

УДК 123.45.678

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВОГО [5]ФЕРРОЦЕНОФАНА

© 2023 г. А. В. Медведько¹, А. В. Чураков², Д. П. Крутько³, С. З. Вацадзе^{1,*}

Поступило 14.03.2023 г.

После доработки 24.08.2023 г.

Принято к публикации 29.08.2023 г.

Обнаружен первый пример внутримолекулярной диастереоселективной домино-реакции 1,1'-бис(енон)ферроцена с образованием [5]ферроценофана, инициируемой основанием — этилатом натрия. Продукт представляет собой [5]ферроценофан с двумя пиридиновыми и одним этокси-заместителями, несимметрично расположенными в пятиуглеродном мостике. Дифракционные исследования показали, что в полученном соединении ферроценовый фрагмент принимает почти идеальную заслоненную конформацию. Конформация фана, обнаруженная в кристалле, сохраняется и в растворе, что было установлено с помощью спектроскопии ЯМР.

Ключевые слова: ферроценофан, халкон, домино-реакция

DOI: 10.31857/S2686953523600095, **EDN:** CCEEDQ

ВВЕДЕНИЕ

[*n*]Ферроценофаны — класс веществ, в которых мостиковый фрагмент с числом атомов *n* соединяет пентадиенильные циклы ферроцена между собой с образованием замкнутой структуры [1]. Мостиковый фрагмент может представлять собой как гомоуглеродную цепь [2], так и углеродную цепь с одним или несколькими гетероатомами, такими как, например, азот [3], или даже одноатомный мостик как, например, в случае [1]силаферроценофана [4]. Структуры семейства [5]ферроценофана обычно образуются в ходе внутримолекулярного 1,4-присоединения ацетильного аниона к фрагменту моно-халкона в условиях недостатка альдегида [5, 6], либо в качестве побочного продукта в процессе получения бис-халконов [7]. Кроме того, в литературе описан единственный пример образования ферроценофана, в котором участвует внешний нуклеофил, который в результате реакции входит в структуру образующегося несимметричного циклофана [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе изучения синтеза халконов [9] на основе 1,1'-диацетилферроцена и пиридин-4-карбальдегида мы столкнулись с тем, что помимо целевого бисхалкона **1** в реакции в значительных количествах образуется побочный продукт **2** (схема 1).

Неизвестный ранее несимметрично замещенный по мостику [5]ферроценофан **2**, по всей видимости, образуется в результате каскадной циклизации продукта **1** после присоединения к нему находящегося в растворе этилата калия (схема 2). Справедливость этого утверждения была доказана нами путем отдельной конденсации выделенного бисхалкона **1** в спиртовом растворе гидроксида калия с образованием **2** (см. схему 1). Возможный механизм данной реакции заключается в двух последовательных 1,4-присоединениях к пространственно сближенным фрагментам сопряженных енонов. Первое присоединение, межмолекулярное, инициируется этилат-анионом, а второе является внутримолекулярным, причем, диастереоселективным. Завершает каскад протонирование промежуточного карбаниона растворителем.

Интересно отметить, что в результате приведенной на схеме 2 последовательности реакций образуется 3 стереоцентра, при наличии которых возможно формирование четырех пар диастереомеров продукта **2**. Однако циклизация в данных условиях идет преимущественно с образованием только одного диастереомера (в виде рацемической смеси энантиомеров), что подтверждается

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Россия

*E-mail: zurabych@gmail.com

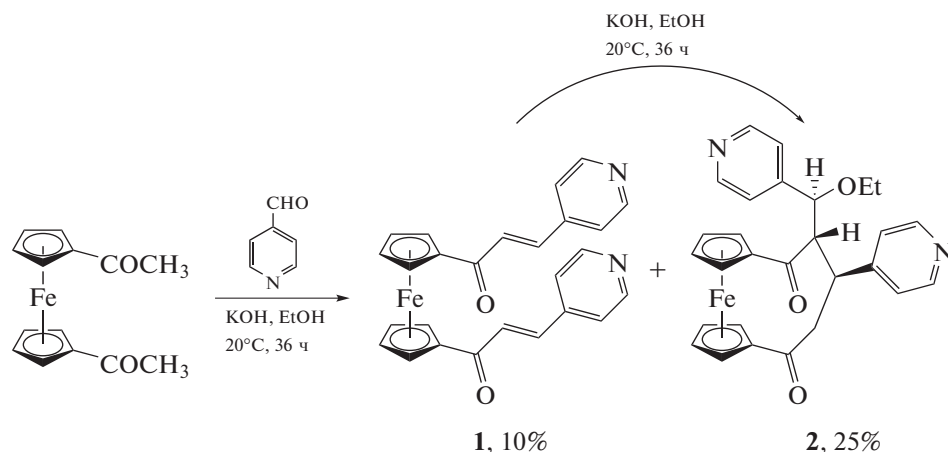


Схема 1. Продукты 1 и 2 в реакции конденсации 1,1'-диацетилферроцена с пиридин-4-карбальдегидом.

