

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 541.135 + 544.17 + 547.1

*А. В. КЛЕЦКОВ, С. К. ПЕТКЕВИЧ, Д. А. РУДАКОВ, А. Л. ПУШКАРЧУК,
 В. М. ЗЕЛЕНКОВСКИЙ, Е. А. СЕМЕНОВА, Ю. О. СУША, Е. А. ДИКУСАР*

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ
 НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА ЦИКЛИЧЕСКОЙ
 ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЕЙ И МЕТОДОМ РМ7**

*Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
 e-mail: avkletskov@gmail.com, dikusar@ifoch.bas-net.by*

Описан синтез и изучены окислительно-восстановительные свойства некоторых производных ферроцена с использованием методов циклической вольтамперометрии и РМ7.

Ключевые слова: производные ферроцена, окислительно-восстановительные свойства, циклическая вольтамперометрия, метод РМ7.

*A. V. KLETSKOV, S. K. PETKEVICH, D. A. RUDAKOV, A. L. PUSHKARCHUK, V. M. ZELENKOVSKI,
 E. A. SEMENOVA, YU. O. SUSHA, E. A. DIKUSAR*

**SYNTHESIS OF SOME FERROCENE DERIVATIVES AND INVESTIGATION
 OF THEIR REDOX PROPERTIES USING CYCLIC VOLTAMPEROMETRY AND PM7 METHOD**

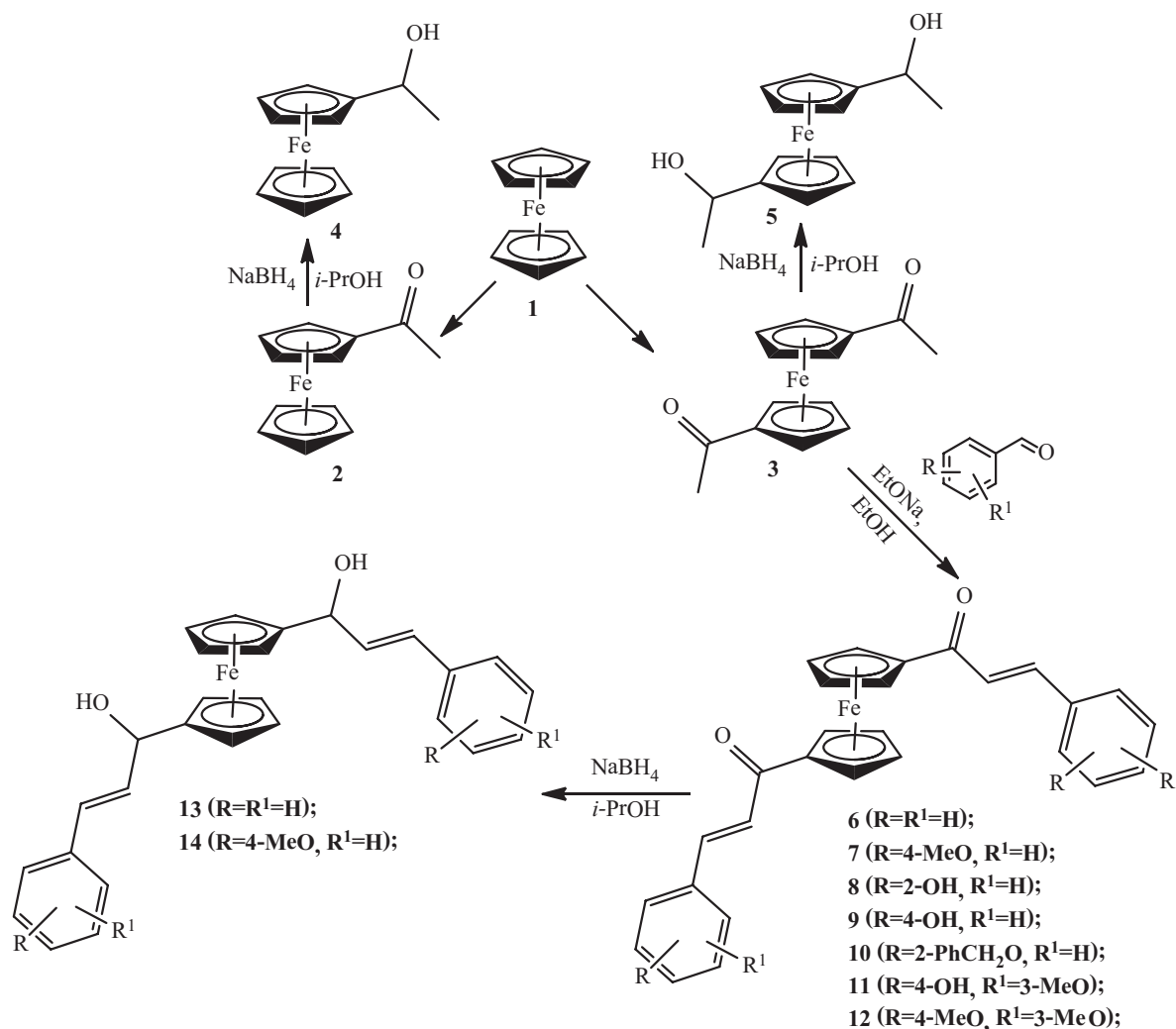
*Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
 e-mail: avkletskov@gmail.com, dikusar@ifoch.bas-net.by*

The synthesis of some ferrocene derivatives and investigation of their redox properties by cyclic voltamperometry and PM7 methods has been described.

