

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

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

Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Волошин Ян Зигфридович

Москва 2024

Содержание

Введение	3
1. Литературный обзор	8
1.1 Реакции темплатной конденсации	15
1.2 Получение реакционноспособных галогеноклатрохелатов <i>d</i> -металлов	17
1.3 Реакции нуклеофильного замещения атомов галогенов в рёберных хелатирующих фрагментах макробициклических трис- α -диоксиматов <i>d</i> -металлов	18
1.4 Получение гибридных клатрохелатных трис- α -диоксиматов железа(II) с замещёнными полиэдрическими борводородами	23
1.5 Рёберно-функционализированные трис- α -диоксиматы железа и кобальта(II) с <i>S</i> -, <i>N</i> - и <i>O</i> -содержащими ароматическими и алифатическими заместителями	29
2. Обсуждение результатов	36
2.1 Синтез, структура и спектральные характеристики гибридных карбораноклатрохелатов железа(II)	38
2.2 Получение азот- и серусодержащих производных клатрохелатов железа и кобальта(II) с концевыми полиароматическими группами	50
2.3 Получение полигалогеноклатрохелатов железа(II) с апикальными векторными заместителями и их рёберно-функционализированных макробициклических производных	70
3. Экспериментальная часть	97
3.1 Характеристики физических и физико-химических методов исследования	97
3.2 Исходные вещества	98
3.3 Методики синтеза комплексов и их спектральные характеристики	98
4. Список литературы	125

Введение

Клеточные комплексы металлов (клатрохелаты) являются макрополициклическими координационными соединениями, обладающими необычными термодинамическими характеристиками, химическими и физико-химическими свойствами, которые обусловлены уникальными свойствами их центрального иона металла, инкапсулированного в объемной трёхмерной полости лиганда, в составе которого донорные атомы координированы к этому иону. Эти лиганды содержат одну или две т.н. «сшивающие» группы, которые стабилизируют трёхмерную структуру за счёт образования новых хелатных циклов. Известно значительное число различных классов координационных соединений этого типа, каждый из которых обладает своими уникальными характеристиками, что позволяет реализовать пути для их практического использования в ряде областей современной химической науки и материаловедения. Некоторые из них позволяют создать молекулярные и супрамолекулярные устройства и системы, 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 системы и молекулярные магнитные материалы на их основе, 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 молекул позволяет реализовать их апикальную и рёберную

функционализацию с использованием классических реакций (элементо)органической химии, таких как электрофильное, нуклеофильное, металл-промотируемое и свободнорадикальное замещение, C–C кросс-сочетание, а также реакций переметаллирования и макробикиклизации, темплатной и иминной конденсации. Эти реакции могут быть использованы для направленного («умного») молекулярного дизайна соединений этого типа и их гибридных производных, таких как карборанилоклатрохелаты, с заданными составом и физико-химическими свойствами (прежде всего, комплексов с инкапсулированными ионами железа и кобальта(II)). Разработка стратегий синтеза и конкретных методик получения таких металл-центрируемых 3D-молекулярных платформ с функционализирующими реакционноспособными, векторными или донорными терминальными группами несомненно является **актуальной задачей** современной координационной и супрамолекулярной химии.

Основные исследования были проведены в рамках выполнения Госзаданий ИОНХ РАН и ИНЭОС РАН в области фундаментальных исследований, а также грантов РФФИ (№ 18-29-23007, 19-33-60047) и РНФ (№ 16-13-10475, 21-73-20145, 24-13-00230, 19-73-00300), 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 хлороклатрохелатов железа и кобальта(II) с неэквивалентными рёберными хелатирующими фрагментами;
- получение полигалогеноклатрохелатов железа(II) с апикальными векторными заместителями и их рёберно-функционализированных производных;

- разработка методов постсинтетической рёберной функционализации реакционноспособных хлороклатрохелатных предшественников;

- разработка стратегий направленного синтеза и методик получения гибридных рёберно-функционализированных трис- α -диоксиматов железа(II) с терминальными карборанильными группами;

- получение азот- и серусодержащих клатрохелатов железа и кобальта(II) с терминальными полиароматическими группами, молекулярный дизайн молекул которых направлен на их эффективную иммобилизацию на поверхность углеродных материалов;

- определение состава, установление пространственной и электронной структуры и реакционной способности полученных клатрохелатов железа и кобальта(II) и политопных соединений на их основе

Научная новизна 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 и кобальта(II) с терминальными полиароматическими группами;

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

- осуществлена иммобилизация полученных фенантренилсодержащих клатрохелатов железа и кобальта(II) на поверхность различных углеродных материалов (активированный уголь, восстановленный оксид графена, углеродная бумага). Методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и дифференциально-импульсной вольтамперометрии (ДИВА) установлено, что все полученные серу- и азотсодержащие клатрохелаты металлов(II) с терминальными

полиароматическими группами в их гомогенных растворах являются электрокатализаторами реакции выделения водорода $2\text{H}^+/\text{H}_2$;

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

Достоверность и обоснованность результатов обеспечена использованием современного оборудования и взаимодополняющих методов химического, структурного и спектрального анализа. 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, мультаядерной ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, ЭСП, а также монокристалльного РСА (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 131 странице машинописного текста, содержит 5 таблиц, 31 схему и 28 рисунков. Список литературы включает 79 наименований.

1. Литературный обзор

Современная химия клеточных комплексов переходных металлов (клатрохелатов) основана на использовании большого числа различных синтетических подходов, благодаря которым возможно создание целого ряда направлений для функционализации таких комплексов. Это позволяет получать широкий круг соединений такого типа с заданной структурой, обладающих заданными целевыми характеристиками. Апикальные и хелатирующие фрагменты инкапсулирующего макрополициклического лиганда могут быть модифицированы с использованием различных реакционноспособных заместителей, что позволяет развивать и дополнять концепцию их т.н. «умного молекулярного дизайна». В зависимости от природы заместителей и инкапсулируемого иона металла и инкапсулирующего его в своей полости лиганда, полученные таким образом клеточные комплексы находят практическое использование в самых разных областях современной науки и передовой техники, таких как молекулярная электроника, фото- и электрокатализ, создание радио- и фармацевтических препаратов (в том числе противоопухолевых и противовирусных), а также в широком ряду других областей бионеорганической и супрамолекулярной химии, электрохимии и химии высокомолекулярных соединений [1]. Некоторые соединения этого типа и их производные использовались в качестве материалов для хранения и разделения газов [2], селективных адсорбентов для очистки воды [3] и связывания радиоактивных загрязнителей [4].

Для ограничения круга изучаемых нами координационных соединений необходимо, на начальном этапе, определить их основные признаки. В первую очередь, к ним относятся особенности пространственного строения клатрохелатов, определяемые подходящей по своему размеру трехмерной полости в макрополициклическом лиганде, инкапсулирующем ион металла. Образованный трехмерный (элементо)органический остов должен иметь как минимум четыре донорных атома в составе двух его макроциклических

фрагментов, что, согласно правилу циклов Чугаева [5], обуславливает кинетическую и термодинамическую устойчивость координационных соединений этого типа. Во-вторых, инкапсулированный ион металла должен образовывать достаточно прочные координационные связи с донорными атомами этих макроциклических фрагментов. В том случае, когда размер полости макрополициклического лиганда незначительно не совпадает с размером иона металла, наблюдается геометрическая трансформация клатрохелатного остова, влекущая за собой изменение геометрии координационного полиэдра, при этом углы искажения этих полиэдров изменяются от 0° (тригональная призма, ТП) до 60° (тригональная антипризма, ТАП), что, в свою очередь, может влиять на спектральные характеристики полученных клатрохелатов. Образующаяся устойчивая клеточная структура содержит инкапсулированный ион металла, экранированный от влияния внешних факторов макрополициклическим лигандом, содержащим, в большинстве случаев, т.н. «сшивающие атомы», образующие дополнительные хелатные циклы и квазиароматические структуры. Совокупность этих факторов позволяет получить уникальный класс координационных соединений, обладающий необычными химическими и физико-химическими свойствами.

Природа инкапсулирующего лиганда, в свою очередь, также играет одну из основных ролей в образовании клеточных комплексов металлов. Предложенная ранее [6] их классификация по природе донорных атомов и типу донорных групп позволяет выделить для обсуждения некоторые наиболее известные типы клатрохелатных лигандов, представленные на рисунке 1. К настоящему моменту, этот тип соединений включает в себя несколько подклассов, таких как сепулкраты, саркофагинаты, азиноксиматы, оксимгидразонаты, криптанды, трис-дииминаты, трис-диоксиматы и т.д [7]. Несмотря на большие различия между ними, такие как способ образования и сшивки, природа донорных атомов, степень насыщенности лиганда и устойчивость клеточного остова, а также степень окисления

инкапсулированного иона металла, все они имеют ряд общих свойств, которые позволяют объединить эти классы в один самостоятельный тип координационных соединений. К таким характеристикам относятся, в частности, общие закономерности геометрии и симметрии клеточного полиэдра, промежуточного между тригональной призмой и тригональной антипризмой. Кроме того, практически во всех случаях, предорганизация клатрохелатной молекулы происходит на матрице-ионе соответствующего металла; при этом, не все ионы металла способны координировать несколько донорных лигандных синтонов, другими словами, число таких катионов весьма ограничено. В настоящей работе будут рассмотрены особенности строения и общие свойства только макробициклических трис- α -диоксиматов металлов, образованных сшивкой кислотами Льюиса.

Молекулы макробициклических трис- α -диоксиматов металлов, как подкласса клатрохелатов, содержат три макроциклических фрагмента, образующих инкапсулирующий лиганд и содержащие шесть донорных и два сшивающих атома, принадлежащие одновременно всем этим макроциклическим фрагментам, образуя таким образом этот лиганд, а также ион d -переходного металла, инкапсулированного в его полость (рисунок 2). Известны клатрохелаты, в случае которых в качестве темплатов могут выступать ионы хрома, марганца, никеля, рутения, рения, родия, меди, ртути, ванадия, индия, галлия, кадмия и платины. Однако наиболее полно изучены устойчивые клеточные комплексы диамагнитных ионов Fe^{2+} и Co^{3+} и их парамагнитного аналога Co^{2+} .

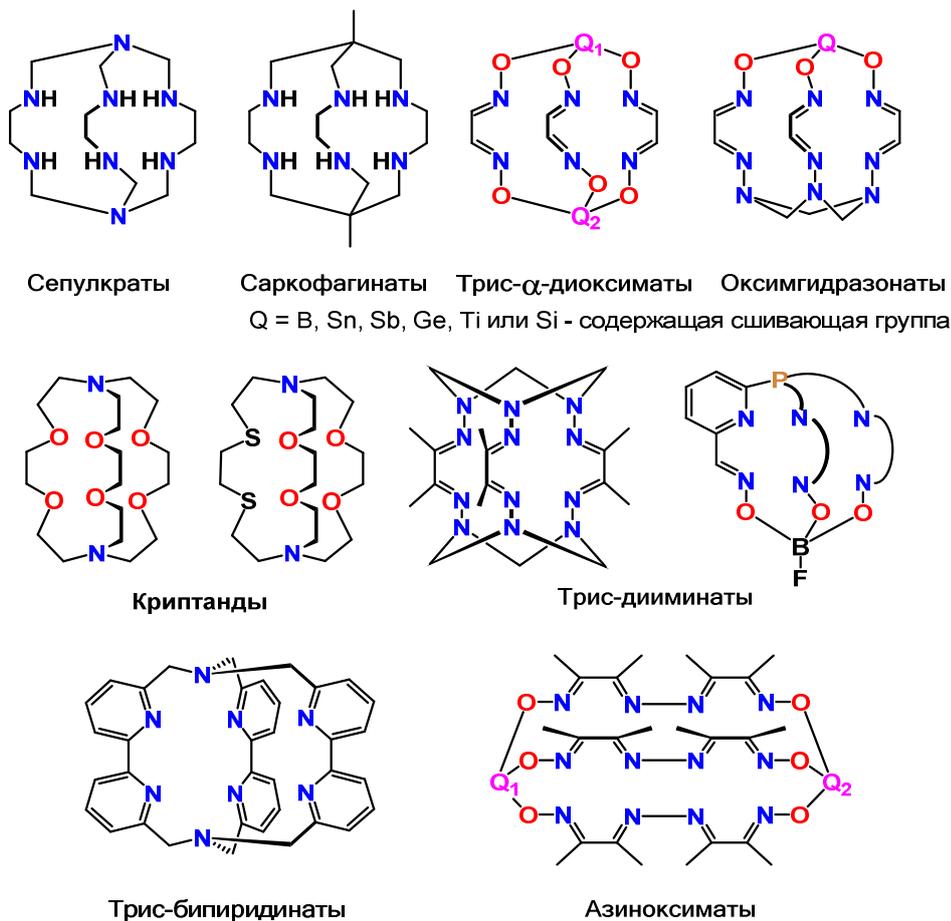


Рисунок 1. Ряд типов клатрохелатных лигандов.

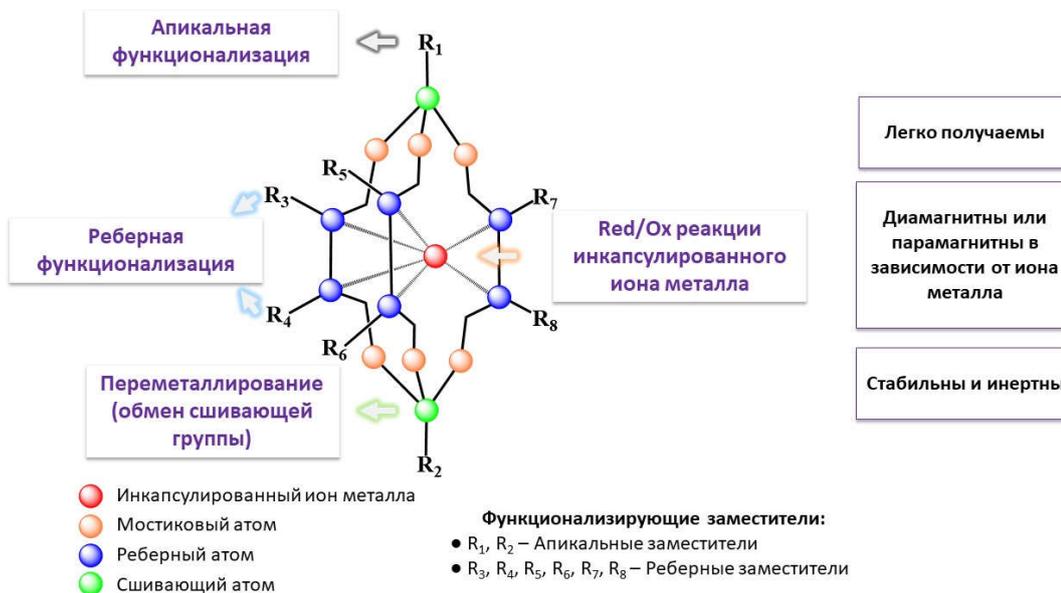


Рисунок 2. Общий вид молекулы, строение и пути функционализации макробициклических трис- α -диоксиматов переходных металлов.

Для макробициклизации клеточных комплексов и образования их квазиароматического остова наиболее часто используется «сшивка» под действием двух молекул кислоты Льюиса, в качестве которых могут выступать соединения бора [8], олова [9], сурьмы [10], германия [11], титана [12] или кремния [13]. Наиболее часто в качестве сшивающих агентов используются тригональные соединения бора, такие как его галогениды или различные функционализированные бороновые кислоты, способствующие образованию наиболее устойчивой и геометрически выгодной конформации инкапсулирующего макробициклического лиганда.

Рёберные фрагменты макробициклических трис-диоксиматов обычно содержат различные α -диоксимы (рисунок 3), которые являются подходящими хелатирующими лигандными синтонами для образования и дальнейшей постсинтетической модификации этих комплексов. В целом, природа хелатирующих и апикальных сшивающих лигандных синтонов, образующих клеточный остов, не только влияет на целевые свойства и характеристики их клатрохелатных производных, но и даёт возможность при их дальнейшей функционализации направленно изменять свойства клатрохелатов.

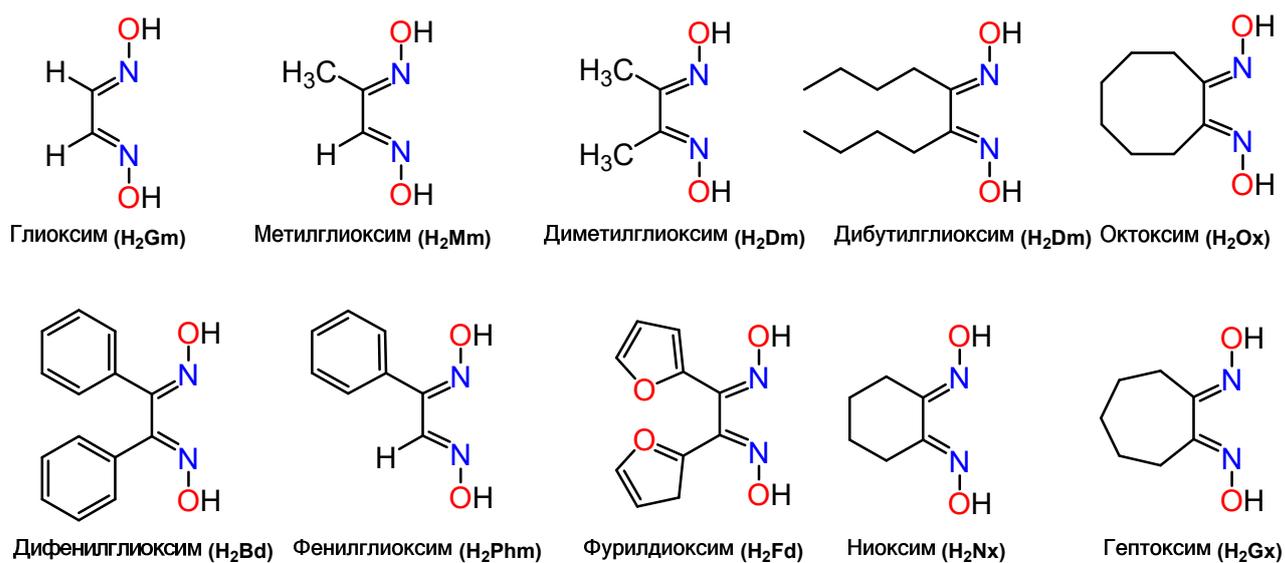


Рисунок 3. α -Диоксимы, наиболее часто используемые при синтезе клатрохелатных комплексов *d*-металлов.

В частности, введение в рёберные хелатирующие фрагменты клатрохелатных предшественников реакционноспособных атомов или групп позволяет увеличить растворимость в биологических средах или изменить химическую устойчивость за счет введенных защитных групп в макробициклический остов [7]. Некоторые лиганды, напротив, сами по себе могут служить защитной группой, способной предотвратить их дальнейшую модификацию в тех случаях, когда требуется ограничить число реакционноспособных заместителей. К таким примерам можно отнести клатрохелаты, имеющие в их молекулах два низкорекционноспособных α -бензилдиоксиматных фрагмента и один дихлороглиоксиматный фрагмент, содержащий реакционноспособные атомы хлора (схема 1). Синтез клеточных комплексов этого типа проводят в несколько стадий: на первом из них взаимодействие двух молекул α -бензилдиоксима и двух молекул пиридина на ионе d -переходного металла приводит к комплексу, в котором α -бензилдиоксиматные фрагменты находятся в одной плоскости, а молекулы пиридина координируются к иону металла вдоль оси, перпендикулярной этой плоскости, образуя MN_6 -координационный полиэдр. На следующей стадии, рёберные α -диоксимные фрагменты «сшиваются» эфиратом трехфтористого бора с образованием макроциклического лиганда и происходит обмен молекул пиридина на таковые ацетонитрила. На финальной стадии происходит циклоприсоединение третьего α -диоксиматного рёберного фрагмента, содержащего один или два реакционноспособных атома хлора и в результате макробициклизации образуется трёхмерная структура. В случае несимметричных клеточных комплексов такого типа с инкапсулированным ионом Co^{2+} , необходимо проводить реакции в инертной атмосфере на всех трех стадиях ввиду склонности этих ионов к окислению, приводящему к комплексам кобальта(III) [14].

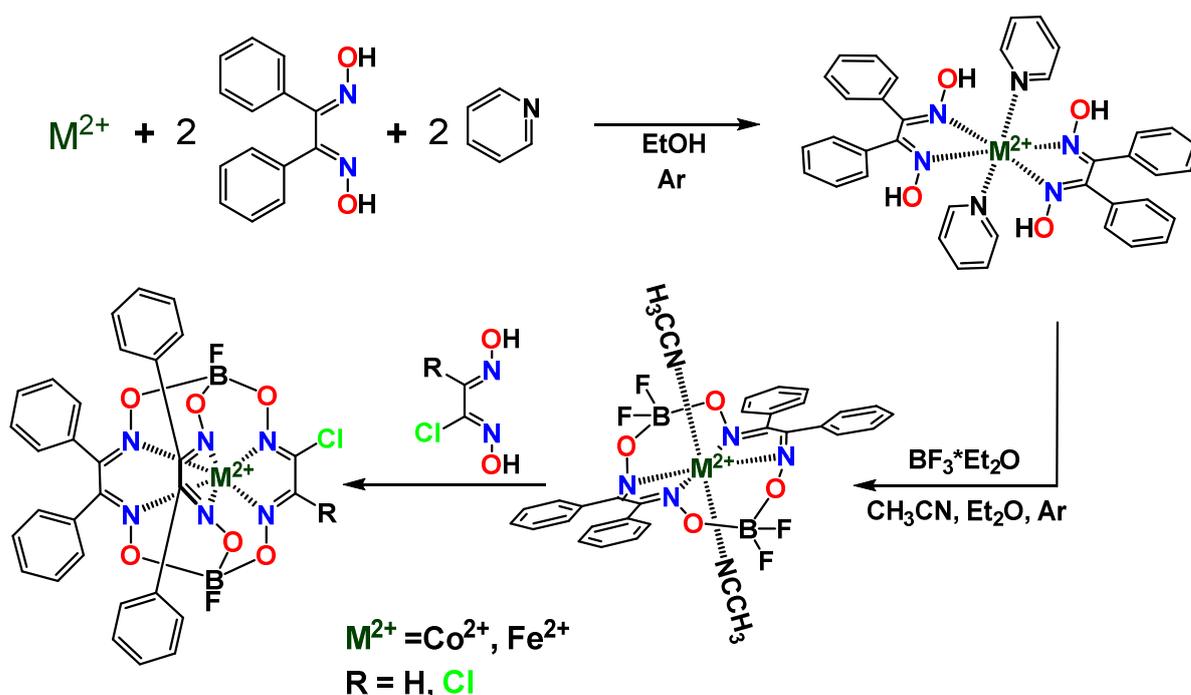


Схема 1. Получение несимметричных α -бис-бензилдиоксиматов железа и кобальта(II), содержащих один или два реакционноспособных атома хлора.

Как было отмечено ранее, синтез клеточных комплексов d -переходных металлов заданного строения и свойств, в настоящее время, является важнейшей задачей химии соединений этого типа [15]. К настоящему времени, предложены следующие основные стратегии получения различных типов клатрохелатных соединений:

- реакции темплатной конденсации на подходящей матрице – ионе металла;
- редокс-реакции темплатирующего иона металла;
- реакции обмена сшивающей группы (реакции переметаллирования) лабильных сшивающих групп реакционноспособных клатрохелатных предшественников;
- нуклеофильное и радикальное замещение под действием высокоактивных реагентов (в том числе, металл-промотируемые реакции);
- апикальная функционализация реакционноспособных заместителей в клатрохелатных молекулах;

- макробициклизация реакционноспособных трис-дииминатных полуклатрохелатных предшественников под действием подходящих сшивающих агентов с получением апикальных фрагментов различных типов (в случае гидразонатных, оксимгидразонатных и азиноксиматных клатрохелатов);
- иминная конденсация (для клатрохелатных оснований Шиффа).

1.1 Реакции темплатной конденсации

В работе [16] приводится определение химической темплатирующей частицы, которая предорганизует донорные атомы лигандных синтонов одним или несколькими способами для их определенной пространственной ориентации, а также для их целевого связывания. В случае полиазометиновых клатрохелатов (в частности, трис- α -диоксиматов), образуются достаточно жёсткие и устойчивые квазиароматические системы, в которых присутствуют сопряженные π -связи в α -диоксиматных и α -дииминатных фрагментах хелатирующих лигандных синтонов, образующие устойчивые пятичленные хелатные циклы. Кроме того, дополнительную структурную жёсткость их 3D-молекуле придают сшивающие группы (образующие шестичленные хелатные циклы), благодаря чему полученные их макрополициклические комплексы всегда содержат в своём составе инкапсулированный ион металла, а соответствующие инкапсулирующие лиганды, не могут быть выделены в свободном виде (в отсутствие инкапсулированного иона металла) [7]. Предложенную ранее схему образования клатрохелатов можно рассмотреть на примере макробициклического ниоксимата железа(II). Было показано, что эта реакция протекает в четыре стадии (схема 2) [17]. На первой из них образуется протонированный немакроциклический трис-комплекс $[\text{Fe}(\text{N}_x\text{H}_2)_3]^{2+}$, который содержит три близко расположенные гидроксильные группы молекул ниоксиматных лигандных синтонов, при этом угол искажения FeN_6 -координационного полиэдра составляет $50 \div 60^\circ$. При взаимодействии этого трис-диоксимата железа(II) с бороновой кислотой происходит отщепление

протона от одной из его трёх гидроксильных групп хелатирующих α -диоксиматных фрагментов и связывание этой группы с тригональным атомом бора, после чего происходит конденсация гидроксильных групп бороновой кислоты с оставшимися гидроксильными группами оксимных фрагментов с выделением двух молекул воды и образованием тетраэдрической отрицательно заряженной апикальной группой. При этом угол искажения вышеупомянутого координационного полиэдра составляет $20 \div 25^\circ$. Присоединение второй молекулы бороновой кислоты происходит аналогично; при этом геометрия комплексной молекулы практически не изменяется.

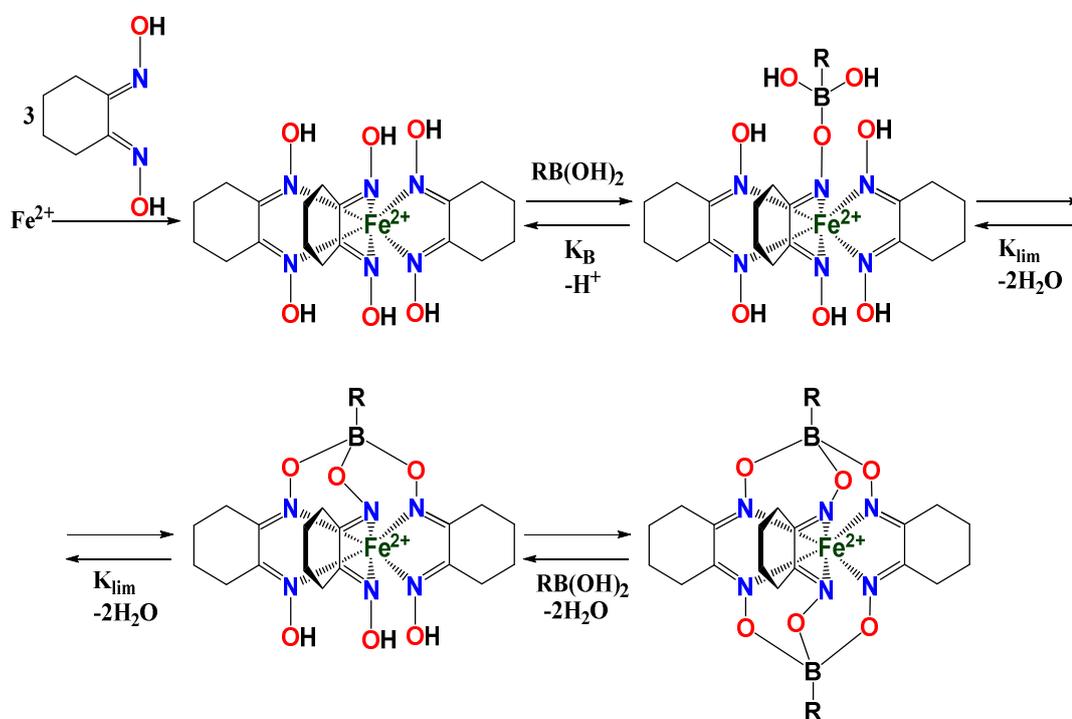


Схема 2. Предполагаемый механизм образования макробициклических трис-диоксиматов железа(II).

Напротив, в результате реакций демеаллирования могут быть выделены в свободном виде такие органические макробициклы, как саркофагинаты и сепулкраты [18-22]: в частности, под действием избытка цианида натрия на функционализированный саркофагинат кобальта(III) с последующим щелочным гидролизом по схеме 3 был получен соответствующий свободный макробицикл.

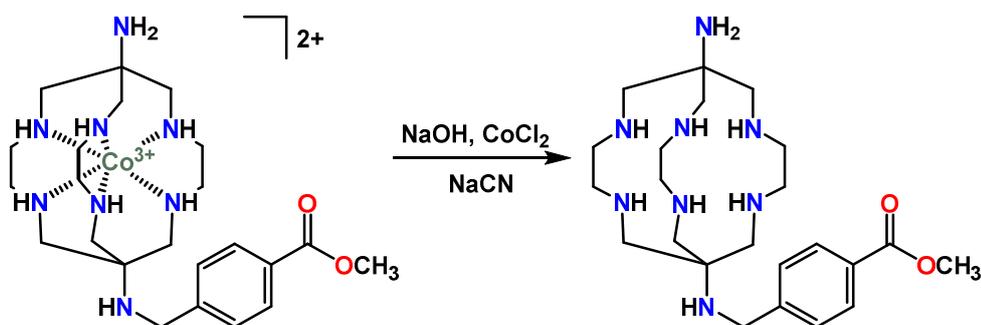


Схема 3. Реакция деметаллирования функционализированного саркофагината кобальта(III).

1.2 Получение реакционноспособных галогеноклатрохелатов *d*-металлов

Гексагалогенклатрохелаты железа и кобальта(II), содержащие три дийодглиоксиматных фрагмента, были получены по схеме 4 темплатной конденсацией трех молекул дийодглиоксима на матрице – ионе соответствующего металла в присутствии двух эквивалентов *n*-бутилборной кислоты в жестких условиях проведения этой реакции конденсации [23]. Гексагалогенклатрохелаты, содержащие три дибромглиоксиматные [24] и три дихлорглиоксиматные [25] хелатирующие фрагменты, были получены по схеме 4 с использованием этого же синтетического подхода.

