

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736:541.49:538.111

СТРОЕНИЕ ПРОДУКТА ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ ХЛОРА
В ДИХЛОРЗАМЕЩЕННОМ КЛАТРОХЕЛАТЕ Fe(II) НА 1,8-ДИАЗАБИЦИКЛО[5.4.0]УНДЕКАН-7-ЕНМ.А. Вершинин¹, А.Б. Бурдуков¹, Н.В. Первухина¹, И.В. Ельцов²¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: mvershinin@ngs.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 17 июня 2014 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и ядерного магнитного резонанса изучено молекулярное строение макробициклического бор-сшитого *трис*-диоксиматного клатрохелата железа(II), содержащего аннелированный 5-членный гетероцикл.

DOI: 10.15372/JSC20150524

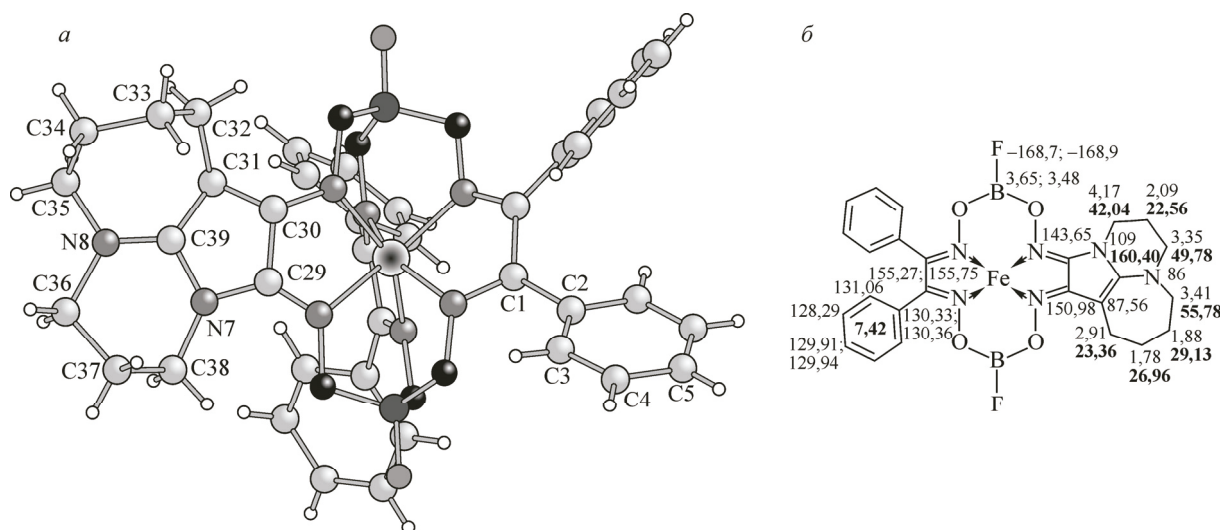
Ключевые слова: клатрохелаты, нуклеофильное замещение, РСА, ЯМР.

Введение в состав *трис*-диоксиматных клатрохелатов различных аминов путем нуклеофильного замещения атомов хлора в хлорзамещенных клатрохелатах на соответствующий первичный или вторичный амин довольно хорошо изучено [1–4]. Однако в случае ароматических аминов основность аминогруппы нередко оказывается недостаточной для осуществления подобной реакции [5]. В то же время наличие в составе ароматического амина электроакцепторных групп существенно увеличивает кислотные свойства аминогруппы, что позволяет, используя сильные основания, получать соответствующие анионы аминов, нуклеофильные свойства которых гораздо выше. В ходе предпринятого нами исследования при попытке получить продукты замещения атомов хлора в дихлорзамещенном клатрохелате железа(II) на фрагменты *орто*-нитроанилина с использованием в качестве основания 1,8-дiazобидибензо[5.4.0]ундекан-7-ена (DBU), единственным выделенным продуктом оказался продукт присоединения основания к клатрохелату (см. рисунок).