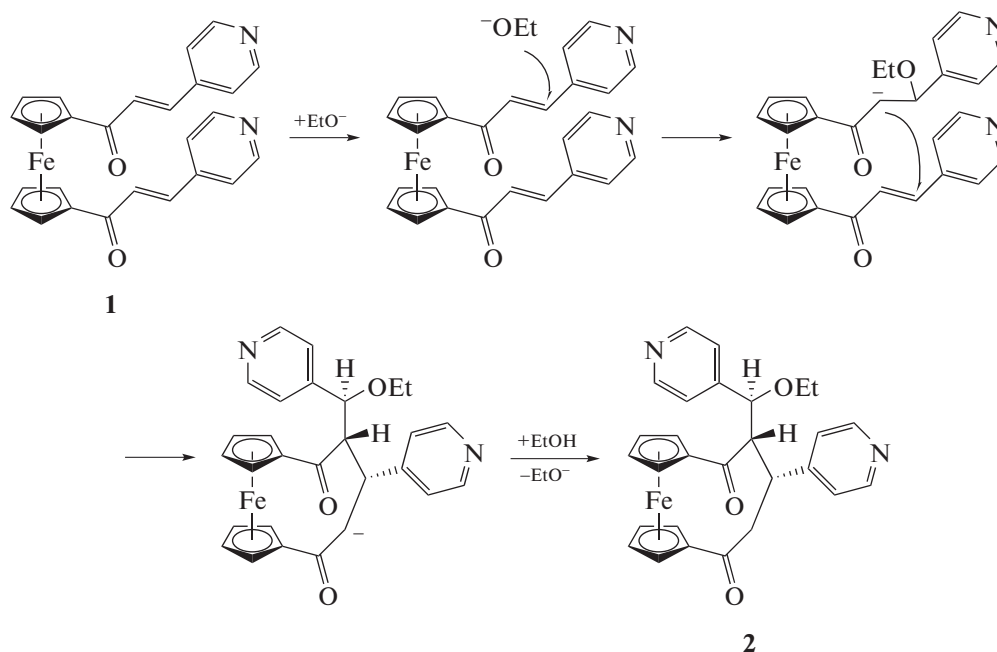


Схема 2. Предположительный механизм образования соединения 2.

данными рентгеновской дифракции и спектров ЯМР.

Рентгеновская дифракция. Молекулярная структура ферроценофана **2** представлена на рис. 1. Плоскости пентадиенильных циклов почти параллельны, угол между ними составляет $2.9(1)^\circ$. Расстояния Fe—C практически одинаковы и лежат в интервале $2.026(2)–2.072(2)$ Å. Оба этих факта свидетельствуют об отсутствии заметных геометрических напряжений в фановом каркасе. Ферроценовый фрагмент принимает почти идеальную заслоненную конформацию с $m = 1$, поскольку характеристический для 1,1'-дизамещенных бисциклопентадиенильных систем угол фан

вен 34.6° [10, 11]. Плоскости Cr-колец почти параллельны плоскостям соответствующих групп $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2$; оба торсионных угла $\text{O}=\text{C}-\text{CCr}-\text{CCr}$ меньше 13° . Следует отметить, что карбонильные группы $\text{C}11=\text{O}1$ и $\text{C}15=\text{O}2$ направлены в противоположные стороны. В кристалле соседние молекулы объединены множественными взаимодействиями $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$.

