

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
(ИОНХ РАН)



На правах рукописи

Лимарев Илья Павлович

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И НАПРАВЛЕННАЯ РЕБЕРНАЯ
ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ КЛАТРОХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА
И КОБАЛЬТА(II) ПОД ДЕЙСТВИЕМ N-, S-, O-СОДЕРЖАЩИХ МОНО-
ИЛИ ДИНУКЛЕОФИЛОВ**

1.4.1 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва - 2025

Работа выполнена в Лаборатории нанобиоматериалов и биоэффекторов для тераностики социально-значимых заболеваний ИОНХ РАН.

Научный руководитель: **Волошин Ян Зигфридович,**

доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией нанобиоматериалов и биоэффекторов для тераностики социально-значимых заболеваний ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Официальные оппоненты: **Буслаева Татьяна Максимовна,**

доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химии и технологии редких элементов имени К.А. Большакова, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет"

Ковальчукова Ольга Владимировна,

доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой неорганической и аналитической химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет" (ИГХТУ)

Защита диссертации состоится «19» марта 2025 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета 01.4.001.91 по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31 (конференц-зал ИОНХ РАН).

С диссертацией можно ознакомиться у Учёного секретаря ИОНХ РАН (Ленинский пр-т, д. 31) и на сайте ИОНХ РАН <http://www.igic.ras.ru/>

Автореферат разослан «18» февраля 2025 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Бузанов Г.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы

Клеточные комплексы металлов (клатрохелаты) являются макрополициклическими координационными соединениями, обладающими высокой термодинамической и кинетической устойчивостью и необычными химическими и физико-химическими характеристиками, которые обусловлены уникальными свойствами их инкапсулированного иона металла в объемной трёхмерной полости координированного к нему макробициклического лиганда. Лиганды этого типа содержат одну или две так называемые «сшивающие» группы, которые стабилизируют трёхмерную структуру за счёт образования новых хелатных циклов. Известно значительное число различных классов клатрохелатных комплексов, каждый из которых обладает своими уникальными характеристиками, что позволяет реализовать различные пути их практического использования в ряде областей современной химической науки и материаловедения. Некоторые из них являются перспективными элементами молекулярных и супрамолекулярных устройств и систем, включая высокоэффективные и высокоселективные катализаторы ряда практически важных фотохимических и редокс-процессов, компоненты иницирующих систем для полимеризации, биологически активные соединения, медиаторы переноса электрона, высокочувствительные аналитические реагенты, катион- и анион-рецепторы, мономолекулярные магниты и молекулярные магнитные материалы на их основе, а также парамагнитные зонды для МРТ-диагностики и структурной биологии. Наличие реакционноспособных групп или заместителей в их инкапсулирующих макрополициклических лигандах позволяет проводить постсинтетическую апикальную или рёберную функционализацию молекул клатрохелатов, что, в частности, открывает возможности реализовать их супрамолекулярные взаимодействия типа «хозяин – гость» с заданными биологическими мишенями, а также эффективно иммобилизовать их на поверхность углеродных и оксидных материалов различных типов.

Широкий круг методов получения и постсинтетической модификации таких трёхмерных молекул позволяет реализовать их апикальную и рёберную функционализацию с использованием классических реакций (элемент)органической химии, включая электрофильное, нуклеофильное, металл-промотируемое и свободно-радикальное замещение, C–C кросс-сочетание, а также реакций переметаллирования и

макробициклизации, темплатной и иминной конденсации. Эти реакции могут быть использованы для направленного («умного») молекулярного дизайна соединений этого типа и их гибридных производных (в частности, карборанилоклатрохелатов) с заданными составом, строением и физико-химическими характеристиками (прежде всего, клеточных комплексов с инкапсулированными ионами железа(II) и кобальта(II)). Разработка стратегий синтеза и конкретных методик получения таких металл-центрированных 3D-молекулярных платформ с функционализирующими реакционноспособными векторными или донорными терминальными группами несомненно является **актуальной задачей** современной координационной и супрамолекулярной химии. На момент начала работы были известны клатрохелатные комплексы железа(II) и кобальта(II), содержащие терминальные (поли)ароматические заместители, связанные с макробициклическим остовом атомами серы. Однако, хорошо известно, что соединения серы являются «каталитическими ядами», особенно таковыми в случае металлов платиновой группы (в частности, рутения). Поэтому представлялось несомненно интересным использовать азот- и кислородсодержащие нуклеофильные агенты с терминальным полиароматическим фрагментом вместо их серосодержащих аналогов.

В то же время, в известных ранее гибридных клатрохелатах *d*-металлов, включающих полиэдрические соединения бора, трёхмерные фрагменты соединены одинарной С–С связью, что приводит к структурной жёсткости таких молекул и может ухудшать их целевые характеристики как потенциальных биоэффекторов. Поэтому, была предложена новая стратегия получения гибридных карборанилоклатрохелатов с использованием реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения, приводящей к целевым гибридным политопным комплексам, содержащим структурно-лабильный мостиковый фрагмент, что позволяет эффективно осуществлять их супрамолекулярное связывание с заданной биологической мишенью. Благодаря этому может быть также проведена тонкая настройка пространственной структуры и функционализация этих гибридных молекул с использованием биорелевантных заместителей.

Основные исследования были проведены в рамках выполнения Госзадания ИОНХ РАН в области фундаментальных исследований, а также грантов РФФИ (18-29-23007 и 19-33-60047) и РФФИ (16-13-10475, 19-73-00300, 21-73-20145 и 24-13-00230), что также подтверждает их актуальность.

Цель работы:

Разработка стратегий и методов получения рёберно-функционализированных клатрохелатов железа или кобальта(II) и их гибридных производных с заданными реакционной способностью и физико-химическими характеристиками.

Задачи работы:

- Получение хлорклатрохелатов железа и кобальта(II) с (не)эквивалентными рёберными хелатирующими фрагментами и разработка методов их постсинтетической функционализации;
- Получение полигалогеноклатрохелатов железа(II) с апикальными векторными заместителями и их рёберно-функционализированных производных;
- Разработка стратегий направленного синтеза и методик получения гибридных рёберно-функционализированных трис- α -диоксиматов железа(II) с терминальными карборанильными группами;
- Получение азот- и серосодержащих клатрохелатов железа(II) и кобальта(II) с терминальными полиароматическими группами, дизайн молекул которых направлен на их эффективную иммобилизацию на поверхность углеродных материалов;
- Определение состава, установление пространственной и электронной структуры и реакционной способности полученных новых клатрохелатов железа(II) и кобальта(II) и политопных соединений на их основе

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов:

- Получены новые трис- α -диоксиматные клатрохелаты железа(II) с терминальными функционализирующими группами в их апикальных ароматических заместителях и изучена их реакционная способность;
- Разработаны новые методы и методики направленного синтеза рёберно-функционализированных трис- α -диоксиматов железа(II) и кобальта(II) с терминальными полиароматическими группами, дизайн молекул которых направлен на их эффективную иммобилизацию на поверхность углеродных материалов;
- Установлено, что все полученные серо- и азотсодержащие клатрохелаты металлов(II) этого типа в их гомогенных растворах являются электрокатализаторами реакции выделения водорода $2H^+/H_2$;

- Разработаны методы и методики синтеза гибридных карборанилоклатрохелатов железа(II);

- С использованием современных физических и физико-химических методов исследования (включая РСА), установлены состав и структура полученных новых клеточных комплексов железа и кобальта(II).

Положения, выносимые на защиту:

- Методики синтеза новых клатрохелатных комплексов железа(II) с терминальными карборанильными группами.

- Методики синтеза новых азот- и серосодержащих клатрохелатных комплексов железа(II) и кобальта(II) с терминальными полиароматическими группами в их функционализирующих заместителях.

- Методики синтеза полигалогеноклатрохелатов железа(II) с апикальными векторными заместителями и их рёберно-функционализованных производных.

- Данные о составе, пространственной и электронной структуре полученных клатрохелатных и гибридных комплексов с использованием современных физических и физико-химических методов исследований.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.1 – неорганическая химия (химические науки), по пунктам: П.1-П.3, П.5-П.7.

Достоверность и обоснованность результатов, методология и методы исследования. В работе использовалось современное, сертифицированное оборудование и комплекс взаимодополняющих методов химического, структурного и спектрального анализа, данные которых не противоречат друг другу. Достоверность информации о составе и строении полученных в ходе выполнения работы клеточных комплексов металлов подтверждена многократными воспроизводимыми экспериментами с использованием современных аналитических, физических и физико-химических методов исследований – элементного анализа, мультіядерной ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, ЭСП, а также РСА на монокристаллах (в том числе, с использованием синхротронных экспериментов).

Личный вклад автора

Диссертантом выполнен анализ научной литературы по теме исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту и выводы, проведён основной объём экспериментальных синтетических и спектральных исследований, осуществлена

обработка и интерпретация полученных результатов, проведены спектрофотометрические измерения методом ЭСП.

Физико-химические исследования проведены с использованием ресурсов ЦКП ИНЭОС РАН. Запись спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) осуществлена мл. научн. сотр. Беловой С.А. (ЛАБС №127, ИНЭОС РАН); масс-спектры MALDI-TOF были зарегистрированы канд. хим. наук Дудкиным С.В. (ЛАБС №127, ИНЭОС РАН). Элементный анализ на содержание углерода, водорода и азота выполнен сотрудниками Лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН. Монокристалльные рентгеноструктурные исследования были проведены канд. хим. наук Вологжаниной А.В. (ИНЭОС РАН) и Дороватовским П.В. (НИЦ Курчатовский институт). Адсорбционные эксперименты были выполнены мл. научн. сотр. Теплоноговой М.А. и мл. научн. сотр. Котцовым С.Ю. (ИОНХ РАН). Электрохимические измерения проводились докт. хим. наук Будниковой Ю.Г. и канд. хим. наук Хризанфоровой В.В. (ФИЦ КазНЦ РАН). Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю докт. хим. наук, проф. Волошину Я.З. за помощь на всех этапах работы, а также сотрудникам лаборатории нанобиоматериалов и биоэффекторов для тераностики социально-значимых заболеваний ИОНХ РАН и лаборатории алифатических борорганических соединений ИНЭОС РАН за помощь в обсуждении полученных результатов.