В данном сообщении будет описана молекулярная структура полученного клатрохелата.

Экспериментальная часть. Синтез клатрохелата 2. 148 мг (0,2 ммоль) клатрохелата **1** (схема 1) и 80 мг (0,58 ммоль) *орто*-нитроанилина растворили в диметилсульфоксиде (15 мл), прибавили DBU (0,32 мл, 2,1 ммоль). Реакционную смесь выдерживали в течение пяти недель. Цвет реакционной смеси из красно-оранжевого (цвет исходного клатрохелата) постепенно стал темно-красным. После этого высадили реакционную смесь насыщенным водным раствором соли (~200 мл), осадок отфильтровали, промыли водой и высушили на воздухе. Сухой остаток растворили в хлороформе и поделили на хроматографической колонке (1×20 см, SiO₂, элюент: CHCl₃). Головную фракцию, содержащую клатрохелат **1**, отбрасывали, собирали вторую фракцию, которую упаривали на воздухе и кристаллизовали упариванием из смеси CH₂Cl₂:гептан:ацетонитрил 10:5:1. Выход 99 мг (60 %).

Регистрацию спектров ЯМР проводили на спектрометре Bruker Advance III 500 с рабочей частотой 500,13 МГц для ядер ¹H, 125,76 МГц для ¹³C, 160,46 МГц для ¹¹B и 470,59 МГц для ¹⁹F. В качестве стандарта были использованы сигналы растворителя CD₂Cl₂: 5,34 м.д. для группы



Строение молекулы клатрохелата **2** по данным PCA (а); отнесение сигналов в спектре ЯМР (б)

CHDCl_2 в спектре ЯМР ^1H и 53,8 м.д. для CD_2Cl_2 в спектре ЯМР ^{13}C . Химические сдвиги в спектрах на ядрах ^{11}B , ^{19}F и ^{15}N приведены относительно $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ($\delta(^{11}\text{B}) = 0$ м.д.), PhCF_3 ($\delta(^{19}\text{F}) = -63,72$ м.д.) и жидкого аммиака соответственно. Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 1,78 (т, 2H, C^{33}H_2), 1,88 (д, 2H, C^{34}H_2), 2,09 (т, 2H, C^{37}H_2), 2,91 (т, 2H, C^{32}H_2), 3,35 (т, 2H, C^{36}H_2), 3,41 (т, 2H, C^{35}H_2), 4,17 (т, 2H, C^{38}H_2), 7,42 (м, 20H, Ph). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 22,56 (C^{37}H_2), 23,36 (C^{33}H_2), 26,96 (C^{35}H_2), 29,13 (C^{34}H_2), 42,04 (C^{38}H_2), 49,78 (C^{36}H_2), 55,73 (C^{35}H_2), 87,56 ($\text{C}^{31} = \text{C}$), 128,29 (4-C (Ph)), 129,91, 129,94 (5-C (Ph)), 130,33, 130,36 (2-C (Ph)), 131,06 (3-C (Ph)), 143,65 ($\text{C}^{29} = \text{N}$), 150,98 ($\text{C}^{30} = \text{N}$), 155,27, 155,75 (PhC = N), 160,40 ($\text{C}^{31} = \text{CN}_2$). Спектр ЯМР ^{11}B : 3,48, 3,65 (д). Спектр ЯМР ^{19}F : -168,9, -168,7 (д).