ЯМР-спектроскопия. Строение ферроценофана **2** в растворе установлено на основе спектров ^1H (рис. 2) и ^{13}C ЯМР с использованием 2D-экспериментов (COSY, HMBC и NOESY), что позволило провести практически полное отнесение сигналов. Поскольку эксперимент HMBC вы-

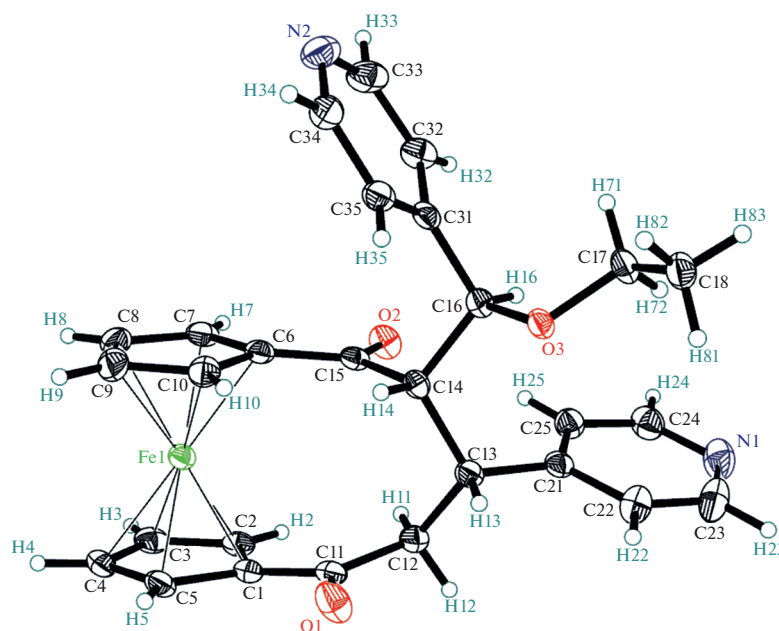


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **2**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (°): O1–C11 1.222(2), O2–C15 1.225(2), O3–C16 1.4197(19), O3–C17 1.4412(19); C16–O3–C17 111.96(12).

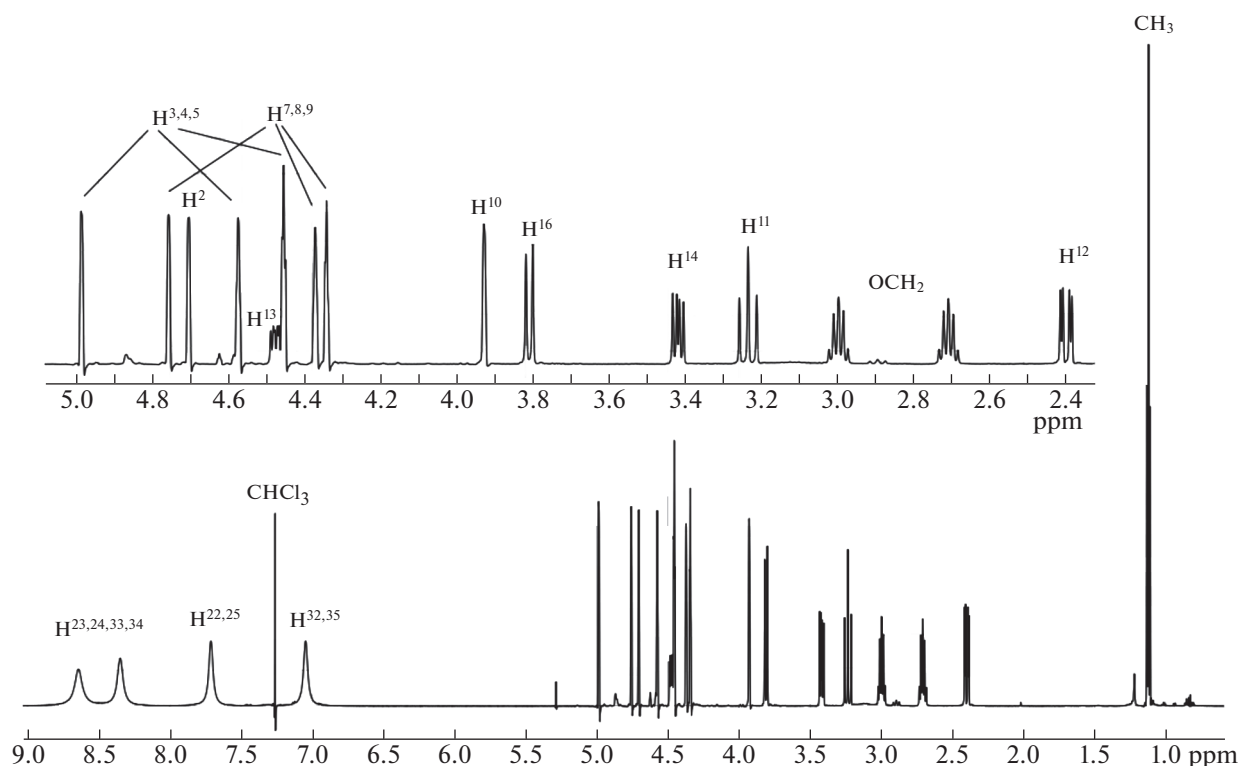
полнен без подавления прямого спин-спинового взаимодействия ^1H – ^{13}C , в спектре присутствуют кросс-пики, соответствующие как дальнему, так и прямому взаимодействию, что дополнительно позволяет оценить значения $^1J_{\text{CH}}$ и делает эксперименты HMQC или HSQC необязательными. Нумерация атомов в **2** соответствует нумерации, показанной на рис. 1. Все протонные сигналы макроцикла и этокси-групп являются мультиплетами первого порядка. Самый слабополюный сигнал ($\delta = 4.47$ м. д.) – мультиплет, соответствующий протону H13, а не H16 ($\delta = 3.81$ м. д.). В то же время два мультиплета неэквивалентных протонов OCH_2CH_3 сильно смещены в сильное поле ($\delta = 2.71, 3.00$ м. д.) от обычных значений. Эти факты можно объяснить эффектами анизотропии, прежде всего, пиридиновых циклов и карбонильных групп. Сигналы протонов пиридина и соответствующих атомов углерода при комнатной температуре сильно уширены. В то же время сигналы атомов углерода *ipso*-C21 и C31 имеют нормальную ширину. Это явно указывает на замедление свободного вращения ароматических колец, вызванное стерическими препятствиями. Анализ вицинальных констант связей в сравнении с соответствующими торсионными углами, полученными из рентгеноструктурных экспериментов, показал их хорошее согласие между собой на качественном уровне в соответствии с классической зависимостью Карплуса:

Торсионный угол (°)		$^3J_{\text{HH}}$, Гц	
H11–C12–C13–H13	176.7(17)	$^3J(\text{H11–H13})$	13.1
H12–C12–C13–H13	–67.7(17)	$^3J(\text{H12–H13})$	3.9
H13–C13–C14–H14	–27.6(16)	$^3J(\text{H13–H14})$	6.4
H14–C14–C16–H16	178.9(15)	$^3J(\text{H14–H16})$	10.7

Эти данные подтверждают тот факт, что конформация макроцикла, которая реализуется в кристалле, соответствует наблюдаемой в растворе. Это также подтверждается кросс-пиками NOESY между пространственно сближенными (как определено из эксперимента по дифракции рентгеновских лучей) протонами H10–H14 и H2–H11. В спектре NOESY наблюдаются также две пары слабых кросс-пиков между уширенными сигналами пиридиновых протонов и ближайших к ним мостиковых протонов: H(22,25)–H11, H13 и H(32,35)–H14, H16 соответственно. Это позволяет однозначно отнести сигналы пиридиновых протонов к конкретным циклам.

ВЫВОДЫ

Впервые получены бис-халкон на основе 4-пиридинкарбальдегида и несимметричный по мостиковому фрагменту [5]ферроценофан, в котором в результате каскада реакций образуются сразу три стереоцентра. Структура [5]ферроценофана доказана с помощью ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.


 Рис. 2. Спектр ^1H ЯМР соединения 2.

РЕАГЕНТЫ И МЕТОДЫ

Все реагенты и растворители приобретены из коммерческих источников и использовались без предварительной очистки. Коммерчески доступный 95% этанол предварительно осушали над молекулярными ситами 4 Å и перегоняли в инертной атмосфере над магнием. Спектры ЯМР регистрировали на приборах Bruker Avance 600 (600 и 150 МГц), Avance 300 (300 и 75 МГц). Остаточные сигналы растворителя использовались в качестве внутренних стандартов (7.24 и 77.0 м. д.).

Синтез. 1,1'-Диацетилферроцен (0.5 г, 1.85 ммоль) суспендировали в абсолютном этаноле (20 мл), прилили свежеперегнанный 4-пиридинкарбальдегид (0.915 мл, 9.72 ммоль) и 0.5 мл насыщенного раствора гидроксида калия в абсолютном этаноле. Раствор перемешивали в инертной атмосфере в течение 36 ч при комнатной температуре, закрыв от света. Реакционную массу упарили с силикагелем. Продукты выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (0.040–0.063 мм) градиентным элюированием ДХМ : MeOH от 25 : 1 до 5 : 1. Получили 228 мг оранжевого порошка (2) (выход 25%) и 86 мг красного порошка (1) (выход 10%).