Апробация результатов работы и публикации. Основные результаты работ представлены на следующих всероссийских и международных конференциях: VIII Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (Туапсе, 2020), VII Международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Туапсе, 2021), III Научная конференция с международным участием «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений» (Казань, 2022), X Молодёжная конференция ИОХ РАН (Москва, 2023), XIV Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии (Москва, 2024) и X Международный симпозиум «Дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур» (Казань, 2024).

Основное содержание настоящей диссертационной работы на соискание учёной степени кандидата химических наук изложено в 17 публикациях, в том числе в 5 статьях в журналах, индексируемых в международных базах цитирования (Scopus и Web of Science), а также в тезисах 12 докладов на российских конференциях.

Объем и структура работы. Работа состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы. Она изложена на 130 страницах машинописного текста, содержит 5 таблиц, 31 схему и 28 рисунков. Список литературы включает 79 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, поставлены цели и задачи исследования.

В **главе 1** обобщены литературные данные о реакциях темплатной конденсации и нуклеофильного замещения клатрохелатов различных переходных металлов, а также о получении и свойствах гибридов клатрохелатных трис- α -диоксиматов 3d-металлов с полиэдрическими борводородами и функционализированных клеточных комплексов различными *S*-, *N*-, *O*-содержащими ароматическими и алифатическими заместителями. Приведены теоретические и экспериментальные данные о их реакционной способности, а также спектральных и электрохимических характеристиках известных к настоящему времени клатрохелатов такого типа.

В **главе 2** описана общая стратегия получения новых гибридных карборанилоклатрохелатов железа(II), азот- и серосодержащих клатрохелатов железа(II) и кобальта(II) с терминальными полиароматическими группами, а также полигалогеноклатрохелатов железа(II) с апикальными векторными заместителями и их рёберно-функционализированных макробициклических производных. Также приведены основные характеристики пространственной и электронной структуры полученных клеточных комплексов, установленные с использованием широкого круга физических и физико-химических методов исследований (в том числе, метода РСА).

На первом этапе был получен широкий круг клатрохелатных предшественников, содержащих один, два или шесть атомов хлора. Были использованы реакции темплатной конденсации на подходящем ионе 3d-металла как матрице, этот ион координирует и активирует три рёберных хелатирующих α -диоксиматных лигандных синтона, связанных между собой различными «сшивающими» агентами – кислотами Льюиса, в качестве которых, в частности, выступали различные функционализированные бороновые кислоты или эфират трёхфтористого бора. Молекулы полученных клатрохелатов железа(II) и кобальта(II) имеют различную симметрию, которая зависит от числа эквивалентных хлорсодержащих α -диоксиматных фрагментов в их инкапсулирующем макробициклическом лиганде.

На следующем этапе полученные моно-, ди- и гексахлороклатрохелатные предшественники претерпевали реакции их рёберной функционализации под действием различных реакционноспособных нуклеофильных агентов (схема 1), приводящих к образованию гибридных систем, содержащих линкерный алифатический или ароматический фрагмент, или клатрохелатов с одним или несколькими новыми циклическими рёберными фрагментами, содержащими атомы азота, кислорода или серы. В первом случае в качестве нуклеофильных агентов использовались *орто*-карборан-1-метилазид или азот- и серосодержащие реагенты с терминальной полиароматической группой и алифатическим спейсерным фрагментом. Во втором случае были использованы реакционноспособные серосодержащие (1,2-этандитиол или 1,2-бензилдитиол), азотсодержащие (этилендиамин) и кислородсодержащие (пирокатехин) динуклеофилы или их моонуклеофильные аналоги (*n*-бутантиол).

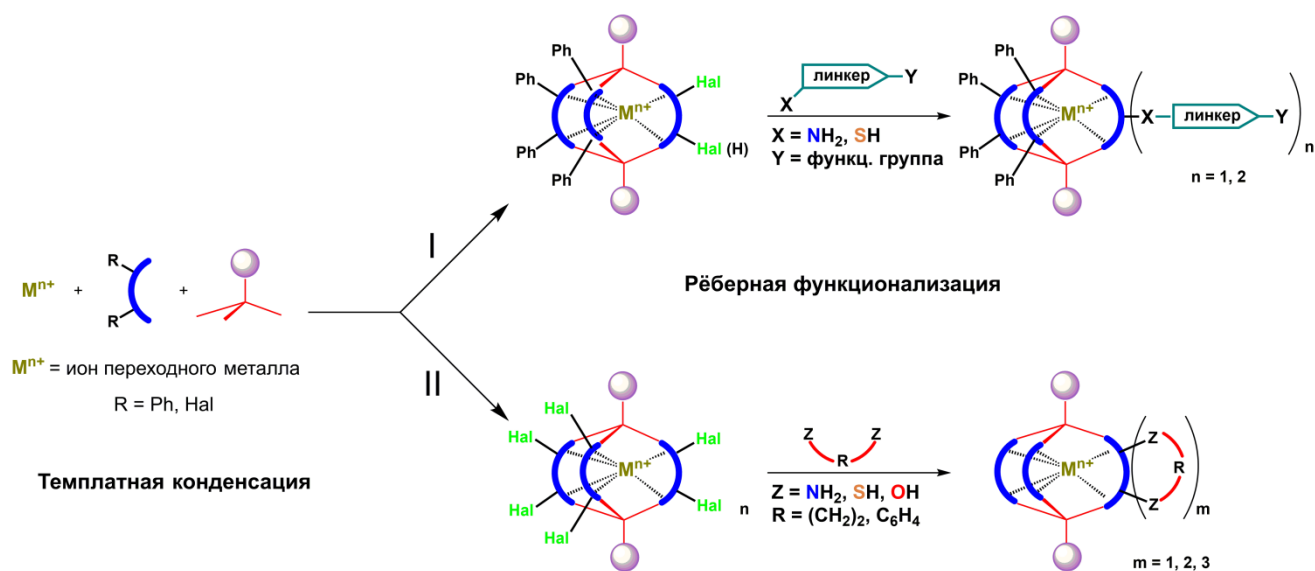


Схема 1. Пути рёберной функционализации полученных галогеноклатрохелатных предшественников.

Синтез, структура и спектральные характеристики гибридных карборанилоклатрохелатов железа(II)

Нуклеофильным замещением моно- и дихлоросодержащих предшественников **1** и **4** с инкапсулированным ионом железа(II) по схеме 2 в ацетонитриле при комнатной температуре под действием пропаргиламина как *N*-нуклеофила легко и с высоким выходом были получены соответствующие моно- и дифункционализированные клеточные комплексы железа(II) **2** и **11** с терминальной(-ыми) $C \equiv C$ связью(-ями). Эти реакционноспособные клеточные комплексы вступал в медь-катализируемую реакцию

1,3-диполярного циклоприсоединения под действием *орто*-карборан-1-метилазида в присутствии ацетата меди(II) в метаноле, приводящую к целевым гибридным карборанилоктатрохелатам железа(II) **3** и **12** с достаточно высокими выходами.

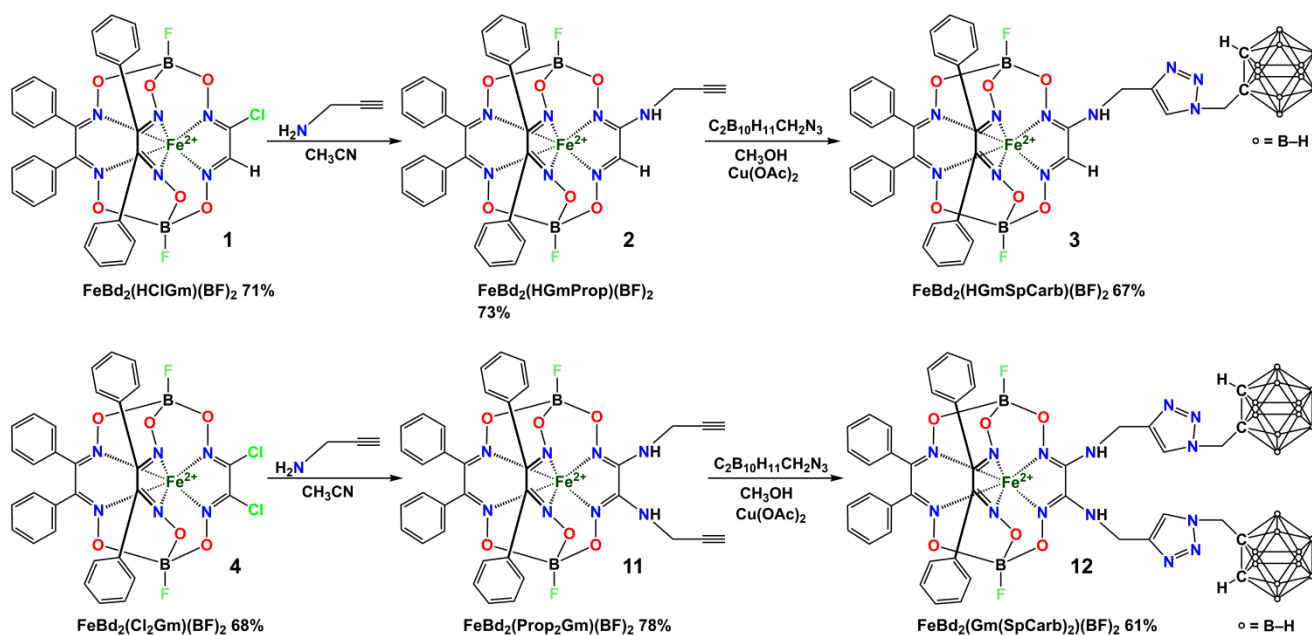


Схема 2. Получение гибридных моно- и дикарборанилоктатрохелатов железа(II).