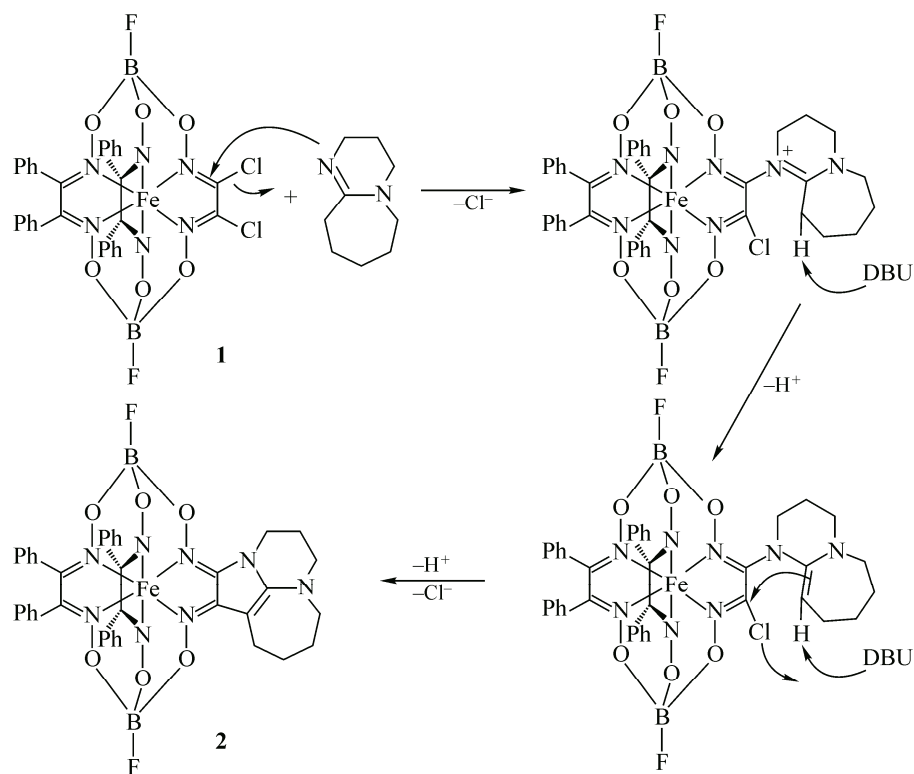


Схема 1

Рентгеноструктурный анализ. Монокристаллы клатрохелата **2** были выделены в виде сольвата с ацетонитрилом состава $2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$. Уточнение параметров элементарной ячейки и получение трехмерного набора интенсивностей проведено по стандартной методике (автоматический дифрактометр Bruker Apex DUO с 4К CCD детектором [6], графитовый монохроматор, $\lambda\text{MoK}\alpha$, ϕ -сканирование, $T = 150(2)$ К). Кристаллографические данные для $\text{C}_{42,50}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{F}_2\text{FeN}_{10}\text{O}_6$: $M = 896,27$, сингония моноклинная, пр. гр. $C2/c$, $a = 38,6666(13)$, $b = 10,1979(3)$, $c = 20,7578(7)$ Å, $\beta = 96,842(1)^\circ$, $V = 8126,9(5)$ Å³, $Z = 8$, $d_{\text{выч}} = 1,465$ г/см³, $\mu = 0,444$ мм⁻¹, $F(000) = 3688$, размеры кристалла $0,30 \times 0,16 \times 0,16$ мм, диапазон θ $1,98$ — $27,17^\circ$, число измер./незав. отражений: $30862/9018$, $R_{\text{int}} = 0,0269$, полнота сбора данных ($\theta = 25,00^\circ$) $99,8\%$. Структура комплекса решена с использованием программы SIR2004 [7], уточнение координат атомов проведено полноматричным МНК в анизотропном приближении по комплексу программ SHELX97 [8]. Атомы водорода локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Число уточняемых параметров 545, S -фактор по F^2 : $1,008$, R_1/wR_2 ($I > 2\sigma_I$): $0,0568/0,1580$, R_1/wR_2 (все данные): $0,0689/0,1679$. Остаточная электронная плотность (max/min): $1,561/-0,809$ е/Å³. Структура комплекса депонирована в Кембриджскую базу структурных данных (CCDC 1006287).

Результаты и их обсуждение. Исходя из строения полученного комплекса (см. рисунок), а также литературных данных о нуклеофильном присоединении DBU к различным субстратам [9—14], нами был предложен следующий механизм реакции (схема 1).