Keywords: ferrocene derivatives, redox-properties, cyclic voltamperometry, PM7 method.

Многие производные ферроцена (**1**) обладают высокой биологической активностью [1–7]. В настоящем сообщении представлены результаты циклической вольтамперометрии (ЦВА) и данные квантово-химического моделирования строения и электронной структуры полуэмпирическим методом РМ7 [8] ферроцена (**1**), моно- (**2**) и 1,1'-диацетилферроцена (**3**), 1-ферроценилэтанола (**4**), 1,1'-ферроценил-1,1'-диэтанола (**5**), (2*E*,2'*E*)-1,1'-ферроценил-1,1'-бис(3-фенилпроп-2-ен-1-она) (**6**), (2*E*,2'*E*)-1,1'-ферроценил-1,1'-бис[3-(4-метоксифенил)проп-2-ен-1-она] (**7**), (2*E*,2'*E*)-1,1'-ферроценил-1,1'-бис[3-(2-гидроксифенил)проп-2-ен-1-она] (**8**), (2*E*,2'*E*)-1,1'-ферроценил-1,1'-бис[3-(4-гидроксифенил)проп-2-ен-1-она] (**9**), (2*E*,2'*E*)-1,1'-ферроценил-1,1'-бис[3-(2-бензилоксифенил)проп-2-ен-1-она] (**10**), (2*E*,2'*E*)-1,1'-ферроценил-1,1'-бис[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)проп-2-ен-1-она] (**11**), (2*E*,2'*E*)-1,1'-ферроценил-1,1'-бис[3-(3,4-диметоксифенил)проп-2-ен-1-она] (**12**), (2*E*,2'*E*)-1,1'-ферроценил-1,1'-бис(3-фенилпроп-2-ен-1-ола) (**13**) и (2*E*,2'*E*)-1,1'-ферроценил-1,1'-бис[3-(4-метоксифенил)проп-2-ен-1-ола] (**14**).

Ферроценсодержащие спирты и халконы (**4–14**) представляют интерес в качестве соединений, потенциально обладающих антимикробной и фунгицидной активностью. Представляется перспективной дальнейшая химическая модификация ферроценовых производных (**2–14**) с целью ковалентного их связывания с производными фармакофорных 1,2-азолов и карборан-*C*-карбоновых кислот [1]. При этом исследование окислительно-восстановительных реакций данных соединений представляет интерес для последующего анализа и предсказания зависимости биологической активности ферроценильных производных от их физико-химических свойств



(установление зависимости структура–свойство). С целью получения зависимости потенциала полуволны ($E_{1/2}$, В) от структуры было проведено квантово-химическое моделирование строения и электронной структуры соединений (**1–14**) (таблица). Необходимо отметить, что квантово-химическое исследование производных ферроцена уже проводилось на уровне теории функционала плотности (DFT) с использованием различных базисов, таких как B3LYP/m6–31G(d) [9] и OPBE/TZP [10], однако применение данного метода при исследовании сколько-либо значительной выборки многоатомных производных ферроцена сопряжено со значительными временными и вычислительными затратами. В настоящей работе мы использовали полуэмпирический метод PM7 с целью нахождения корреляций между потенциалами полуволны $E_{1/2}$ и расчетными параметрами – (HOMO, LUMO, SOMO) исследуемых соединений $[\text{Fc-R}]^0$ (**1–14**) и их окисленных форм $[\text{Fc-R}]^+$ (Fc-R – ферроценильные производные). Использование полуэмпирического метода моделирования сопряжено с меньшей точностью полученных расчетных данных, но при поиске корреляции, ставящей целью установление зависимости некоторого свойства относительно определенных модельных параметров, представляет собой разумный компромисс между точностью вычислений и требованиями к вычислительным мощностям.

Все соединения (**1–14**) были изучены методом ЦВА в 0,1 М Bu_4NPF_6 растворе ацетонитрила на платиновом микроэлектроде относительно насыщенного каломельного электрода (нас. к. э.) при температуре 25 °С в интервале скоростей 50 – 700 мВ/с. Наиболее важной характеристикой служил потенциал полуволны ($E_{1/2}$) обратимого редокс-процесса ферроценов (**1–14**), поскольку известно, что состояние поверхности платинового электрода существенно влияет на ток отклика

Данные циклической вольтамперометрии на платиновом микроэлектроде ($d = 2$ мм) в 0.1 М Bu_4NPF_6 растворе ацетонитрила ($\nu = 200$ мВ/с, отн. нас.к.э., 25 °С) и квантово-химического моделирования соединений (1–14)