Используя аналогичный подход, был получен ряд родственных соединений **5**, **6**, **7** и **8**, молекулы которых содержат в одном из трёх хелатирующих фрагментах квазиароматического остова морфолиновый, диэтиламинный или пропаргиламинный рёберный заместитель (схема 3). Полученные комплексы **7** и **8** вступали в дальнейшую реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения, которая привела к гибридным полиэдрическим морфолин- или диэтиламинсодержащим карборанилоктатрохелатам железа(II) **9** и **10**.

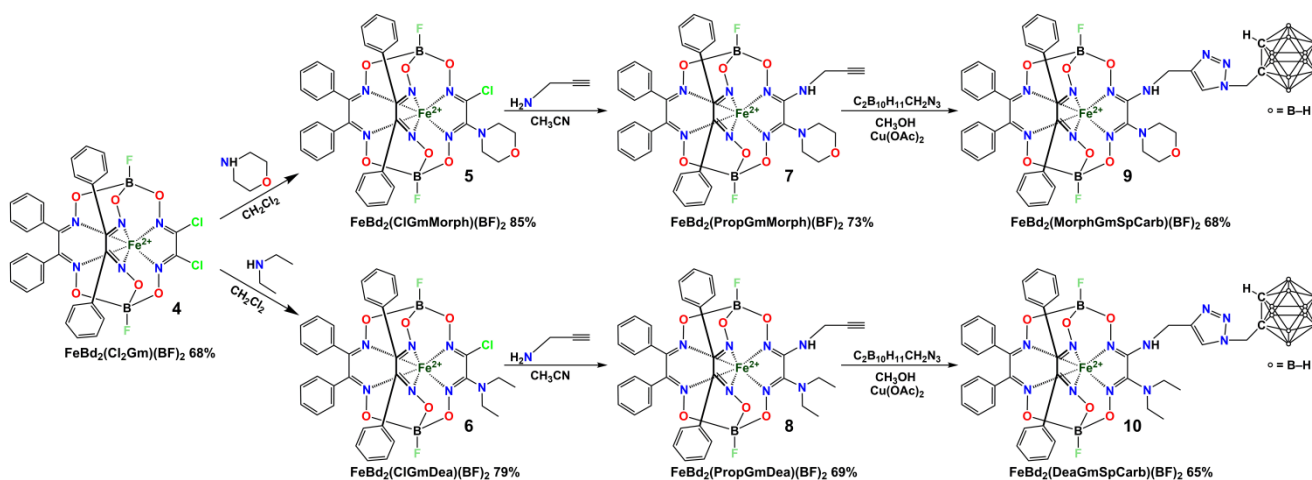


Схема 3. Получение морфолин- и диэтиламинсодержащих карборанилоктатрохелатов железа(II).

MALDI-TOF масс-спектры полученных карборанилоктатрохелатов железа(II) содержат интенсивные сигналы их молекулярных ионов, а также таковых их ионных ассоциатов с катионами Na^+ и K^+ (Рис. 1).

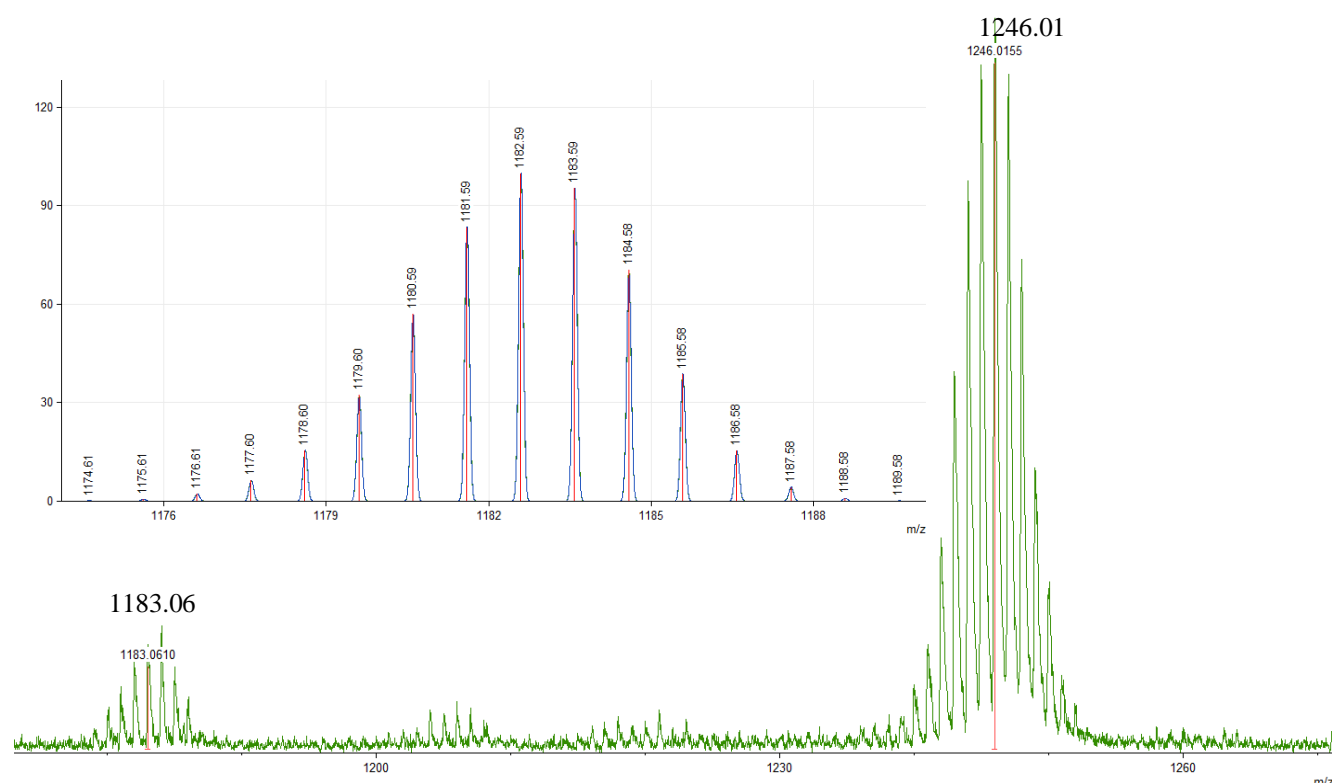


Рисунок 1. MALDI-TOF масс-спектр комплекса $\text{FeBd}_2(\text{Gm}(\text{SpCarb})_2)(\text{BF})_2$ (**12**). Вставка: теоретически рассчитанное изотопное распределение сигнала его молекулярного иона.

Молекулярные структуры пропаргиламинсодержащего комплекса **2** и гибридных карборанилоктатрохелатов железа(II) **3** и **10**, установленные методом РСА, показаны на рис. 2 и 3. Инкапсулированный ион железа(II) во всех трёх этих молекулах находится в центре его FeN_6 -координационного полиэдра, имеющего геометрию, промежуточную между тригональной призмой (ТП, угол искажения $\varphi = 0^\circ$) и тригональной антипризмой (ТАП, $\varphi = 60^\circ$); величины углов φ составляли 24.7, 24.9 и 28.0° для соединений **2**, **3** и **10**, соответственно.

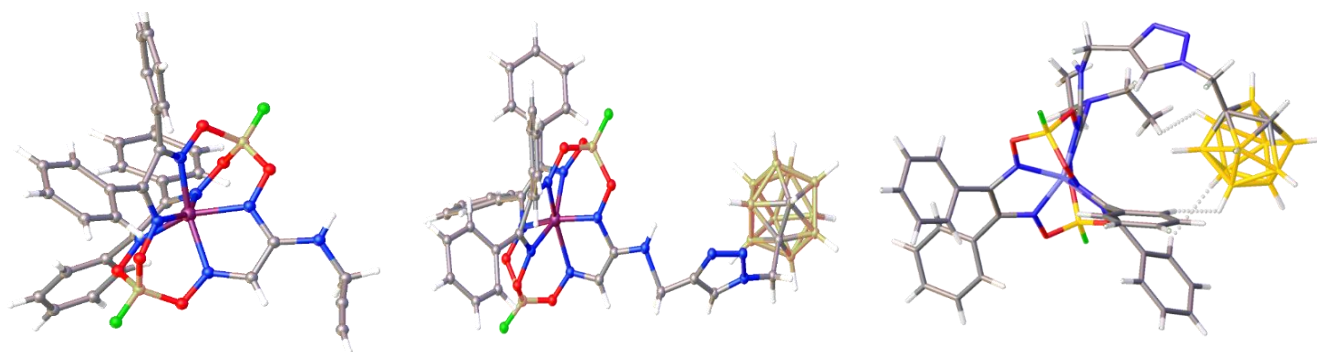


Рисунок 2. Молекулярные структуры комплексов **2** (слева), **3** (в центре) и **10** (справа).