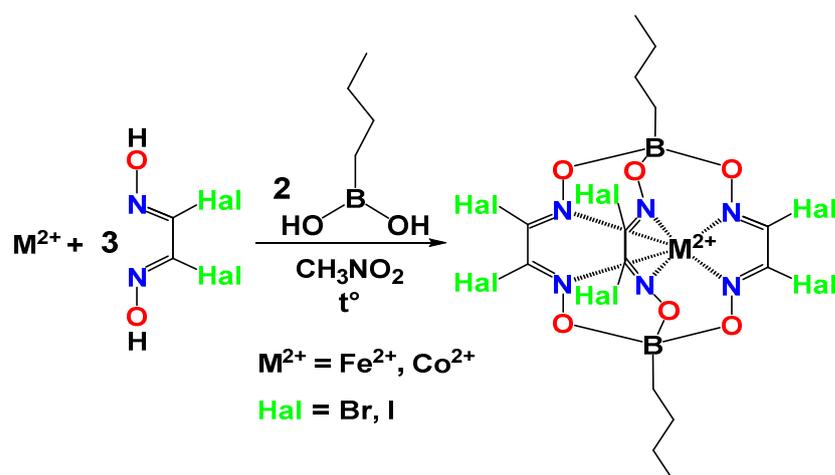


Схема 4. Общий путь получения гексагалогеноклатрохелатов железа и кобальта(II).

Трис-дихлорглиоксиматный клатрохелатный дианион был получен [26] по схеме 5, с использованием $((\text{CH}_3)_4\text{N})_2\text{SnCl}_6$ в качестве сшивающего агента.

Ранее полученные комплексы железа(II), сшитые функционализированными соединениями бора как кислотами Льюиса, имеющими малый физический ионный радиус, продемонстрировали геометрию, приближающуюся к тригональной призме. Напротив, для получения реакционноспособных клатрохелатных предшественников с тригонально-антипризматической геометрией их MN_6 -координационного полиэдра были использованы ионы олова(IV), имеющего больший физический ионный радиус.

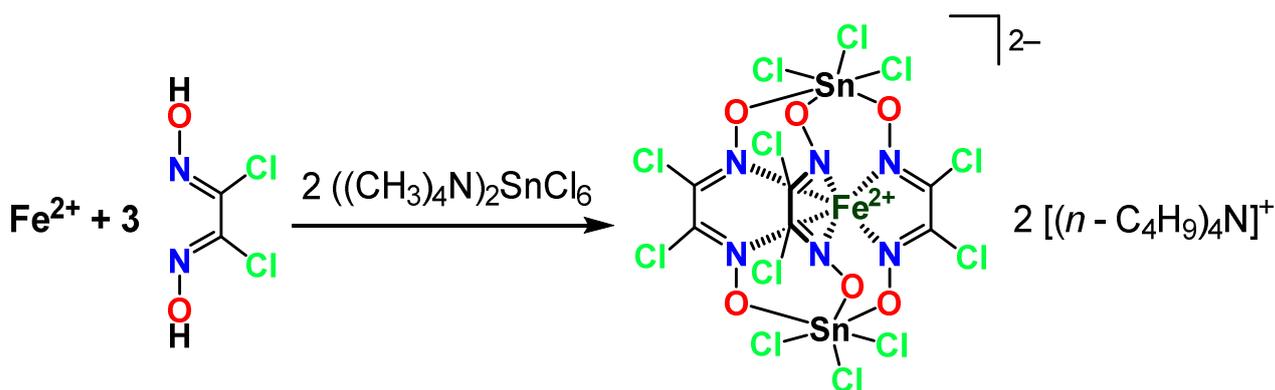


Схема 5. Получение диоловосодержашего гексахлороклатрохелата железа (II), выделенного в виде его тетрабутиламмониевой соли.

1.3 Реакции нуклеофильного замещения атомов галогенов в рёберных хелатирующих фрагментах макробициклических трис- α -диоксиматов d -металлов

Изучение реакций нуклеофильного замещения в хлороклатрохелатах железа(II) позволило установить [27] общие закономерности протекания и продукты этих реакций, зависящие от природы нуклеофила и макробициклического предшественника, а также растворителя. Для определения возможного пути протекания реакции нуклеофильного замещения наиболее удобны «мягкие» основания Льюиса, имеющие высокую нуклеофильность. Известен [28] следующий порядок общей нуклеофильности заместителей в реакциях S_{N2} для протоногенных растворителей:



Производные серы (тиолят-анионы) являются более сильными нуклеофилами, чем их азот- и кислородсодержащие аналоги. Поэтому, в большинстве случаев, реакции *S*-нуклеофилов будут протекать быстрее и селективнее, чем таковые *N,O*-нуклеофилов, что предоставляет возможность реализовать модельные реакции нуклеофильного замещения. Вместе с тем, природа нуклеофильных агентов обуславливает другие ограничения этих реакций. В случае пространственно-незатрудненных алифатических аминов и тиолят-анионов, они протекают с высокими выходами, в то время как использование кислородсодержащих нуклеофилов в присутствии алкоголятов щелочных металлов приводит к значительному снижению выходов реакций и полной деструкции клеточного остова как побочному процессу [29]. Помимо этого, в случае пространственно-незатрудненных первичных *N*-алифатических нуклеофилов в их реакциях рёберного замещения с гексахлороклатрохелатами железа(II) не удастся полностью заместить все шесть атомов галогенов. Нуклеофильное замещение со вторичными алифатическими аминами и таковыми с акцепторными заместителями также удастся провести лишь частично с потерей региоселективности [30].

Дизамещенные производные галогенклатрохелатных предшественников с двумя мостиковыми атомами азота или серы можно получить, используя два основных пути. Первый из них (схема 6) включает предварительное получение *N,N*- или *S,S*-производных дигалогеноксимов реакциями нуклеофильного замещения в присутствии сильного органического основания [31]. Однако, этот подход имеет несколько недостатков: как исходный дигалогендиоксим, так и промежуточный нитрозил-*N*-оксид, образующийся в основных средах, имеют *транс*-конформацию, что затрудняет циклоприсоединение динуклеофилов (в частности, из-за образования побочных тетраоксиматных продуктов в

результате конденсации). Темплатные реакции этих N_2 - и S_2 - α -диоксимов сопровождаются побочным процессом координацией их апикальных и сульфидных донорных центров к темплатирующему иону металла. Как результат, образование целевых макробициклических продуктов затрудняется и их выходы понижаются.

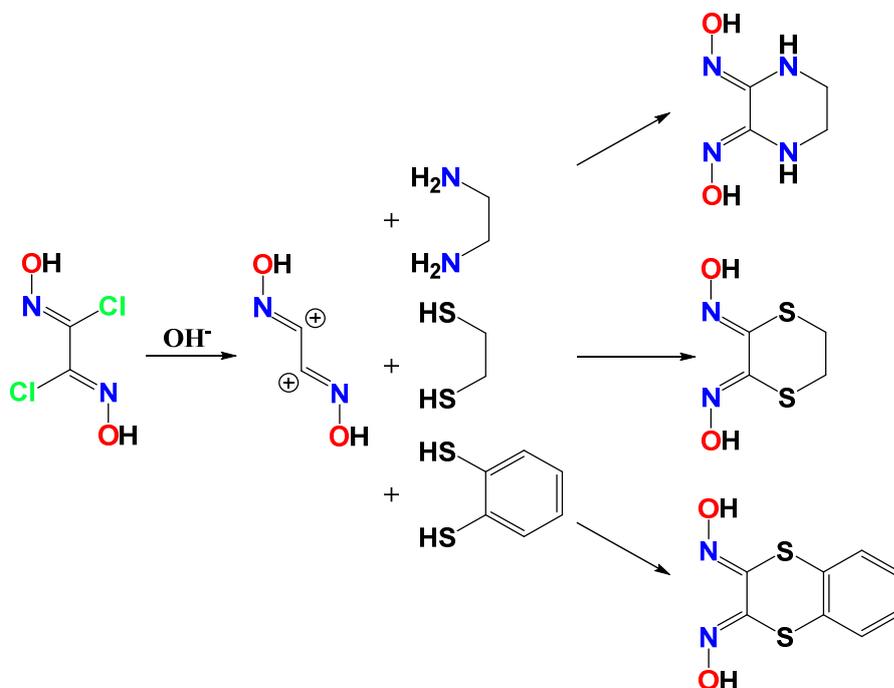


Схема 6. Замещение дихлорглиоксима под действием X_2 -динуклеофильных агентов ($X = N, S$).

Второй путь основан на использовании предварительно синтезированного ди- или гексагалогеноклатрохелатного предшественника [27] и, соответствующего нуклеофильного замещения их реакционноспособных атомов галогенов под действием ароматических или алифатических (ди)нуклеофилов (этилендиамин, 1,2-этандитиол, 1,2-бензилдитиол, пирокатехин, меркаптобензойная кислота, *n*-бутантиол и т.д.) в присутствии триэтиламина как органического основания позволило получить целевые моно- ди- и трехрѐберно-функционализированные клеточные комплексы металлов, соответственно, с умеренными и высокими выходами в различных условиях проведения реакции (схема 7).

Установлено [27], что природа этих макробициклических продуктов зависит от температуры и молярного соотношения реагентов – гексахлороклатрохелатного предшественника и динуклеофила. В частности, монопирокатехин-содержащие клеточные комплексы были получены при низких температурах ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$), их дипирокатехинатные аналоги преобладали при комнатной температуре, а трехрёберно-замещённые клеточные комплексы были получены в кипящем растворителе под действием избытка соответствующего O_2 -динуклеофила. Таким образом, варьирование этих факторов позволяет контролировать постадийную реакцию замещения. В частности, монозамещённый продукт также был получен и при комнатной температуре, однако понижение температуры реакционной смеси приводит к увеличению выхода целевого продукта приблизительно 70 %.

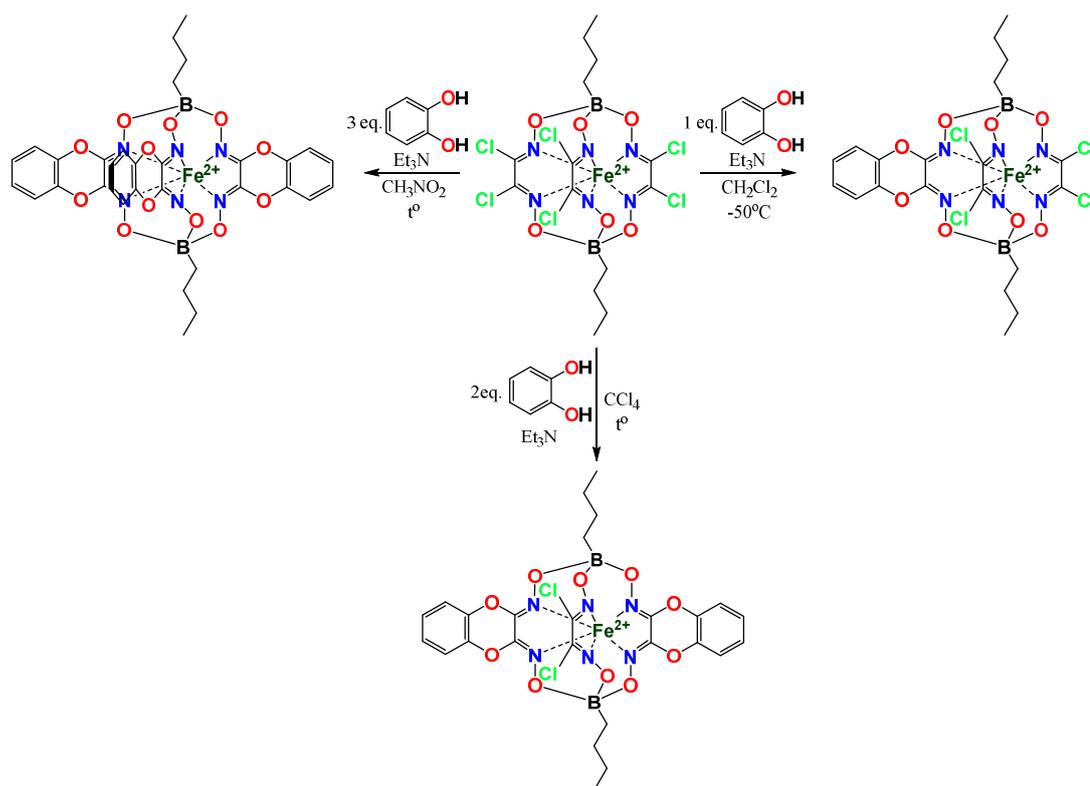


Схема 7. Рёберная функционализация гексахлороклатрохелата железа(II) (на примере реакции с пирокатехином как O_2 -динуклеофилом).

В отличие от реакций клатрохелатов железа(II), их аналоги с инкапсулированным ионом кобальта(II) реагируют с первичными алифатическими аминами с изменением степени окисления центрального

атома с +2 до +3 и образуя гексааминклатрохелаты кобальта(III) [32]. Как результат, геометрия молекулы изменяется от тригонально-призматической к тригонально-антипризматической, что приводит к уменьшению стерических затруднений и делает возможным введение шести аминных реберных заместителей в клатрохелатную молекулу. Кроме того, увеличиваются электроноакцепторные характеристики инкапсулированного иона металла, что препятствует дезактивации оставшегося после замещения четырех атомов хлора дихлорсодержащего реберного фрагмента, в отличие от аналогичных клатрохелатных комплексов железа(II). В реакциях реберной функционализации галогеноклатрохелатов *d*-металлов важную роль играет также природа растворителя. Например, взаимодействие гексахлороклатрохелата железа(II) с первичным алициклическим *n*-бутиламином в ДМФА или CHCl_3 приводит к образованию тетра- и тризамещенных клеточных комплексов, соответственно (схема 8). Такая особенность протекания реакции связана с наличием (либо отсутствием) у растворителя свойств акцептора водородной связи (CHCl_3 и $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{RNH}_2^+\text{Cl}^-$), что приводит к понижению нуклеофильности сольватированного амина и затрудняет предориентацию реагирующих частиц в переходном состоянии [33].

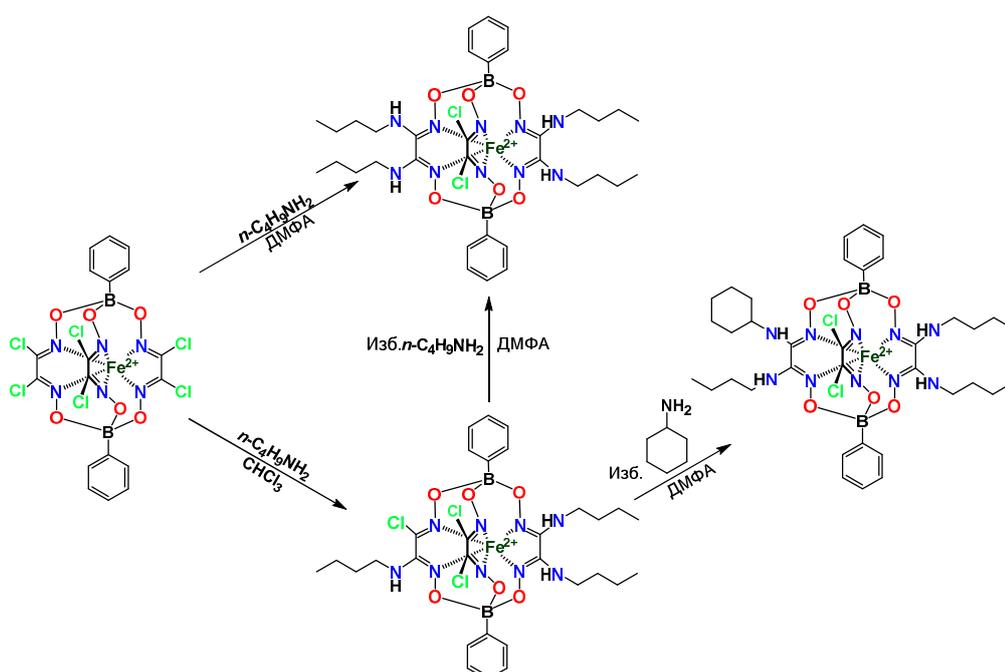


Схема 8. Влияние растворителя на степень замещения атомов хлора гексахлорохлатрохелатов железа(II) под действием первичных алифатических аминов.

1.4 Получение гибридных клатрохелатных трис- α -диоксиматов железа(II) с замещенными полиэдрическими бороводородами

Функционализация галогеноклатрохелатных предшественников позволяет синтезировать широкий круг соединений, имеющих перспективы практического использования в ряде важных областей современной науки, в частности, бионеорганической химии [34]. Полученные [35-37] по реакции нуклеофильного замещения гибридные карборанило- и *клозо*-борато-клатрохелаты являются эффективными молекулярными платформами для создания политопных и полифункциональных систем, в частности, новых мишеневых радиофармацевтических препаратов для ^{10}B -нейтронозахватной терапии рака. Химический состав таких гибридных систем позволяет целенаправленно регулировать гидрофильно-гидрофобный баланс в их молекулах, используя различные стехиометрии «клатрохелат» (как более полярное ядро) – «полиэдрический бороводород» (как более гидрофобное ядро), а также эффективно настраивать их супрамолекулярное связывание с заданной биологической мишенью, изменяя их пространственную структуру и осуществляя функционализацию этих молекул биорелевантным заместителями.

Реакция амино-*клозо*-додекаборатного аниона с дихлороклатрохелатным предшественником $\text{FeBd}_2(\text{Cl}_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ в присутствии амилата калия как сильного основания привела к гибриднему *клозо*-додекаборатоклатрохелату (схема 9), выделенному в индивидуальной форме как соль с катионом тетра-*n*-бутиламмония [37]. Ранее было отмечено, что тиолят-анионы являются более сильными нуклеофильными агентами, чем их азот- и кислородсодержащие аналоги: нуклеофильное замещение реакционноспособных атомов хлора моно-, ди-, три- и

гексахлороклатрохелатов железа(II) на алкил- и арилсульфидные заместители в присутствии сильных неорганических и органических оснований протекают легко и с высокими выходами. Однако, в данном случае, амин-содержащие функционализированные полиэдрические бороводороды вступали в реакцию нуклеофильного замещения, в то время как в случае их *O*- и *S*-содержащих аналогов такие реакции осуществить не удалось.

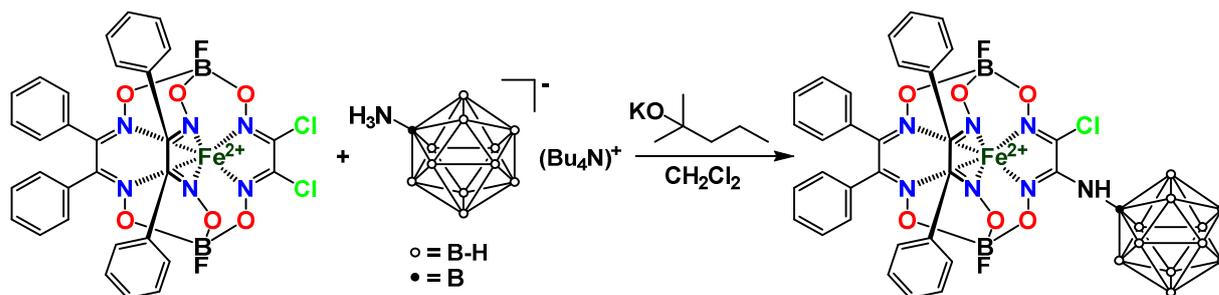


Схема 9. Получение гибридного *клозо*-додекаборатоклатрохелата железа(II).

Для получения гибридных карборанилоклатрохелатов железа(II) с функционализирующими заместителями в апикальных положениях была использована прямая темплатная конденсация *изо*-пропил- или этил-замещенных *орто*-карборанилбороновых кислот с немакроциклическим трис-ниоксиматом железа(II) в присутствии триэтиламина как основания. Она позволяла легко и с умеренными выходами получить целевые гибридные полиэдрические соединения по схеме 10 [36].

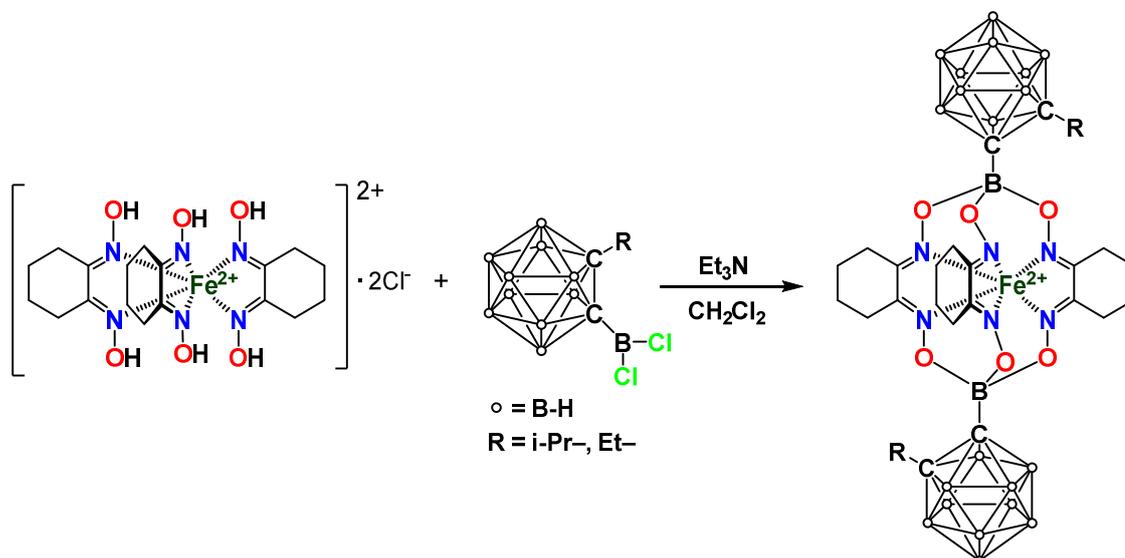


Схема 10. Получение апикально-функционализированных трис-ниоксиматов железа(II) с использованием *изо*-пропил- или этил-содержащих *орто*-карборанилбороновых кислот как сшивающих агентов.

В работе [35] сообщается о получении биядерных оксимгидразонатов с использованием производного *орто*-карборанилдибороновой кислоты исходя из полуклатрохелата железа(II) и дальнейшей макроциклизации этого предшественника под действием триэтилортоформиата как активного карбоксилсодержащего агента. Темплатная конденсация метокси-содержащей *орто*-карборанилбороновой кислоты как сшивающего агента и диацетилмонооксимгидразона как хелатирующего лигандного синтона на матрице – ионе Fe^{2+} проводилась в ацетонитриле в присутствии триэтиламина как органического основания (схема 11).

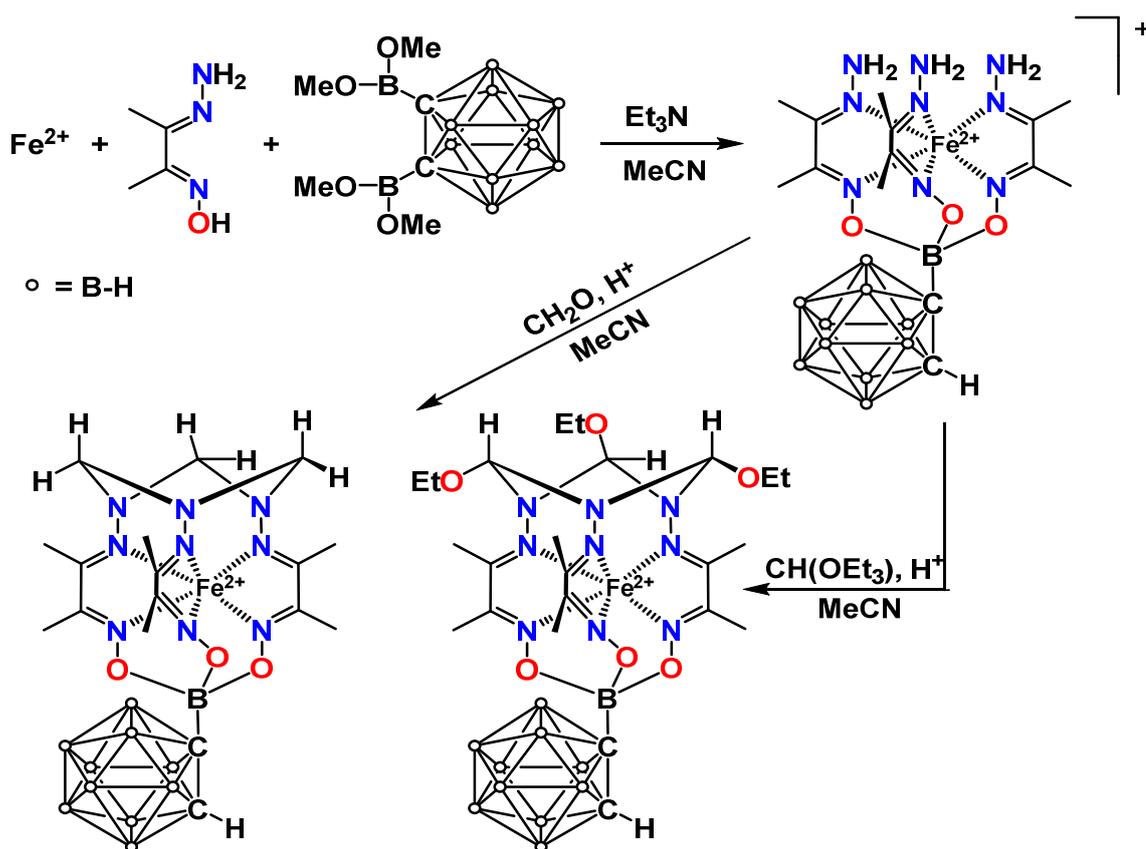


Схема 11. Синтез карборанил-содержащего полуклатрохелата железа(II) и его последующая H^+ -катализируемая конденсация под действием формальдегида и триэтоксирртоформиата.

Полученный полуклатрохелатный комплекс железа(II) претерпевал дальнейшую H^+ -катализируемую конденсацию под действием формальдегида или триэтоксиортоформиата с образованием целевых клатрохелатов железа(II) с апикальными 1,3,5-триазациклогексановыми фрагментами. В случае триэтилортоформиат-содержащего клеточного комплекса, наблюдалась необычная *син*-, *син*-, *анти*-ориентация его этоксильных заместителей, обусловленная пространственным влиянием апикального *орто*-карборанильного заместителя.

Используя палладий-катализируемую реакцию кросс-сочетания Сузуки–Мияура удалось получить [38] гибридный бис- α -бензилдиоксиматный клатрохелат железа(II), третий хелатирующий фрагмент которого непосредственно связан с карборанильным заместителем связью C–C. Действительно, генерированный *in situ* *орто*-карборанотриметоксиборат лития легко вступал в реакцию замещения с диодклатрохелатным предшественником в присутствии каталитических количеств соли палладия(II) с 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроценом (схема 12). Это позволило получить монозамещенный (вероятно, из-за стерических ограничений) гибридный карборанил-трис-диоксимат железа(II). Такое образование связи C(карборан)–C(клатрохелат) сопровождалось элиминированием молекулы H_2 в *виц*-положении этого полиэдрического реберного заместителя. Предложенный механизм этой тандемной реакции замещения – гидродегалогенирования включает в себя либо анион-радикальное элиминирование молекулы H_2 с участием растворителя и последующее замещение образовавшегося гибридного продукта, содержащего карборанильный заместитель, или замещением одного из двух атомов иода на карборанильную группу с последующем гидродегалогенированием целевого моноидкарборанилоклатрохелатного продукта.

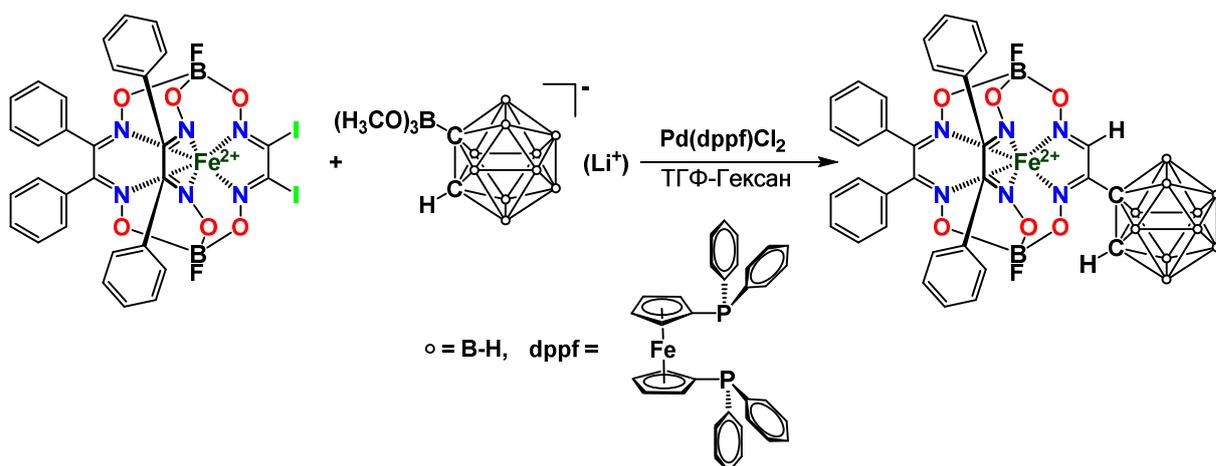


Схема 12. Использование реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияуры для получения гибридного карборанилоклатрохелата железа(II).

Однако, *клозо*-боратные и карборанильные моно- и дианионы, содержащие реакционноспособные OH-, SH- и NH₂-группы, являются малоэффективными функционализирующими агентами для синтеза соответствующих политопных систем на основе клеточных комплексов металлов. Этот факт, по-видимому, объясняется как стерическими затруднениями, вызванными отталкиванием объемных полиэдрических заместителей, так и уменьшением нуклеофильности реакционноспособных фрагментов, в частности, из-за электроноакцепторного характера *клозо*-боратного заместителя. В связи с этим, представлялось перспективным использовать в реакциях нуклеофильного замещения производные *клозо*-боратных анионов, соединенных алифатическим спейсером с терминальными OH-, SH- и NH₂-группами. Однако, в литературе мало примеров получения гибридных соединений этого типа. В частности, реакция *n*-бутилборатного трис-дихлорглюксимата железа(II) и кластерного дианиона [B₁₀H₉OCH₂CH₂OCH₂CH₂SH]²⁻ в ацетонитриле в присутствии триэтиламина как органического основания привела [39] к образованию гибридного продукта полного замещения – гекса-*клозо*-декаборатного клатрохелата железа(II), в молекуле которого терминальные *клозо*-боратные группы связаны с клатрохелатным остовом алкоксильным линкером (схема 13).