Номер соединения	$E_{1/2}$, В	D , cm^2/c	an	n	α ($n=1$)	$E_{\text{НОМО}}$, эВ	$E_{\text{ЛУМО}}$, эВ	Теплота образования, кДж/моль	DIPOLE, Дб	ALPHA SOMO, эВ	ALPHA LUMO, эВ	BETA SOMO, эВ	BETA LUMO, эВ	DIPOLE-2, Дб
1	0,399	$1,05 \cdot 10^{-5}$	0,61	0,87	0,71	-10,276	-0,377	184,91822	0,023	-11,2810	-1,3960	-11,3440	-2,6190	0
2	0,655	$1,29 \cdot 10^{-5}$	0,44	0,74	0,6	-10,39	-0,896	-10,15719	4,66	-11,3650	-1,8400	-11,3900	-2,8700	1,894
3	0,889	$1,30 \cdot 10^{-5}$	0,66	0,9	0,73	-10,53	-1,189	-203,4567	0,511	-11,4440	-2,0240	-11,4730	-3,1040	0,854
4	0,421	$1,37 \cdot 10^{-5}$	0,49	0,78	0,63	-10,09	-0,392	-61,21923	1,814	-11,0130	-1,3360	-11,1200	-2,5860	2,635
5	0,453	$1,69 \cdot 10^{-5}$	0,66	0,9	0,73	-9,98	-0,353	-310,0858	3,539	-10,4440	-1,0240	-10,5050	-3,6250	1,187
6	0,85	$9,57 \cdot 10^{-6}$	0,66	0,9	0,73	-9,69	-1,398	197,03466	0,922	-9,8740	-2,2500	-9,8740	-4,2270	28,121
7	0,839	$9,41 \cdot 10^{-6}$	0,67	0,91	0,74	-9,18	-1,416	-156,8438	4,349	-9,3080	-1,8730	-9,3080	-3,7240	36,947
8	0,889	$1,55 \cdot 10^{-5}$	1,34	1,28	1,05	-9,25	-1,41	-196,9757	1,831	-9,5540	-1,7380	-9,5540	-3,6960	30,528
9	0,864	$1,10 \cdot 10^{-7}$	1,37	1,29	1,06	-9,24	-1,451	-215,2204	1,765	-9,3680	-1,8250	-9,3680	-3,6990	31,876
10	0,881	$1,98 \cdot 10^{-6}$	1,37	1,29	1,06	-9,369	-1,387	54,49561	4,232	-9,5730	-2,3240	-9,5720	-3,4000	6,51
11	0,912	$9,27 \cdot 10^{-6}$	0,38	0,69	0,56	-8,982	-1,476	-507,8627	3,512	-9,0510	-1,7320	-9,0510	-3,3460	32,368
12	0,874	$5,45 \cdot 10^{-6}$	0,31	0,62	0,51	-8,899	-1,443	-455,995	3,041	-8,9620	-1,9490	-8,9620	-3,6860	2,304
13	0,386	$6,23 \cdot 10^{-7}$	0,27	0,57	0,47	-9,527	-0,577	65,79442	0,515	-9,609	-2,077	-9,609	-4,021	26,914
14	0,37	$1,36 \cdot 10^{-6}$	0,38	0,69	0,56	-8,98	-0,473	-260,329	4,214	-9,135	-1,141	-9,137	-2,131	2,071

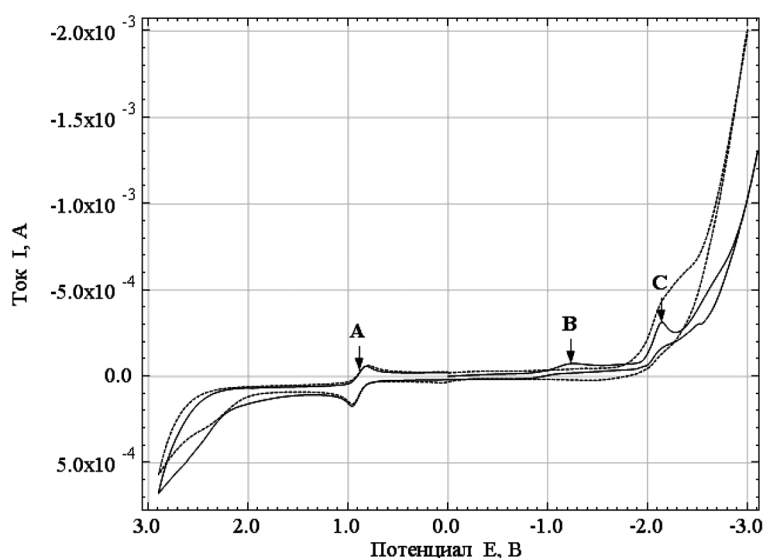


Рис. 1. Вольтамперограмма ЦВА соединения (3) (0.1 М Bu_4NPF_6 раствор ацетонитрила, Pt микроэлектрод, нас. к. э., 25 °С) (сплошная линия – первый скан, пунктирная линия – второй скан) (А – редокс процесс окисления центрального ферроценового иона Fe^{2+} , В, С – процессы восстановления кетонных групп)

[11] и зависит от участия функциональных групп в электрохимических превращениях. При повторном ЦВА-сканировании диацильного производного (3), наблюдалось существенное изменение вида циклической вольтамперограммы в области потенциалов, отвечающих восстановлению кетонных групп (рис. 1).

Ряд электрохимических характеристик определяли из известных уравнений. Так, потенциал полуволны определяли по уравнению

$$E_{\frac{1}{2}} = \frac{E_p^c + E_p^a}{2}.$$

Коэффициент переноса (α) рассчитывали по уравнению [12]:

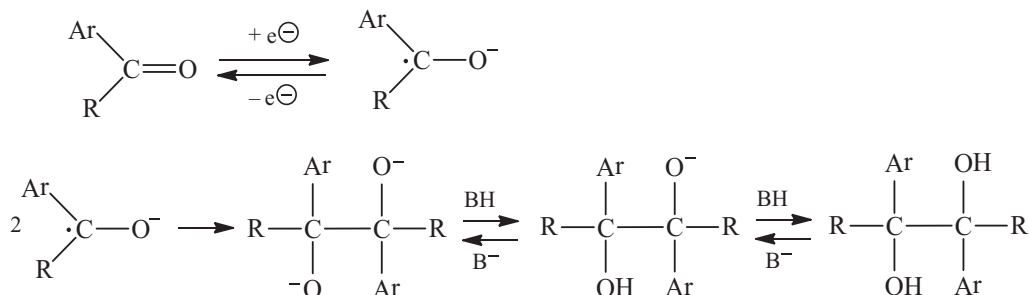
$$\alpha = \frac{1,87_5 RT}{n_{\text{Ox}} \left[\frac{E_p^c}{2} - E_p^a \right] F}.$$