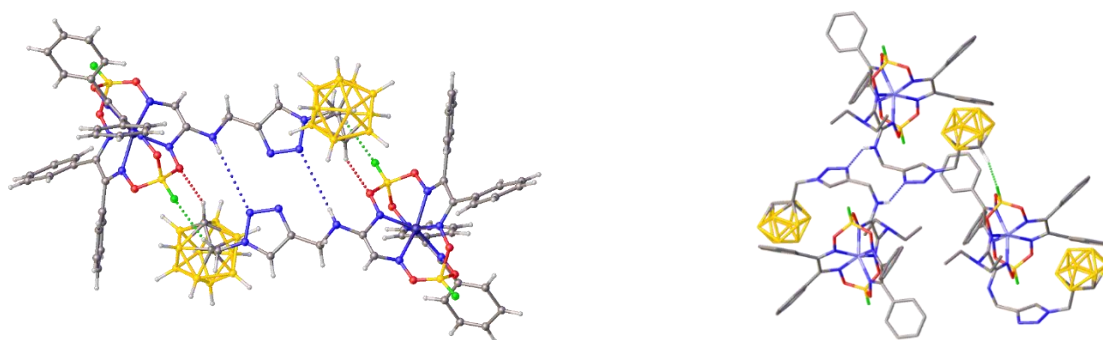


Рисунок 3. Образование карборанилоктатрохелатных димеров в кристалле комплекса **3** (слева) и фрагмент кристаллической упаковки комплекса **10** (справа).

Получение азот- и серосодержащих клатрохелатов железа(II) и кобальта(II) с терминальными полиароматическими группами

Нуклеофильное замещение моно- и дихлороклатрохелатных предшественников с инкапсулированными ионами железа(II) и кобальта(II) было осуществлено под действием соответствующих *S*-, и *N*-нуклеофилов с терминальными фенантренильными группами, молекулы которых содержали алифатический триметиленовый спейсерный фрагмент. Такое замещение под действием соответствующих нуклеофильных анионов, генерированных *in situ* в присутствии триэтиламина как органического основания, протекало в мягких условиях и приводило с умеренными или относительно высокими выходами к целевым рёберно-функционализированным моно- и дизамещенным азот- и серосодержащим макробициклическим комплексам, показанным на схеме 4.

ЭСП растворов синтезированных клатрохелатов железа(II) характерны для макробициклических трис- α -диоксиматов с инкапсулированным низкоспиновым ионом Fe^{2+} (электронная конфигурация d^6). В УФ-области этих спектров наблюдались интенсивные ($\epsilon \sim 2 \div 3 \cdot 10^4$ и $1 \div 2.5 \cdot 10^5$ моль $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$, соответственно) асимметричные полосы поглощения с максимумами при 260 и 300 нм, относящиеся к π - π^* -переходам в полиазометиновых фрагментах квазиароматического макробициклического остова. Наблюдаемые интенсивные полосы с максимумами в области 470 \div 510 нм отнесены к полосе переноса заряда (ППЗ) $\text{Fe}d^6 \rightarrow \text{L}\pi^*$, в то время как ЭСП растворов их кобальт(II)-содержащих аналогов с низкоспиновой электронной конфигурацией d^7 их инкапсулированного иона металла содержат значительно менее интенсивные ППЗ $\text{Co}d^7 \rightarrow \text{L}\pi^*$ около 380 нм. На рис. 4 приведены примеры ЭСП для монофенантренилсодержащих комплексов $\text{FeBd}_2(\text{HGmS}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})(\text{BF})_2$ **18** и $\text{FeBd}_2(\text{HGmNH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})(\text{BF})_2$ **20**.

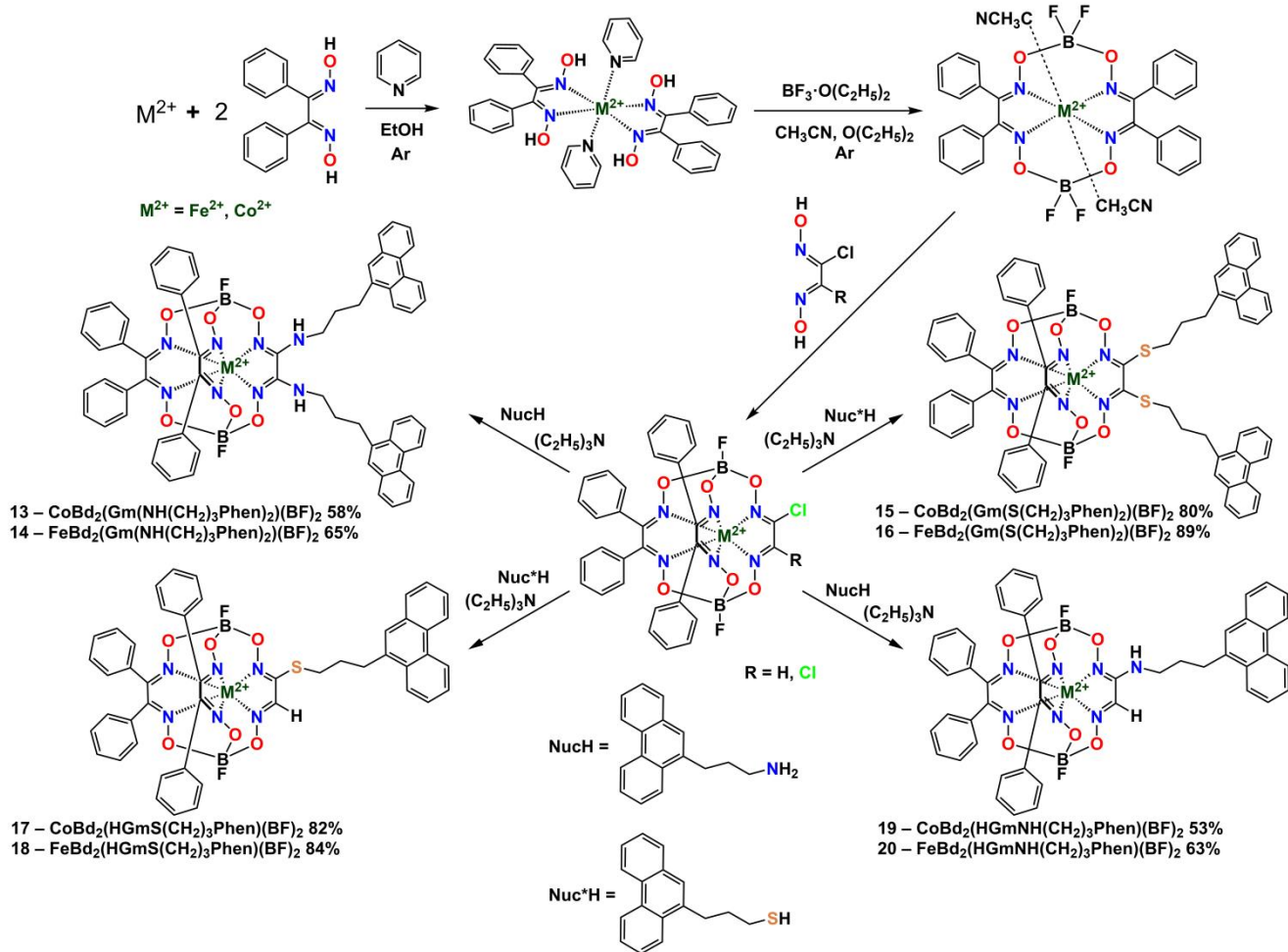


Схема 4. Получение азот- и серосодержащих клатрохелатов железа и кобальта(II) с терминальными полиароматическими группами.

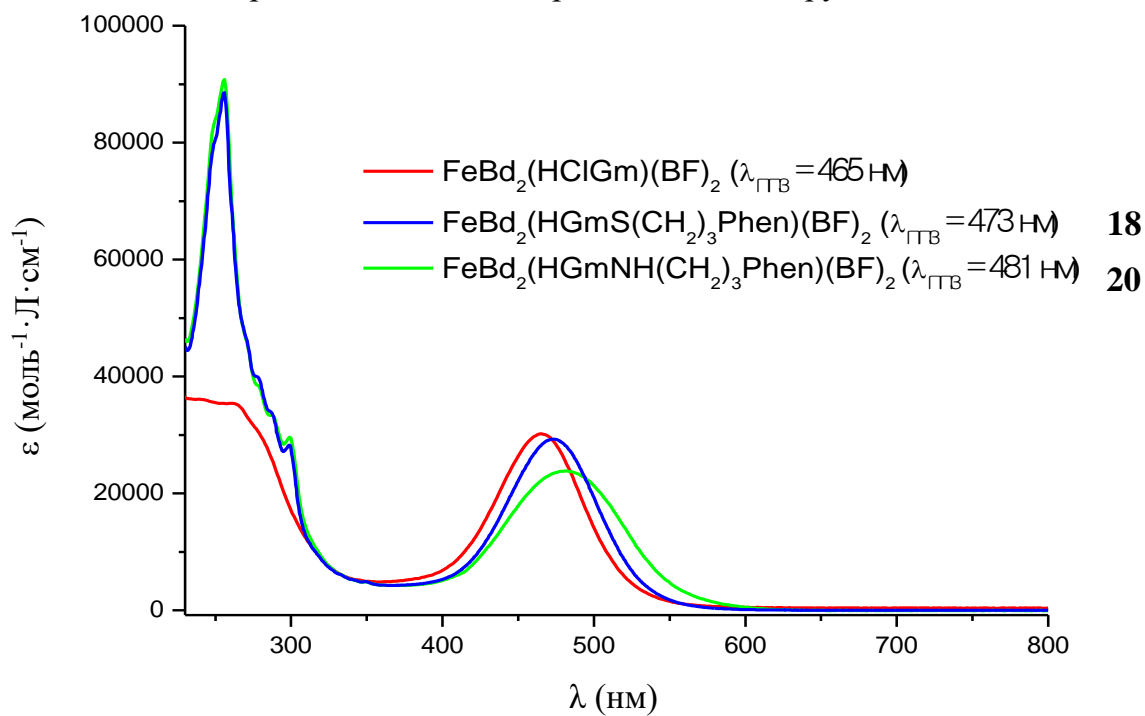


Рисунок 4. ЭСП монофенантренилсодержащих клатрохелатов железа (II) **18** (синим цветом) и **20** (зелёным цветом).