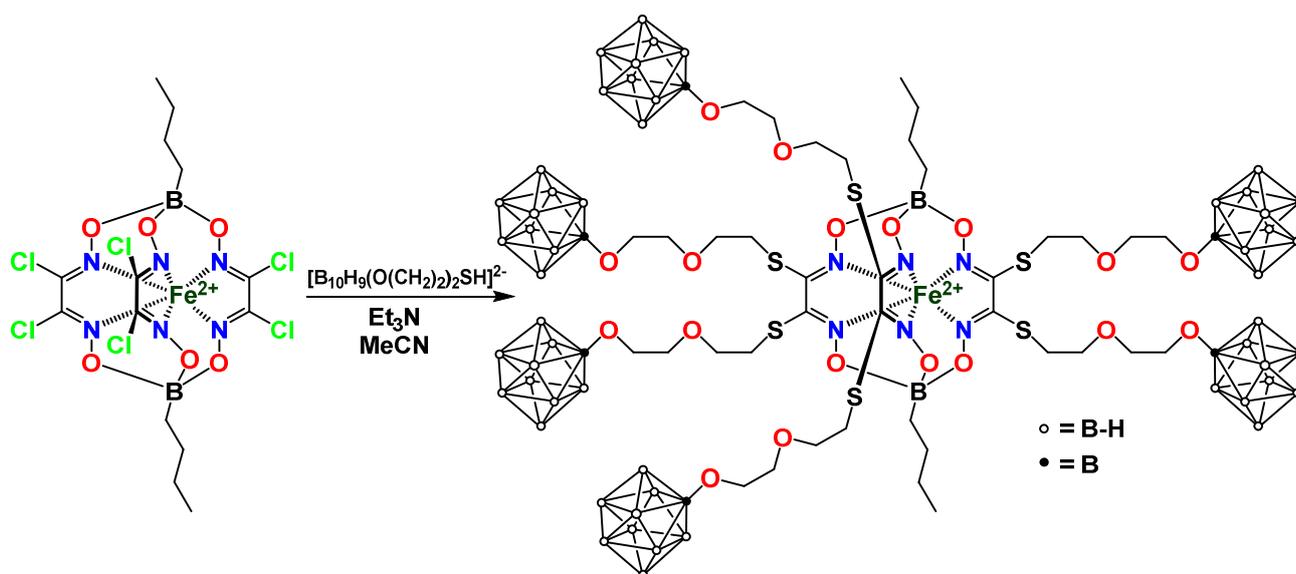


Схема 13. Получение гексафункционализованного производного трис-дихлороглиоксимата железа(II), содержащего терминальные *клозо*-боратные группы.

Альтернативный подход к получению гибридных карборанилоклатрохелатов использует [40] постсинтетическую апикальную функционализацию гибридного фталоцианинатоклатрохелата железа(II) с 4-карбоксифенильным апикальным заместителем под действием пропаргиламина в присутствии карбонилдиимдазола. Этим путём получали промежуточный продукт, содержащий терминальную связь $C \equiv C$, который затем претерпевал медь-катализируемую «клик»-реакцию 1,3-диполярного [2+3] циклоприсоединения с карборанилметилазидом в системе растворителей хлористый метилен – метанол (схема 14). Молекула целевого гибридного карборанил-содержащего фталоцианинатотрис- α -ниоксимата железа(II) содержит структурно-лабильный спейсерный фрагмент, соединяющий между собой два изолированных друг от друга полиэдрических квазиароматических остова. Сообщается также о синтезе гибридного карборанилсодержащего полуклатрохелата железа(II), который, однако, был выделен со значительно более низким выходом, чем его соответствующий фталоцианинсодержащий клатрохелатный аналог, что

объясняется авторами более низкой термодинамической устойчивостью этого полуклатрохелатного комплекса.

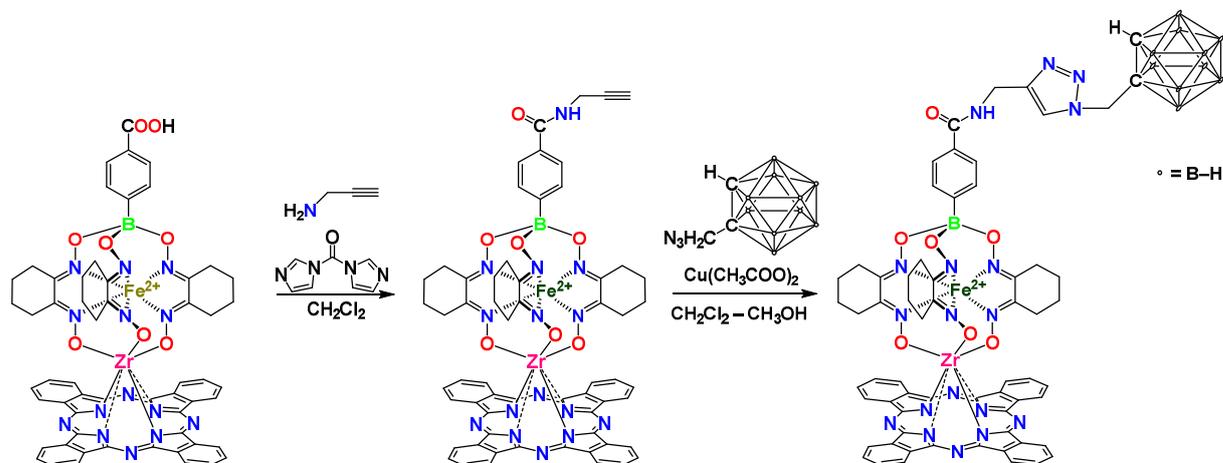


Схема 14. Получение гибридного карбонил-замещенного фталоцианинатотрисниоксимата железа(II).

1.5 Рёберно-функционализированные трис- α -диоксиматы железа и кобальта(II) с *S*-, *N*- и *O*-содержащими ароматическими и алифатическими заместителями

Другим важным направлением в изучении практически значимых свойств клеточных комплексов металлов является их использование в электрокатализе, одной из важнейших задач области которого является переход от дорогостоящих электрокатализаторов на основе платиновых металлов к их более дешевым и распространенным в природе *3d*-металлсодержащим аналогам. Создание и иммобилизация на поверхность электродного материала высокоэффективных моноатомных электрокатализаторов реакции выделения водорода (РВВ) на основе клатрохелатов этих металлов позволяет существенно повысить концентрацию их каталитически-активных металлоцентров [41].

Макробициклические алифатические, ароматические и галогенсодержащие трис-диоксиматы железа, кобальта и рутения(II) были предложены [42] в качестве эффективных электрокатализаторов, позволяющих получить высокочистый водород из воды и кислых растворов. Трис- α -диоксиматы кобальта(I) были предложены в качестве каталитически-

активных интермедиатов РВВ (схема 15), однако точный механизм этого каталитического процесса пока не установлен.

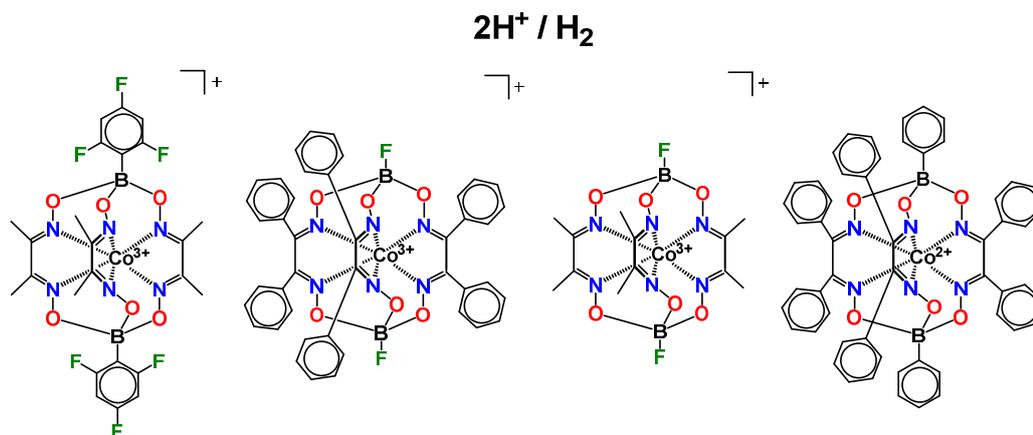


Схема 15. Комплексы кобальта(I) как наиболее вероятные каталитически-активные интермедиаты.

Однако, общий предполагаемый каталитический цикл клатрохелат-электрокатализируемой РВВ $2\text{H}^+/\text{H}_2$ показан на схеме 16. Каталитически-активным интермедиатом в этом цикле является не изначально вводимый в реакцию клеточный комплекс металла(II), а его электрохимически-генерированная восстановленная металл(I)-содержащая форма [43].

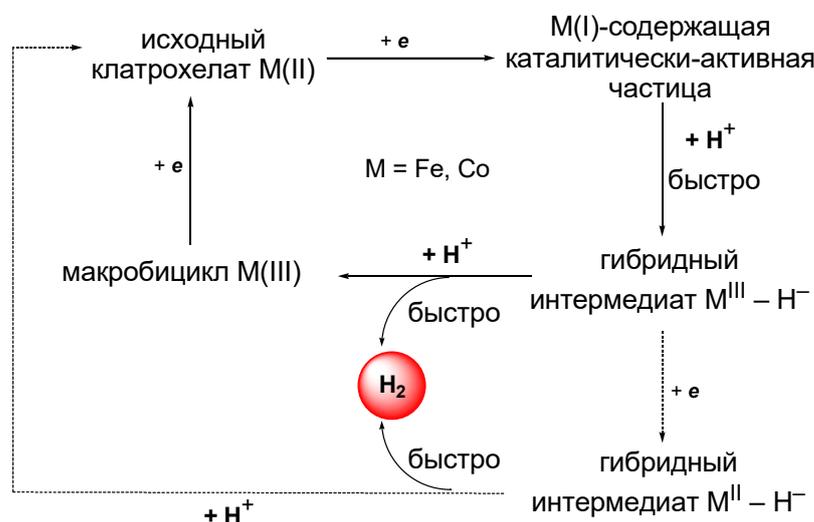


Схема 16. Предполагаемый каталитический цикл клатрохелат-электрокатализируемой РВВ $2\text{H}^+/\text{H}_2$.

Иммобилизация клатрохелатного комплекса на подходящие подложки (активированный уголь (АУ), восстановленный оксид графена (ВОГ),

углеродная бумага (УБ)) за счет силы физической адсорбции (схема 17) позволяет как увеличить концентрацию каталитически-активных металлоцентров, так и существенно уменьшить расход соответствующего клатрохелатного электрокатализатора РВВ. Для решения этой задачи было предложено использовать клатрохелаты *d*-металлов с терминальными (поли)ароматическими группами [44-47]. В частности, макробициклические трис-диоксиматы железа(II) с шестью терминальными (поли)ароматическими группами были ранее получены [45] по схеме 18 нуклеофильным замещением реакционноспособных атомов хлора гексахлороклатрохелатных макробициклических предшественников в мягких условиях проведения этой реакции (используя хлористый метилен как растворитель при комнатной температуре и триэтиламин как органическое основание для генерации *in situ* соответствующих тиолят-анионов).

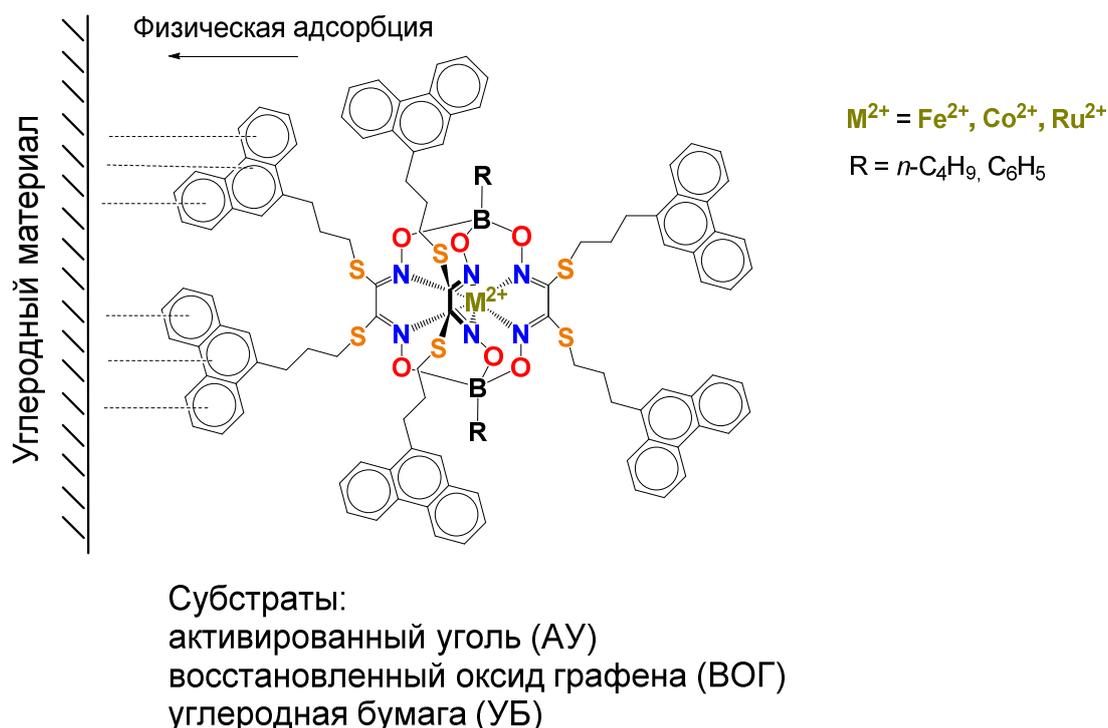


Схема 17. Физическая адсорбция терминально-функционализированных клатрохелатов *d*-металлов на практически важные углеродные материалы.

Однако, в соединениях этого типа при их иммобилизации на соответствующий углеродный материал за счет сильных π -стэкинговых

взаимодействий между (поли)ароматическими фрагментами может наблюдаться образование их супрамолекулярных полислоистых агрегатов, поэтому, целесообразным представляется получение моно- и дизамещенных производных клатрохелатов *d*-металлов с функционализирующими терминальными группами.

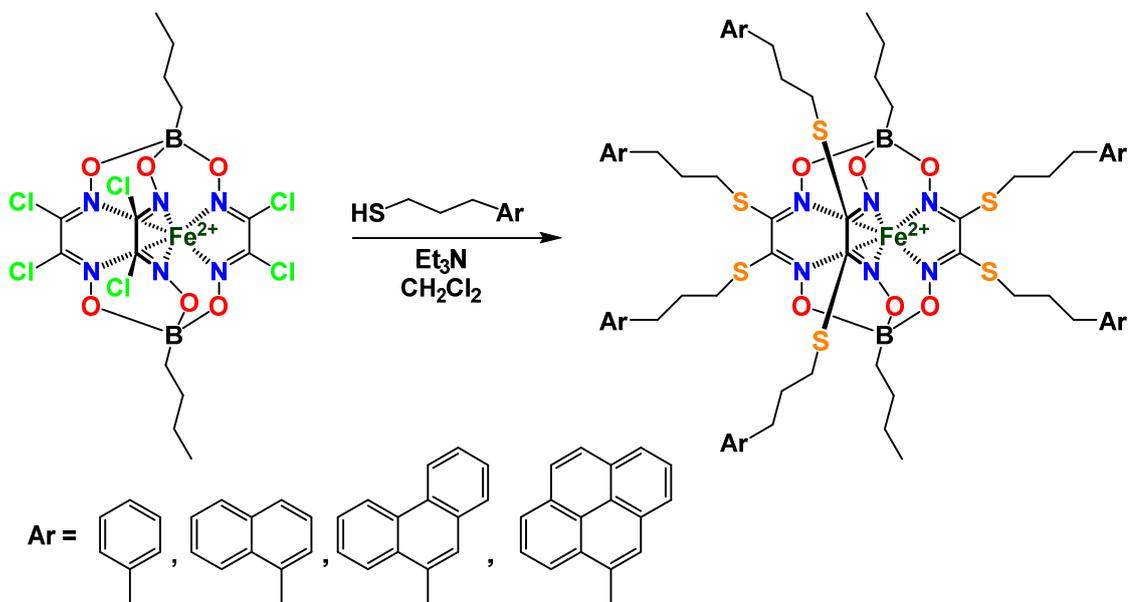


Схема 18. Получение гексафункционализированных клатрохелатов железа(II) с терминальными (поли)ароматическими группами.

Ранее [48], по схеме 19 были синтезированы рёберно-функционализированные клатрохелаты кобальта(II) с различными заместителями – производными *n*-бутиламина, 1-додекантиола, бис(2-меркаптоэтил)сульфида, 1,2-этандитиола, диэтиламина, этилендиамина и изучены методом циклической вольтамперометрии их электрокаталитические характеристики. При добавлении хлорной кислоты (HClO₄), используемой в качестве источника ионов H⁺, к ацетонитрильным растворам этих клеточных комплексов наблюдалось образование волн каталитического катодного восстановления Co^{2+/+}. Повышение концентрации HClO₄ приводило к небольшому сдвигу этих волн в отрицательную область с увеличением их интенсивности и выходом на плато. По данным циклической вольтамперометрии (ЦВА), наиболее высоким выходом водорода по току

обладают галогеноклатрохелаты $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{B}-\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{B}-\text{C}_6\text{H}_6)_2$ и $\text{CoVd}_2(\text{Cl}_2\text{Gm})(\text{BF})_2$, однако эти комплексы не могут быть эффективно иммобилизованы на соответствующий катодный материал из-за отсутствия функционализирующих заместителей, имеющих сродство к поверхности этого материала.

Также известно, что эффективность электрокаталитического получения водорода из ионов H^+ можно повысить за счет иммобилизации катализатора на поверхности рабочего электрода: скорость этого электрохимического процесса значительно возрастает за счёт увеличения концентрации катализатора на поверхности модифицированного электрода (см. выше). Функционализированные клатрохелаты кобальта(II) с терминальными тиольными группами наносили на рабочий золотой электрод (схема 20).

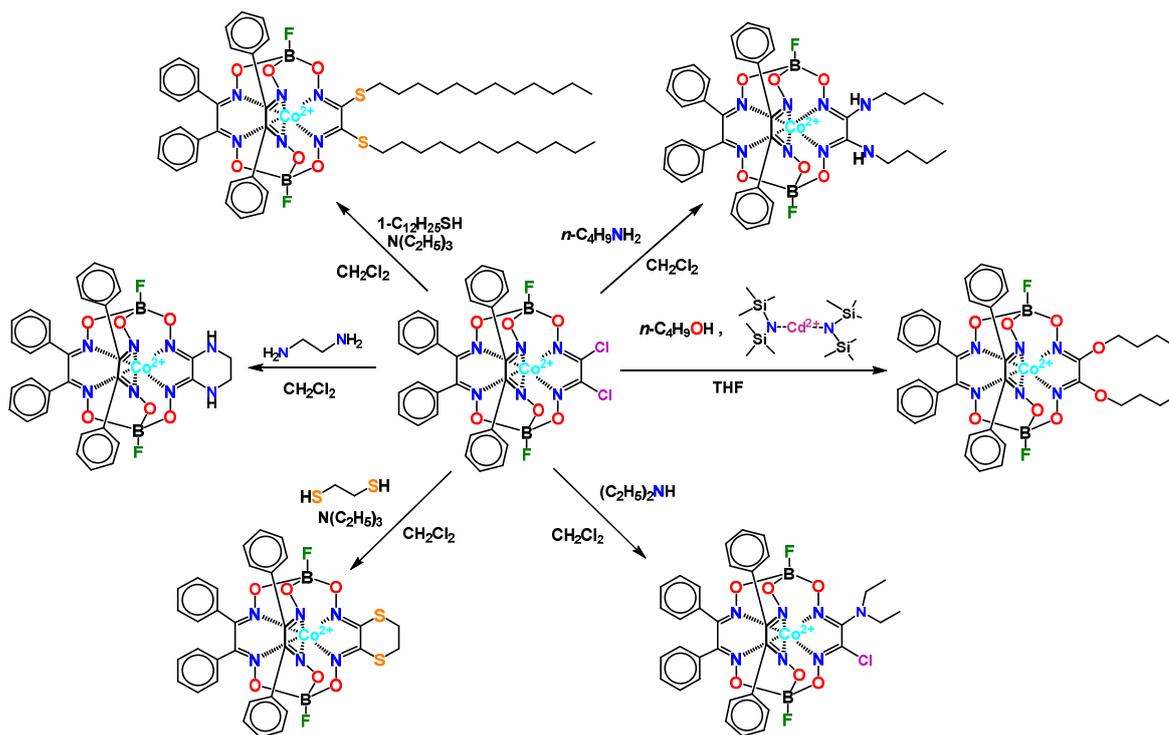


Схема 19. Получение функционализированных S-, N- и O-содержащих клатрохелатов кобальта(II).

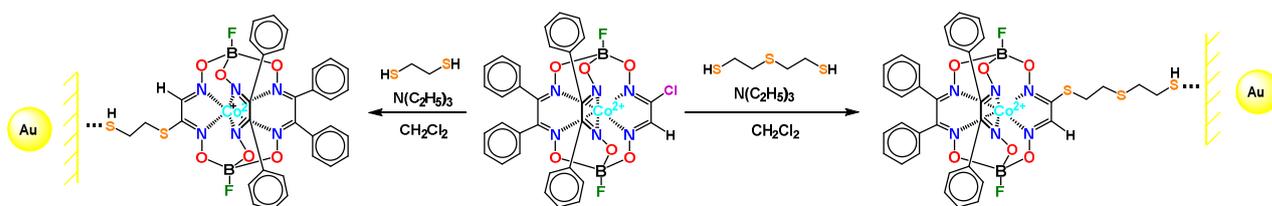


Схема 20. Иммунизация тиол-содержащих клатрохелатов кобальта(II) на рабочий золотой электрод.

Симметричная форма кривых на вольтамперограммах, полученных на золотом электроде, а также электрохимические характеристики иммобилизованных на его поверхности серусодержащих клатрохелатов кобальта(II) близки к теоретически-идеальным для обратимых процессов иммобилизованных редокс-активных частиц, наблюдается небольшая разница между прямым катодным и обратным анодным пиками при низких скоростях сканирования ($E=10$ и 17 мВ для комплексов $\text{CoBd}_2(\text{HGm}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SH}))(\text{BF})_2$ и $\text{CoBd}_2(\text{HGm}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SH}))(\text{BF})_2$, соответственно). Лимитирующей стадией является не перенос заряда между редокс-центрами в их клатрохелатосодержащих поверхностных слоях, а перенос электрона с поверхности электрода на иммобилизованный инкапсулированный металлоцентр. Таким образом, эти электрокатализаторы высокоактивны в каталитических процессах получения молекулярного водорода из ионов H^+ . Вольтамперограммы иммобилизованных на поверхность золотого электрода клатрохелатов кобальта(II) в катодной области (рисунок 4) содержат одноэлектронные волны, относящиеся к редокс-паре $\text{Co}^{2+/+}$.

Выходы водорода для модифицированных серусодержащими клатрохелатами кобальта(II) электродов постоянны во временном интервале ЦВА (рисунок 5). После электролиза эти электроды извлекали из ацетонитрильных растворов, многократно промывали ацетонитрилом и изучали методом ЦВА, по данным которого поверхностная концентрация клатрохелатосодержащих электрокатализаторов сохранялась. Это свидетельствует о высокой химической и электрохимической стабильности

работы таких модифицированных электродов, а также об отсутствии десорбции иммобилизованных комплексов (перехода этих катализаторов с поверхности золотого электрода в ацетонитрильный раствор).

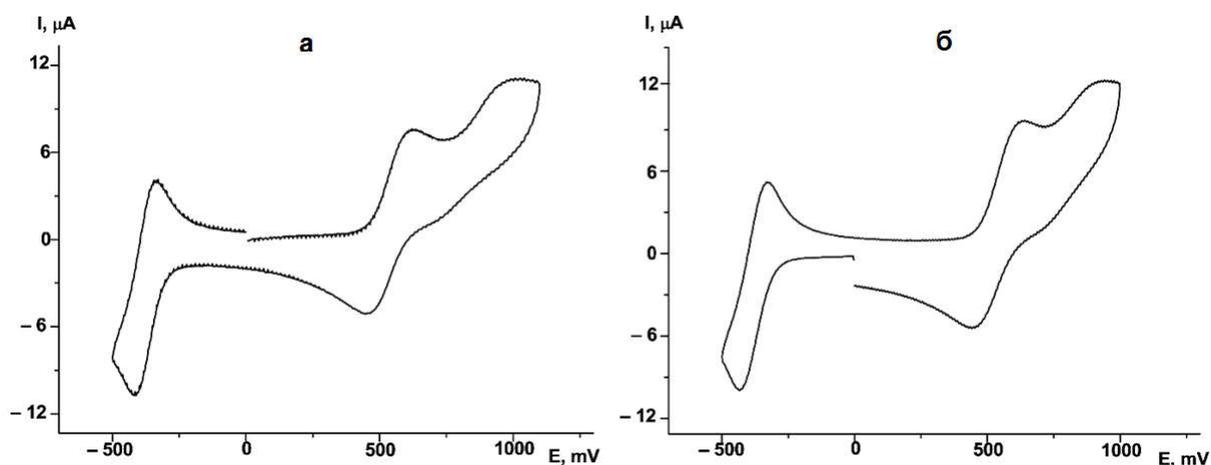


Рисунок 4. Циклические вольтамперограммы серусодержащих комплексов $\text{CoBd}_2(\text{HGmSCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SH})(\text{BF})_2$ (а) и $\text{CoBd}_2(\text{HGmSCH}_2\text{CH}_2\text{SH})(\text{BF})_2$ (б).

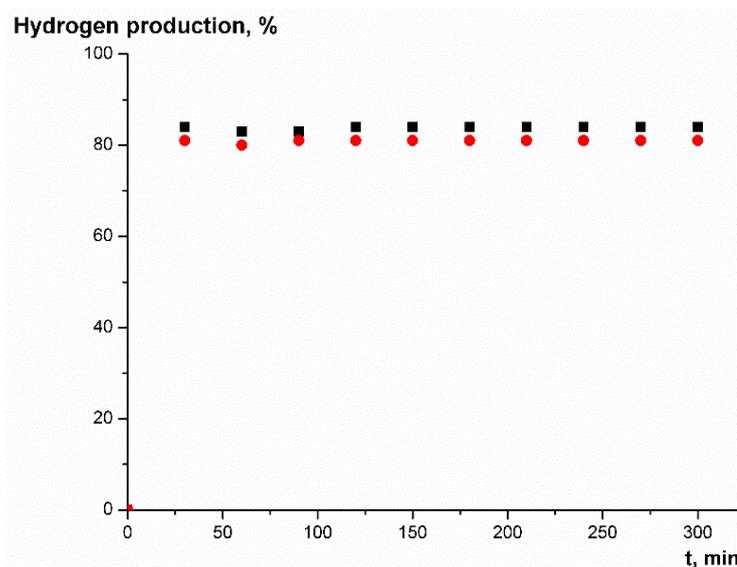


Рисунок 5. Зависимость выхода водорода от времени электролиза с клатрохелатно-модифицированными электродами $\text{CoBd}_2(\text{HGm}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SH}))(\text{BF})_2$ (красный цвет) и $\text{CoBd}_2(\text{HGm}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SH}))(\text{BF})_2$ (черный цвет).

2. Обсуждение результатов

Основываясь на описанных в главе 1 методах и подходах к получению и постсинтетической функционализации клатрохелатных комплексов переходных металлов, в ходе выполнения настоящей работы было предложено и реализовано несколько направлений, позволивших получить комплексы этого типа с реакционноспособными заместителями в апикальных и рёберных фрагментах инкапсулирующего лиганда. Модификация клатрохелатных остовов и заместителей при них позволяет целевым образом менять химические и физические свойства и параметры соединений этого типа (в частности, их реакционную способность или растворимость в биологических средах), что открывает возможность направленного конструирования клатрохелатных молекул заданного состава с требуемыми свойствами. Получение таких функционализированных и гибридных политопных клеточных комплексов позволяет создавать на их основе новые перспективные материалы и системы для использования в различных областях науки и современных передовых технологий.

Первый этап предложенной нами синтетической стратегии включает получение широкого круга клатрохелатных предшественников, содержащих один, два или шесть атомов хлора. Этот этап использует реакции темплатной конденсации на подходящем ионе *d*-металла, который координирует три рёберных хелатирующих α -диоксиматных лигандных синтона, связанных между собой различными «сшивающими» агентами – кислотами Льюиса, в качестве которых, в частности, могут выступать различные функционализированные бороновые кислоты или эфират трёхфтористого бора. Молекулы полученных клатрохелатов железа или кобальта(II) имеют различную симметрию (C_2 или C_3), которая зависит от числа хлорсодержащих α -диоксиматных фрагментов в их инкапсулирующем макробициклическом лиганде.

На следующем этапе полученные клатрохелатные предшественники претерпевали реакции их рёберной функционализации под действием различных реакционноспособных нуклеофильных агентов (схема 21): либо с образованием гибридных систем, содержащих линкерный алифатический или ароматический фрагмент, либо клатрохелатов с одним или несколькими новыми циклическими фрагментами, содержащими атомы азота, кислорода или серы. В первом случае в качестве нуклеофильных агентов использовались *орто*-карборанилсодержащие реагенты с терминальной азидной группой, либо их азот- и серусодержащие аналоги с терминальной полиароматической группой и алифатическими спейсерными фрагментами. Во втором случае были использованы реакционноспособные серусодержащие (1,2-этандитиол или 1,2-бензилдитиол), азотсодержащие (этилендиамин) и кислородсодержащие (пирокатехин) динуклеофилы или их мононуклеофильные аналоги (*n*-бутантиол).