Коэффициент диффузии (D) веществ для обратимых редокс-процессов находили из уравнения [12] для температуры 25 °С:

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{2/3} C_{Ox} D^{1/2} v^{1/2} A \Rightarrow D = \left(\frac{i_p}{2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{2/3} C_{Ox} v^{1/2} A} \right)^2$$

где n – количество электронов принимающих участие в редокс-процессе; C_{Ox} – концентрация электрохимически активного соединения, моль/л; D – коэффициент диффузии деполаризатора, см²/с; v – скорость развертки потенциала, В/с; A – площадь электрода, см².

В случае кетона (6) (рис. 2) наблюдается процесс, характерный для ароматических кетонов [13] по форме ЦВА напоминающий механизм ECE-DISP и приводящий к пинаконам по схеме:



Вторая волна восстановления соответствует присоединению анион-радикала и потере продукта димеризации по схеме:

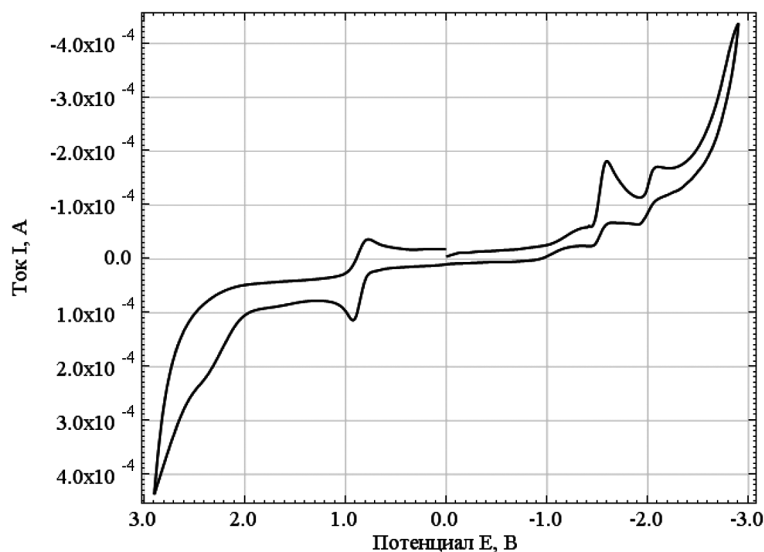
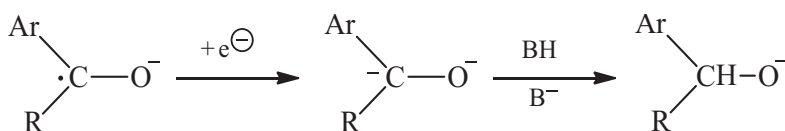


Рис. 2. Вольтамперограмма ЦВА соединения (6) ($v = 200$ мВ/с, 0,1 М Bu_4NPF_6 раствор ацетонитрила, Pt микроэлектрод, нас. к. э., 25 °С)

Для соединения (6) ток первой волны восстановления линейно зависит от скорости развертки потенциала. В случае учета тока заряжения двойного электрического слоя эта зависимость не подчиняется линейности, что может свидетельствовать о смешанном диффузионно-электронном контроле процесса [14] (рис. 3). График зависимости произведения $iX^{1/2}$ от характеристического параметра X ($X = 1/v$) также не подчиняется линейной зависимости, характерной для процессов контролируемых диффузией (рис. 4), и подтверждает диффузионно-электронный либо электронный контроль процесса [14].

Расчет количества электронов первой волны необратимого восстановления для (6) осуществлен на основе решения уравнения диффузионной кинетики для окислительно-восстановительных реакций, протекающих с участием окисленной и восстановленной форм в объеме раствора (уравнение полярографической волны). В данном уравнении $E_{1/2}$ можно заменить на значение $E_{p/2} = -1,437$ В и учитывать, что в растворе отсутствует восстановленная форма (спирт), тогда дробь под знаком логарифма примет вид $(i - i_{npOx})/(-i)$ (рис. 5).

$$E_i = E_{1/2} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(\frac{i - i_{npOx}}{i_{npRed} - i} \right).$$

В результате расчетов значение αn оказалось равно 0,66 ($v = 200$ мВ/с). Использование метода Штакельберга также приводит к αn , равному 0,66. Для второй волны восстановления, согласно методу Штакельберга, n равно 0,56 (перелом волны пика определяли из графиков производных di/dE). Согласно критерию Томеша [14] $E_{1/4} - E_{3/4} = 0,056/n$ ($T = 25$ °С), для первой волны восстановления значение αn составляет 1,44.

Из анализа данных ЦВА соединений (1–14) можно сделать вывод, что Pt-электрод приемлем для определения потенциала полуволны $E_{1/2}$ редокс-процесса атома железа, но малоприменен для изучения электрохимических превращений функциональных групп.

В качестве исходных структур для квантово-химического моделирования ферроцена и его производных была выбрана скошенная конформация (рис. 6), влияние растворителя (ацетонитрила) учитывалось в неявном виде.