Подобно прочим *трис*-диоксиматным клатрохелатам Fe(II) клатрохелат **2** является внутрикомплексным соединением. Координационный полиэдр FeN₆ промежуточный ($\phi = 26,1^\circ$) между тригональной призмой ($\phi = 0^\circ$) и тригональной антипризмой ($\phi = 60^\circ$).

Высота h координационного полиэдра составляет $2,35$ Å и является характерной для *трис*-диоксиматных клатрохелатов железа(II) с углом искажения ϕ , приближающимся к 30° . Расстояния Fe—N изменяются в пределах $1,897(2)$ — $1,952(2)$ Å, хелатные углы N—Fe—N имеют значения $78,75(9)$ — $79,54(9)^\circ$. Следует отметить удлинение связей Fe—N(6) ($1,952(2)$ Å) и Fe—N(3) ($1,949(2)$ Å) по сравнению с исходным клатрохелатом ($1,90(1)$ Å в случае донорного атома N(6)). Возможно, увеличение длин связей вызвано стерическими затруднениями из-за влияния объемного заместителя. Образующийся при диоксиматном фрагменте 5-членный гетероцикл практически плоский, отклонения атомов от среднеквадратичной плоскости не превышают $0,02$ Å.

Данные спектроскопии ЯМР в растворе полностью согласуются с данными РСА (см. рисунок).

Таким образом, нами показано, что 1,8-диазобицикло[5.4.0]ундекан-7-ен, который относят к классу слабонуклеофильных "супероснований" (superbases), вступает в реакцию нуклеофильного замещения с хлорзамещенным клатрохелатом железа(II).

Данная работа была частично поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований 13-03-00702-а.

Авторы признательны д.х.н. Я.З. Волошину (ИНЭОС РАН) за предоставление образца клатрохелата **1**.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Voloshin Y.Z., Zavodnik V.E., Varzatskii O.A., Belsky V.K., Vorontsov I.I., Antipin M.Y. // Inorg. Chim. Acta. – 2001. – **321**. – P. 116 – 134.
2. Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Palchik A.V., Starikova Z.A., Antipin M.Y., Lebed E.G., Bubnov Y.N. // Inorg. Chim. Acta. – 2006. – **359**. – P. 553 – 569.
3. Волошин Я.З., Варзацкий О.А., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т., Бубнов Ю.Н. // Изв. РАН. Сер. химическая. – 2006. – № 1. – С. 21 – 24.
4. Волошин Я.З., Варзацкий О.А., Белов А.С., Бубнов Ю.Н. // Изв. РАН. Сер. химическая. – 2006. – № 7. – С. 1079 – 1084.
5. Varzatskii O.A., Voloshin Y.Z., Korobko S.V., Shulga S.V., Krämer R., Belov A.S., Vologzhanina A.V., Bubnov Y.N. // Polyhedron. – 2009. – **28**. – P. 3431 – 3438.

6. 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.
7. Burla M.C., Caliandro R., Camalli M. *et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* – 2005. – **38**. – P. 381 – 388.
8. Sheldrick G.M. SHELXS97 Release 97-2. Germany: University of Göttingen, 1998.
9. Layton L. McCoy, Dipakranjan Mal. *J.* // *Org. Chem.* – 1981. – **46**. – P. 1016 – 1018.
10. Chambers R.D., Roche A.J., Batsanov A.S., Howard J.A.K. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1994. – P. 2055 – 2056.
11. Ma L., Dolphin D. // *Tetrahedron.* – 1996. – **52**, N 3. – P. 849 – 860.
12. Im Y.J., Gong J.H., Kim H.J., Kim J.N. // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2001. – **22**, N 9. – P. 1053 – 1055.
13. Październiak-Holewa A., Adamek J., Zielińska K., Piernikarczyk K., Mazurkiewicz R. // *Arkivoc.* – 2012. – P. 314 – 329.
14. Verma S.K., Acharya B.N., Ghorpade R., Pratar A., Kaushik M.P. // *RSC Adv.* – 2013. – **3** – P. 18783 – 18786.