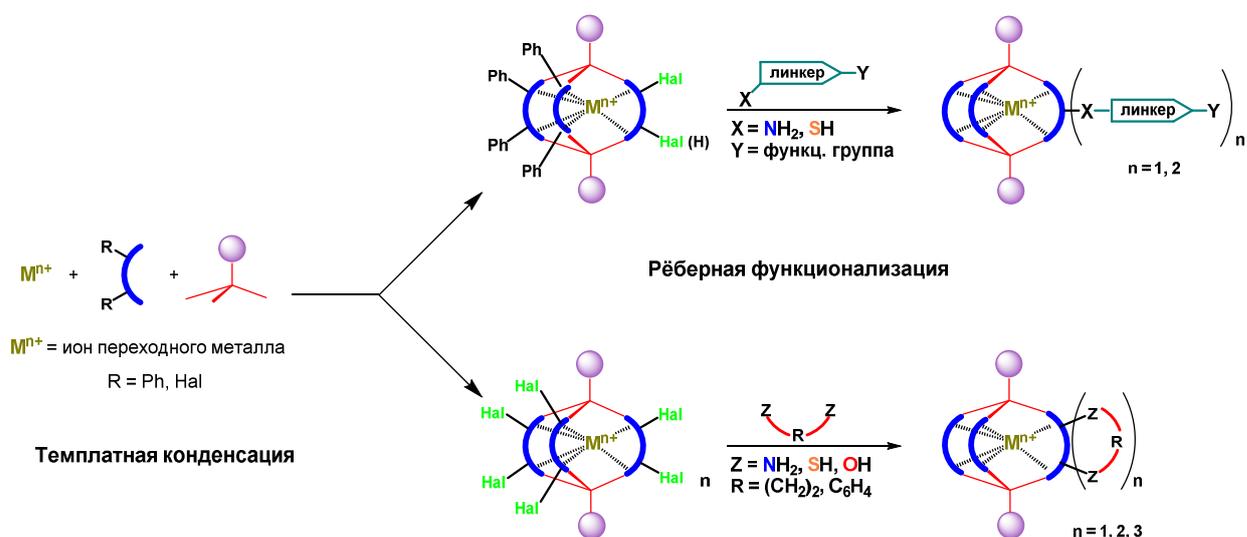


Схема 21. Пути рёберной функционализации полученных клатрохелатных предшественников.

Состав и строение молекул всех полученных новых соединений были подтверждены с использованием данных элементного анализа, мультаядерной ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии и ЭСП. В случае некоторых из них, кристаллические и молекулярные

структуры этих клеточных комплексов 3d-металлов были установлены с использованием метода рентгеноструктурного анализа (РСА) их монокристаллов (в том числе, с использованием синхротронных экспериментов).

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

Нуклеофильным замещением монохлорсодержащего предшественника с инкапсулированным ионом железа(II) по схеме 22 в ацетонитриле при комнатной температуре под действием пропаргиламина в качестве *N*-нуклеофила легко и с высоким выходом был получен монофункционализированный клеточный комплекс железа(II) с терминальной $C\equiv C$ связью. Полученный таким образом реакционноспособный клеточный комплекс вступал в медь-катализируемую реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения с участием этой тройной связи под действием *орто*-карборан-1-метиразида в присутствии ацетата меди(II) в толуоле, как наиболее подходящем растворителе. Ранее соединения меди(II) редко использовались для катализа реакции [2+3]-циклоприсоединения, поскольку на ее эффективность и региоселективность существенно влияет природа как этинсодержащего субстрата, так и реагента с терминальной азидной группой. Во многих случаях, использование соединений меди(II) в качестве катализаторов приводило к снижению выходов целевых триазолсодержащих продуктов за счет образования комплексов вида $Cu_2(\mu-C\equiv CR)_2$, приводящих к продуктам димеризации ацетилена в присутствии кислорода атмосферы [49]. Стремясь избежать образования вышеуказанных побочных продуктов реакций, такая «клик»-реакция была проведена в инертной атмосфере, что позволило получить целевой гибридный карборанилоклатрохелат железа(II) с достаточно высоким выходом (67%).

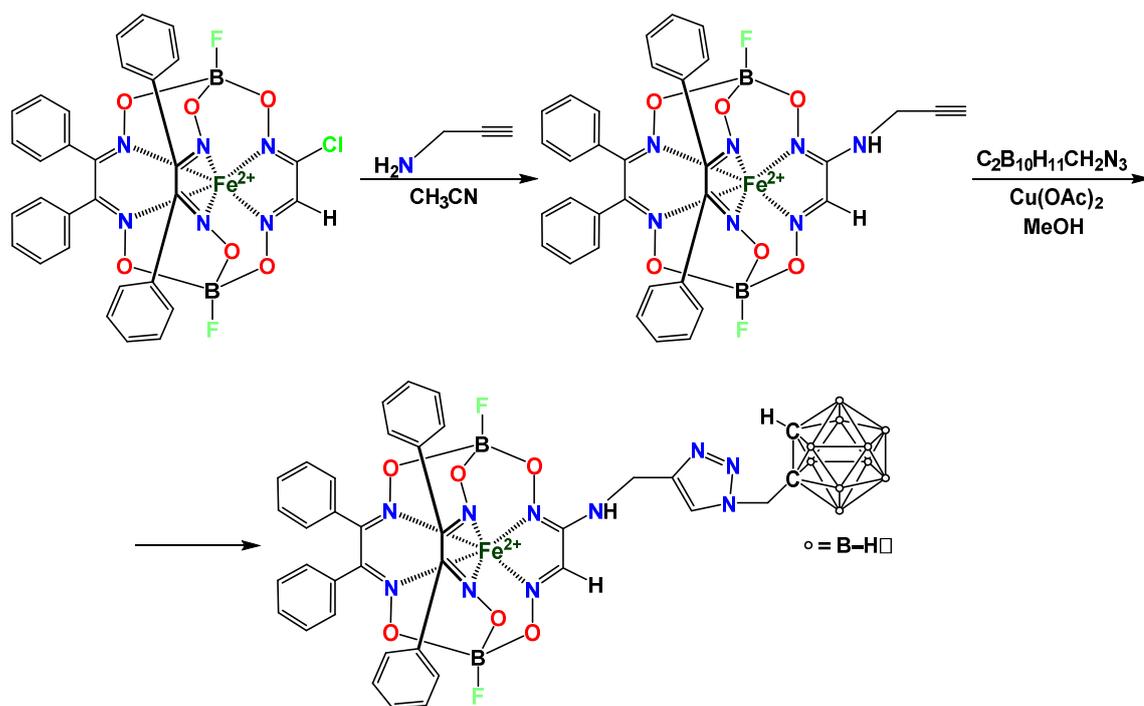


Схема 22. Получение гибридного карборанилоксалатрохелата железа(II).

Используя аналогичный подход, был получен ряд родственных гибридных полиэдрических соединений, молекулы которых содержат в одном из трёх их хелатирующих фрагментах морфолиновый или диэтиламиновый рёберный заместитель. Изученные ранее реакции нуклеофильного замещения полихлороклатрохелатов железа(II) под действием алифатических аминов как *N*-нуклеофильных агентов позволили оценить как влияние химической природы нуклеофильных агентов, так и используемых растворителей (таких как *H*-донорная способность и полярность). В частности, введение первого алифатического *NH*-содержащего заместителя в галогеносодержащий хелатный цикл соответствующего клатрохелатного предшественника вместо одного из его двух атомов хлора активирует второй атом хлора в *visu*-положении этого же α -диоксиматного фрагмента. Как результат, в случае гексахлороклатрохелатных предшественников с инкапсулированным ионом железа(II), следующая стадия процесса нуклеофильного замещения первичными алифатическими аминами приводит к образованию соответствующего диаминового рёберного фрагмента инкапсулирующего

макробициклического лиганда. Напротив, введение первого алифатического третичного аминного заместителя вместо одного из вышеупомянутых атомов хлора дезактивирует оставшуюся хлорсодержащую оксимную группу в *vic*-положении этого же хелатирующего фрагмента инкапсулирующего лиганда, из-за чего атом хлора не претерпевает дальнейшее нуклеофильное замещение как в присутствии большого избытка соответствующего вторичного алифатического амина, так и в среде высокодонорных и полярных растворителей, (ДМФА и ДМСО). Поэтому в качестве *N*-нуклеофилов, приводящих к монохлороклатрохелатным предшественникам, были выбраны диэтиламин и морфолин — вторичные алифатические амины, производные которых образуют устойчивые супрамолекулярные связи с аминокислотными фрагментами макромолекул белков.

На первой стадии, нуклеофильным замещением дихлороклатрохелата $\text{FeBd}_2(\text{Cl}_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ под действием соответствующих *N*-нуклеофилов были получены монохлорсодержащие производные этого макробициклического комплекса, молекулы которых содержат биорелевантные рёберные заместители. На следующей стадии, полученные монозамещённые клатрохелатные предшественники вступали в дальнейшую реакцию замещения (схема 23) под действием пропаргиламина как более активного алифатического *N*-нуклеофила, приводящую к образованию диаминсодержащих клеточных комплексов, молекулы которых содержат терминальную тройную связь $\text{C}\equiv\text{C}$. На заключительной стадии, эти реакционноспособные клатрохелаты были введены в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения по схеме 24 в толуоле под действием *орто*-карборанметилазида, как её азидного компонента, используя ацетат меди(II) как катализатор. Для избежания образования димерных продуктов в присутствии кислорода воздуха, эти «клик»-реакции проводились в атмосфере аргона. Толуол был выбран в качестве наиболее подходящего растворителя для проведения этой реакции из-за его низкой реакционной и донорной способностей, по сравнению с другими, обычно используемых

органических растворителей (полярных и/или Н-донорных), таких как ацетонитрил, спирты и вода. Как результат, вышеупомянутый растворитель не образует устойчивых сольваток комплексов с ионами меди, а также с медьсодержащими интермедиатами.

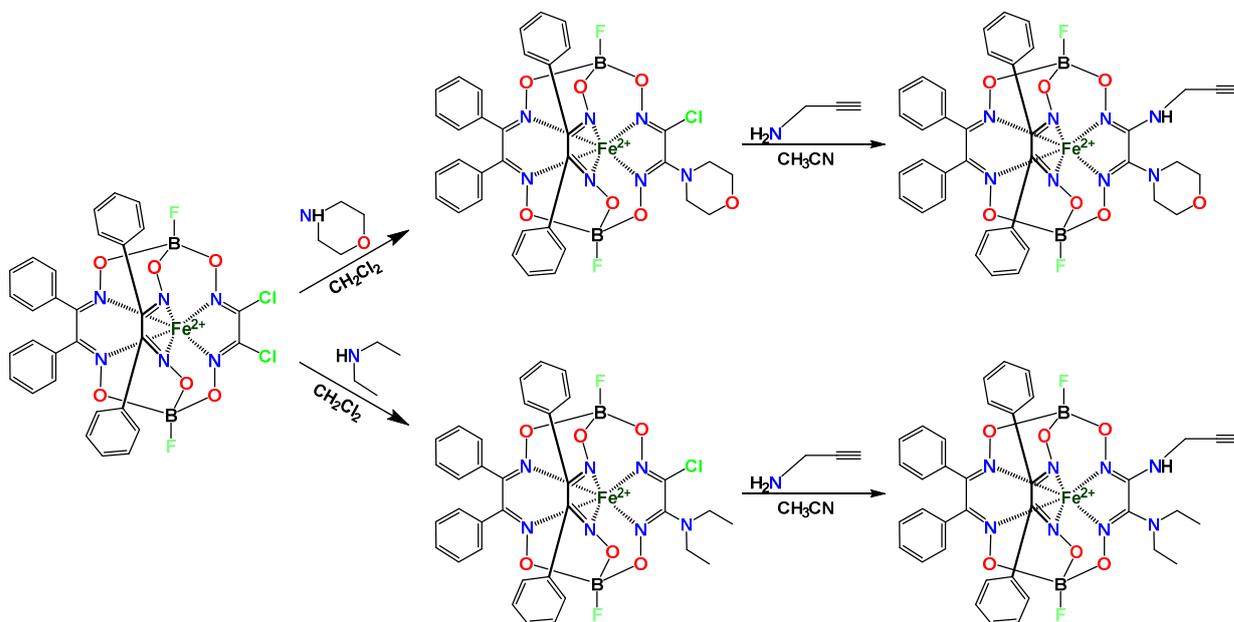


Схема 23. Получение диамин-содержащих клатрохелатов железа(II) с терминальной связью $C\equiv C$.

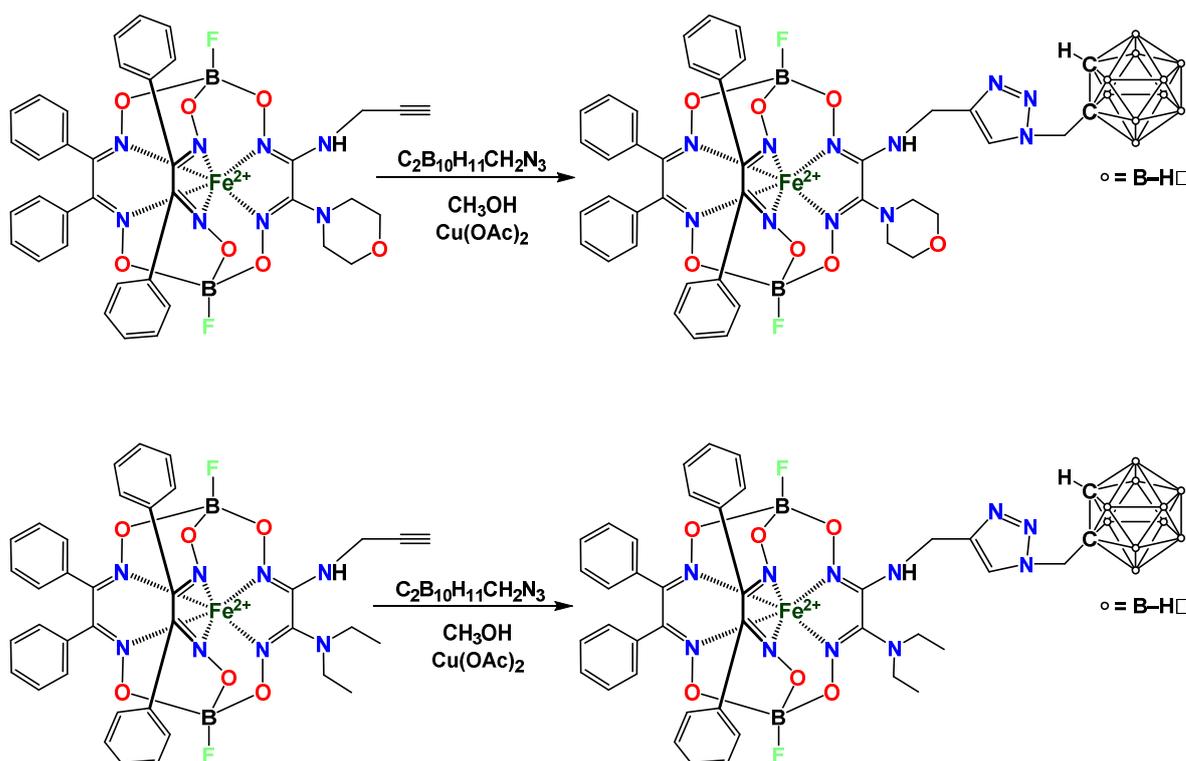


Схема 24. Реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения полученных клатрохелатов железа(II) с *орто*-карборанметилазидом.

С использованием аналогичного подхода был также получен гибридный карборанилоклатрохелатный комплекс железа(II) с двумя терминальными полиэдрическими фрагментами. На первой стадии, было проведено нуклеофильное замещение обоих атомов хлора вышеупомянутого дихлороклатрохелатного предшественника под действием избытка пропаргиламина. Полученный макробициклический комплекс, молекула которого содержит две терминальные связи $C\equiv C$, претерпевал дальнейшую реакцию медь-катализируемого 1,3-диполярного циклоприсоединения, приводящего к образованию целевого гибридного комплекса, в молекуле которого карборановые полиэдры ковалентно связаны с клатрохелатным остовом посредством 1,2,3-триазолсодержащего структурно-лабильного линкерного фрагмента (схема 25)

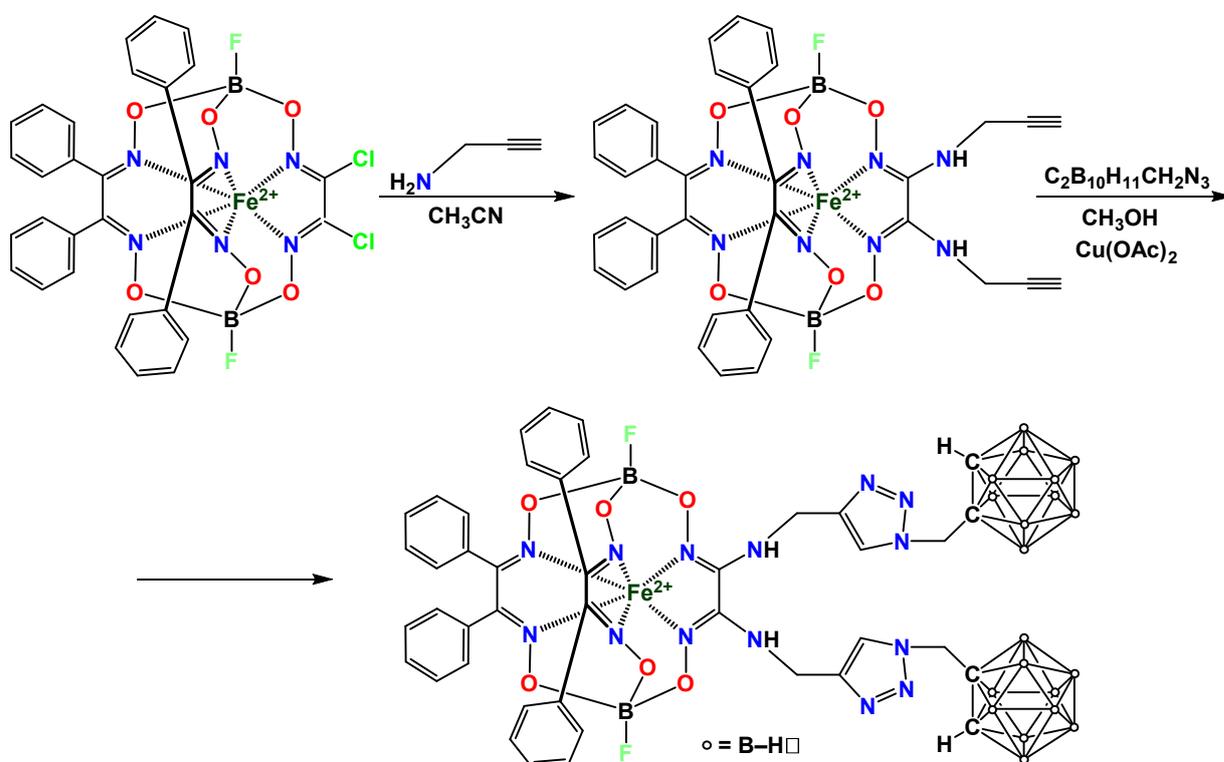


Схема 25. Получение дизамещенного карборанилоклатрохелата железа(II).

ИК-спектры синтезированных комплексов $\text{FeBd}_2(\text{HGmProp})(\text{BF})_2$ и $\text{FeBd}_2(\text{HGmNHCH}_2\text{-1,2,3-триазол-CH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11})(\text{BF})_2$ содержат полосы валентных колебаний $\text{C}=\text{N}$, $\text{N}-\text{O}$ и $\text{B}-\text{O}$, характеристические для макробициклического остова борсодержащих трис- α -диоксиматных клатрохелатов. В спектре пропаргилсодержащего клатрохелата также обнаружены характеристические полосы его функционализирующего рёберного заместителя – $\delta(\text{N}-\text{H})$ и $\nu(\text{N}-\text{H})$ около 1620 и 3400 cm^{-1} , соответственно, а также полоса валентных колебаний $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ при 694 и 1358 cm^{-1} . Спектр целевого гибридного карборанилоклатрохелата содержит также характеристические полосы его 1,2,3-триазилилметиламинового фрагмента – валентные колебания $\nu(\text{C}=\text{C})$ при 1635 cm^{-1} и $\nu(\text{N}=\text{N})$ при 1361 cm^{-1} . В этом спектре также возникала интенсивная полоса валентных колебаний связи $\text{B}-\text{H}$ около 2600 cm^{-1} , характерная для производных карборанов.

В положительной области MALDI-TOF масс-спектров полученных клатрохелатов наблюдаются интенсивные пики их молекулярных ионов $[\text{M}]^+$, а также ионных ассоциатов последних с ионами Na^+ и K^+ . Экспериментально наблюдаемые изотопные распределения в этих пиках хорошо согласуются с расчетными моделями для соответствующих катионов.

Число и положение сигналов в спектрах ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ растворов синтезированных диамагнитных клеточных комплексов железа(II), а также соотношения интегральных интенсивностей протонов их метиновой $\text{HC}=\text{N}$ -группы, α -бензилдиоксиматных хелатирующих фрагментов, функционализирующих рёберных пропаргиламинных, морфолиновых и диэтиламинных заместителей, а также и *орто*-карборан-(12)-[1,2,3]-триазолметиламинного фрагмента в спектрах ЯМР ^1H , подтвердили состав и молекулярную симметрию макробициклических молекул этих комплексов. Следует отметить, что ^1H ЯМР сигнал мостиковой метиленовой группы между карборановым ядром и триазиольным фрагментом наблюдается в виде синглета при 5.0 м.д., что свидетельствует о Н-кислотном характере

этой группы и лабильности дитопной гибридной молекулы в растворе. ^1H и $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ ЯМР-спектры целевых карборанилоклатрохелатов содержат сигналы протонов групп В–Н терминальных карборановых полиэдров. Использование селективной развязки от атомов ^{11}B (рисунок 6) позволило провести отнесение этих протонов к соответствующим группам В–Н. ^{11}B ЯМР-спектры этих гибридных соединений представляют собой суперпозицию соответствующих спектров ранее описанных [50, 51] карборанилсодержащих триазолов, содержащих сигналы в диапазоне $-14.5 \div -0.9$ м.д., а также спектров борфторсшитых клатрохелатов железа(II), содержащих характерный(-е) дублет(ы) их тетраэдрических апикальных фрагментов O_3BF , вызванные спин-спиновыми взаимодействиями $^{11}\text{B} - ^{19}\text{F}$, при 3.60 м.д.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр пропаргилзамещенного клатрохелата железа(II) содержит два перекрывающихся дублета при 3.70 м.д. с константами спин-спинового взаимодействия $J(^{11}\text{B} - ^{19}\text{F})$ приблизительно 15 Гц, которые обусловлены наличием двух вышеуказанных неэквивалентных сшивающих фрагментов O_3BF . Аналогичные сигналы были обнаружены и в $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектре его гибридного карборансодержащего производного. В нём также содержится ряд сигналов в диапазоне $-14 \div -1$ м.д., характеристичных для его терминального полиэдрического фрагмента. В его ^{11}B ЯМР-спектре наблюдались удвоенные сигналы этого фрагмента из-за взаимодействия $^{11}\text{B} - ^1\text{H}$ этих атомов бора $\{J(^{11}\text{B} - ^1\text{H}) \sim 150 \text{ Гц}\}$ в В–Н группах карборанового остова.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектры пропаргилсодержащего макробициклического предшественника и его карборанилоклатрохелатного производного (рисунок 7) содержат два мультиплетных сигнала, расщепление которых вызвано спин-спиновым взаимодействием атомов фтора с изотопами бора ^{10}B и ^{11}B , что свидетельствует о неэквивалентности двух апикальных тетраэдрических фрагментов O_3BF .

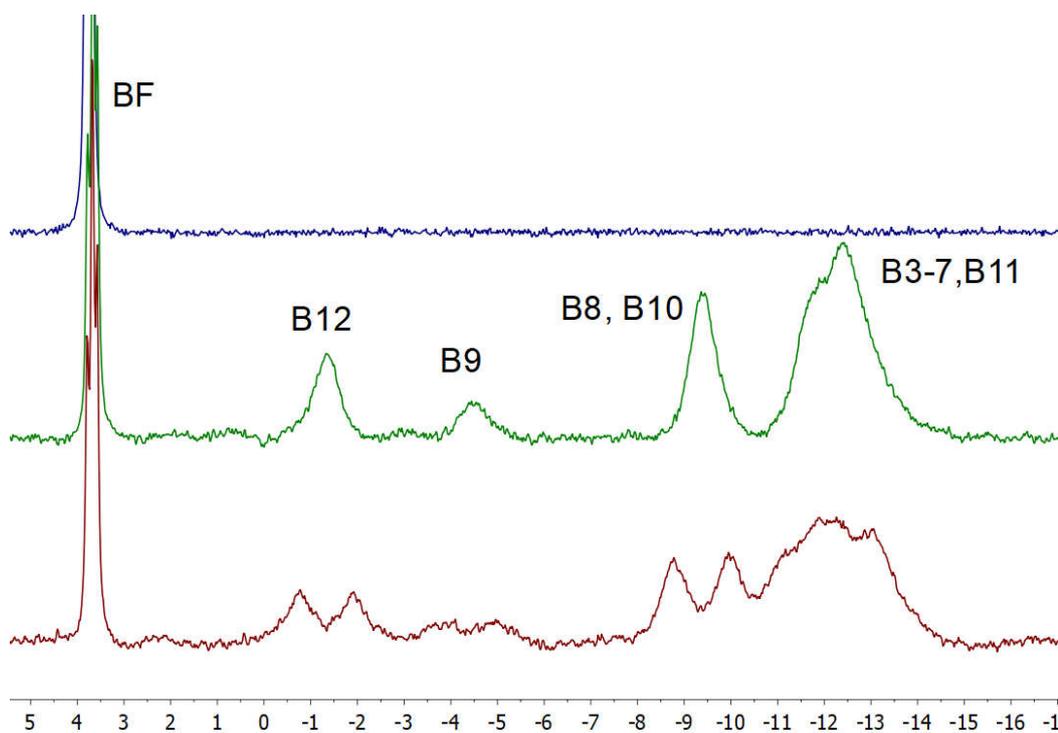


Рисунок 6. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр пропаргил- (сверху) и карборанилсодержащего (в центре) клатрохелатов, а также ^{11}B ЯМР-спектр последнего (снизу).

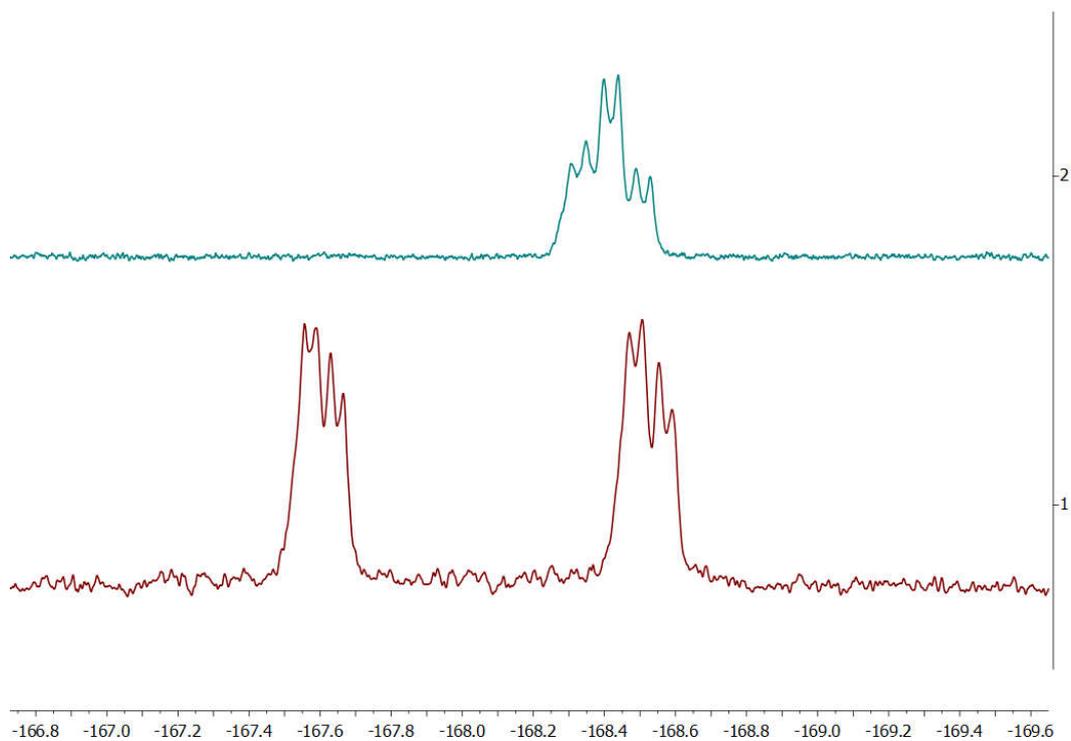


Рисунок 7. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр пропаргилсодержащего (сверху) макробициклического предшественника и карборанилоклатрохелатного производного (в центре).

В видимой области ЭСП пропаргил- и карборанилсодержащих клатрохелатов железа(II) наблюдаются интенсивные полосы переноса заряда $Fed^6 \rightarrow L\pi^*$ с максимумами при 477 и 480 нм соответственно. В УФ-области этих спектров обнаружена интенсивная асимметричная полоса $\pi-\pi^*$ переходов в их полиазометиновых квазиароматических остовов (полосы этой же природы в π -сопряженном 1H-[1,2,3]-триазольном спейсерном фрагменте); их максимумы находятся в области 245 – 285 нм. ЭСП их монохлорсодержащего предшественника содержит одну ППЗ в видимом диапазоне с максимумом при 465 нм: замещение его единственного реакционноспособного атома хлора на рёберную пропаргиламинную группу при квазиароматическом клатрохелатном остове привело к смещению этой наиболее интенсивной полосы на 12 нм в длинноволновую область. Дальнейшая функционализация пропаргилсодержащего клатрохелата с использованием «клик»-реакции, приводящей к гибридным карборанилоклатрохелатам, вызвала лишь незначительное (приблизительно 3 нм) длинноволновое смещение ППЗ, что свидетельствует о перераспределении электронной плотности в их π -сопряженных макробициклических остовах при нуклеофильном замещении электроноакцепторного атома хлора на донорную пропаргиламинную группу и её дальнейшей трансформации в карборансодержащий терминальный триазилилметиламинный рёберный заместитель.

Аналогичные изменения наблюдались и в ЭСП соответствующих морфолин- и диэтиламиносодержащих клатрохелатных комплексов железа(II): ЭСП исходного дихлороклатрохелата железа(II) содержит одну ППЗ с максимумом при 468 нм, в то время как в случае его *N*-замещенных производных наблюдался сдвиг этой полосы в длинноволновую область на 11 и 13 нм, соответственно. Дальнейшее нуклеофильное замещение оставшегося атома хлора в хелатирующем α -диоксиматном фрагменте клатрохелатного остова под действием пропаргиламина привело к еще большим сдвигам (на 18 и 20 нм, соответственно) в эту же спектральную

область. Последующая гибридизация карборанильного полиэдрического фрагмента не привела к смещению максимумов этих ППЗ, однако в спектрах возникали более интенсивные полосы в УФ-области спектров в диапазоне 248 ÷ 287 нм, а также при 367 нм, вызванные π - π^* переходами в сопряженном 1Н-[1,2,3]-триазольном спейсерном фрагменте.