В результате построения зависимости потенциала полуволны от разности расчетных энергий НОМО-орбиталей соединений $[Fc-R]^0$ (1–14) и SOMO-орбиталей их окисленных форм $[Fc-R]^+$, была получена корреляция между структурой и потенциалами полуволны соединений (1–14) (рис. 7).

Полученная корреляция между структурой и потенциалами полуволны синтезированных соединений (1–14) (рис. 7) имеет зональный характер и принципиально может быть использова-

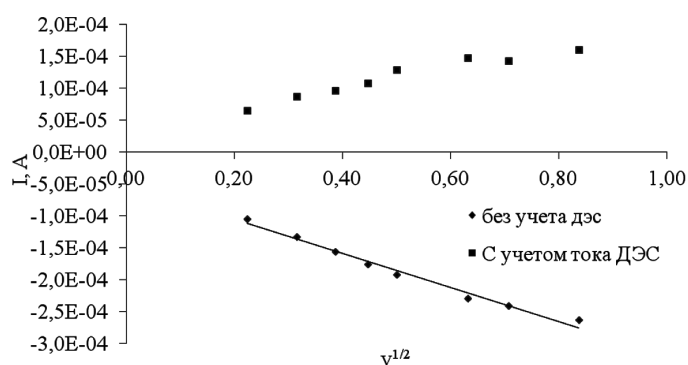


Рис. 3. Зависимость тока пика от корня квадратного скорости развертки потенциала для соединения (6)

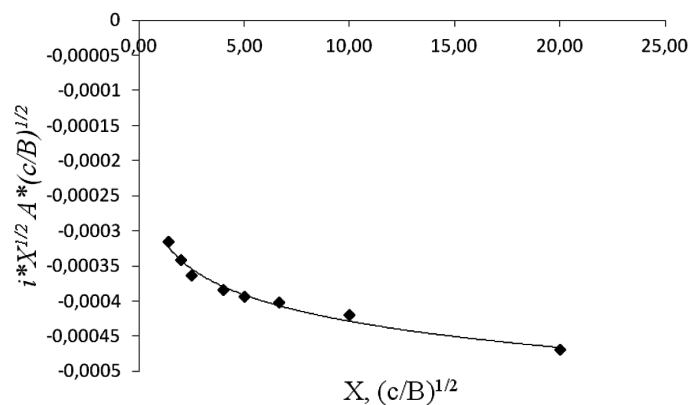


Рис. 4. Зависимость произведения $iX^{1/2}$ от характеристического параметра X ($X = 1/v$) для соединения (6)

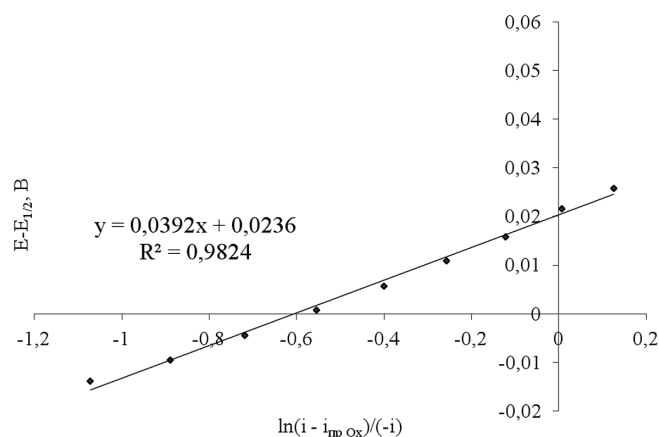


Рис. 5. Определение значения αn из решения уравнения диффузионной кинетики для окислительно-восстановительных реакций, протекающих с участием окисленной и восстановленной форм в объеме раствора

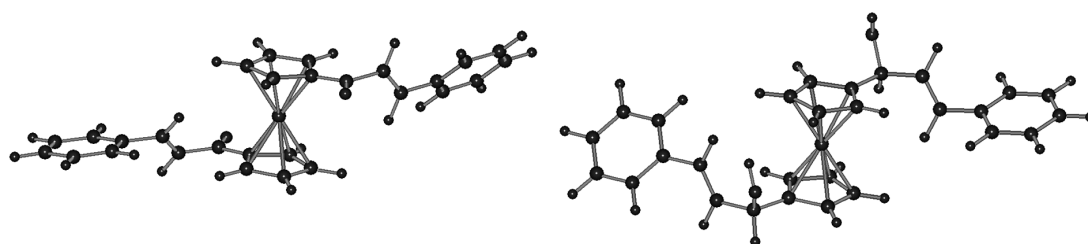


Рис. 6. Трехмерные модели (2E,2¹E)-1,1¹-ферроценил-1,1¹-бис(3-фенилпроп-2-ен-1-ола) (**6**) и (2E,2¹E)-1,1¹-ферроценил-1,1¹-бис(3-фенилпроп-2-ен-1-ола) (**13**), полученные с использованием метода РМ7

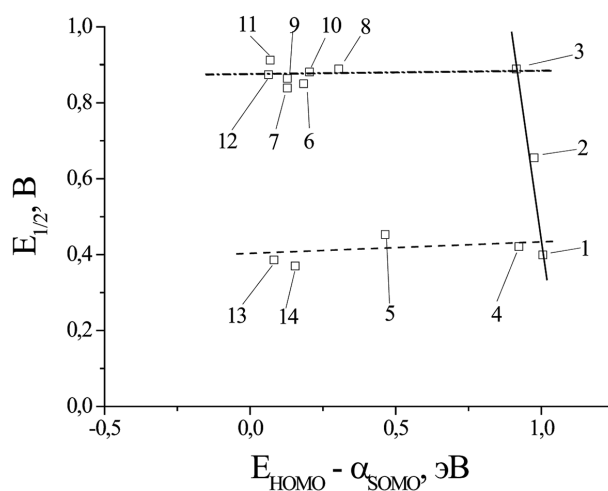


Рис. 7. Зависимость потенциала полуволны ферроценильных соединений от разности энергий НОМО-орбиталей соединений $[\text{Fc-R}]^0$ (**1–14**) и SOMO-орбиталей их окисленных форм $[\text{Fc-R}]^+$

