщении описывается синтез этого клеточного комплекса и его строение в твердой фазе и в растворе по данным РСА и ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F , ^{15}N .

Экспериментальная часть. Клатрохелат $\text{FeBd}_2(\text{GmCl}_2)(\text{BF})_2$ [7] был любезно предоставлен Я.З. Волошиным (ИНЭОС РАН). В работе использовали ацетонитрил (ЧДА), хлороформ (ХЧ), триоксан (Fluka®), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Ч), силикагель (Sigma-Aldrich® 230—400 меш), раствор *трет*-бутилгидропероксида в декане (5,5 М, Sigma-Aldrich®).

Синтез $\text{FeBd}_2(\text{GmCl}(\text{triox}))(\text{BF})_2$. К смеси исходного клатрохелата $\text{FeBd}_2(\text{GmCl}_2)(\text{BF})_2$ (105 мг, 0,14 ммоль) и гептагидрата сульфата железа(II) (178,1 мг, 0,64 ммоль) прибавили раствор 1,3,5-триоксана (10,18 г, 0,11 моль) в ацетонитриле (25 мл). После растворения клатрохелата прибавили 5,5 М раствор *трет*-бутилгидропероксида в *n*-декане (0,24 мл, 1,32 ммоль). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 3,5 ч. На следующий день повторно прибавили раствор *трет*-бутилгидропероксида в *n*-декане (0,24 мл, 1,32 ммоль) и кипятили 6,5 ч. Раствор профильтровали через бумажный фильтр. К фильтрату прибавили *n*-октан (40 мл) и удалили растворитель и 1,3,5-триоксан перегонкой, оставшееся в колбе масло высушили в вакууме. Сухой остаток растворили в хлороформе и поделили на хроматографической колонке (1×20 см, SiO_2 , CHCl_3). Собрали вторую фракцию, хлороформ удалили отгонкой на ротационном испарителе, остаток высушили на воздухе. Сухой остаток перекристаллизовали из смеси CH_2Cl_2 :*n*-гептан, взятым в соотношении 1:1. Выход 39 мг (35 %). EI-MS (Thermo Scientific DFS, прямой ввод, 70 эВ): $M/z = 800,0876$; для $(\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{O}_9\text{N}_6^{11}\text{B}_2\text{F}_2^{35}\text{Cl}^{56}\text{Fe})^+$ вычислено 800,0869.

Кристаллы, пригодные для РСА, выращивали из смеси хлористый метилен—гептан—ацетонитрил (3:1:1).

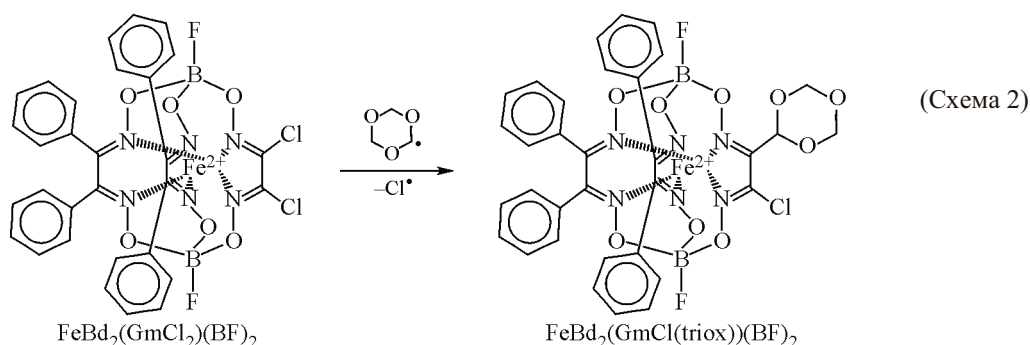
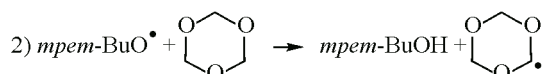
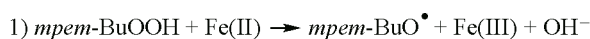
ЯМР. Регистрацию спектров ЯМР проводили на спектрометре Bruker Advance III 500 с рабочей частотой 500,03 МГц для ядер ^1H , 125,73 МГц для ядер ^{13}C , 160,43 МГц для ядер ^{11}B , 470,50 МГц для ^{19}F и 50,67 МГц для ядер ^{15}N . В качестве стандарта были использованы сигналы растворителя CD_2Cl_2 : 5,34 м.д. для группы CHDCl_2 в спектре ЯМР на ядрах ^1H и 53,8 м.д. для CD_2Cl_2 в спектре ЯМР на ядрах ^{13}C . Спектры на ядрах ^{11}B , ^{19}F и ^{15}N записаны относительно внешних стандартов $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ($\delta(^{11}\text{B}) = 0$ м.д.), PhCF_3 ($\delta(^{19}\text{F}) = -63,72$ м.д.) и формамида ($\delta(^{15}\text{N}) = 112,5$ м.д.) соответственно. Определение строения и отнесение сигналов в спектрах ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{15}N проводили на основании гетероядерных ^1H , ^{13}C -НМВС, ^1H , ^{15}N -НМВС и ^1H , ^{13}C -HSQC двумерных корреляций.