Молекулярные структуры пропаргилсодержащего макробициклического предшественника и его гибридного карборанклатрохелатного производного, установленные методом РСА, показаны на рисунке 8. Инкапсулированный ион железа(II) в обеих этих молекулах находится в центре его FeN_6 -координационного полиэдра, имеющего геометрию, промежуточную между тригональной призмой (угол искажения $\varphi = 0^\circ$) и тригональной антипризмой ($\varphi = 60^\circ$); величины соответствующих углов φ составили 24.7 и 24.9°, соответственно. В обоих клатрохелатных остовах длина связи С–С в функционализированном хелатирующем α -диоксиматном фрагменте существенно меньше, чем таковые в хелатирующих α -бензилдиоксиматных фрагментах, что является нехарактерным для молекул аминоклатрохелатов железа(II). Ковалентная связь N–H в молекуле пропаргилзамещенного макробициклического предшественника параллельна связи N–O в том же донорном оксимном фрагменте. В отличие от структуры дипропаргиламинного клатрохелата железа(II) в структуре которого были обнаружены внутримолекулярные взаимодействия типов N–H... π и N–H...N–C, этот аминоксодержащий хелатирующий α -диоксиматный фрагмент макробициклического остова не образует сильных внутримолекулярных водородных связей. В то же время, несмотря на наличие объемных фрагментов в гибридной карборанклатрохелатной молекуле (карборановой полиэдрической группы и клатрохелатного остова), обнаружено слабое межмолекулярное взаимодействие N–H...N между аминогруппой макробициклического лиганда и гетероциклических фрагментов триазолсодержащего спейсера, в результате чего образуются карборанклатрохелатные димеры (рисунок 9), которые

образованы водородными связями N–H...N, C–H...F и C–H...O. Межмолекулярные гидрофобные взаимодействия B–H...π между их карборановыми полиэдрическими группами также вносят вклад в образование таких димеров.



Рисунок 8. Общий вид молекул пропаргилсодержащего клатрохелата железа(II) (слева) и его гибридного карборанклатрохелатного аналога (справа).

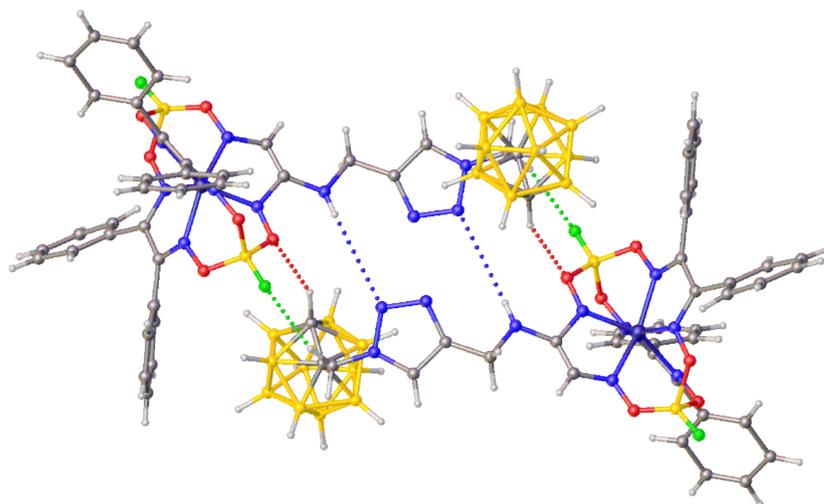


Рисунок 9. Образование карборанилоклатрохелатных димеров в кристалле и супрамолекулярные взаимодействия между их частями (обозначены пунктиром).

Удалось также вырастить монокристалл диэтиламинсодержащего карборанклатрохелата железа(II) из системы бензол – *изо*-октан, качество

которого, однако, было недостаточным для эксперимента РСА. Это позволило установить только общий вид этой гибридной молекулы, в то время как провести детальное обсуждение валентных расстояний и углов не представлялось возможным. Угол искажения φ FeN_6 -координационного полиэдра в ней составил 28° , а инкапсулированный ион железа(II) находится практически в центре этого полиэдра. На конформацию гибридной молекулы оказывали существенное влияние внутримолекулярные диводородные взаимодействия: благодаря гибкости карборансодержащего линкерного фрагмента наблюдалось большое число внутримолекулярных взаимодействий типа C–H...N–B. Группа H(C) карборанового полиэдра также образует межмолекулярное взаимодействие типа C–H...F–B с соседней карборанилоклатрохелатной молекулой (рисунок 10). В его кристалле также обнаружена межмолекулярная водородная связь N–H...N между рёберным диэтиламинным заместителем одной гибридной молекулы и гетероциклическим пятичленным 1H-[1,2,3]-триазиольным фрагментом второй молекулы этого типа, приводящая к образованию H-связанных карборанилоклатрохелатных димеров.

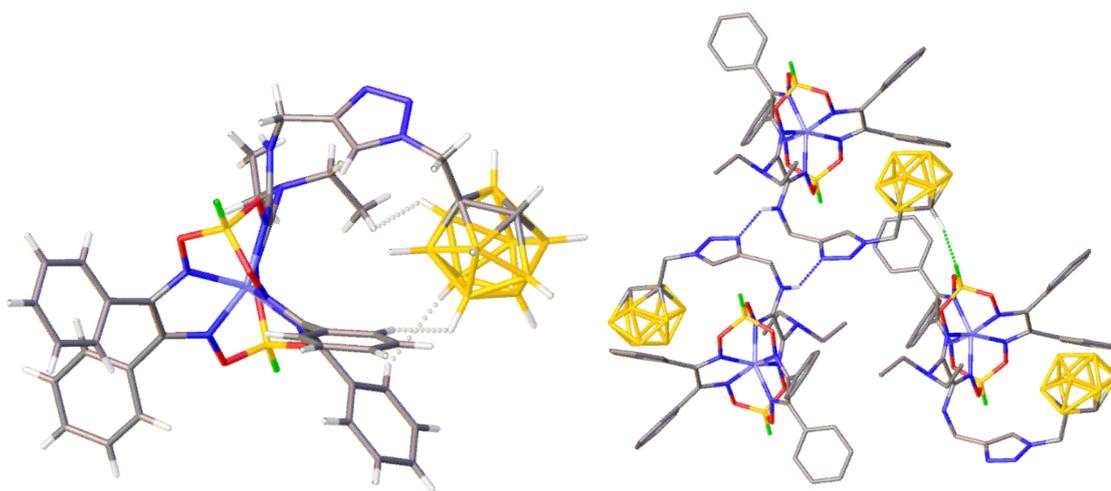


Рисунок 10. Общий вид молекулы диэтиламинсодержащего карборанилоклатрохелата железа(II) (слева) и фрагмент его кристаллической упаковки (справа).

Таким образом, используя разработанный синтетический подход, включающий «клик»-реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения и постадийное нуклеофильное замещение подходящих галогеноклатрохелатных предшественников, удалось получить политопные карборанилоклатрохелаты железа(II), содержащие структурно-лабильную линкерную группу между их неэквивалентными полиэдрическими фрагментами. Молекулярный дизайн этих гибридных молекул позволяет тонко регулировать гидрофильно-гидрофобный баланс в них, используя различные стехиометрические соотношения клатрохелат (более полярное ядро) – карборан (более гидрофобное ядро). Введение биорелевантного заместителя в дитопные молекулы может способствовать их эффективному супрамолекулярному связыванию с различными биологическими мишенями.

2.2 Синтез и строение азот- и серусодержащих производных клатрохелатов железа и кобальта(II) с терминальными полиароматическими группами

На начальном этапе был осуществлён синтез граммовых количеств реакционноспособных моно- и дихлороклатрохелатных предшественников с инкапсулированными ионами железа и кобальта(II), используя ранее разработанные [52] синтетические методики, основанные на циклоприсоединении моно- или дихлорглиоксима к соответствующему макроциклическому бис- α -бензилдиоксимату металла(II) (глава 1, схема 1). Была незначительно модифицирована методика очистки и флэш-хроматографического выделения целевых комплексов, используя в качестве наиболее подходящего элюента хлористый метилен.

На следующем этапе была предпринята попытка осуществить нуклеофильное замещение полученных таким образом моно- и дихлороклатрохелатных предшественников под действием соответствующих *O*-, *S*-, и *N*-нуклеофилов с терминальными фенантренильными группами, молекулы которых содержали алифатический спейсерный фрагмент. Нам не

удалось выделить целевые клатрохелатные продукты с кислородсодержащими рёберными заместителями даже используя реакции нуклеофильного замещения, промотированные амидами кадмия(II); попытки проведения этих реакций приводили, в основном, к полной деструкции их макробициклического остова. Действительно, известно [53], что низкоосновные амиды кадмия(II) активируют связь(и) C–Cl в (поли)хлорклатрохелатных предшественниках для их нуклеофильного замещения под действием различных O- и N-нуклеофилов. Однако, в настоящем случае, использование алифатического алколят-аниона с полиароматической терминальной группой в качестве O-нуклеофила приводило только к следовым количествам целевых моно- и дифункционализированных клатрохелатов железа и кобальта(II) с одной и двумя функционирующими фенантренильными группами в их O-содержащих рёберных заместителях. Поэтому, для получения клатрохелатов железа и кобальта(II) с терминальной фенантренильной группой(ами) был использован соответствующий алифатический амин как источник нуклеофилов. Нуклеофильное замещение под действием таких N-нуклеофильных анионов, генерированных *in situ* в присутствии триэтиламина как органического основания, протекало даже в мягких условиях проведения реакции и приводило с умеренными или относительно высокими выходами к образованию целевых монорёберно-функционализированных моно- и диаминных макробициклических комплексов, показанных на схеме 26. Эти клатрохелаты с терминальными фенантренильными группами были легко выделены из смеси продуктов реакции, используя методы колоночной и флэш-хроматографии на силикагеле. Их серусодержащие макробициклические аналоги были получены с относительно высокими выходами (в этих же условиях проведения реакции) по схеме 26, используя *in situ* генерированные алифатические тиолят-анионы с терминальными фенантренильными группами.

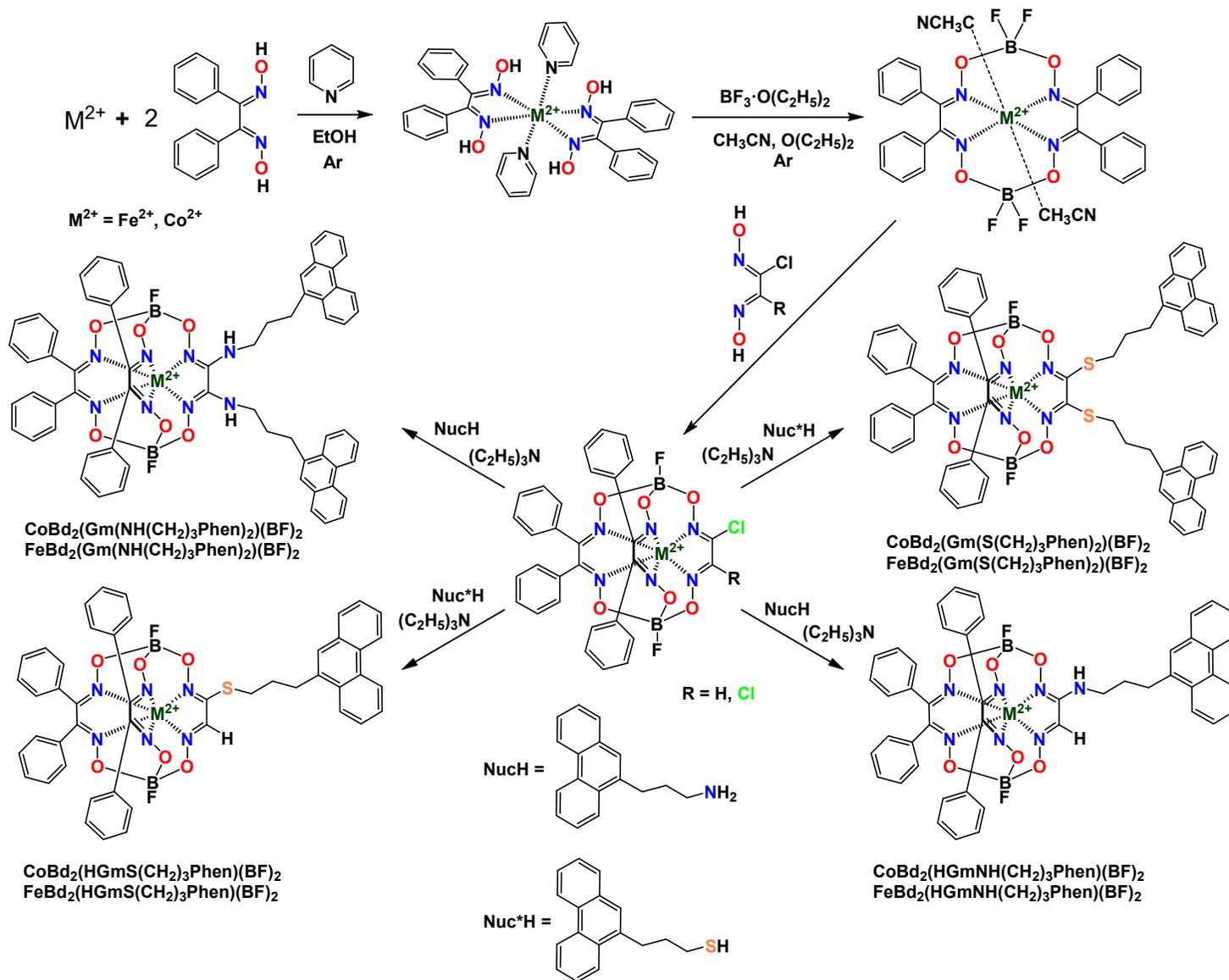


Схема 26. Получение азот- и серусодержащих производных клатрохелатов железа и кобальта(II) с терминальными полиароматическими группами.

MALDI-TOF масс-спектры высокого разрешения полученных клатрохелатов железа и кобальта(II) содержат интенсивные пики их молекулярных ионов, а также их ионных ассоциатов с катионами Na^+ и K^+ . Экспериментально наблюдаемые изотопные распределения в этих пиках хорошо согласуются с теоретически рассчитанными (рис. 11).

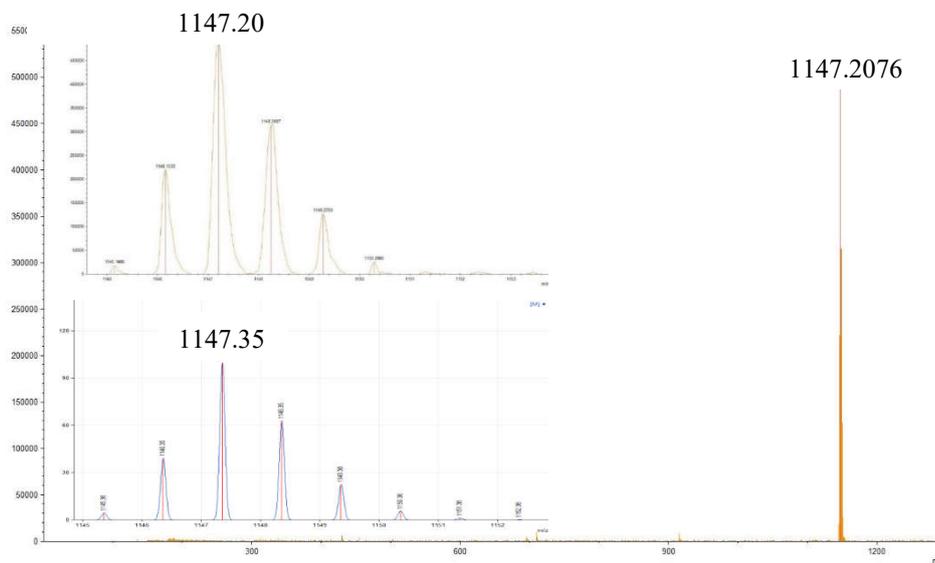


Рисунок 11. Фрагмент MALDI-TOF масс-спектра клатрохелата $\text{CoVd}_2(\text{Gm}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2$. Вставка: экспериментальное (сверху) и теоретически рассчитанное (снизу) изотопное распределение в пике его молекулярного иона.

ЭСП растворов синтезированных клатрохелатов железа(II) характерны для макробициклических трис- α -диоксиматов с инкапсулированным низкоспиновым ионом Fe^{2+} (электронная конфигурация d^6). В их УФ-области наблюдались интенсивные асимметричные полосы поглощения с максимумами при 260 и при 300 нм ($\epsilon \sim 2 \div 3 \cdot 10^4$ и $1 \div 2.5 \cdot 10^5$ моль \cdot л \cdot см $^{-1}$, соответственно), которые были отнесены к π - π^* -переходам в полиазометиновых фрагментах квазиароматического макробициклического остова. Наблюдаемые интенсивные полосы с максимумами в диапазоне 474 \div 506 нм были отнесены к полосам переноса заряда (ППЗ) $\text{Fed}^6 \rightarrow \text{L}\pi^*$, в то время как ЭСП растворов их кобальт(II)-содержащих аналогов с низкоспиновой электронной конфигурацией d^7 их инкапсулированного иона металла содержат четыре значительно менее интенсивные ППЗ $\text{Cod}^7 \rightarrow \text{L}\pi^*$ в

диапазоне 379 ÷ 384 нм. ЭСП полученных железо(II)- и кобальт(II)-центрированных клатрохелатных аналогов показаны на рис. 12.

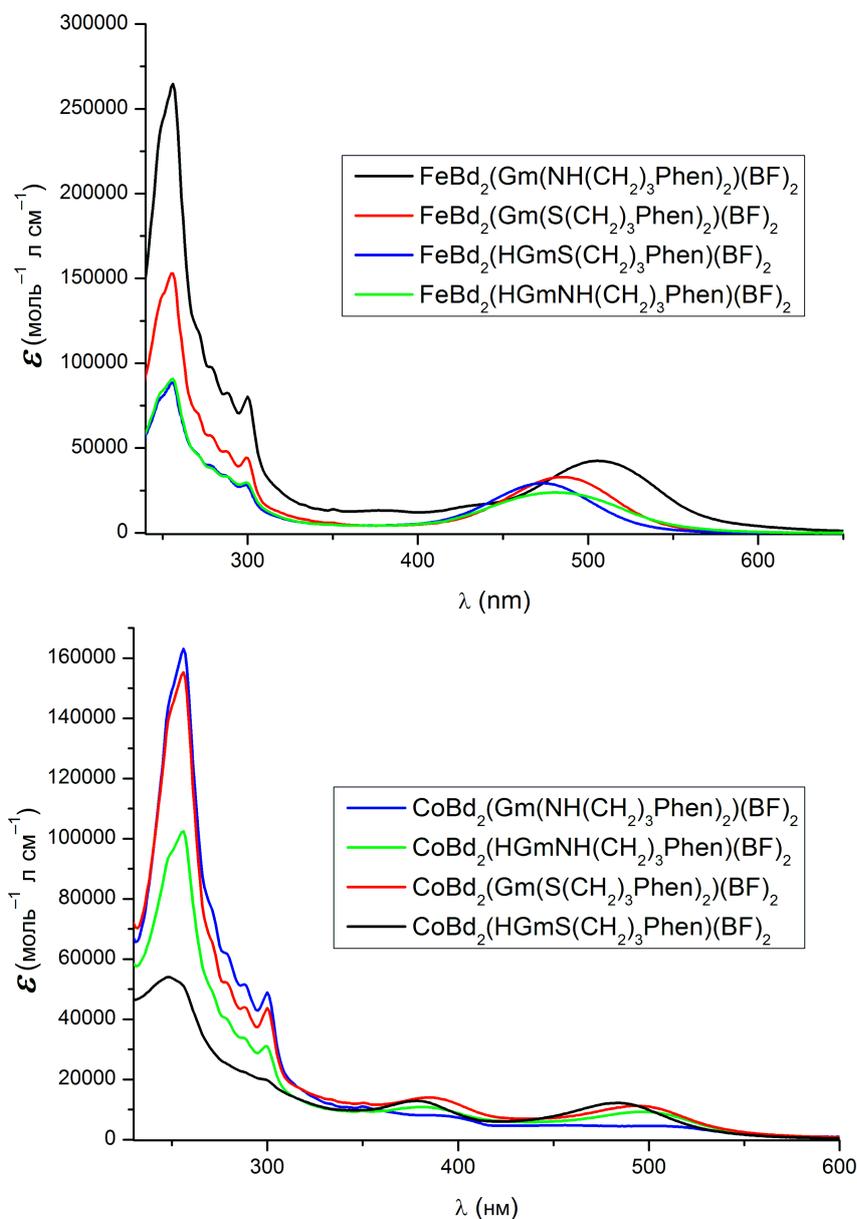


Рисунок 12. ЭСП полученных фенантренилсодержащих клатрохелатов железа и кобальта(II).

Максимумы вышеупомянутых ППЗ в спектрах этих новых монорёберно-функционализированных клеточных комплексов железа и кобальта(II) с терминальными фенантренильными группами существенно смещены в длинноволновую область, по сравнению со спектрами их моно- и дихлоромакробициклических предшественников. Это свидетельствует о существенном перераспределении электронной плотности в их

квазиароматических макробициклических остовах, вызванном переходом от сильно электроноакцепторных атомов хлора как рёберных заместителей к *N*- и *S*-содержащему(-им) заместителю(ям) в их единственном функционализированном α -диоксиматном хелатирующем фрагменте. Также следует отметить, что на интенсивность полос в УФ-области этих спектров существенное влияние оказывает число функционализирующих заместителей на одну молекулу клатрохелата: интенсивность этих полос приблизительно в два раза выше в случае дифункционализированных макробициклических комплексов, по сравнению с их монофенантренил-содержащими аналогами. При этом, на сдвиг ППЗ с металла на лиганд в свою очередь оказывает влияние природа мостикового атома. Как видно из рис. 13, ППЗ серу- и азотсодержащих функционализированных монозамещенных клатрохелатов железа(II) (синяя и красные линии, соответственно) смещены относительно ППЗ в спектре их монохлорсодержащего предшественника $\text{FeBd}_2(\text{HClGm})(\text{BF})_2$ на 8 и 16 нм, соответственно.

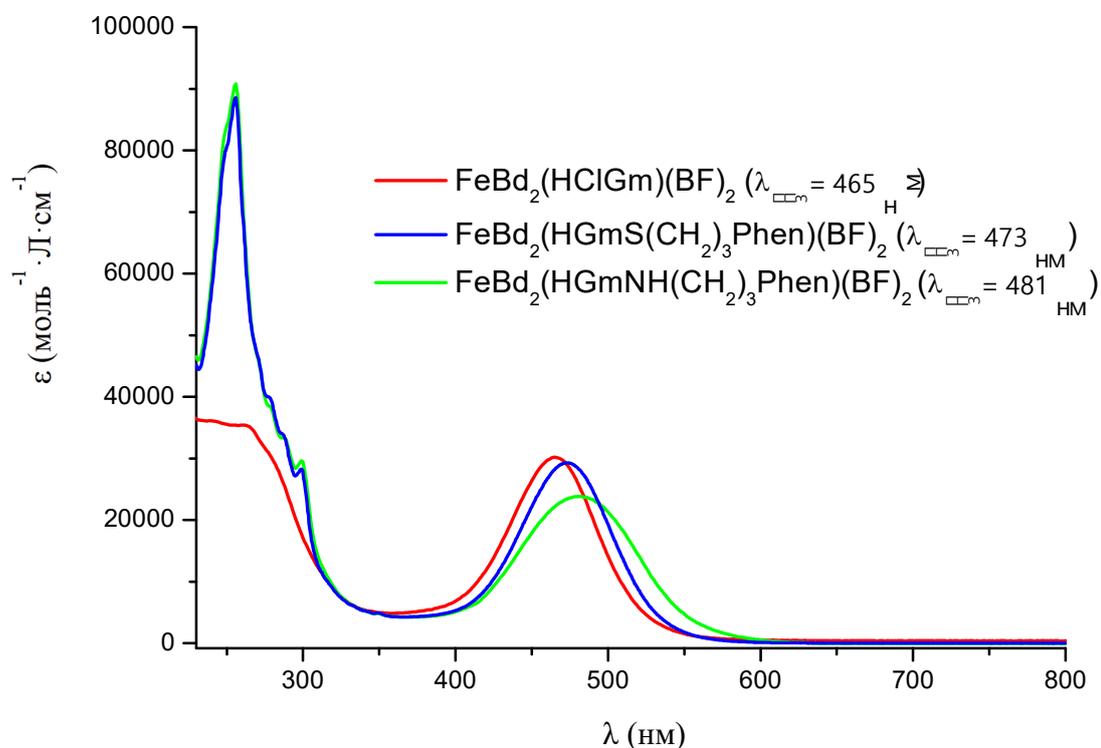


Рисунок 13. ЭСП монофенантренилсодержащих клатрохелатов железа(II)

Число и положение сигналов в ^1H (рис. 14) и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектрах растворов синтезированных диамагнитных клеточных комплексов железа(II), а также соотношения интегральных интенсивностей сигналов протонов их

функционализирующих групп, подтвердили состав и симметрию соответствующих макробициклических молекул с неэквивалентными рёберными фрагментами. В частности, в $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектре (рис. 15) монофункционализованного комплекса $\text{FeBd}_2(\text{Gm}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2$ в области сильных полей наблюдались три сигнала метиленовых групп алифатического спейсерного фрагмента, а в области слабых полей – сигналы азометиновых атомов углерода двух различных типов, что свидетельствует о наличии плоскости симметрии, проходящей через середины хелатных связей С–С в его рёберных α -диоксиматных фрагментах, а также через инкапсулированный ион железа(II). На вставке (рис. 15) легко можно увидеть сигналы атомов углерода фенильных заместителей, а также сигналы атомов СН-групп фенантренильных терминальных фрагментов и менее интенсивные сигналы остальных атомов углерода в вышеуказанных заместителях. ^1H ЯМР-спектр этого аминсодержащего клатрохелата железа(II) в области сильных полей содержит сигналы трёх CH_2 -групп алифатического спейсерного фрагмента (рис. 14, 1 – 3), сигнал при 5.78 м.д. (рис. 14, 4), относящийся к мостиковой NH-группе, а также ряд сигналов атомов водорода фенильных (рис. 14, 5 – 7) и терминальных фенантренильных фрагментов (рис. 14, 8 – 16) в области слабых полей.

Интерпретация ЯМР-спектров полученных клатрохелатов кобальта(II) затруднена парамагнитным характером их инкапсулированного иона металла. Незначительные величины парамагнитных сдвигов в этих спектрах и их направления характерны для низкоспиновых макробициклических комплексов кобальта(II) [54]. Такие парамагнитные сдвиги, по сравнению со спектрами вышеописанных диамагнитных комплексов железа(II), составляют менее 2 м.д. для их протонов и менее 10 м.д. для их ядер ^{13}C , за исключением такового (~3 м.д.) для α -фенильного протона и до 50 м.д. для ^{13}C ЯМР-сигнала соответствующего атома углерода. В то же время, ^{13}C ЯМР-сигналы азометиновых атомов углерода хелатирующих α -диоксиматных лигандных синтонов, которые подходят наиболее близко к инкапсулированному парамагнитному металлоцентру, не удалось наблюдать из-за их парамагнитного уширения.