на для предсказания потенциала полуволны родственных ферроценильных производных и таким образом в дальнейшем использована при направленном поиске перспективных биологически активных веществ или систем с заданными окислительно-восстановительными свойствами на основе ферроценсодержащих спиртов и халконов. Область, отвечающая потенциалам полуволны производных 1,1¹-диацетилферроцена (**3, 6–12**), обозначена штрихпунктирной линией, область изменения потенциала полуволны ферроценилкарбинолов (**4, 5, 13, 14**) – штриховой линией, область изменения потенциала полуволны в зависимости от количества заместителей в ферроценильном ядре (**1–3**) – сплошной линией.

Экспериментальная часть. ИК-спектры соединений записаны на ИК-Фурье-спектрофотометре Protégé-460 фирмы Nicolet в КВг. Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре Hewlett Packard 5890/5972 в режиме ионизации электронным ударом с энергией электронов 70 эВ; капиллярная колонка HP-5MS 30 м × 0,25 мм, фаза (5 % PhMe Silicone) 0,25 мкм, температура испарителя – 250 °С. Электрохимические исследования проводили на приборе PGSTAT 302N с использованием программного пакета NOVA-1.8.17 компании Metrohm Autolab B. V. Рабочим электродом служил платиновый микроэлектрод ($d = 2$ мм, $S = 3,14$ мм²) с платиновой пластинкой в качестве противозэлектрода. Потенциалы измеряли относительно насыщенного каломельного электрода в 0,1 М Вu₄NPF₆ растворе ацетонитрила с использованием капилляра Лугина–Габбера без дополнительной IR-компенсации сопротивления раствора в интервале скоростей 50–700 мВ/с. Температуру раствора поддерживали 25 °С с использованием термостата, а сам раствор продували аргоном.

Физико-химические характеристики исходных соединений (1–3) соответствовали литературным данным [2–5].

(2E,2'E)-1,1'-Ферроценил-1,1'-бис(3-арилпроп-2-ен-1-оны) (6, 7, 10). Реакционную смесь, содержащую 0,033 моль 1,1'-диацетилферроцена (3), 0,01 моль бензальдегида или замещенного алкоксибензальдегида и 0,005 моль NaOH в 50 мл 96%-ного этанола перемешивали при 20–23 °С 24 ч. Реакционную смесь разбавляли 150 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали большим количеством дистиллированной воды (1,5–2 л), сушили при 35–40 °С на воздухе. Продукт очищали низкотемпературной кристаллизацией из 80%-ного этанола.

(2E,2'E)-1,1'-Ферроценил-1,1'-бис(3-фенилпроп-2-ен-1-он) (6). Выход 88%, т. пл. 154–155 °С. ИК-спектр, см⁻¹: 3115, 3110, 3085, 3057, 3026 (CH_{Ar} и CH_{Cp}); 1657 (C=O); 1599, 1575, 1497, 1458, 1449, 1380 (C=C, C=C_{Ar} и C=C_{Cp}); 870, 830, 770, 760, 730, 687 (CH_{Ar} и CH_{Cp}). Найдено, %: С 75.69; Н 5.13; Fe 12.14. [M]⁺ 446. C₂₈H₂₂FeO₂. Вычислено, %: С 75.35; Н 4.97; Fe 12.51. М 446.32.

(2E,2'E)-1,1'-Ферроценил-1,1'-бис[3-(4-метоксифенил)проп-2-ен-1-он] (7). Выход 85%, т. пл. 146–148 °С. ИК-спектр, см⁻¹: 3117, 3096, 3058, 3040, 3035, 3005 (CH_{Ar} и CH_{Cp}); 2960, 2927, 2838 (CH_{Alk}); 1655 (C=O); 1593, 1573, 1513, 1460, 1423, 1381 (C=C, C=C_{Ar} и C=C_{Cp}); 1294, 1259, 1239, 1173, 1030 (C-O); 825, 818, 800, 720 (CH_{Ar} и CH_{Cp}). Найдено, %: С 71.48; Н 5.24; Fe 10.75. [M]⁺ 506. C₃₀H₂₆FeO₄. Вычислено, %: С 71.16; Н 5.18; Fe 11.03. М 506.37.

(2E,2'E)-1,1'-Ферроценил-1,1'-бис[3-(2-бензилоксифенил)проп-2-ен-1-он] (10). Выход 83 %, т. пл. 93–94 °С. ИК-спектр, см⁻¹: 3102, 3190, 3072, 3063, 3032, 3004 (CH_{Ar} и CH_{Cp}); 2960, 2924, 2870, 2854 (CH_{Alk}); 1682, 1666, 1647 (C=O); 1598, 1572, 1497, 1484, 1454, 1398, 1380 (C=C, C=C_{Ar} и C=C_{Cp}); 1286, 1278, 1238, 1189, 1161, 1121, 1101, 1081, 1037, 1026, 1000 (C-O); 870, 854, 832, 800, 750, 736, 699, 655, 620 (CH_{Ar} и CH_{Cp}). Найдено, %: С 76.93; Н 5.28; Fe 8.24. [M]⁺ 658. C₄₂H₃₄FeO₄. Вычислено, %: С 76.60; Н 5.20; Fe 8.48. М 658.56.