Число и положение сигналов в ^1H (рис. 5) и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектрах растворов синтезированных диамагнитных клеточных комплексов железа(II), а также соотношения интегральных интенсивностей сигналов протонов заместителей при их клатрохелатных остовах подтвердили состав и симметрию этих макробициклических молекул с неэквивалентными рёберными фрагментами. В частности, ^1H ЯМР-спектр клатрохелата $\text{FeVd}_2(\text{Gm}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2$ (**14**) содержит в области сильных полей сигналы трёх CH_2 -групп алифатического спейсерного фрагмента (рис. 5, 1–3); сигнал при 5.78 м.д. (4), линкерной NH -группы, а также ряд сигналов протонов фенильных групп (5–7) и терминальных фенантренильных фрагментов (8–16) в области слабых полей.

Молекулярные структуры комплексов $\text{FeVd}_2(\text{Gm}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2$ (**14**) и $\text{CoVd}_2(\text{Gm}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2$ (**13**), установленные с использованием синхротронного монокристалльного РСА, показаны на рис. 6. Эти клатрохелаты кристаллизуются с молекулами соответствующего растворителя: асимметричная элементарная ячейка кристалла макробициклического комплекса железа(II) содержит две молекулы хлористого метилена и 1.5 молекулы *n*-гексана, тогда как таковая его кобальт(II)-содержащего аналога содержит 1.5 молекулы бензола (рис. 7).

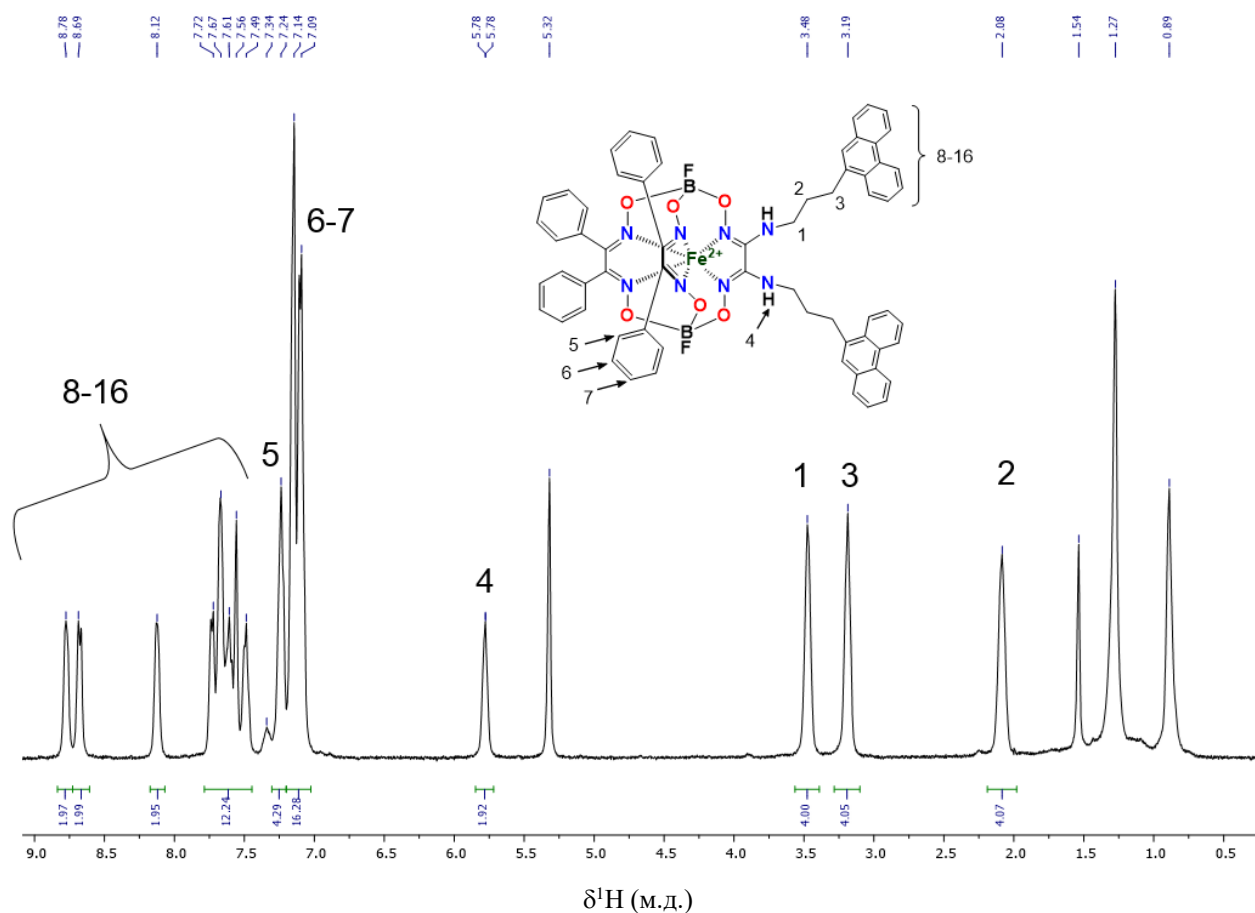


Рисунок 5. ^1H ЯМР-спектр клатрохелата $\text{FeVd}_2(\text{Gm}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2$ (**14**).

Была изучена электрокаталитическая активность полученных моно- и дифенантренилсодержащих клатрохелатов железа(II) и кобальта(II) в реакции выделения водорода (РВВ) $2\text{H}^+/\text{H}_2$ в их гомогенных растворах. Протонированная форма ДМФА ($\text{DMFA} \cdot \text{H}^+$)(OTf^-) была использована как источник протонов. Установлено, что все полученные серо- и азотсодержащие клатрохелаты металлов(II) с терминальными полиароматическими группами являются электрокатализаторами реакции выделения водорода $2\text{H}^+/\text{H}_2$ в их гомогенных растворах.

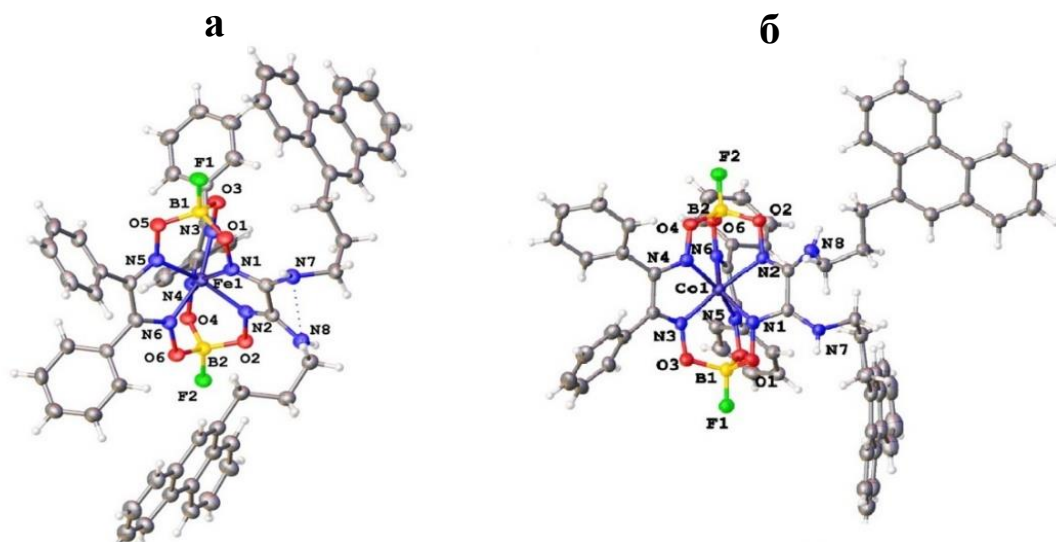


Рисунок 6. Молекулярные структуры комплексов **14** (а) и **13** (б).

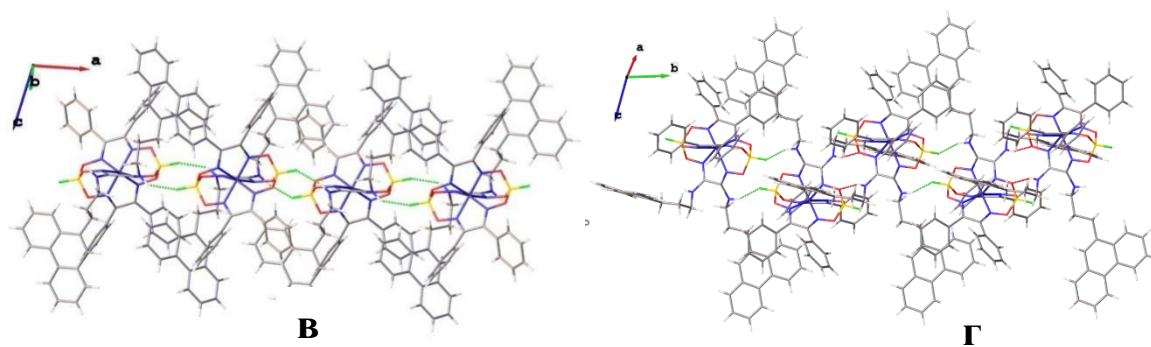


Рисунок 7. Фрагменты водород-связанных клатрохелатных цепочек (показаны пунктиром) в кристаллах сольватокмплексов $\text{FeBd}_2(\text{Gm}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_{14}$ и $\text{CoBd}_2(\text{Gm}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (в и г, соответственно).