(Е,Е)-1,1'-Бис[3-(пиридин-4-ил)-проп-2-ено-ил]ферроцен 1. ^1H ЯМР (CDCl_3 , 25°C, 300 МГц, δ , м. д.): 4.67–4.68 (м, 4 Н), 4.93–4.95 (м, 4 Н), 7.14 (д,

$^3J_{\text{HH}}$ 15.7 Гц, 2 Н), 7.43 (д, $^3J_{\text{HH}}$ 5.9 Гц, 2 Н), 7.63 (д, $^3J_{\text{HH}}$ 15.6 Гц, 2 Н), 8.63 (д, $^3J_{\text{HH}}$ 5.5 Гц, 2 Н). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , 25°C, 75 МГц, δ , м. д.): 71.56, 74.35, 81.61, 121.97, 126.34, 139.00, 141.95, 150.61, 191.35.

(±)-2-(R)-[1-(S)-(пиридин-4-ил)-1-этоксиметил]-3-(S)-(пиридин-4-ил)-1,5-диоксо[5]ферроценофан 2. ^1H ЯМР (CDCl_3 , 25°C, 600 МГц, δ , м. д.): 1.12 (т, 3 Н, $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц, OCH_2CH_3), 2.40 (дд, 1 Н, $^2J(\text{H}12-\text{H}11)$ 14.2 Гц, $^3J(\text{H}12-\text{H}13)$ 3.9 Гц, H12), 2.71 (дубл. кварт., 1 Н, $^2J_{\text{HH}}$ 8.4 Гц, $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц, OCHHCH_3), 3.00 (дубл. кварт., 1 Н, $^2J_{\text{HH}}$ 8.4 Гц, $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц, OCHHCH_3), 3.24 (дд, 1 Н, $^2J(\text{H}11-\text{H}12)$ 14.2 Гц, $^3J(\text{H}11-\text{H}13)$ 13.1 Гц, H11), 3.42 (дд, 1 Н, $^3J(\text{H}14-\text{H}16)$ 10.7 Гц, $^3J(\text{H}14-\text{H}13)$ 6.4 Гц, H14), 3.81 (д., 1 Н, $^3J(\text{H}16-\text{H}14)$ 10.7 Гц, H16), 3.93 (ушир. с., 1 Н, H10), 4.34, 4.37, 4.76 (ушир. с., 1 Н, H(7,8,9)), 4.45, 4.57, 4.99 (ушир. с., 1 Н, H(3,4,5)), 4.47 (ддд, 1 Н, $^3J(\text{H}13-\text{H}11)$ 13.1 Гц, $^3J(\text{H}13-\text{H}14)$ 6.4 Гц, $^3J(\text{H}13-\text{H}12)$ 3.9 Гц, H13), 4.70 (ушир. с., 1 Н, H2); 7.0 (ушир. с., 2 Н, H(32,35)), 7.7 (ушир. с., 2 Н, H(22,25)), 8.3, 8.6 (оба ушир. с., 2 Н, H(23,24), H(33,34)). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , 25°C, 150 МГц, δ , м. д.): 15.06 (OCH_2CH_3); 41.65 (C12); 46.64 (C13); 54.82 (C14); 64.02 (OCH_2CH_3); 68.78, 73.53, 75.72 (C(7,8,9)); 69.98, 73.65, 75.90 (C(3,4,5)); 72.04 (C10); 72.50 (C2); 79.61 (C16); 80.10 (C1); 80.51

(C6); 122.4, 126.2 (оба ушир. C(22,25), C(32,35)); 149.06 (C(31)); 149.2, 149.6 (оба ушир. C(23,24), C(33,34)); 149.51 (C21); 200.62 (C11); 204.62 (C15).