(2E,2'E)-1,1'-Ферроценил-1,1'-бис[3-(гидроксиарил)проп-2-ен-1-оны] (8, 9, 11). Реакционную смесь, содержащую 0,01 моль 1,1'-диацетилферроцена (3), 0,03 моль 2- или 4-гидроксибензальдегида, или ванилина и 0,05 моль NaOH в 50 мл 96 %-ного этанола перемешивали при 20–23 °С 24 ч. Реакционную смесь разбавляли 150 мл воды, к полученному раствору медленно по каплям при интенсивном перемешивании прибавляли 30 мл водного раствора, содержащего 0,05 моль HCl. Выпавший осадок отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали большим количеством дистиллированной воды (1,5–2 л), сушили при 35–40 °С на воздухе. Продукт очищали низкотемпературной кристаллизацией из 70%-ного этанола.

(2E,2'E)-1,1'-Ферроценил-1,1'-бис[3-(2-гидроксифенил)проп-2-ен-1-он] (8). Выход 74 %, т. пл. 198–200 °С. ИК-спектр, см⁻¹: 3315 (ОН); 3111, 3098, 3055, 3035, 3009 (CH_{Ar} и CH_{Cp}); 1657, 1633 (C=O); 1603, 1595, 1503, 1456, 1382 (C=C, C=C_{Ar} и C=C_{Cp}); 1280, 1246, 1212, 1108, 1089, 1042 (C-O); 870, 828, 810, 747, 720, 645 (CH_{Ar} и CH_{Cp}). Найдено, %: С 70.57; Н 4.90; Fe 11.39. C₂₈H₂₂FeO₄. Вычислено, %: С 70.31; Н 4.64; Fe 11.68. М 478.32.

(2E,2'E)-1,1'-Ферроценил-1,1'-бис[3-(4-гидроксифенил)проп-2-ен-1-он] (9). Выход 71 %, т. пл. 128–129 °С. ИК-спектр, см⁻¹: 3377 (ОН); 3112, 3100, 3093, 3020 (CH_{Ar} и CH_{Cp}); 1651 (C=O); 1607, 1579, 1514, 1454, 1382 (C=C, C=C_{Ar} и C=C_{Cp}); 1279, 1238, 1215, 1170, 1112, 1082, 1044 (C-O);

890, 830, 780, 740, 670, 645, 625 (CH_{Ar} и CH_{Cp}). Найдено, %: С 70.63; Н 4.95; Fe 11.27. $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{FeO}_4$. Вычислено, %: С 70.31; Н 4.64; Fe 11.68. М 478.32.

(2E,2'E)-1,1'-Ферроценил-1,1'-бис[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)проп-2-ен-1-он] (11). Выход 70 %, т. пл. 164–166 °С. ИК-спектр, cm^{-1} : 3505 (ОН); 3110, 3101, 3055, 3010 (CH_{Ar} и CH_{Cp}); 2970, 2922, 2845 (CH_{Alk}); 1661 (C=O); 1581, 1514, 1459, 1430, 1398, 1380 (C=C, C=C_{Ar} и C=C_{Cp}); 1270, 1244, 1212, 1185, 1159, 1125, 1094, 1079, 1031 (C-O); 900, 829, 780, 770, 720, 660, 645, 625 (CH_{Ar} и CH_{Cp}). Найдено, %: С 67.28; Н 4.99; Fe 10.04. $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{FeO}_6$. Вычислено, %: С 66.93; Н 4.87; Fe 10.37. М 538.37.

1-Ферроценилэтанол (4). Реакционную смесь, содержащую 0,01 моль ацетилферроцена (2), 0,015 моль NaBH_4 и 50 мл абсолютного (перегнанного над CaH_2) *изо*-пропанола перемешивали при 20–23 °С в течение 10 сут. *изо*-Пропанол удаляли в вакууме. Остаток перемешивали с водной суспензией Na_2CO_3 в течение 24 ч, осадок отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали большим количеством дистиллированной воды (1,5–2 л), сушили при 35–40 °С на воздухе. Продукт очищали низкотемпературной кристаллизацией из гексана. Выход 72 %, т. пл. 72–74 °С. ИК-спектр, cm^{-1} : 3219 (ОН); 3095, 3089 (CH_{Cp}); 2973, 2930, 2865 (CH_{Alk}); 1442, 1410, 1363, 1306 (C=C_{Cp}); 1237, 1105, 1069, 1040, 1020, 999 (C-O); 917, 869, 855, 830, 807 (CH_{Cp}). Найдено, %: С 62.87; Н 6.31; Fe 23.96. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{FeO}$. Вычислено, %: С 62.64; Н 6.13; Fe 24.27. М 230.04.

Ферроценовые диолы (5, 13, 14). Реакционную смесь, содержащую 0,01 моль ферроценовых diketонов (3, 6, 7), 0,03 моль NaBH_4 и 70 мл абсолютного (перегнанного над CaH_2) *изо*-пропанола перемешивали при 20–23 °С в течение 10 сут. *изо*-Пропанол удаляли в вакууме. Остаток перемешивали с водной суспензией Na_2CO_3 в течение 24 ч, осадок отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали большим количеством дистиллированной воды (1,5–2 л), сушили при 35–40 °С на воздухе. Продукты очищали низкотемпературной кристаллизацией из гексана.