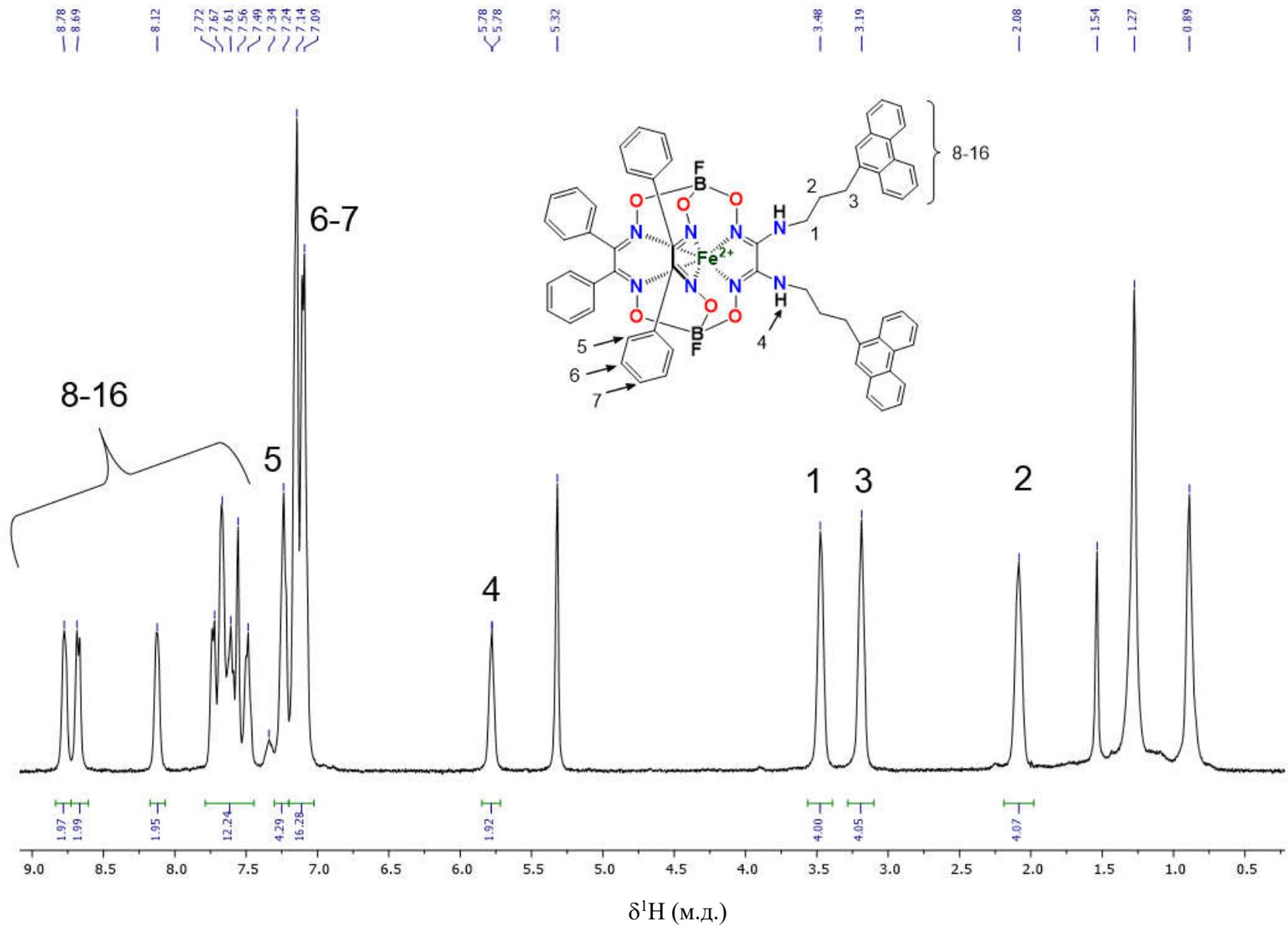


Рисунок 14. ^1H ЯМР-спектр раствора клатрохелата $\text{FeBd}_2(\text{Gm}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2$ в CD_2Cl_2

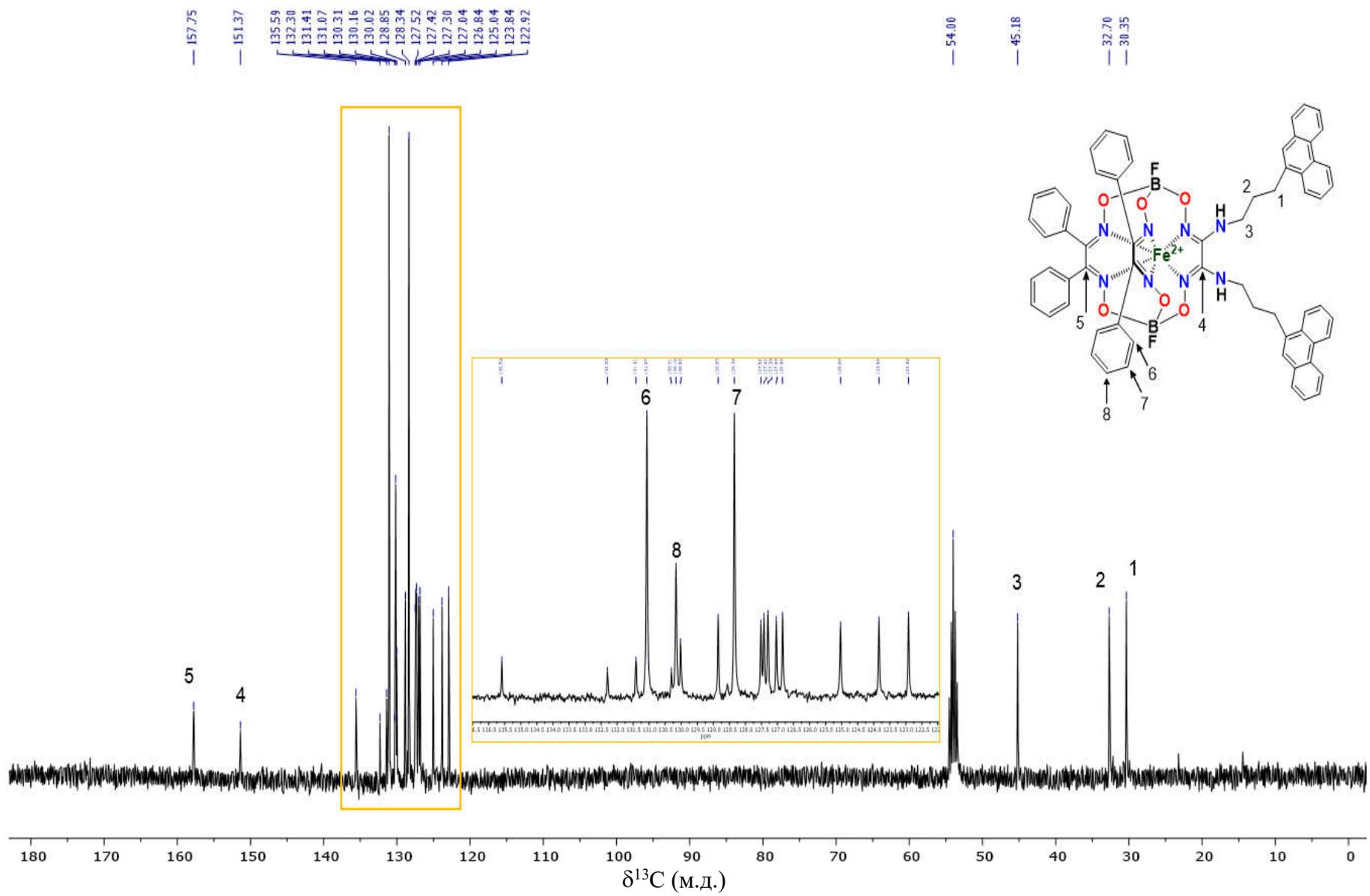


Рисунок 15. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр раствора клатрохелата $\text{FeVd}_2(\text{Gm}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2$ в CD_2Cl_2

Молекулярные структуры комплексов $\text{FeBd}_2(\text{Gm}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2$ и $\text{CoBd}_2(\text{Gm}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2$, установленные методом монокристалльного синхротронного РСА, показаны на рис. 16, основные геометрические параметры их макробициклических остовов приведены в табл. 1. Оба эти клатрохелата кристаллизуются с соответствующими молекулами растворителя: элементарная ячейка кристалла в случае 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.

Таблица 1. Основные геометрические параметры молекул дифенантренилсодержащих клатрохелатов железа и кобальта(II).

Параметр	$\text{FeBd}_2(\text{Gm}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2$	$\text{CoBd}_2(\text{Gm}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2$	$\text{FeBd}_2((\text{Phen}(\text{CH}_2)_3\text{S})_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ (a)	
M – N1 (Å)	1.909(4) ^б	2.145(2) ^б	1.931(4) ^б	1.929(4) ^б
M – N2 (Å)	1.926(4) ^б	2.035(2) ^б	1.916(5) ^б	1.914(4) ^б
M – N3 (Å)	1.895(4)	1.900(2)	1.903(4)	1.910(3)
M – N4 (Å)	1.888(4)	1.873(2)	1.913(5)	1.916(4)
M – N5 (Å)	1.899(3)	1.897(2)	1.917(4)	1.916(4)
M – N6 (Å)	1.893(4)	1.963(2)	1.904(4)	1.911(4)
B – O (Å)	1.472(6) – 1.492(5) <i>av.</i> 1.484	1.472(3) – 1.503(3) <i>av.</i> 1.490	1.476(8) – 1.499(7) <i>av.</i> 1.488	1.477(6) – 1.492(6) <i>av.</i> 1.484
N – O (Å)	1.374(4) – 1.392(4) <i>av.</i> 1.381	1.352(2) – 1.418(2) <i>av.</i> 1.376	1.361(5) – 1.372(5) <i>av.</i> 1.365	1.362(5) – 1.376(5) <i>av.</i> 1.372
C=N (Å)	1.304(6) – 1.322(6) <i>av.</i> 1.313	1.301(2) – 1.315(2) <i>av.</i> 1.309	1.304(7) – 1.325(7) <i>av.</i> 1.318	1.294(6) – 1.320(6) <i>av.</i> 1.308
C – C (Å)	1.447(6) – 1.480(5) <i>av.</i> 1.463	1.468(3) – 1.478(3) <i>av.</i> 1.473	1.442(7) – 1.465(7) <i>av.</i> 1.451	1.458(7) – 1.467(6) <i>av.</i> 1.463
φ (°)	28.3	24.9	25.3	25.5
α (°)	78.3	78.1	78.6	78.4
<i>h</i> (Å)	2.28	2.38	2.33	2.32

^аДанные для двух сольватоморфов, описанных в [45]. ^бРасстояния Fe–N для функционализованного рёберного хелатирующего фрагмента.

Геометрические параметры их квазиароматических остовов характерны для монорёберно-функционализованных клатрохелатов этих *3d*-металлов(II),

образованных сшивкой тетраэдрическими фрагментами O_3BF [7, 15], а геометрия их MN_6 -координационных полиэдров характерна для низкоспиновых комплексов этого типа. Расстояния Fe–N в α -бензилдиоксиматных фрагментах молекулы $FeVd_2(Gm(NH(CH_2)_3Phen)_2)(BF)_2$ изменяется от 1.893(4) до 1.926(4) Å, в то время как в случае третьего функционализированного α -диоксиматного фрагмента эти величины оказались существенно ниже. Ранее аналогичный эффект наблюдали в молекуле его дифенантренилсульфидного аналога [45]. Смещение инкапсулированного иона металла(II) из центра соответствующего MN_6 -координационного полиэдра еще более выражено в молекуле диаминоклатрохелата кобальта(II) – производного этого же инкапсулирующего лиганда. Действительно, длины связей Co–N с донорными атомами азота дифенантренилсодержащего α -диоксиматного фрагмента изменяются от 2.035(2) до 2.145(2) Å, тогда как для α -бензилдиоксиматных фрагментов они находятся в диапазоне 1.873(2) – 1.963(2) Å. Геометрия обоих MN_6 -координационных полиэдров промежуточная между идеальной тригональной призмой (угол искажения $\varphi = 0^\circ$) и тригональной антипризмой ($\varphi = 60^\circ$); углы искажения φ близки к 30° . Большее смещение инкапсулированного низкоспинового иона Co^{2+} с электронной конфигурацией d^7 из центра его $Co^{II}N_6$ -координационного полиэдра обусловлено структурным Ян-Теллеровским искажением этой макробициклической молекулы. Тип и степень таких искажений можно дополнительно охарактеризовать в рамках известной [55] классификации непрерывных форм. Суммы атомных отклонений от идеальной геометрии ТП или ТАП практически равны для инкапсулированного гексакоординированного иона железа(II) в молекуле $FeVd_2(Gm(NH(CH_2)_3Phen)_2)(BF)_2$, тогда как геометрия CoN_6 -полиэдра в молекуле $CoVd_2(Gm(NH(CH_2)_3Phen)_2)(BF)_2$ ближе к ТП.

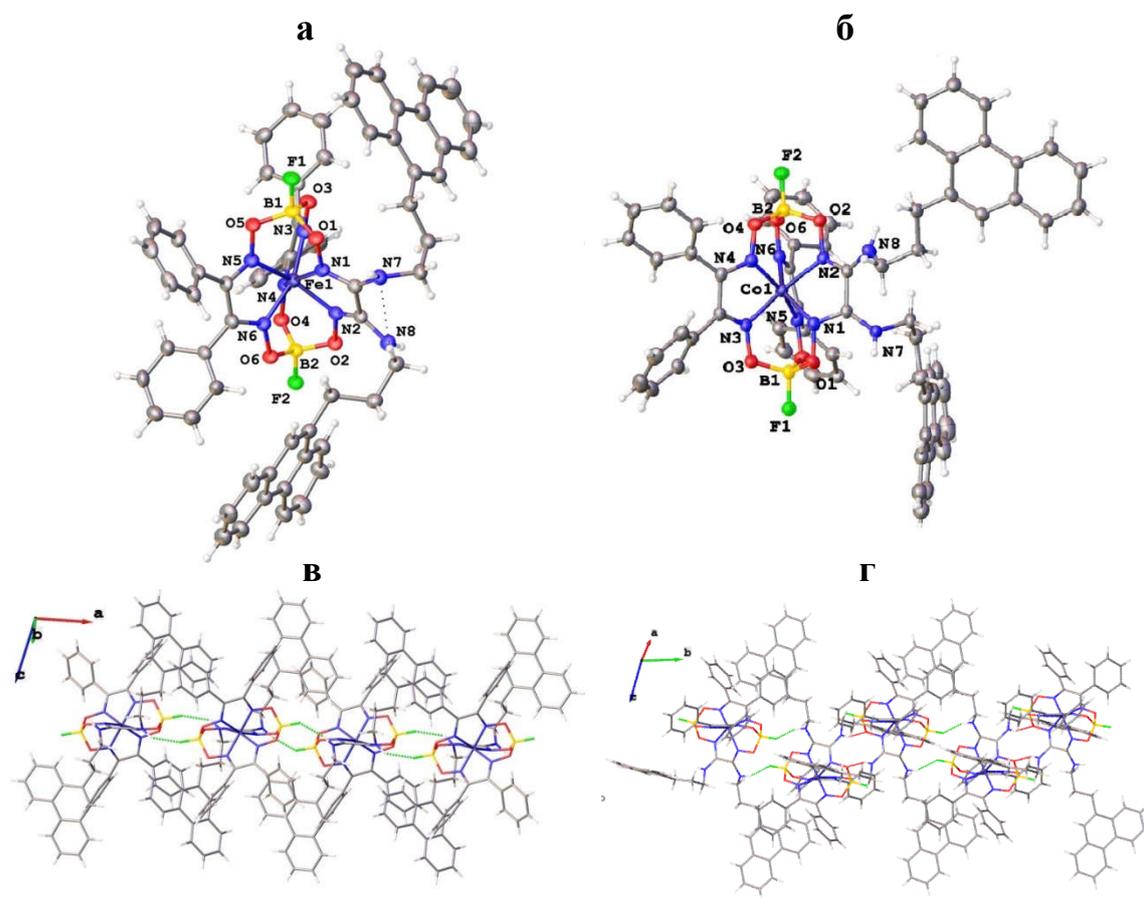


Рисунок 16. Молекулярные структуры комплексов $\text{FeBd}_2(\text{Gm}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2$ (а) и $\text{CoBd}_2(\text{Gm}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2$ (б), и фрагменты Н-связанных клатрохелатных цепочек (показаны пунктиром) в кристаллах $\text{FeBd}_2(\text{Gm}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_{14}$ (в) и $\text{CoBd}_2(\text{Gm}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (г).

Вращательное искажение вокруг внутримолекулярной псевдооси В...М...В в этих макробициклических молекулах, в сочетании со свободным вращением их апикальных и рёберных заместителей вокруг соответствующих ординарных ковалентных связей, позволяет существенно варьировать их конформации (рис. 16 а и б). Более того, наличие объёмных фенильных заместителей в их двух хелатирующих α -бензильдиоксиматных фрагментах не препятствует образованию в кристаллах Н-связанных клатрохелатных ассоциатов. Действительно, молекулы клатрохелатов в кристалле $\text{FeBd}_2(\text{Gm}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_{14}$ связаны за счёт межмолекулярных водородных связей N–H...F в цепочки, параллельные его кристаллографической оси *a* (рис. 16, в), $r_i(\text{N}\dots\text{F}) = 1.999(2) \text{ \AA}$,

$\angle \text{N}\dots\text{H}\dots\text{F} = 144.3^\circ$). Н-связанные клатрохелатные цепочки в кристалле $\text{CoBd}_2(\text{Gm}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (рис. 16, г) образуются за счет межмолекулярных взаимодействий $\text{N}\text{--}\text{H}\dots\text{F}$ и $\text{N}\text{--}\text{H}\dots\text{O}$ с величинами $r_i(\text{N}\dots\text{F})$ и $r_i(\text{N}\dots\text{O})$ равными 2.878(3) и 2.871(3) Å, соответственно (величины соответствующих углов $\angle \text{N}\dots\text{H}\dots\text{F}$ и $\angle \text{N}\dots\text{H}\dots\text{O}$ близки к 122.4 и к 160.0°).

Окислительно-восстановительные свойства полученных клатрохелатов железа и кобальта(II) изучены для их растворов в хлористом метиле методами ЦВА и ДИВА. Соответствующие кривые (рисунок 17) записаны при скоростях развёртки потенциала в диапазоне 10 – 100 мВ·с⁻¹, а полученные основные электрохимические параметры приведены в таблице 2.

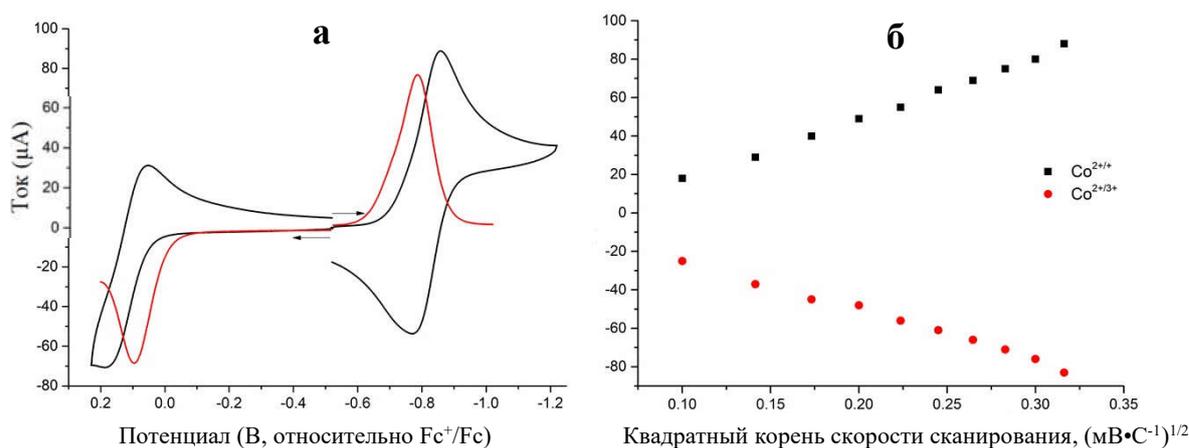


Рисунок 17. Кривые ЦВА (чёрным) и ДИВ (красным), записанные для 1 мМ раствора клатрохелата $\text{CoBd}_2(\text{HGmS}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})(\text{BF})_2$ в дихлорметане, измеренные на стеклоуглеродном электроде при скорости сканирования 100 мВ·с⁻¹ (а), а также зависимости анодных $\text{Co}^{2+/3+}$ и катодных $\text{Co}^{2+/+}$ пиков от $v^{1/2}$ (б).

ЦВА комплексов кобальта(II) $\text{CoBd}_2(\text{HGmS}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})(\text{BF})_2$, $\text{CoBd}_2(\text{Gm}(\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2$ и $\text{CoBd}_2(\text{HGmNH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})(\text{BF})_2$ содержат в своей катодной области единственный пик восстановления при потенциалах $-0.84 \div -1.03$ В с величинами ΔE в диапазоне $70 \div 90$ мВ, что свидетельствует об обратимом характере этого редокс-процесса, отнесённого к паре $\text{Co}^{2+/+}$. ЦВА клатрохелата $\text{CoBd}_2(\text{Gm}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2$, напротив, содержит квазиобратимую волну при -1.14 В с величиной ΔE , равной 140 мВ, также

отнесённой к металл-центрированному восстановлению инкапсулированного иона металла. В целом, потенциалы восстановления $\text{Co}^{2+/+}$ находятся в более отрицательном диапазоне в случае моно- и диаминовых макробициклических комплексов кобальта(II), по сравнению с их серусодержащими клатрохелатными аналогами. Этот результат можно объяснить отличающимися электромерными характеристиками их функционализирующих рёберных заместителей: известно [56-58], что алкилсульфидная группа является слабым электроноакцептором (константа Гаммета σ_{para} для неё близка к +0.2, по сравнению со слабо-электронодонорным алкиламинным заместителем, в случае которого эта константа имеет практически такую же величину, но обратный знак). В анодной области, ЦВА комплексов $\text{CoBd}_2(\text{HGmS}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})(\text{BF})_2$, $\text{CoBd}_2(\text{Gm}(\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2$, $\text{CoBd}_2(\text{HGmNH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})(\text{BF})_2$ и $\text{CoBd}_2(\text{Gm}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2$ содержали единственный пик окисления в диапазоне потенциалов $0.03 \div 0.27$ В с величинами ΔE от 120 до 170 мВ, которые были отнесены к редокс-паре $\text{Co}^{2+/3+}$ (таблица 2).

Таблица 2. Основные редокс параметры для полученных клатрохелатов железа и кобальта(II)

Соединение	Потенциал восстановления, В (ЦВА)	Потенциал окисления, В (ЦВА)	Потенциал восстановления, В (ДИВ)	Потенциал окисления, В (ДИВ)
$\text{CoBd}_2(\text{HGmS}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})(\text{BF})_2$	-0.84 (70)	0.27 (170)	-0.79	0.15
$\text{CoBd}_2(\text{Gm}(\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2$	-0.86 (90)	0.17 (120)	-0.78	0.09
$\text{CoBd}_2(\text{HGmNH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})(\text{BF})_2$	-1.03 (90)	0.06 (170)	-1.00	0.02
$\text{CoBd}_2(\text{Gm}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2$	-1.14 (140)	0.03 (400)	-1.06	-0.04
$\text{FeBd}_2(\text{HGm}(\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Phen}))(\text{BF})_2$	-1.44 (230)	1.01 (irr.)	-1.30	0.91
$\text{FeBd}_2(\text{Gm}(\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2$	-1.41 (240)	0.95 (irr)	-1.28	0.88
$\text{FeBd}_2(\text{HGmNH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})(\text{BF})_2$	-1.75 (700)	0.68 (100)	-1.64	0.60
$\text{FeBd}_2(\text{Gm}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2$	-1.76 (620)	0.55(130)	-1.67	0.45

С другой стороны, величина ΔE в случае клатрохелата $\text{CoVd}_2(\text{Gm}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2$ возрастает приблизительно до 400 мВ, что позволяет сделать вывод о том, что эти процессы окисления для всех полученных комплексов кобальта(II) являются квазиобратимыми. Потенциалы окисления для редокс-пары $\text{Co}^{2+/3+}$ уменьшаются в ряду клатрохелатов кобальта(II): $\text{CoVd}_2(\text{Gm}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2 > \text{CoVd}_2(\text{HGmNH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})(\text{BF})_2 > \text{CoVd}_2(\text{Gm}(\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2 > \text{CoVd}_2(\text{HGmS}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})(\text{BF})_2$ (таблица 2), что коррелирует с электромерными характеристиками их серу- и азотсодержащих рёберных заместителей при квазиароматическом макробициклическом остове. Зависимости пика катодного тока в их ЦВА от корня квадратного скорости развёртки потенциалов (рисунок 17 (б)) являются линейными зависимостями, что свидетельствует о диффузионно-контролируемом характере восстановления $\text{Co}^{2+/+}$; такой же характер имеет также анодное окисление $\text{Co}^{2+/3+}$.

В катодной области, ЦВА их железо(II)-центрированных аналогов содержат единственную квазиобратимую (величины $\Delta E \sim 230 \div 700$ мВ) волну восстановления с $E_{1/2}$ в области $-1.41 \div -1.76$ В, отнесенную к редокс-паре $\text{Fe}^{2+/+}$. Величины ΔE находятся в диапазоне $230 \div 240$ мВ для комплексов $\text{FeVd}_2(\text{HGm}(\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Phen}))(\text{BF})_2$ и $\text{FeVd}_2(\text{Gm}(\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2$ и от 620 до 700 мВ для клатрохелатов $\text{FeVd}_2(\text{HGmNH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})(\text{BF})_2$ и $\text{FeVd}_2(\text{Gm}(\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2$, соответственно. Единственный пик окисления в диапазоне $0.55 \div 1.01$ В на этих ЦВА отнесён к редокс-паре $\text{Fe}^{2+/3+}$. В случае алкилсульфидных клатрохелатов $\text{FeVd}_2(\text{HGm}(\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Phen}))(\text{BF})_2$ и $\text{FeVd}_2(\text{Gm}(\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2$, такое окисление носит необратимый характер и является квазиобратимым редокс-процессом с величинами ΔE в диапазоне $100 \div 130$ мВ в случае их алкиламинных аналогов $\text{FeVd}_2(\text{HGmNH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})(\text{BF})_2$ и $\text{FeVd}_2(\text{Gm}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2$. Как и в случае аналогичных комплексов кобальта(II), потенциалы восстановления $\text{Fe}^{2+/+}$ уменьшаются в ряду клатрохелатов железа(II): $\text{FeVd}_2(\text{HGm}(\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Phen}))(\text{BF})_2 \dots \text{FeVd}_2(\text{Gm}(\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2 \dots \text{FeVd}_2(\text{HGmNH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})(\text{BF})_2 \dots$

$\text{FeBd}_2(\text{Gm}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2$, а потенциалы их волн окисления $\text{Fe}^{2+/3+}$ в этом ряду сдвигаются в положительную область.

Также была проведена оценка электрокаталитической активности реакции выделения водорода (РВВ) $2\text{H}^+/\text{H}_2$ полученных моно- и дифенантренилсодержащих клатрохелатов железа и кобальта(II) в их гомогенных растворах, используя протонированную форму ДМФА {т.е. соль $(\text{DMFA}\cdot\text{H}^+)(\text{OTf}^-)$ } как источник протонов. Последовательные ЦВА их растворов, в которых концентрация этой соли (и, следовательно, ионов H^+) постепенно увеличивалась до достижения постоянной величины соотношения i_{cat}/i_p (где i_{cat} – пик каталитического тока, i_p – начальный пик тока данного электрокатализатора), т.е. кислотно-независимой области этой кривой. На рисунке 18 в качестве примера показаны ЦВА комплекса $\text{CoBd}_2(\text{Gm}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2$ (а), а также зависимость величины каталитического тока i_{cat}/i_p от концентрации ионов H^+ (б).

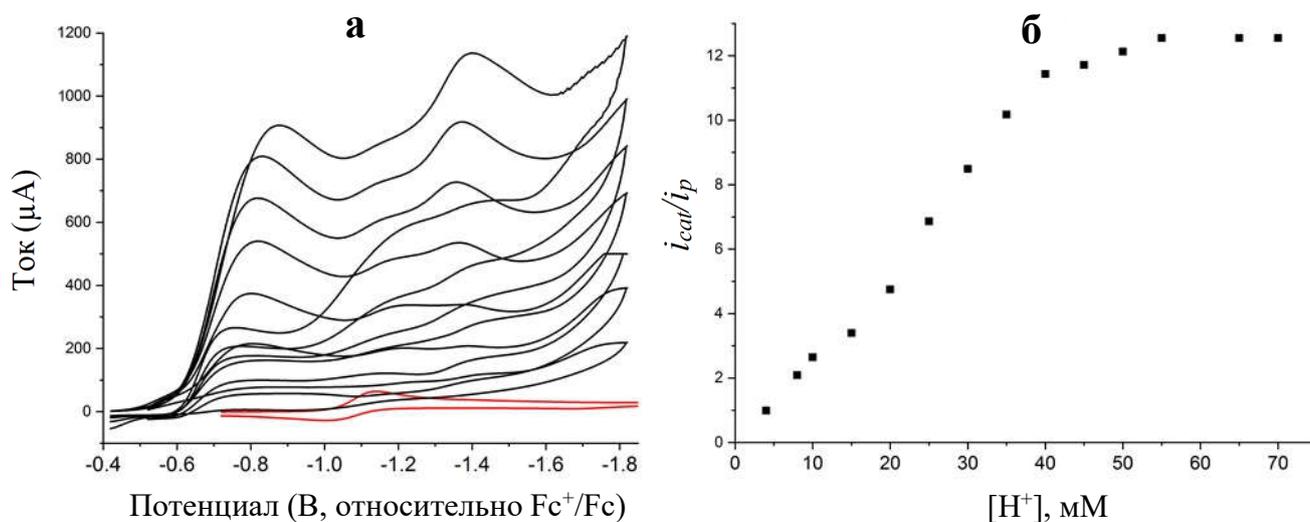


Рисунок 18. ЦВА 0.1 мМ раствора клатрохелата $\text{CoBd}_2(\text{Gm}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Phen})_2)(\text{BF})_2$ в хлористом метиле после прибавления до 60 эквивалентов соли $(\text{DMFA}\cdot\text{H}^+)(\text{OTf}^-)$ (а), и зависимость i_{cat}/i_p от концентрации этой соли (б).

Прибавление раствора вышеуказанной соли $(\text{DMFA}\cdot\text{H}^+)(\text{OTf}^-)$ в ДМФА ($\text{pK}_a = 0$ для раствора в хлористом метиле) к раствору исследуемого клатрохелата металла(II) приводило к возникновению двух разных типов их

взаимодействия. В первом случае на ЦВА появился новый пик при потенциалах $-0.83 \div -1.28$ В, интенсивность которого постепенно увеличивалась при поэтапном прибавлении вышеуказанного источника ионов H^+ . По-видимому, этот электрокаталитический процесс начинается с протонирования соответствующего клатрохелата металла(II) и сопровождается стадией переноса электрона. Такое протонирование наблюдалось для аминных комплексов $CoBd_2(HGmNH(CH_2)_3Phen)(BF)_2$, $CoBd_2(Gm(NH(CH_2)_3Phen)_2)(BF)_2$, $FeBd_2(HGmNH(CH_2)_3Phen)(BF)_2$ и $FeBd_2(Gm(NH(CH_2)_3Phen)_2)(BF)_2$, и даже для их моносουλфидного аналога $FeBd_2(HGm(S(CH_2)_3Phen))(BF)_2$, тогда как в случае клатрохелатов $CoBd_2(Gm(S(CH_2)_3Phen)_2)(BF)_2$, $CoBd_2(HGmS(CH_2)_3Phen)(BF)_2$ и $FeBd_2(Gm(S(CH_2)_3Phen)_2)(BF)_2$ оно не было обнаружено. В случае последних наблюдалось увеличение каталитического тока при потенциале первого восстановления в результате прибавления ионов H^+ . Эти результаты позволяли предположить, что каталитический цикл $PBB\ 2H^+/H_2$ включает восстановление исходного макробициклического комплекса металла(II) с последующим протонированием его металл(I)-центрированного производного. Потенциалы этих каталитических редокс-процессов находятся в диапазоне $-0.83 \div -1.33$ В. В случае всех изученных клатрохелатов металла(II), величины отношений i_{cat}/i_p изменяются от 1.1 до 15 для макробициклических комплексов кобальта(II) и от 6 до 14 для их железо(II)-содержащих аналогов.

Рассчитанные числа оборотов изменялись от 0.2 до $42\ c^{-1}$ для полученных кобальт(II)-содержащих электрокатализаторов и от 7 до $37\ c^{-1}$ для клатрохелатов железа(II) – производных этих же инкапсулирующих макробициклических лигандов. Соответствующие величины перенапряжения электрокаталитической редокс-реакции $2H^+/H_2$ рассчитаны методом Эванса; полученные таким образом величины представлены в таблице 3. Для полученных комплексов кобальта(II) эти величины находились в диапазоне 0.61 – 0.64 В, что существенно ниже, чем перенапряжение для их железо(II)-центрированных аналогов (от 1.06 до 1.44 В).