Получение полигалогеноклатрохелатов железа(II) с апикальными векторными заместителями и их рёберно-функционализированных макробициклических производных

На начальном этапе была осуществлена реакция темплатной конденсации трёх молекул дихлорглюксима с ароматическими фенил-, 4-метоксифенил- и 3-формилфенилбороновыми кислотами на ионе железа(II) как наиболее эффективном

темплате. Осуществлённые реакции нуклеофильного замещения модельного гексахлороклатрохелата $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BC}_6\text{H}_5)_2$ (**21**), как макробициклического предшественника с апикальными фенильными группами под действием S_2 -, N_2 -алифатических и O_2 -ароматических нуклеофилов (в частности, 1,2-этандитиола, использованного для генерации *in situ* S -нуклеофильных моно- и дитиолят-анионов в присутствии триэтиламина как органического основания), представлены на схеме 5. На продукты этой реакции оказывают влияние как условия её проведения (температура и растворитель), так и мольное соотношение клатрохелатный предшественник – нуклеофил, составившее 1:1, 1:2 или 1:3. Проведённая оптимизация этих параметров позволила получить тетрахлордисульфидный, дихлортетрасульфидный и гексасульфидный макробициклические комплексы соответственно, с умеренными и относительно высокими выходами. Разработанные таким образом общие синтетические подходы и экспериментальные методики были затем успешно использованы для получения моно- и дизамещенных клатрохелатных производных N_2 -, O_2 - и S_2 -динуклеофилов исходя из гексахлороклатрохелатного предшественника $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{B}3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ (**26**) с терминальными функционализирующими группами в его апикальных ароматических заместителях (схема 6).

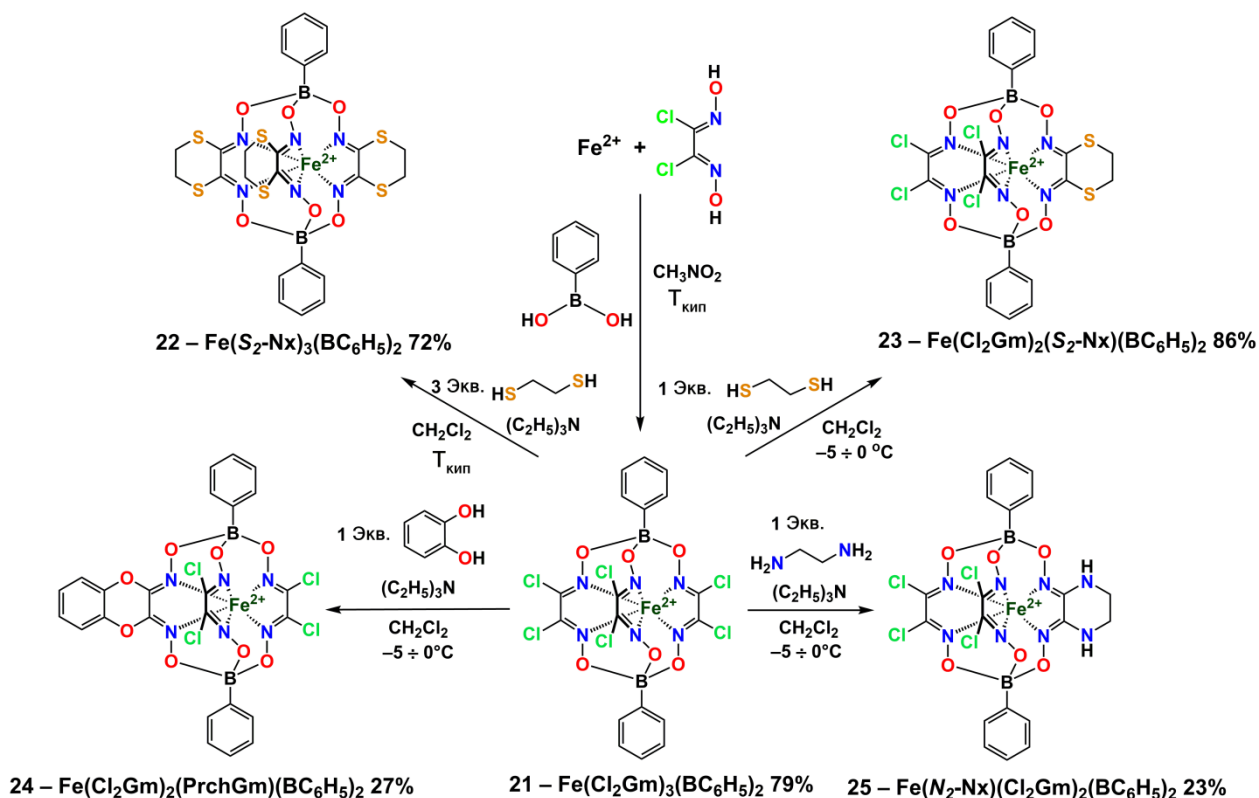


Схема 5. Синтез модельного гексахлороклатрохелата железа(II) (**21**) с апикальными фенильными заместителями и его постсинтетические превращения.

по схеме 7 к макробициклическому производному **34** с двумя терминальными векторными группами в его апикальных ароматических заместителях.

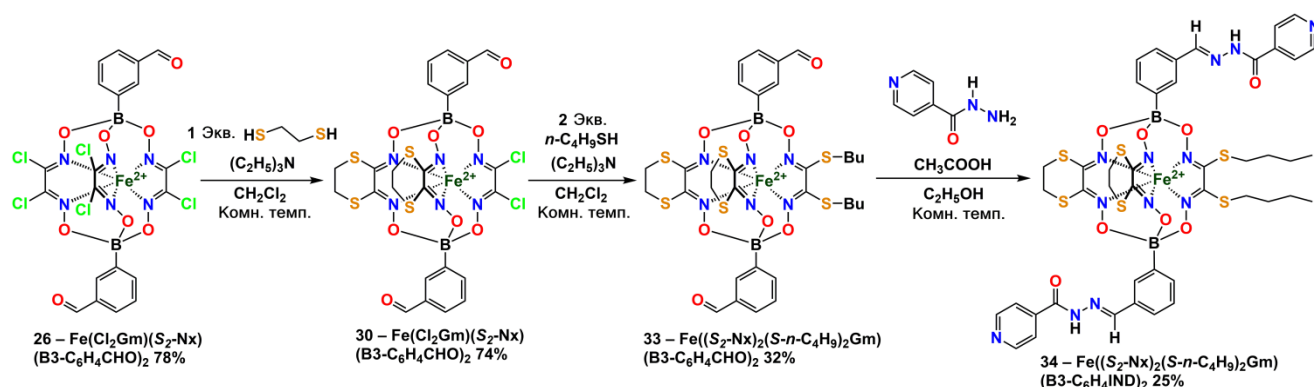


Схема 7. Постадийное нуклеофильное замещение гексахлороклатрохелата железа(II) **26**, приводящее к апикально-функционализированному комплексу **34** с векторными фармакофорными ионизидными фрагментами.

С использованием темплатной конденсации трёх дихлорглиоксиматных хелатирующих синтонов с двумя молекулами 4-метоксифенилбороновой кислоты как сшивающего агента на ионе железа(II) как матрице по схеме 8 был получен реакционноспособный гексахлорклатрохелат $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ (**35**) с терминальными функционализирующими группами. Этот апикально-функционализированный макробициклический предшественник легко претерпевал постадийное нуклеофильное замещение под действием S_2 - и O_2 -динуклеофильных алифатических (этандитиолат) или ароматических (пирокатехолат) агентов, образующих устойчивый(-е) X_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{O}$)-шестичленный(-е) рёберный(-е) заместитель(-е) в хелатирующем(-их) α -диоксиматном(-ых) фрагменте(-ах) его квазиароматического остова.

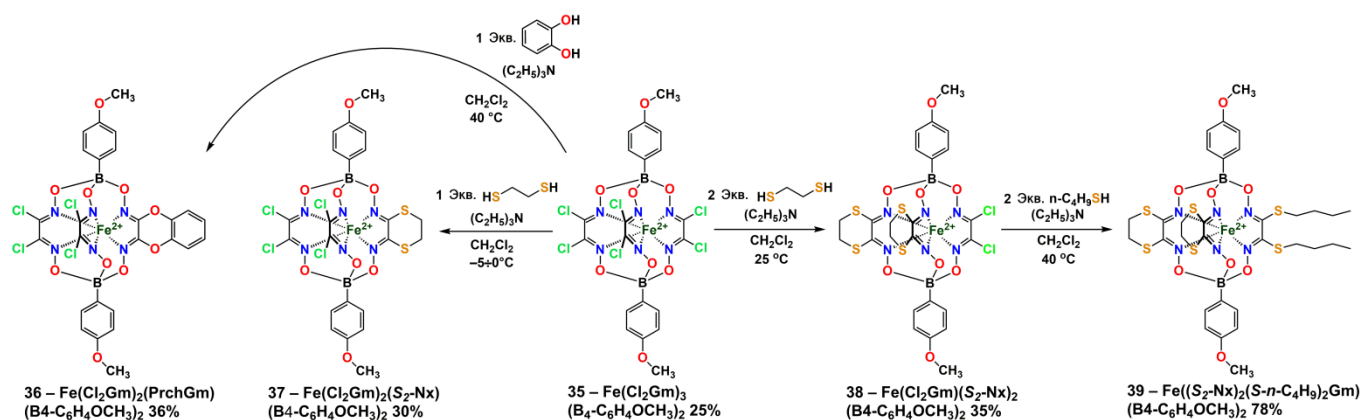


Схема 8. Темплатный синтез гексахлороклатрохелатного предшественника $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ (**35**) и его постсинтетические превращения.

Молекулярные структуры новых клатрохелатов железа(II) с терминальными 3-формилфенильными группами и их макробициклических производных с векторными изониазидными группами, а также таковых с терминальными 4-метоксифенильными группами, установленные методом РСА, показаны на рис. 9. Несмотря на наличие различных рёберных заместителей при их квазиароматическом трис- α -диоксиматном остове, эти клатрохелатные молекулы имеют сходный общий вид. FeN_6 -координационные полиэдры их инкапсулированного иона железа(II) имеют геометрию, промежуточную между ТП и ТАП. Молекулы комплексов **28** и **32** в соответствующих кристаллах участвуют в межмолекулярных стэкинг-взаимодействиях, как следует из рассчитанных величин их молекулярных площадей, а также таковых взаимодействий С...С в них: фрагменты PrchGm и C₆H₄S₂Gm обеих этих молекул упакованы параллельно апикальным ароматическим фрагментам соседних макробициклических частей (риунок 8), что способствует усилению этих межмолекулярных $\pi\cdots\pi$ стэкинг-взаимодействий.