1,1'-Ферроценил-1,1'-диэтанол (5). Выход 69 %, т. пл. 69–71 °С. ИК-спектр, cm^{-1} : 3296 (ОН); 3103, 3079 (CH_{Cp}); 2971, 2923, 2891, 2863 (CH_{Alk}); 1441, 1396, 1365, 1316 (C=C_{Cp}); 1230, 1102, 1094, 1076, 1040, 1022, 1004 (C-O); 925, 882, 840, 830, 814, 804 (CH_{Cp}). Найдено, %: С 61.59; Н 6.60; Fe 20.08. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{FeO}_2$. Вычислено, %: С 61.34; Н 6.62; Fe 20.37. М 274.14.

(2E,2'E)-1,1'-Ферроценил-1,1'-бис(3-фенилпроп-2-ен-1-ол) (13). Выход 72 %, т. пл. 53–54 °С. ИК-спектр, cm^{-1} : 3375 (ОН); 3100, 3083, 3055, 3023 (CH_{Ar} и CH_{Cp}); 2923, 2854 (CH_{Alk}); 1652 (C=C); 1600, 1494, 1449, 1400, 1387, 1314 (C=C_{Ar} и C=C_{Cp}); 1253, 1225, 1060, 1044, 1028, 965 (C-O); 912, 870, 860, 816, 761, 698 (CH_{Ar} и CH_{Cp}). Найдено, %: С 75.02; Н 6.03; Fe 12.07. $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{FeO}_2$. Вычислено, %: С 74.68; Н 5.82; Fe 12.40. М 450.13.

(2E,2'E)-1,1'-Ферроценил-1,1'-бис[3-(4-метоксифенил)проп-2-ен-1-ол] (14). Выход 73 %, т. пл. 43–44 °С. ИК-спектр, cm^{-1} : 3396 (ОН); 3090, 3080, 3024, 2998 (CH_{Ar} и CH_{Cp}); 2955, 2924, 2853, 2834 (CH_{Alk}); 1608 (C=C); 1587, 1511, 1463, 1454, 1441, 1418, 1393 (C=C_{Ar} и C=C_{Cp}); 1299, 1246, 1175, 1110, 1090, 1032, 967 (C-O); 870, 817, 775 (CH_{Ar} и CH_{Cp}). Найдено, %: С 70.94; Н 6.09; Fe 10.62. $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{FeO}_4$. Вычислено, %: С 70.60; Н 5.92; Fe 10.94. М 510.40.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X15M-029).

Список использованной литературы

1. Дикусар, Е. А. Простые и сложные эфиры в линкерных технологиях. Современные аспекты молекулярного дизайна – от душистых веществ до биологически активных соединений / Е. А. Дикусар. – Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing / OmniScriptum GmbH & Co. KG, 2014.
2. Zhang, J. Synthesis, Characterization and Antioxidant Activity of Ferrocenylhydrazones / J. Zhang, R. Liu // J. Com. Soc. Pak. – 2011. – Vol. 33, № 3. – P. 356–359.
3. Sebesta, R. Novel Chiral Ferrocene Imines / R. Sebesta, M. Salisiva // Chem. Pap. – 2001. – Vol. 55, № 5. – P. 297–301.
4. Van Staveren, D. R. Bioorganometallic Chemistry of Ferrocene / D. R. Van Staveren, N. Metzler-Nolte // Chem. Rev. – 2004. – Vol. 104, № 12. – P. 5931–5986.
5. Андриевская, Н. В. Синтез азотсодержащих производных ферроцена: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Н. В. Андриевская. – Красноярск, 2010.
6. Simple route to ferrocenylalkyl nucleobases. Antitumor activity in vivo / A. A. Simenel [et al.] // Appl. Organomet. Chem. – 2009. Vol. 23. № 6. – P. 219–224.

7. *Ornelas, C.* Application of ferrocene and its derivatives in cancer research / C. Ornelas // *New J. Chem.* – 2011. – Vol. 35, № 10. – P. 1973–1985.
8. *Stewart, J. J. P.* Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters / J. J. P. Stewart // *J. Mol. Model.* – 2013. – Vol. 19, № 1. – P. 1–32.
9. Differentiation of ferrocene D5d and D5h conformers using IR spectroscopy / N. Mohammadi [et al.] // *Organomet. Chem.* – 2012. Vol. 713. – P. 51–59.
10. *Swart, M.* Metal–ligand bonding in metallocenes: Differentiation between spin state, electrostatic and covalent bonding / M. Swart // *Inorganica Chim. Acta.* – 2007. – Vol. 360, № 1. – P. 179–189.
11. *Bott, A. W.* Practical Problems in Voltammetry: 4. Preparation of Working Electrodes / A. W. Bott // *Current Separation.* – 1997. – Vol. 16, № 3. – P. 4–8.
12. *Grosser, D. K. Jr.* Cyclic voltammetry. Simulation and analysis of reaction mechanisms / D. K. Jr. Grosser. – Cuny: The City College of New York Chemistry Department, 1993.
13. *Saveant, J.-M.* Elements of molecular and biomolecular electrochemistry: an electrochemical approach to electron transfer chemistry / J.-M. Saveant. – A John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey: A John Wiley & Sons, Inc., 2006.
14. *Галюс, З.* Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс: пер. с польск. Б. Я. Каплан. – М.: Мир, 1974.

Поступила в редакцию 27.01.2015