Таблица 3. Параметры PVB 2H⁺/H₂, электрокатализируемой полученными клатрохелатами железа и кобальта(II): измерены для их растворов в хлористом метиле при скорости развёртки потенциалов 0.1 В/с

Электрокатализатор	Потенциал каталитический волны (В)	i_{cat}/i_p	Число оборотов (с ⁻¹)	Перенапряжение (В)
CoBd ₂ (HGmS(CH ₂) ₃ Phen)(BF) ₂	-0.83	1.1	0.2	0.61
CoBd ₂ (Gm(S(CH ₂) ₃ Phen) ₂)(BF) ₂	-0.85	11	23	0.63
CoBd ₂ (HGmNH(CH ₂) ₃ Phen)(BF) ₂	-0.86	5.7	6.2	0.64
CoBd ₂ (Gm(NH(CH ₂) ₃ Phen) ₂)(BF) ₂	-0.83	15	42	0.61
FeBd ₂ (HGm(S(CH ₂) ₃ Phen))(BF) ₂	-1.28	6	7	1.06
FeBd ₂ (Gm(S(CH ₂) ₃ Phen) ₂)(BF) ₂	-1.33	14	37	1.11
FeBd ₂ (HGmNH(CH ₂) ₃ Phen)(BF) ₂	-1.48	11	23	1.26
FeBd ₂ (Gm(NH(CH ₂) ₃ Phen) ₂)(BF) ₂	-1.66	12	27	1.44

Величины предельной физической адсорбции (рисунок 19) полученных клатрохелатов металлов(II), рассчитанных на их эффективную адсорбцию на углеродные материалы, коррелируют с уменьшением их измеренных удельных поверхностей в ряду АУ > ВОГ >> УБ. Более высокие рассчитанные величины энергии адсорбции полученных моно- и дизамещенных макробициклических комплексов с терминальными полиароматическими группами на поверхности АУ, по сравнению с таковыми для ВОГ, можно объяснить наличием существенно большего количества микропор на единицу площади поверхности первого из этих углеродных материалов, по сравнению со вторым. Действительно, известно [59], что используемый сорт АУ имеет существенно больший объем микропор, чем ряд его аналогов на основе ВОГ, поэтому поры такого типа (менее 2 нм) характеризуются большим адсорбционным потенциалом. С другой стороны, несмотря на эти различия, оба этих углеродных материала подходят для эффективной адсорбции полученных клатрохелатных электрокатализаторов, которые можно использовать в электролизерах воды. Действительно, клатрохелатсодержащие электродные материалы были предложены ранее [60] в качестве перспективных гибридных систем для высокоэффективного получения высокочистого водорода в реальных полупромышленных процессах его производства.

Установлено, что все полученные серу- и азотсодержащие клатрохелаты металлов(II) с терминальными полиароматическими группами в их гомогенных растворах являются электрокатализаторами РВВ $2\text{H}^+/\text{H}_2$. Эти комплексы обладают от умеренной до относительно высокой физической адсорбцией на АУ и ВОГ, как углеродных материалах с большой площадью поверхности и большим объемом микропор, в то время как на УБ (известном катодном материале электролизеров воды с ПЭМ), эта величина очень низка. Таким образом, полученные перспективные *3d*-одноатомные электрокатализаторы РВВ $2\text{H}^+/\text{H}_2$, образующие на поверхности катода монослой (вместо используемых в настоящее время частиц металлов), могут быть использованы в гибридных катодах на основе УБ с импрегнированными АУ- или ВОГ-содержащими иммобилизованными клатрохелатными компонентами. Хорошие адсорбционные способности этих углеродных материалов позволили существенно увеличить поверхностную концентрацию электрокаталитически активных центров, что привело к увеличению скорости электрокаталитического выделения водорода. Как следует из данных ЦВА для синтезированных комплексов кобальта, их электрохимически генерируемые кобальт(I)-инкапсулирующие формы, как наиболее вероятные каталитически активные интермедиаты клатрохелатно-электрокатализируемых РВВ, устойчивы во временной шкале ЦВА. Таким образом, они представляются наиболее эффективными электрокатализаторами этой редокс-реакции и, следовательно, наиболее перспективными кандидатами для получения высокочистого водорода, что подтверждено результатами проведенного исследования их электрокаталитической активности в РВВ в гомогенных растворах.

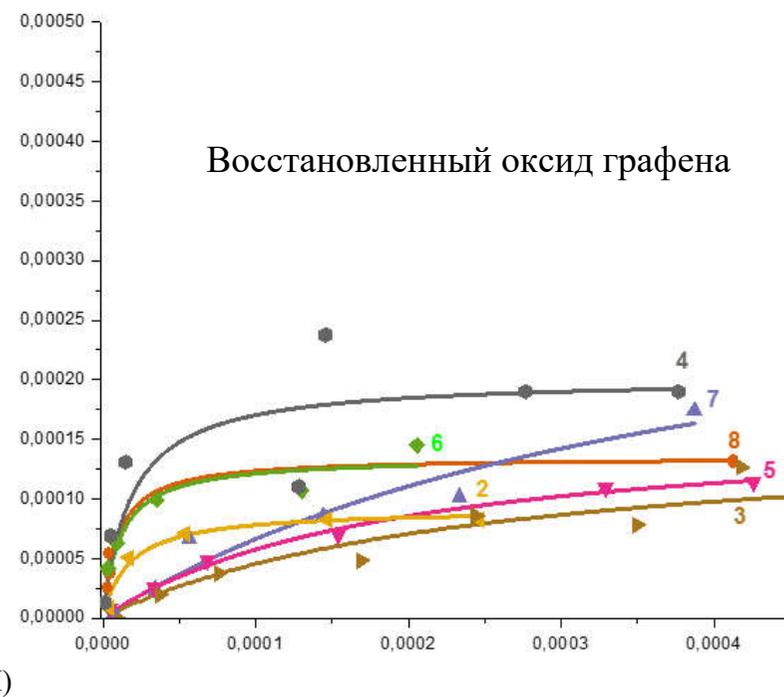
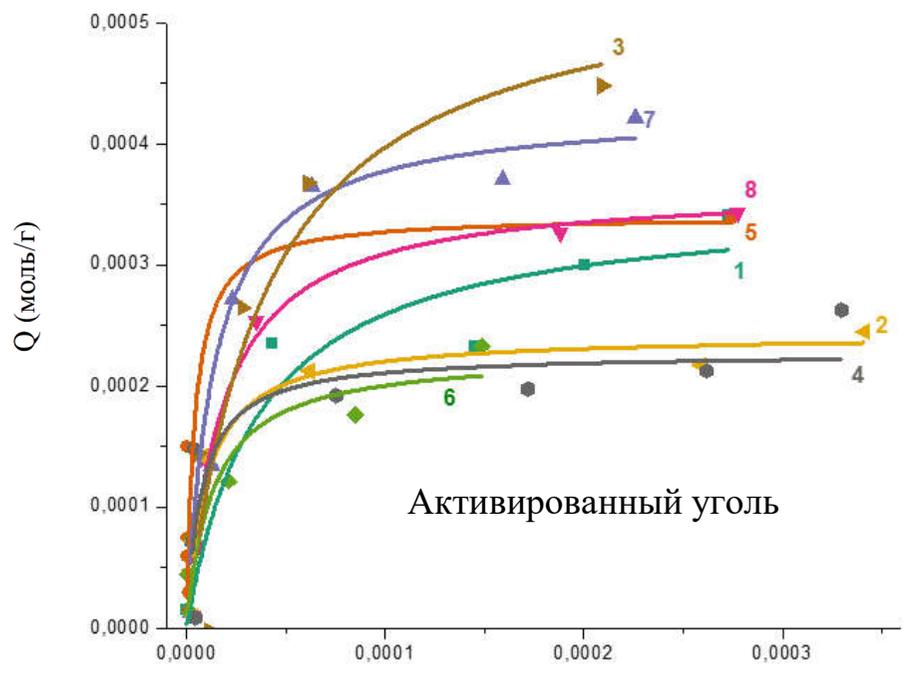


Рисунок 19. Изотермы адсорбции Ленгмюра для полученных фенантренилсодержащих клатрохелатов железа и кобальта(II)

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

В этом разделе представлены несколько стратегий синтеза производных полигалогенклатрохелатных предшественников с апикальными ароматическими фенильным, 4-метоксифенильным и 3-формилфенильным заместителями. Нуклеофильное замещение квазиароматических (поли)галогеноклатрохелатных трис- α -диоксиматов железа(II), как реакционноспособных макробициклических предшественников, обладающих жёсткой трёхмерной структурой, под действием ароматических *O*-нуклеофилов, стерически незатруднённых алифатических аминов как *N*-нуклеофилов и, особенно, алифатических и ароматических *S*-нуклеофилов, позволяет получать клатрохелатные продукты с *O*-, *N*- или *S*-содержащими заместителями в их рёберных хелатирующих α -диоксиматных фрагментах с умеренными или высокими выходами. Таким образом, разработанные стратегии синтеза целевых макробициклических комплексов, молекулы которых содержат функционализирующие заместители (включая таковые с терминальными реакционноспособными группами) как в апикальных, так и в рёберных заместителях, основаны на постадийном нуклеофильном замещении их апикально-функционализированных гексахлорклатрохелатных предшественников под действием подходящих X_2 -динуклеофильных агентов ($X = O, S$ или N), приводя к моно- ди- или трёх-рёбернозамещённым клатрохелатам железа(II), молекулы которых содержат до четырех реакционноспособных атомов хлора (в зависимости от условий проведения реакции).

На начальном этапе была осуществлена реакция темплатной конденсации трёх молекул дихлорглиоксима с ароматическими фенил-, 4-метоксифенил- и 3-формилфенилбороновыми кислотами на ионе железа(II) как наиболее эффективном темплате (частице). Полученный таким образом гексахлорклатрохелат железа(II) с апикальным фенильным заместителем, не

содержащим терминальных функционализирующих групп, был использован в качестве модельного макробициклического предшественника, в то время как его аналог с реакционноспособными формильными группами в его апикальных ароматических заместителях может легко претерпевать дальнейшие постсинтетические превращения. В частности, его формильные группы способны претерпевать иминную конденсацию, приводя к соответствующим гидразонатным иминным производным – основаниям Шиффа, включая таковые с известной фармакофорной активностью, а также их биорелевантные аналоги [61].

Осуществлённые реакции нуклеофильного замещения модельного гексахлороклатрохелата $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, как галогеномакробициклического предшественника с терминальными 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 27. 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. Проведенная оптимизация этих параметров позволила получить тетрахлордисульфидный, дихлортетрасульфидный и гексасульфидный макробициклические комплексы, соответственно, с умеренными и относительно высокими выходами. Было найдено, что хлористый метилен является оптимальным растворителем для осуществления этих реакций, позволяющий выделять их продукты с максимальными выходами. Полученные ди- и тетрахлороклатрохелатные комплексы оказались способны претерпевать дальнейшее нуклеофильное замещение под действием подходящих нуклеофильных агентов, приводящее к их рёберным функционализированным макробициклическим производным с умеренными выходами. Были найдены также условия преимущественного образования

тетрагалогеномонопирокатехолатного

комплекса

$\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_2(\text{PrchGm})(\text{BC}_6\text{H}_5)_2$ с одним O_2 -ароматическим хелатирующим фрагментом, полученного используя *in situ* генерируемое дианионное производное пирокатехина в качестве O_2 -динуклеофила.

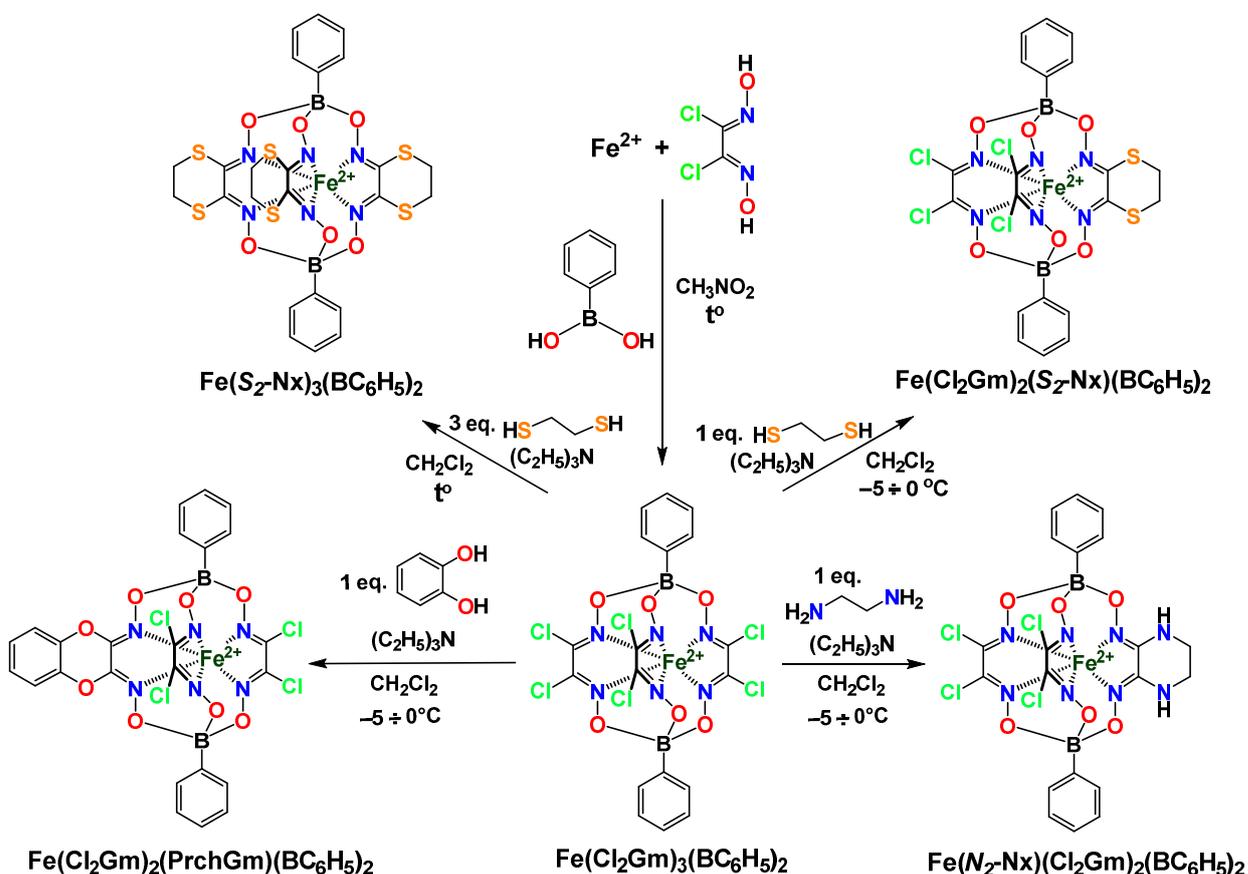
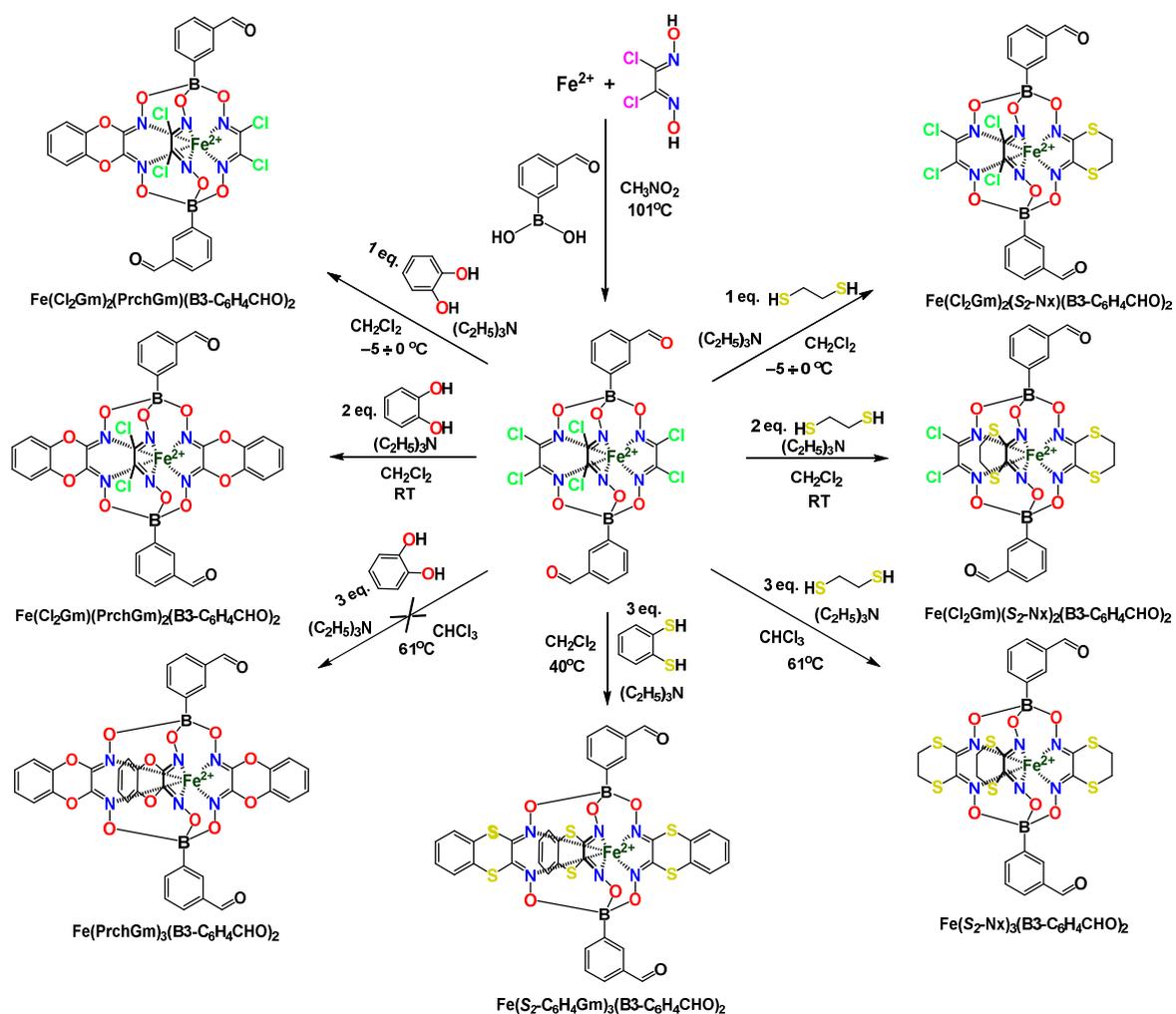


Схема 27. Синтез модельного гексахлороклатрохелата железа(II) с апикулярными фенильными заместителями и его постсинтетические превращения.

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 $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ с терминальными функционализирующими группами в апикулярных ароматических заместителях, полученного с использованием известной методики [62]. В случае дианионного производного пирокатехина как O_2 -динуклеофила, образующего O_2 -

шестиленный ароматический цикл в соответствующем α -диоксиматном фрагменте, были установлены экспериментальные условия образования моно- и дипирокатехинсодержащих клатрохелатных продуктов с терминальными формильными группами в *мета*-положениях их ароматических апикальных заместителей (схема 28). Используя различные мольные соотношения клатрохелатный предшественник : пирокатехин, получены новые формил-содержащие ди- и тетраклорклатрохелатные комплексы с неэквивалентными рёберными хелатирующими фрагментами, а также их макробициклический аналог с тремя эквивалентными O_2 -шестиленными α -диоксиматными фрагментами, который, однако, образовывался с очень низким выходом и был выделен лишь в следовых количествах.



Схе

ма 28. Получение и химические превращения формилсодержащего гексахлороклатрохелата железа(II).

Было также осуществлено детальное изучение реакции нуклеофильного замещения вышеупомянутого апикально-функционализированного гексахлороклатрохелатного предшественника $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{B}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ под действием анионных производных 1,2-этандитиола при различных концентрациях реагентов и их различных мольных соотношениях в широком диапазоне температур, а также в растворителях различной природы. Это позволило получить его дихлортетрасульфид-клатрохелатное производное $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})(\text{S}_2\text{-Nx})_2(\text{B}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$, которое является подходящим макробициклическим предшественником для получения целевых апикально- и монорёберно-функционализированных клеточных комплексов. В частности, это дихлор-

макробициклическое соединение с терминальными формильными группами вступало в модельную реакцию нуклеофильного замещения под действием избытка *n*-бутантиола и триэтиламина, приводящую к клатрохелату железа(II) $\text{Fe}((\text{S}_2\text{-Nx})_2(\text{S-}n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Gm})(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ с двумя функционализирующими *n*-алкилсульфидными заместителями в одном из трех его рёберных хелатирующих α -диоксиматных фрагментов. Дальнейшая H^+ -катализируемая гидразонатная конденсация этого комплекса с изониазидом, являющимся известным фармацевтически-активным соединением [63-65], привела по схеме 29 к макробициклическому производному с двумя терминальными векторными группами в его апикальных ароматических заместителях.

В то же время, попытки синтезировать аналогичные химические превращения этого же гексахлормакробициклического комплекса $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ под действием 1,2-бензилдитиола, как источника ароматических *S*-нуклеофильных анионов, используя мольное соотношение реагентов 1:1 для получения соответствующего S_2Cl_4 -содержащего макрокомплекса, привели к трудноразделимой смеси клатрохелатных продуктов с одним и двумя ароматическими S_2 -шестичленными рёберными заместителями, которые не удалось выделить в индивидуальном виде даже используя колоночную хроматографию и различные элюенты или их смеси.

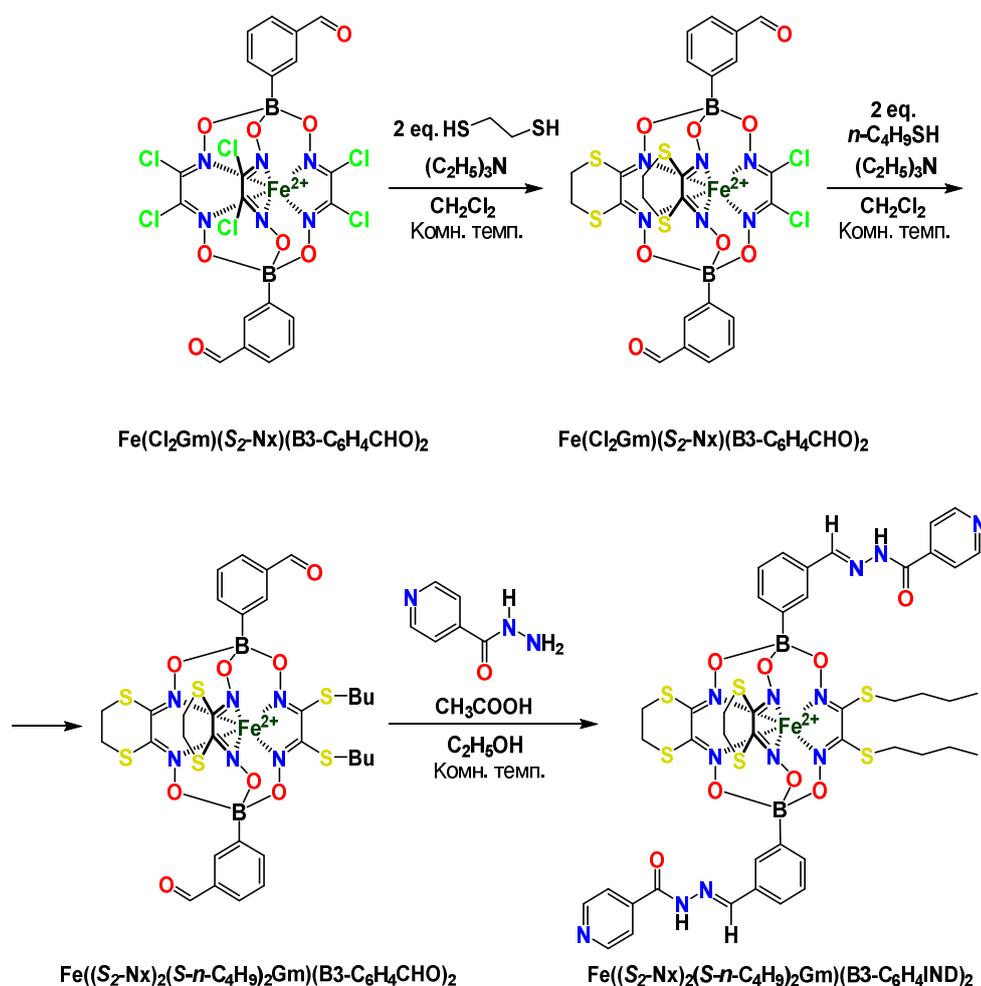


Схема 29. Постадийное нуклеофильное замещение гексахлороклатрохелата железа(II), приводящее к апикально-функционализированному комплексу с векторными фармакофорными иониазидными фрагментами.

С использованием темплатной конденсации трёх дихлорглиоксиматных хелатных синтонов с двумя молекулами 4-метоксифенилбороновой кислоты как сшивающего агента на ионе железа(II) как матрице по схеме 30 был также получен реакционноспособный гексахлороклатрохелат $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ 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) рёберные заместитель(и) в хелатирующем(-их) α-диоксиматном(-ых) фрагменте(-ах) его квазиароматического остова.

Осуществление этих реакций в различных условиях (т.е. при различных мольных соотношениях гексахлорклатрохелат – нуклеофил, в широком диапазоне температур и в ряде растворителей) позволило осуществить контроль преимущественного образования целевых моно-, ди- или трёхрёберно-замещенных макробициклических производных вышеупомянутого клатрохелатного предшественника.

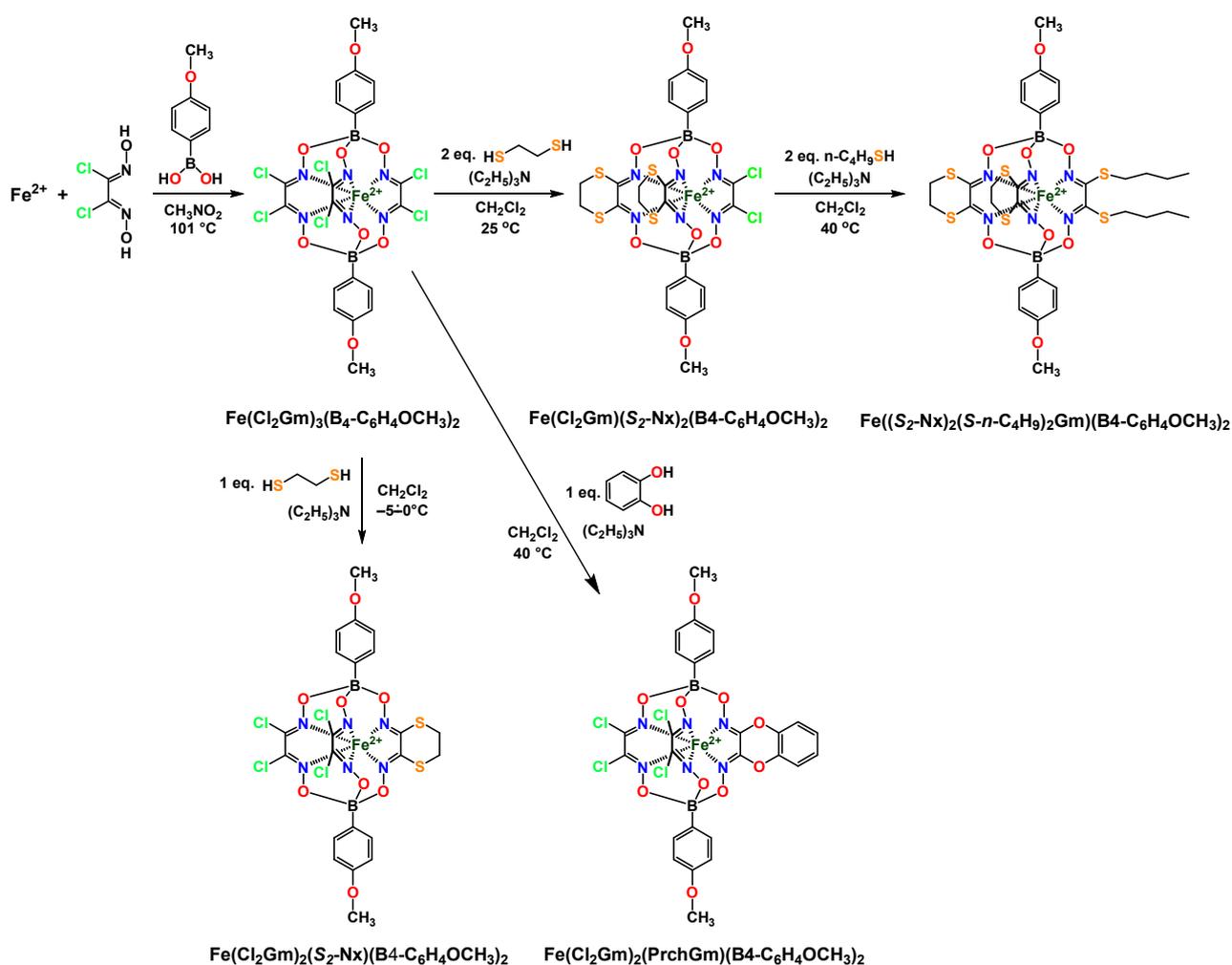


Схема 30. Темплатный синтез гексахлорклатрохелатного предшественника $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{B}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ и его дальнейшие химические превращения.

Полученные таким образом ди- и тетрахлорклатрохелаты железа(II), молекулы которых содержат один или два X_2 -шестичленных рёберных

заместителя, претерпевают дальнейшие постсинтетические превращения под действием как тех же, так и различных активных нуклеофильных агентов, приводя к макрополициклическим производным с двумя или тремя неэквивалентными хелатирующими α -диоксиматными фрагментами. Полярные апротонные растворители (хлористый метилен и хлороформ) оказались наиболее подходящими растворителями для успешного осуществления этих превращений, позволившими получить целевые клатрохелатные продукты с высокими выходами и избежать побочные реакции полного разрушения их клеточного остова. Прежде всего, было проведено постадийное нуклеофильное замещение макробизициклического предшественника $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ под действием анионных производных 1,2-этандитиола, генерированных *in situ* в присутствии триэтиламина как органического основания. Таким образом были получены его тетра- и ди-хлороклатрохелатные производные $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_2(\text{S}_2\text{-Nx})(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ и $\text{Fe}(\text{S}_2\text{-Nx})_2(\text{Cl}_2\text{Gm})(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$. Последний из них претерпевал дальнейшее нуклеофильное замещение под действием анионного производного *n*-бутантиола как *S*-нуклеофила, генерированного *in situ* в присутствии триэтиламина. Таким образом было получено его гексасульфидное производное $\text{Fe}((\text{S}_2\text{-Nx})_2(\text{S-}n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Gm})(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ с двумя функционализирующими *n*-алкильными заместителями в одном из его трех хелатирующих α -диоксиматных фрагментов и двумя апикальными анизольными заместителями. Был также получен монорёбернофункционализованный тетрахлороклатрохелат железа(II) $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_2(\text{PrchGm})(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$, молекула которого содержит один пирокатехолатный α -диоксиматный фрагмент. Однако, его дальнейшая функционализация была затруднена: соответствующие клатрохелатные продукты образовывались с низкими выходами, их хроматографическое выделение также было затруднено, поэтому была осуществлена постсинтетическая функционализация вышеупомянутых ди- и тетрасульфидклатрохелатных производных 1,2-этандитиола.