Рентгено-структурный анализ монокристалла соединения **2** выполнен на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II при температуре 150 К (MoK α -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор). Кристаллы **2** (C₂₈H₂₆FeN₂O₃, $M = 494.36$) триклинные, пр. гр. $P-1$, $a = 9.4026(7)$, $b = 11.2319(9)$, $c = 11.8810(9)$ Å, $\alpha = 95.622(1)^\circ$, $\beta = 112.932(1)^\circ$, $\gamma = 92.739(1)^\circ$, $V = 1144.95(15)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 1.434$ г см⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.693$ мм⁻¹, $F(000) = 516$. Интенсивности 10267 отражений (из них 4503 независимых, $R_{\text{int}} = 0.0210$) измерены методом ω -сканирования в интервале $2.36^\circ < \theta < 26.00^\circ$ ($-11 \leq h \leq 11$, $-13 \leq k \leq 13$, $-14 \leq l \leq 14$). Адсорбционная коррекция введена на основании измерений интенсивностей эквивалентных отражений [12]. Структура расшифрована прямым методом; все неводородные атомы уточнены полноматричным анизотропным МНК по F^2 (SHELXTL [13]). Все атомы водорода найдены из разностного ряда и уточнены изотропно. Окончательное значение факторов расходимости составило $R_1 = 0.0295$ для 4073 отражений с $I > 2\sigma(I)$ и $wR_2 = 0.0758$ по всему массиву данных с использованием 411 параметров уточнения. GOF = 1.041, $\Delta\rho_{\text{min/max}} = -0.268/0.279$. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных под номером 1444114.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Рентгеноструктурное исследование выполнено в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wirtz L., Schäfer A. // Chem. — Eur. J. 2021. V. 27. № 4. P. 1219–1230. <https://doi.org/10.1002/chem.202003161>
2. Heo R.W., Lee T.R. // J. Organomet. Chem. 1999. V. 578. № 1–2. P. 31–42. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(98\)01126-7](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(98)01126-7)
3. Moriuchi T., Hirao T., Ikeda I. // Organometallics. 1995. V. 14. № 7. P. 3578–3580. <https://doi.org/10.1021/om00007a069>
4. Foucher D.A., Tang B.Z., Manners I. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 15. P. 6246–6248. <https://doi.org/10.1021/ja00041a053>
5. Tárraga A., Molina P., Luis López J. // Tetrahedron Lett. 2000. V. 41. № 14. P. 2479–2482. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)00184-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)00184-2)
6. Pedotti S., Patti A. // J. Organomet. Chem. 2008. V. 693. № 7. P. 1375–1381. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2008.01.038>
7. Liu W.W., Xu Q., Chen B., Liang Y., Ma Y., Liu W.W. // J. Organomet. Chem. 2001. V. 637–639. № 2–3. P. 782–785. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(01\)00927-5](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(01)00927-5)
8. Barr T.H., Watts W.E. // Tetrahedron. 1968. V. 24. № 8. P. 3219–3235. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)92620-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)92620-1)
9. Constable E.C., Edwards A.J., Marcos M.D., Raithby P.R., Martínez-Manez R., Tendere M.J. // Inorg. Chim. Acta. 1994. V. 224. № 1–2. P. 11–14. [https://doi.org/10.1016/0020-1693\(94\)04147-4](https://doi.org/10.1016/0020-1693(94)04147-4)
10. Zakaria C.M., Ferguson G., Lough A.J., Glidewell C. // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 2002. V. 58. № 5. P. 786–802. <https://doi.org/10.1107/S010876810200976X>
11. Medved'ko A.V., Churakov A.V., Yu H., Li W., Vatsadze S.Z. // Acta Cryst., Sect. E: Cryst. Commun. 2017. V. 73. № 6. P. 856–858. <https://doi.org/10.1107/S2056989017007058>
12. Sheldrick G.M. SADABS, Program for Scanning and Correction of Area Detector Data. Göttingen, Germany: Göttingen University, 2004.
13. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. 2008. V. 64. № Pt 1. P. 112–122. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF NEW [5]FERROCENOPHANE

A. V. Medved'ko^a, A. V. Churakov^b, D. P. Krut'ko^c, and S. Z. Vatsadze^{a,*}

^aZelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation

^bKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation

^cDepartment of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russian Federation

*E-mail: zurabych@gmail.com

The first example of intramolecular diastereoselective domino reaction of ferrocene 1,1'-bis-enone to [5]ferrocenophane initiated with sodium ethylate was found. The product is [5]ferrocenophane with two pyridyl and one ethoxy substituents arranged asymmetrically in five carbon bridge. Diffraction studies showed that ferrocene is in almost ideal eclipsed conformation. The fan conformation found in the crystal is also preserved in solution, which was determined by NMR spectroscopy.

Keywords: ferrocenophane, chalcone, domino reaction