Рентгеноструктурный анализ. Параметры элементарной ячейки и массив экспериментальных отражений для монокристалла комплекса $\text{FeBd}_2(\text{GmCl}(\text{triox}))(\text{BF})_2 \cdot 2\text{MeCN}$ получены на автоматическом дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex с детектором 4К CCD по стандартной методике с использованием излучения MoK_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 150 К.

Состав $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{B}_2\text{ClF}_2\text{FeN}_8\text{O}_9$, сингония моноклинная, пр. гр. $P2_1/n$, $a = 12,0200(2)$, $b = 26,0462(5)$, $c = 12,8635(2) \text{ \AA}$, $\beta = 105,398(1)^\circ$, $V = 3882,69(12) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1,510 \text{ г/см}^3$, область съемки θ $1,82$ — $27,53^\circ$, I_{hkl} измеренных 31172, $I_{hkl} > 2\sigma_I$ 8876 ($R_{\text{int}} = 0,0350$), GOOF для F^2_{hkl} 1,025, $R_1 = 0,0372$, $wR_2 = 0,0887$ ($I > 2\sigma_I$), $R_1 = 0,0481$, $wR_2 = 0,0939$ (все данные).

Поглощение учтено полуэмпирически, опираясь на интенсивности эквивалентных рефлексов (SADABS) [8]. Структура расшифрована прямым методом [9] и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием комплекса программ SHELX97 [10]. Атомы водорода локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Структурные данные депонированы в КБСД (CCDC 1509486).

Обсуждение результатов. Первоначальные попытки алкилирования клатрохелата $\text{FeBd}_2(\text{GmCl}_2)(\text{BF})_2$ радикалом 1,3,5-триоксана, проводившиеся как в растворе триоксана в бензоле, так и в расплаве триоксана (инициация посредством термического распада *трет*-БуООН), были малоуспешными. Выход $\text{FeBd}_2(\text{GmCl}(\text{triox}))(\text{BF})_2$ не превышал нескольких процентов, что, в сочетании с трудностями отделения триоксана, сделало этот подход синтетически бесперспективным. Ситуация принципиально изменилась при переходе к Фентон-подобной иницирующей системе *трет*-БуООН/ $\text{Fe}(\text{II})$ (схема 2).



В этой системе по реакции $\text{трет-БуООН} + \text{Fe(II)} = \text{трет-БуО} + \text{Fe(III)} + \text{OH}^-$ генерируются первичные реакционно-способные трет-бутоксильные радикалы, которые затем отрывают атом водорода от молекулы триоксана. По нашим оценкам, с использованием данных [11], при используемых концентрациях начальная скорость генерации трет-бутоксильных радикалов по Фентону примерно на 3-4 порядка выше, чем при термической диссоциации трет-БуООН [12]. Можно предположить, что именно это обстоятельство позволило получить $\text{FeBd}_2(\text{GmCl}(\text{triox}))(\text{BF}_2)$ с приемлемым выходом.

Строение молекулы $\text{FeBd}_2(\text{GmCl}(\text{triox}))(\text{BF}_2)$ показано на рис. 1.

Ион железа(II) имеет типичное для данных клеточных комплексов искаженное тригонально-призматическое окружение. Длины связей $\text{Fe}-\text{N}$ варьируют в пределах 1,90—1,92 Å, высота призмы равна 2,32 Å, угол искажения $\varphi = 25,3^\circ$ (0° для идеальной призмы, 60° для идеальной антипризмы). Длины связей и валентные углы в клатрохелатном остове имеют обычные значения [13]. Длина связи $\text{C}_{\text{clat}}-\text{C}_{\text{triox}}$ составляет 1,51 Å, длины связей $\text{C}-\text{O}$ в молекуле триоксана лежат в пределах 1,39—1,43 Å (1,42 Å для индивидуального триоксана [14]). Триоксанный цикл имеет конформацию кресло.

Строение молекулы $\text{FeBd}_2(\text{GmCl}(\text{triox}))(\text{BF}_2)$ в растворе по данным ЯМР спектроскопии с отнесением сигналов ^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F , ^{15}N проиллюстрировано на рис. 2. Можно видеть, что ЯМР спектроскопия и РСА дают согласующиеся данные о химическом строении соединения.