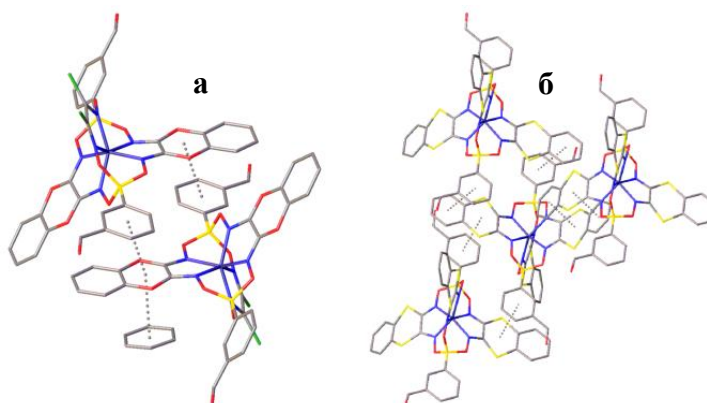


Рисунок 8. Фрагменты кристаллических упаковок клатрохелатов

28 (а) и **32** (б) (межмолекулярные стэкинг-взаимодействия показаны пунктиром)

При переходе от гексахлоросодержащего клатрохелатного предшественника **26** с терминальными 3-формилфенильными группами к его пирокатехин-дизамещенному производному **28** в ¹H ЯМР-спектрах их растворов наблюдалось возникновение двух мультиплетных сигналов α - и β -протонов его ароматических колец в рёберных заместителях последнего при 7.24 и 7.33 м.д. Сигналы протонов 3-формилфенильных апикальных заместителей при клатрохелатном остове практически не сместились. В ¹³C{¹H} ЯМР-спектре клеточного комплекса **28** возникли новые сигналы атомов углерода вышеупомянутых рёберных заместителей при 118 и 127 м.д., а также сигналы азотинового OC=N и *imco*-OC=C атомов углерода при 139 и 136 м.д., соответственно (рис. 10).

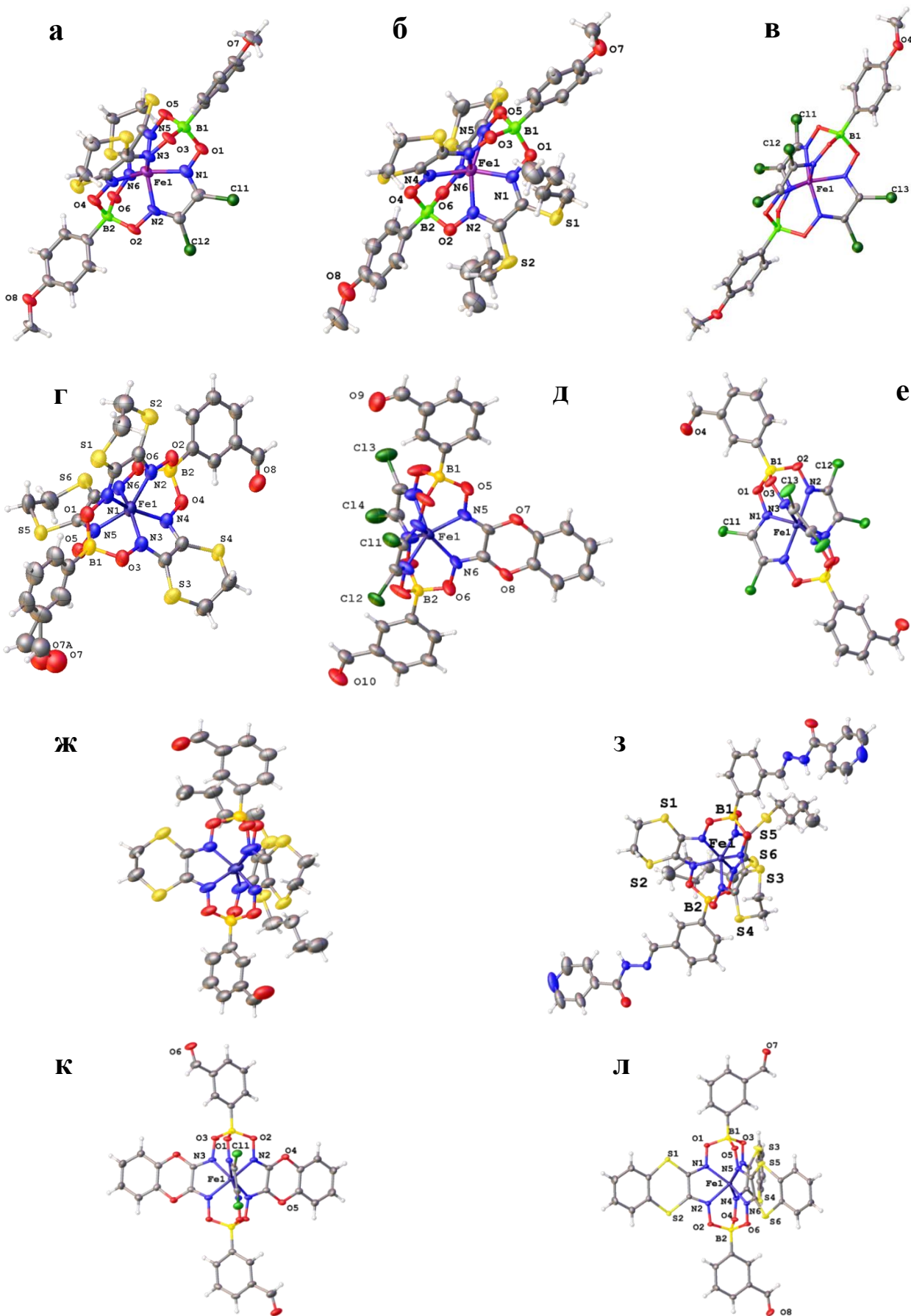


Рисунок 9. Общий вид клатрохелатных молекул 38, (а), 39 (б), 35 (в), 31 (г), 27 (д), 26 (е) 33 (ж), 34 (з), 28 (к) и 32 (л).

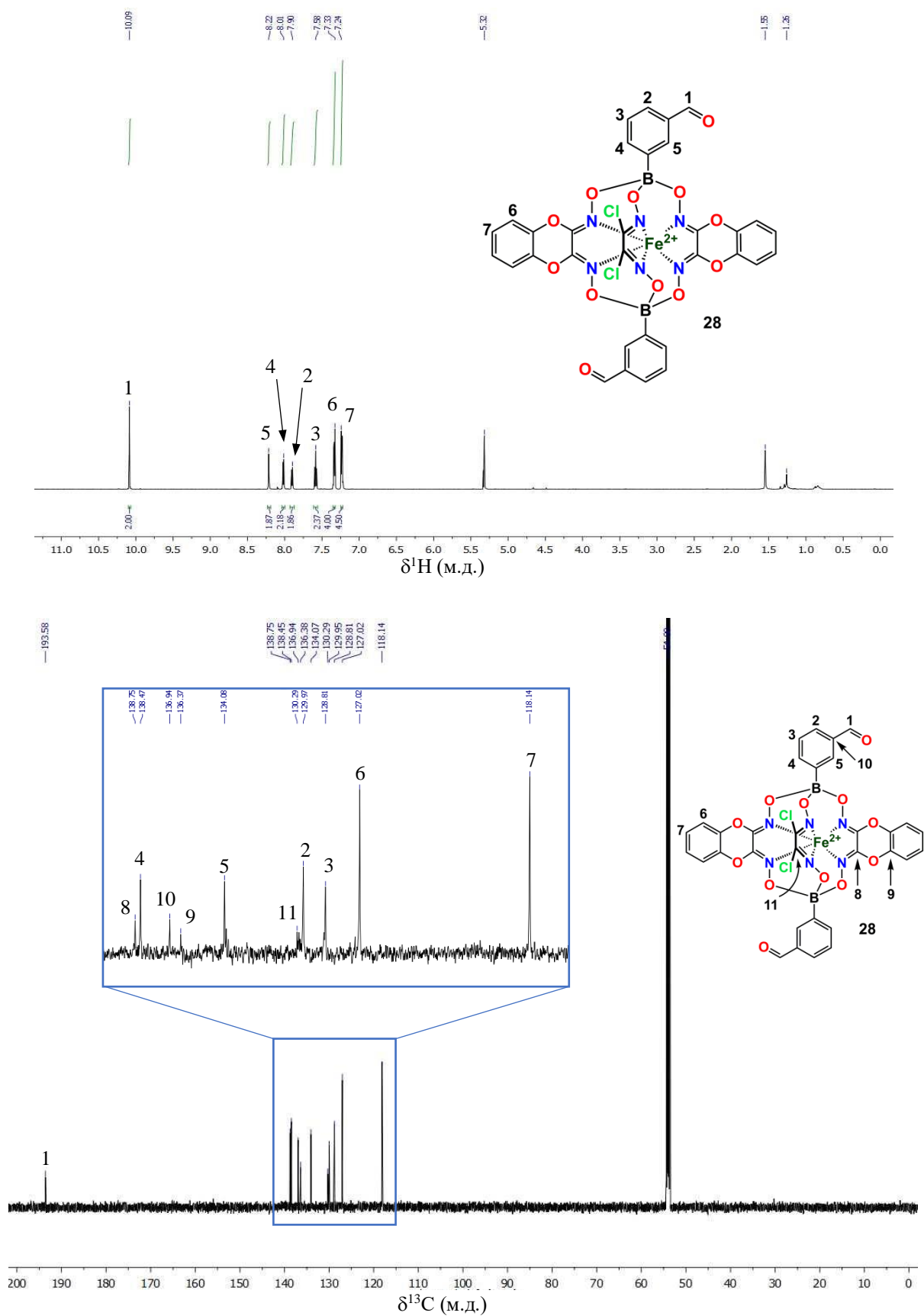


Рисунок 10. ¹H (вверху) и ¹³C{¹H} (внизу) ЯМР-спектры раствора комплекса Fe(Cl₂Gm)(PrchGm)₂(B₃-C₆H₄CHO)₂ (**28**) в CD₂Cl₂.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы постсинтетической рёберной функционализации реакционноспособных хлороклатрохелатных предшественников под действием алифатических S_2 -, N_2 - и ароматических S_2 -, O_2 -динуклеофилов, приводящие к полигалогеноклатрохелатам железа(II) с апикальными векторными заместителями.