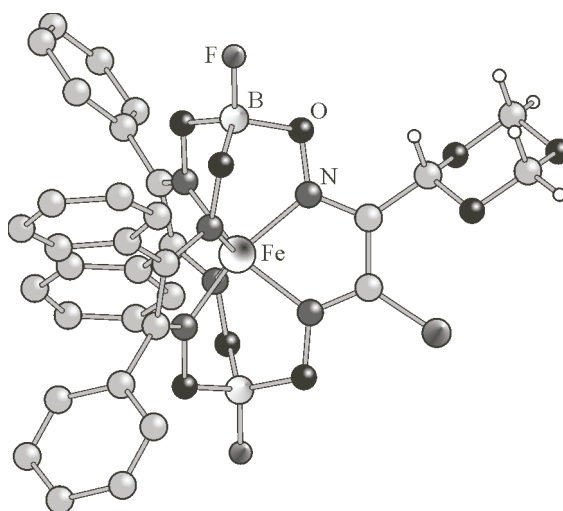


Рис. 1. Молекулярное строение клатрохелата $\text{FeBd}_2(\text{GmCl}(\text{triox}))(\text{BF}_2)$ по данным РСА

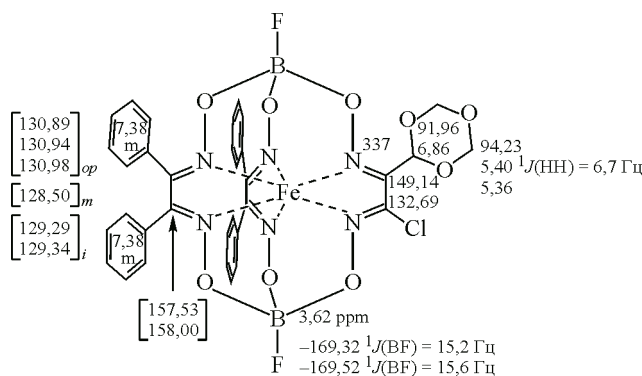


Рис. 2. Молекулярное строение клатрохелата $\text{FeVd}_2(\text{GmCl}(\text{triox}))(\text{BF}_2)_2$ в растворе по данным ЯМР с отнесением сигналов

Таким образом, нами был получен и структурно охарактеризован новый клатрохелат железа(II), имеющий на ребре триоксановый заместитель. Для инициирования свободно-радикального замещения была успешно использована Фентон-подобная система *трет*-BuOOH/Fe(II).

Авторы признательны Я.З. Волошину (ИНЭОС РАН) за предоставление образца клатрохелата $\text{FeVd}_2\text{GmCl}_2(\text{BF}_2)_2$ и А.А. Нефедову (НИОХ СО РАН) за регистрацию масс-спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурдуков А.Б., Вершинин М.А., Первухина Н.В., Козлова С.Г., Ельцов И.В., Волошин Я.З. // Изв. РАН. Сер. химическая. – 2011. – **60**, № 12. – С. 2455 – 2460.
2. Vershinin M.A., Burdukov A.B., Pervukhina N.V., Eltsov I.V., Voloshin Y.Z. // Inorg. Chem. Commun. – 2013. – **30**. – P. 159 – 162.
3. Vershinin M.A., Burdukov A.B., Eltsov I.V., Reznikov V.A., Boguslavsky E.G., Voloshin Y.Z. // Polyhedron. – 2011. – **30**. – P. 1233 – 1237.
4. Vershinin M.A., Burdukov A.B., Pervukhina N.V., Eltsov I.V., Voloshin Y.Z. // Macroheterocycles. – 2012. – **5**, N 1. – P. 11 – 16.
5. Вершинин М.А., Бурдуков А.Б., Первухина Н.В., Ельцов И.В. // Журн. структур. химии. – 2015. – **56**, № 2. – С. 396 – 399.
6. Vershinin M.A., Burdukov A.B., Pervukhina N.V., Eltsov I.V., Voloshin Y.Z. // Macroheterocycles. – 2015. – **8**, N 1. – P. 71 – 74.
7. Voloshin Y.Z., Zavodnik V.E., Varzatskii O.A., Belsky V.K., Palchik A.V., Strizhakova N.G., Vorontsov I.I., Antipin M.Y. // Dalton Trans. – 2002. – P. 1193 – 1202.
8. 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.
9. Burla M.C., Caliendo R., Carrozzini B. et al. // Appl. Crystallogr. – 2015. – **48**. – P. 306 – 309.
10. Sheldrick G.M. SHELX97, Release 97-2. – University of Gottingen, Germany, 1998.
11. Mihaljević B., Ražem D. // Chem. Pap. – 2006. – **60**, N 4. – P. 253 – 267.
12. Ельцов И.В. Частное сообщение.
13. Волошин Я.З., Антипин М.Ю. // Изв. РАН. Сер. химическая. – 2004. – **53**, № 10. – С. 2009 – 2020.
14. Busetti V., Del Pra A., Mammì M. // Acta Crystallogr. – 1969. – **B25**. – P. 1191 – 1194.