2. Разработаны стратегии направленного синтеза и методики получения гибридных рёберно-функционализированных трис- α -диоксиматов железа(II) с терминальными карборанильными группами, а также азот- и серосодержащих клатрохелатов железа(II) и кобальта(II) с терминальными полиароматическими группами.

3. Впервые получено и охарактеризовано с использованием современных физических и физико-химических методов исследования 34 функционализированных клатрохелата этих $3d$ -металлов, кристаллическая и молекулярная структура пятнадцати из которых была определена методом РСА их монокристаллов.

4. Установлено, что все полученные серо- и азотсодержащие клатрохелаты металлов(II) с терминальными полиароматическими группами в их гомогенных растворах являются электрокатализаторами реакции выделения водорода $2H^+/H_2$;

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

Публикации в рецензируемых журналах:

1. G.E. Zelinskii, A.S. Belov, A.V. Vologzhanina, **I.P. Limarev**, A.A. Pavlov, V.A. Olshevskaya, A.V. Makarenkov, P.V. Dorovatovskii, E.G. Lebed, Y.Z. Voloshin. Iron(II) clathrochelate with terminal triple C≡C bond and its carboranoclathrochelate derivative with a flexible linker between the polyhedral cages: synthesis and X-Ray structure. // Chem. Select, 2019, v. 4, p. 11572– 11577. DOI: 10.1002/slct.201902888

2. G.E. Zelinskii, **I.P. Limarev**, A.V. Vologzhanina, V.A. Olshevskaya, A.V. Makarenkov, P.V. Dorovatovskii, A.S. Chuprin, M.A. Vershinin, S.V. Dudkin, Y.Z. Voloshin. Synthesis and structure of the bis- and tris-polyhedral hybrid carboranoclathrochelates with functionalizing biorelevant substituents – the derivatives of propargylamine iron(II) clathrochelates with terminal triple C≡C bond(s). // Molecules, 2021, v. 26, p. 3635. DOI: 10.3390/molecules26123635

3. **I.P. Limarev**, G.E. Zelinskii, D.O. Mosov, A.V. Vologzhanina, P.V. Dorovatovskii, V.A. Lazarenko, E.G. Lebed, Y.Z. Voloshin. Multistep synthesis, reactivity and X-ray structure of the anisole-terminated iron(II) polyhalogenoclathrochelates and their monoribbed-functionalized macrobicyclic derivatives. // Trans. Met. Chem., 2022, v. 47, p. 321 – 331. DOI: 10.1007/s11243-022-00515-6

4. **I.P. Limarev**, G.E. Zelinskii, S.A. Belova, P.V. Dorovatovskii, A.V. Vologzhanina, E.G. Lebed, Y.Z. Voloshin. Monoribbed-functionalized macrobicyclic iron(II) complexes decorated with terminal reactive and vector groups: synthetic strategy, chemical transformations and structural characterization. // Chin. J. Chem., 2022, v. 40, p. 2089 – 2105 DOI: 10.1002/cjoc.202200191

5. **I.P. Limarev**, S.A. Belova, A.V. Vologzhanina, P.V. Dorovatovskii, Y.N. Budnikova, V.V. Khrizanforova, G.K. Sterligov, S.A. Grigoriev, S.Yu. Kottsov, M.A. Teplonogova, V.K. Ivanov, A.G. Dedov, Y.Z. Voloshin. In a search of the single-atom electrocatalysts for hydrogen production: the first sulfur-free mono- and diphenanthrenyl-terminated iron and cobalt(II) clathrochelates *versus* their thioanalogs. // Proc. Saf. Env. Protec., 2024, v. 192, p. 285 – 299 DOI: 10.1016/j.psep.2024.10.030

Публикации в сборниках и материалах конференций:

1. Зелинский Г.Е., **Лимарев И.П.**, Лебедь Е.Г., Вологжанина А.В., Волошин Я.З. Получение рёберно-функционализированных трис- α -диоксиматных клатрохелатов железа(II) нуклеофильным замещением с низкоактивными терминально-функционализированными аминами – потенциальных биологических эффекторов, их структура и свойства. // Тезисы докладов IX Международной конференции Российского химического общества имени Д. И. Менделеева. Россия, Москва, 2018, С. 99 – 101

2. Зелинский Г.Е., **Лимарев И.П.**, Белов А.С., Павлов А.А., Ольшевская В.А., Макаренков А.В., Дороватовский П.В., Лебедь Е.Г., Волошин Я.З. Синтез функционализированных гибридных аминокарборансодержащих клатрохелатов железа(II) и их морфолино- и диэтиламиносодержащих предшественников. // Тезисы докладов X конференции молодых учёных по общей и неорганической химии. Россия, Москва, 2020, С. 272.

3. **Лимарев И.П.**, Зелинский Г.Е., Белов А.С., Вологжанина А.В., Павлов А.А., Ольшевская В.А., Макаренков А.В., Дороватовский П.В., Лебедь Е.Г., Волошин Я.З. Синтез, пространственное строение и свойства макробициклических клатрохелатов железа(II) с карборанилсодержащими рёберными заместителями. // Тезисы докладов X конференции молодых учёных по общей и неорганической химии. Россия, Москва, 2020, С. 276.

4. **Лимарев И.П.**, Зелинский Г.Е., Вологжанина А.В., Ольшевская В.А., Макаренков А.В., Дороватовский П.В., Волошин Я.З. Синтез и структура полиэдрических гибридных карборанклатрохелатов железа (II) с функционализирующими биорелевантными заместителями. // Тезисы докладов VIII Международной конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов. Россия, Туапсе, 2020, С. 70.

5. **Лимарев И.П.**, Зелинский Г.Е., Белов А.С., Вологжанина А.В., Лебедь Е.Г., Волошин Я.З. «Молекулярная индустрия» клеточных комплексов металлов для биотестирования: Синтез и структура апикально-функционализованных моно-, ди- и трехреберно-замещенных производных гексахлороклатрохелатов железа(II) с S₂- и O₂-алициклическим(-и) реберным(-и) фрагментом(-ами). // Тезисы докладов VII Международной конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела». Россия, Туапсе, 2021, С. 90.

6. **Лимарев И.П.**, Зелинский Г.Е., Белов А.С., Вологжанина А.В., Лебедь Е.Г., Волошин Я.З. Синтез и структурная характеристика новых реакционноспособных монорёберно-функционализованных тетрахлороклатрохелатов железа(II) – производных алифатических и ароматических O₂- и S₂- динуклеофилов. // Тезисы докладов XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Россия, Туапсе, 2021, С. 404-405.

7. **Лимарев И.П.**, Зелинский Г.Е., Белов А.С., Вологжанина А.В., Лебедь Е.Г., Волошин Я.З. Селективная монорёберная функционализация гексахлороклатрохелатов железа(II) под действием O₂- и S₂-динуклеофилов. // Тезисы докладов XI конференции молодых учёных по общей и неорганической химии. Россия, Москва, 2021, С. 90.

8. **Лимарев И.П.**, Зелинский Г.Е., Волошин Я.З. Синтез и дальнейшая рёберная функционализация анизол-содержащего гексахлороклатрохелата железа(II) под действием S-, S₂-алифатических и O₂-ароматических нуклеофилов. // Тезисы докладов IX Международной конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов. Россия, Туапсе, 2020, С. 57.

9. Мосов Д.О., **Лимарев И.П.**, Зелинский Г.Е., Волошин Я.З. Синтез и структура 4-метоксифенилборатных рёберно-функционализованных ди- и тетрахлороклатрохелатов железа(II) – производных алифатических S- и ароматических O-нуклеофилов. // Тезисы докладов III научной конференции с международным участием «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений». Россия, Казань, 2022, С. 147.

10. Мосов Д.О., **Лимарев И.П.**, Волошин Я.З. Многостадийный синтез ряда рёберно-функционализованных клатрохелатов железа(II) с апикальными биорелевантными анизольными фрагментами. // Тезисы докладов X Молодёжной конференции ИОХ РАН. Россия, Москва, 2023, С. 48.

11. **Лимарев И.П.**, Теплоногова М.А., Котцов С.Ю. Моно- и дифенантренилсодержащие клатрохелаты железа и кобальта(II), образующие устойчивые супрамолекулярные ассоциаты на поверхности углеродных материалов как моноатомные электрокатализаторы для получения молекулярного водорода. // Тезисы докладов X Международного симпозиума «Дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур». Россия, Казань, 2024, С. 54.

12. **Лимарев И.П.**, Теплоногова М.А., Котцов С.Ю. Синтез моно- и дифенантренилсодержащих клатрохелатов железа и кобальта(II) – перспективных электрокатализаторов реакции выделения водорода 2H⁺/H₂, их строение и физическая адсорбция на практически важные углеродные материалы. // Тезисы докладов XIV конференции молодых учёных по общей и неорганической химии. Россия, Москва, 2024, С. 190.