Изучение нуклеофильного замещения вышеуказанных арилборатных гексахлороклатрохелатов железа(II) под действием соответствующих N_2 -, S_2 - и O_2 -динуклеофилов позволило обнаружить значительное влияние температуры при проведении этих химических превращений на клатрохелатные продукты. Действительно, при низких температурах ($-5 \div 0^\circ\text{C}$) преимущественно образуются монорёберно-замещенные тетрачлороклатрохелатные комплексы, тогда как при комнатной температуре преобладают их дирёберно-замещенные дихлоромакробициклические аналоги. Реакции при повышенных температурах под действием избытка этих O_2 - или S_2 -динуклеофилов приводят, в основном, к C_3 -симметричным трёхрёбернозамещенным клеточным комплексам железа(II) с эквивалентными хелатирующими α -диоксиматными фрагментами. Нуклеофильное замещение полученных арилборатных гексахлороклатрохелатов железа(II) протекает легко и с относительно высокими выходами в случае структурно-лабильного алифатического S_2 -динуклеофила, образуя алициклический(-е) S_2 -содержащий(-е) шестичленный(-е) фрагмент(ы). Использование псевдовысокого разбавления реагентов и медленное прибавление нуклеофильного агента, образующегося *in situ* из соответствующего дитиола в присутствии триэтиламина, к раствору этого гексахлоромакробициклического предшественника позволило получить соответствующий монорёберно-функционализированный тетрачлордисульфид-клатрохелат железа(II) как основной продукт этой реакции, тогда как его дирёберно-замещенный тетрасульфидный макробициклический аналог являлся только побочным продуктом. Были также найдены условия проведения реакции нуклеофильного замещения, при которых она приводит, в основном, к дихлоротетрасульфидному клатрохелатному комплексу, который претерпевал дальнейшую функционализацию под действием анионного производного *n*-бутантиола как алифатического S -нуклеофила, приводя таким образом к его апикально-функционализированному клеточному комплексу с терминальными

реакционноспособными группами в его апикальных ароматических заместителях.

В случае использования этилендиамина как источника алифатических N_2 -динуклеофильных частиц, образующих N_2 -шестичленный рёберный фрагмент, наблюдалось значительное снижение реакционной способности оставшихся дихлорглиоксиматных фрагментов в той же клатрохелатной молекуле, что позволило выделить диаминотетрахлормакробициклический комплекс железа(II) $Fe(Cl_2Gm)_4(N_2-Nx)_2(BC_6H_5)_2$. Дальнейшее его нуклеофильное замещение под действием этого N_2 -динуклеофила не наблюдалось даже в присутствии его избытка, а также в среде таких высокодонорных растворителей, как ДМСО или ДМФА. В этих случаях преобладали побочные реакции полного разрушения клатрохелатного остова. В то же время, вышеуказанный диамино-тетрахлорклатрохелат железа(II) претерпевал дальнейшую функционализацию под действием анионных S -нуклеофильных производных 1,2-этандитиола с образованием $Cl_2N_2S_2$ -замещенного макробициклического комплекса $Fe(S_2-Nx)(N_2-Nx)(Cl_2Gm)(BC_6H_5)_2$, молекула которого содержит три неэквивалентные рёберные хелатирующие фрагменты (схема 31). Этот комплекс не удалось выделить в индивидуальной форме из-за его частичной деструкции в процессе хроматографического выделения, но он был охарактеризован данными MALDI-TOF масс-спектрометрии (рисунок 20).

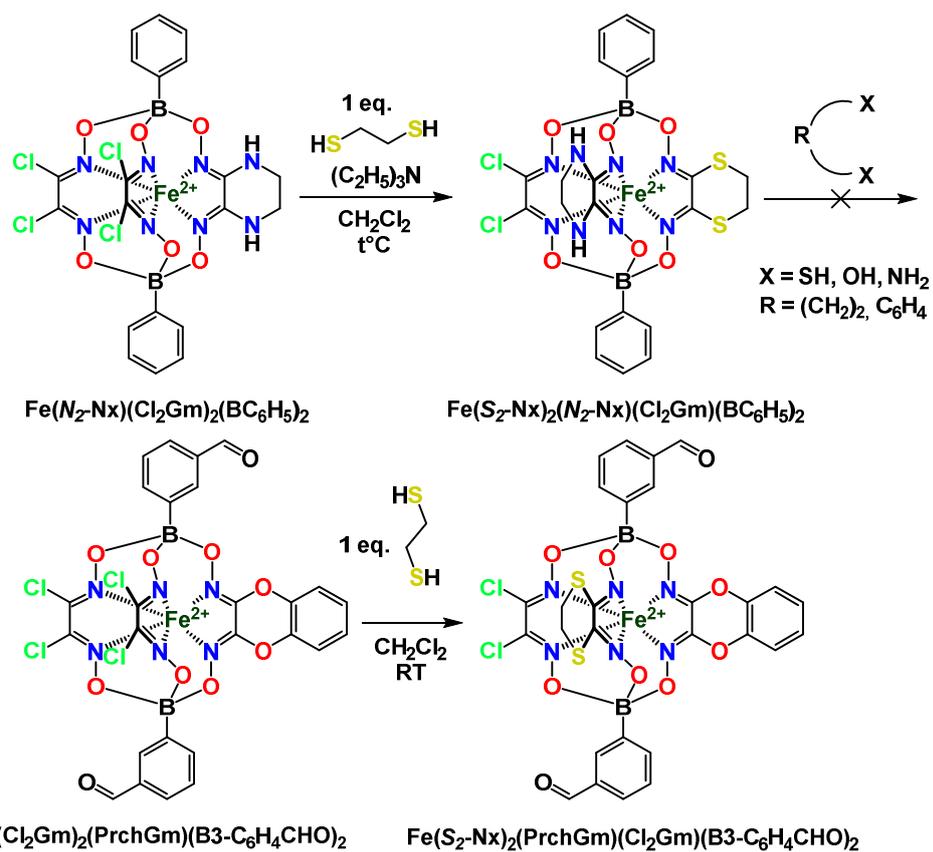


Схема 31. Химические превращения апикально-функционализированных клатрохелатов железа(II) с терминальной формильной группой.

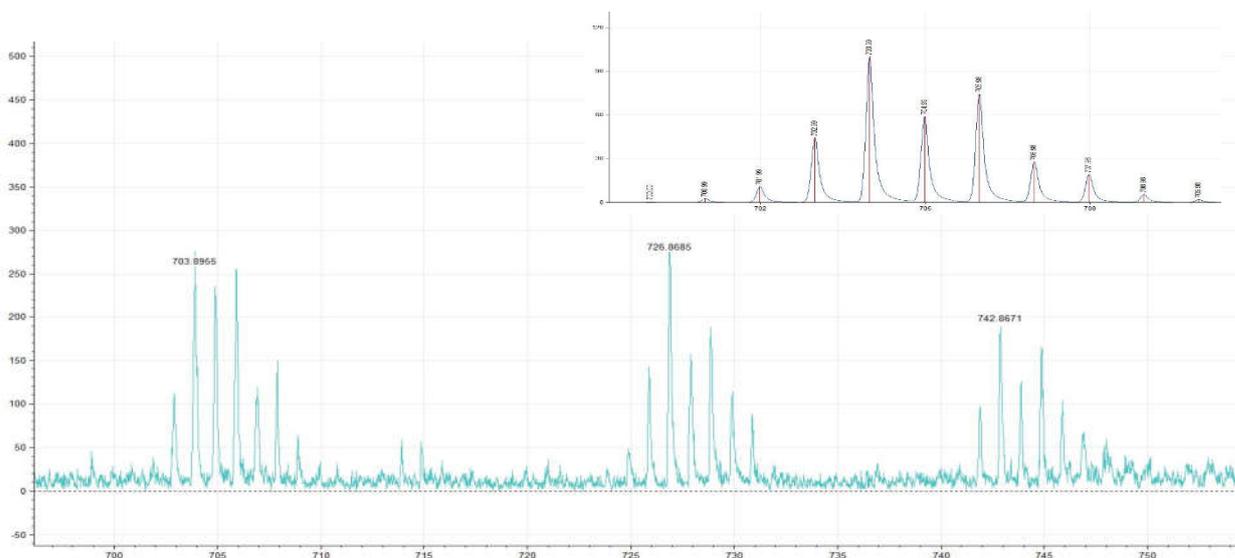


Рисунок 20. Фрагмент MALDI-TOF масс-спектра комплекса $\text{Fe}(\text{S}_2\text{-Nx})(\text{N}_2\text{-Nx})(\text{Cl}_2\text{Gm})(\text{BC}_6\text{H}_5)_2$. Вставка: теоретически рассчитанное изотопное распределение пика его молекулярного иона.

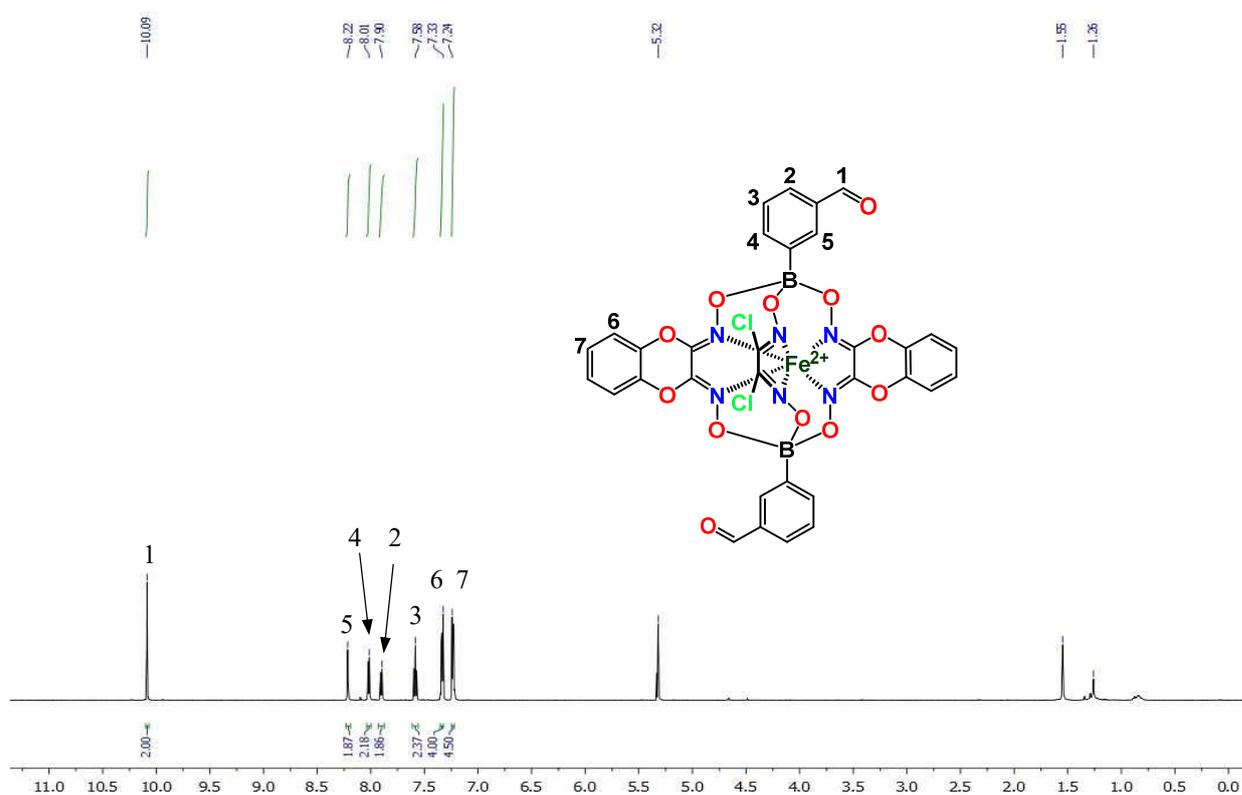
Кроме того, дальнейшее нуклеофильное замещение этого N_2 -, S_2 -дихлорклатрохелата железа(II) даже под действием активных O - и S -нуклеофилов в различных условиях проведения реакции не удалось осуществить из-за дезактивирующего электронодонорного эффекта его этилендиаминного рёберного фрагмента. Действительно, такая реакционная способность арилбороновых полихлорклатрохелатных производных существенно уменьшается в ряду инкапсулирующих макробициклических лигандов: $Cl_6^- > Cl_4X_2^-$ (где $X = S, O$ или, особенно, N) $> Cl_2X_4^-$ (где $X = S$ или O). Известно [33], что алифатические аминные заместители существенно уменьшают реакционную способность связей $C-Cl$ в соседних хелатирующих α -диоксиматных фрагментах полигалогеномакробициклического лиганда; они демонстрируют еще больший электронный эффект в вицинальном положении одного и того же хелатного α -диоксиматного фрагмента. Как результат, реакционная способность его оставшейся группы $C-Cl$ в образованном рёберном фрагменте $NClGm$ значительно понижается, по сравнению с таковыми в дихлорглиоксиматном фрагменте Cl_2Gm . Действительно, электромерные константы Гаммета σ_{para} , определённые с использованием замещенных ароматических соединений (и, следовательно, позволяющие учесть как индуктивные, так и мезомерные эффекты заместителей в высоко π -сопряженных дииминовых фрагментах квазиароматического трис- α -диоксиматного макробициклического остова) составляют 0.23, 0.00, 0.07, – 0.03 и –0.70 для атомов (групп) Cl , $S-CH_3$, $S-Ph$, $O-Ph$ и NN , соответственно [66].

Число, положение и мультиплетность сигналов в 1H ЯМР-спектрах полученных диамагнитных клатрохелатных комплексов, а также соотношения интегральных интенсивностей сигналов в их 1H ЯМР-спектрах (в частности, таковых протонов апикальных ароматических заместителей с терминальными реакционноспособными группами и протонами хелатирующих α -диоксиматных фрагментов) подтвердили симметрию и

состав их макробициклических молекул (рисунок 21). Так, при переходе от гексахлоросодержащего клатрохелатного предшественника с терминальными 3-формилфенильными группами к его пирокатехин-дизамещенному производному, наблюдалось появление двух мультиплетных сигналов при 7.24 и 7.33 м.д. α - и β -протонов его ароматических колец в его рёберных заместителях. При этом, сигналы протонов 3-формилфенильных апикальных заместителей при клатрохелатном остове практически не изменялись. В $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектре этого клеточного комплекса появились новые сигналы атомов углерода этих рёберных заместителей при 118 и 127 м.д., а также сигналы азометинового $\text{OC}=\text{N}$ и *imco*- $\text{OC}=\text{C}$ атомов углерода при 139 и 136 м.д., соответственно.

ЭСП C_3 -псевдосимметричных гексахлороклатрохелатных предшественников $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ и $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ с тремя эквивалентными хелатирующими дихлорглиоксиматными фрагментами содержат в видимой области одну интенсивную асимметричную ППЗ $\text{Fed}^6 \rightarrow \text{L}\pi^*$ с максимумом при 450 нм. В то же время, спектры его моно-, ди- и трёхрёберно-замещенных макробициклических производных содержат в этой области одну полосу той же природы с максимумами в диапазоне 445 ÷ 490 нм для формилсодержащих макробициклических комплексов и в диапазоне 445 ÷ 480 для анизолсодержащих клатрохелатов, соответственно. Введение соответствующего(-их) алициклического(-их) S_2 - и N_2 - и(ли) ароматического(-их) O_2 - и S_2 - заместителя(-ей) в хелатирующие α -диоксиматные фрагменты высокосопряжённого инкапсулирующего лиганда приводит к существенным (до 50 нм в случае трёхрёберно-замещенных *орто*-фенилендисульфидных производных) сдвигам вышеупомянутой ППЗ и/или к появлению новой ППЗ (в случае их этилендиамин-содержащих аналогов с терминальными фенильными группами). Это свидетельствует о значительном перераспределении электронной плотности в их квазиароматическом макробициклическом остове (а, следовательно, и в

соответствующем FeN_6 -координационном полиэдре), вызванное его рёберной функционализацией. В УФ-области этих спектров наблюдаются интенсивные полосы $\pi-\pi^*$ -переходов в полиазометиновом макробициклическом лиганде, а также полосы той же природы в его апикальных и рёберных ароматических заместителях.



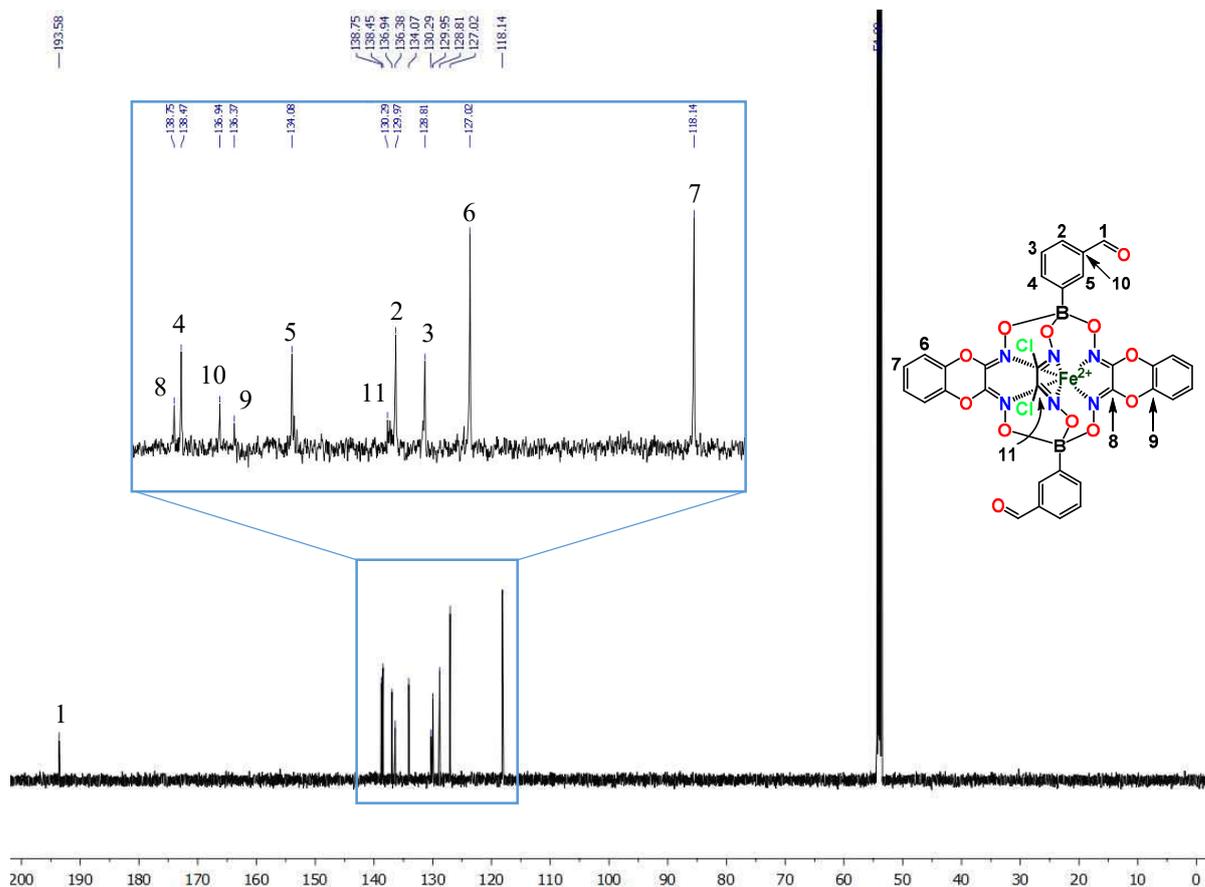


Рисунок 21. ^1H (вверху) и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (внизу) ЯМР-спектры раствора комплекса $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})(\text{PrchGm})_2(\text{B}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ в CD_2Cl_2 .

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 рисунках 22-24; основные геометрические параметры их макробициклических молекул приведены в таблице 4. Несмотря на наличие различных рёберных заместителей при квазиароматическом трис- α -диоксиматном остове, эти клатрохелатные молекулы имеют сходную друг другу общую геометрию. FeN_6 -координационные полиэдры их инкапсулированного иона железа(II) имеют геометрию, промежуточную между идеальной тригональной призмой (угол искажения $\varphi = 0^\circ$) и идеальной тригональной антипризмой ($\varphi = 60^\circ$). Как видно из таблицы 4, только в молекуле $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_2(\text{PrchGm})(\text{B}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ FeN_6 -координационный полиэдр имеет практически ТП геометрию с относительно невысокой величиной φ , близкой к 9° . Координационные полиэдры в случае

других новых макробициклических комплексов железа(II) имеют геометрию, более близкую к промежуточной между ТП и ТАП: величины соответствующих углов φ находятся в диапазоне 21.3 – 25.20°. Расстояния Fe–N в этих молекулах изменяются от 1.887(6) до 1.933(8) Å, а хелатные углы α (N–Fe–N) находятся в диапазоне 78.0 – 79.6°. Во всех этих молекулах инкапсулированный ион железа(II) находится в центре его FeN_6 -координационного полиэдра; другие основные валентные расстояния и валентные углы в их жёстких макробициклических остовах также очень близки друг к другу. Свободное вращение апикальных 3-формилсодержащих ароматических заместителей при сшивающих атомах бора вокруг соответствующих связей В–С приводит к их различной (параллельной, перпендикулярной и угловой) ориентации друг к другу по отношению к молекулярной псевдооси симметрии В...Fe...В, тогда как длины этих квазиароматических макробициклических молекул вдоль этих C_3 -псевдоосей сохраняются. В то же время, на их внутримолекулярный гидрофобно-гидрофильный баланс и на способность этих молекул образовывать тот или иной вид межмолекулярных взаимодействий в кристаллах, влияет природа рёберных заместителей в хелатирующих α -диоксиматных фрагментах. Действительно, число различных типов таких межмолекулярных взаимодействий можно количественно оценить с использованием различных теоретических подходов, основанных на анализе их вклада в соответствующие молекулярные поверхности. Молекулярные многогранники Вороного [67] были успешно использованы для анализа межмолекулярных взаимодействий в молекулярных кристаллах (в частности, в кристаллах фармацевтически-активных соединений и их комплексов с различными биорецепторами [68, 69]).

Таблица 4. Основные геометрические параметры полученных клатрохелатов железа(II) с 3-формилфенильными концевыми группами

Параметр	$Fe(Cl_2Gm)_3$ (B3-	$Fe(Cl_2Gm)_2(PrchGm)$ (B3-	$Fe(Cl_2Gm)(PrchGm)_2$ (B3-	$Fe(S_2-C_6H_4Gm)_3$ (B3-	$Fe(S_2-Nx)_3$ (B3- C_6H_4CHO)	$Fe(S_2-Nx)_2$ (S-n- $C_4H_9)_2Gm$)	$Fe(S_2-Nx)$ (S-n- $C_4H_9)_2Gm$)
----------	------------------------	--------------------------------	--------------------------------	------------------------------	---	--	--

	C_6H_4CH $O)_2$	$C_6H_4CHO)_2$	$C_6H_4CHO)$ 2	C_6H_4CHO $)_2 \cdot$ $\cdot 1.5CHCl_3$	2	(B3- $C_6H_4CHO)$ 2	(B3- $C_6H_4IND)_2$
Fe – N (Å)	1.919(3) – 1.926(3)	1.887(6) – 1.907(6)	1.913(2) – 1.922(3)	1.899(3) – 1.916(3)	1.895(4) – 1.907(4)	1.855(13) – 1.922(14)	1.901(5) – 1.915(5)
B – O (Å)	1.504(4) – 1.518(5) <i>av.</i> 1.507	1.431(8) – 1.487(8) <i>av.</i> 1.463	1.493(4) – 1.511(4) <i>av.</i> 1.499	1.490(4) – 1.512(4) <i>av.</i> 1.500	1.489(6) – 1.512(6) <i>av.</i> 1.502	1.46(2) – 1.53(2) <i>av.</i> 1.500	1.490(7) – 1.505(7) <i>av.</i> 1.498
N – O (Å)	1.352(3) – 1.362(3) <i>av.</i> 1.358	1.367(6) – 1.388(8) <i>av.</i> 1.379	1.372(3) – 1.381(3) <i>av.</i> 1.376	1.369(3) – 1.378(3) <i>av.</i> 1.374	1.377(4) – 1.384(4) <i>av.</i> 1.381	1.36(1) – 1.42(2) <i>av.</i> 1.382	1.370(6) – 1.384(6) <i>av.</i> 1.376
C=N (Å)	1.294(4) – 1.301(4) <i>av.</i> 1.298	1.261(8) – 1.290(7) <i>av.</i> 1.279	1.286(4) – 1.307(4) <i>av.</i> 1.295	1.304(4) – 1.311(4) <i>av.</i> 1.307	1.294(5) – 1.310(5) <i>av.</i> 1.305	1.26(2) – 1.31(2) <i>av.</i> 1.282	1.303(7) – 1.310(7) <i>av.</i> 1.305
C – C (Å)	1.434(4) – 1.440(6) <i>av.</i> 1.436	1.406(9) – 1.435(9) <i>av.</i> 1.417	1.448(4) – 1.452(5) <i>av.</i> 1.449	1.436(4) – 1.442(4) <i>av.</i> 1.439	1.447(6) – 1.454(6) <i>av.</i> 1.451	1.43(2) – 1.54(2) <i>av.</i> 1.467	1.449(8) – 1.453(8) <i>av.</i> 1.450
N=C–C=N (°)	7.5(9) – 9.0(5) <i>av.</i> 8.5	4.1(9) – 5.3(9) <i>av.</i> 4.9	8.7(4) – 11.5(5) <i>av.</i> 10.6	10.5(4) – 11.1(5) <i>av.</i> 10.8	10.0(4) – 13.7(5) <i>av.</i> 11.7	3.4(8) – 4.5(9) <i>av.</i> 4.3	9.9(6) – 23.5(7) <i>av.</i> 16.0
φ (°)	24.2	9.0	22.9	21.8	25.2	22.5	23.8
α (°)	78.9	78.0	79.6	78.7	78.9	78.9	78.3
h (Å)	2.37	2.38	2.38	2.35	2.32	2.32	2.34

Таблица 5. Основные геометрические параметры полученных клатрохелатов железа(II) с 4-метоксифенильными концевыми группами

Параметр	$Fe(Cl_2Gm)_3$ (B4- $C_6H_4OCH_3)_2$	$Fe(S_2-Nx)_2(Cl_2Gm)(B4-C_6H_4OCH_3)_2$		$Fe(S_2-Nx)_2((S-n-C_4H_9)_2Gm)$ (B4- $C_6H_4OCH_3)_2$
		Тип А	Тип Б	
Fe – N (Å)	1.897(8) – 1.933(8)	1.889(7) – 1.919(7)	1.893(7) – 1.919(7)	1.901(6) – 1.917(5)
B – O (Å)	1.486(4) – 1.531(7) <i>av.</i> 1.504	1.472(12) – 1.506(13) <i>av.</i> 1.495	1.480(11) – 1.515(12) <i>av.</i> 1.499	1.495(7) – 1.524(8) <i>av.</i> 1.507
N – O (Å)	1.350(3) – 1.370(3) <i>av.</i> 1.362	1.378(9) – 1.404(8) <i>av.</i> 1.388	1.374(8) – 1.401(8) <i>av.</i> 1.382	1.358(7) – 1.369(8) <i>av.</i> 1.364
C=N (Å)	1.295(4) – 1.335(9) <i>av.</i> 1.325	1.280(11) – 1.304(11) <i>av.</i> 1.293	1.277(11) – 1.292(11) <i>av.</i> 1.288	1.308(8) – 1.331(8) <i>av.</i> 1.317
C – C (Å)	1.411(5) – 1.420(4) <i>av.</i> 1.417	1.445(12) – 1.458(12) <i>av.</i> 1.453	1.458(12) – 1.469(11) <i>av.</i> 1.462	1.432(11) – 1.442(10) <i>av.</i> 1.435
N=C–C=N (°)	16.3(5) – 16.4(6) <i>av.</i> 16.4	9.5(13) – 11.3(11) <i>av.</i> 10.5	10.5(11) – 12.0(12) <i>av.</i> 11.2	7.6(6) – 12.2(6) <i>av.</i> 10.4
φ (°)	21.4	23.4	22.6	22.8
α (°)	78.9	78.6	78.2	79.0
h (Å)	2.38	2.33	2.33	2.35

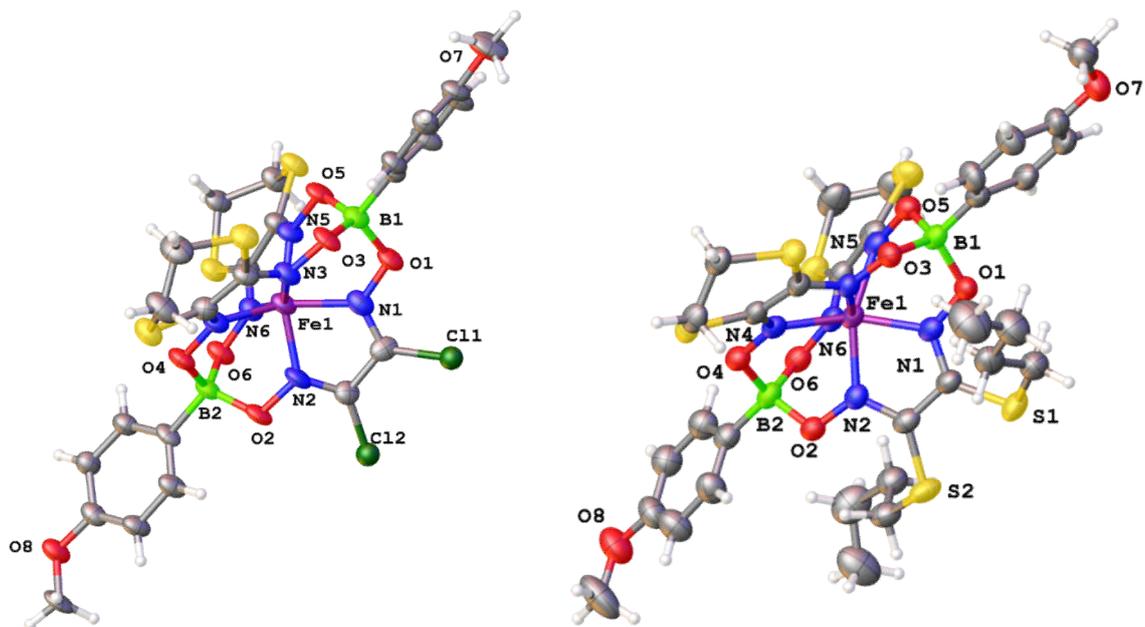


Рисунок 22. Общий вид клатрохелатных молекул $\text{Fe}(\text{S}_2\text{-N}_x)_2(\text{Cl}_2\text{Gm})(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ (слева, изображён один из двух независимых типов А и Б) и $\text{Fe}(\text{S}_2\text{-N}_x)_2((\text{S-H-C}_4\text{H}_9)_2\text{Gm})(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ (справа).

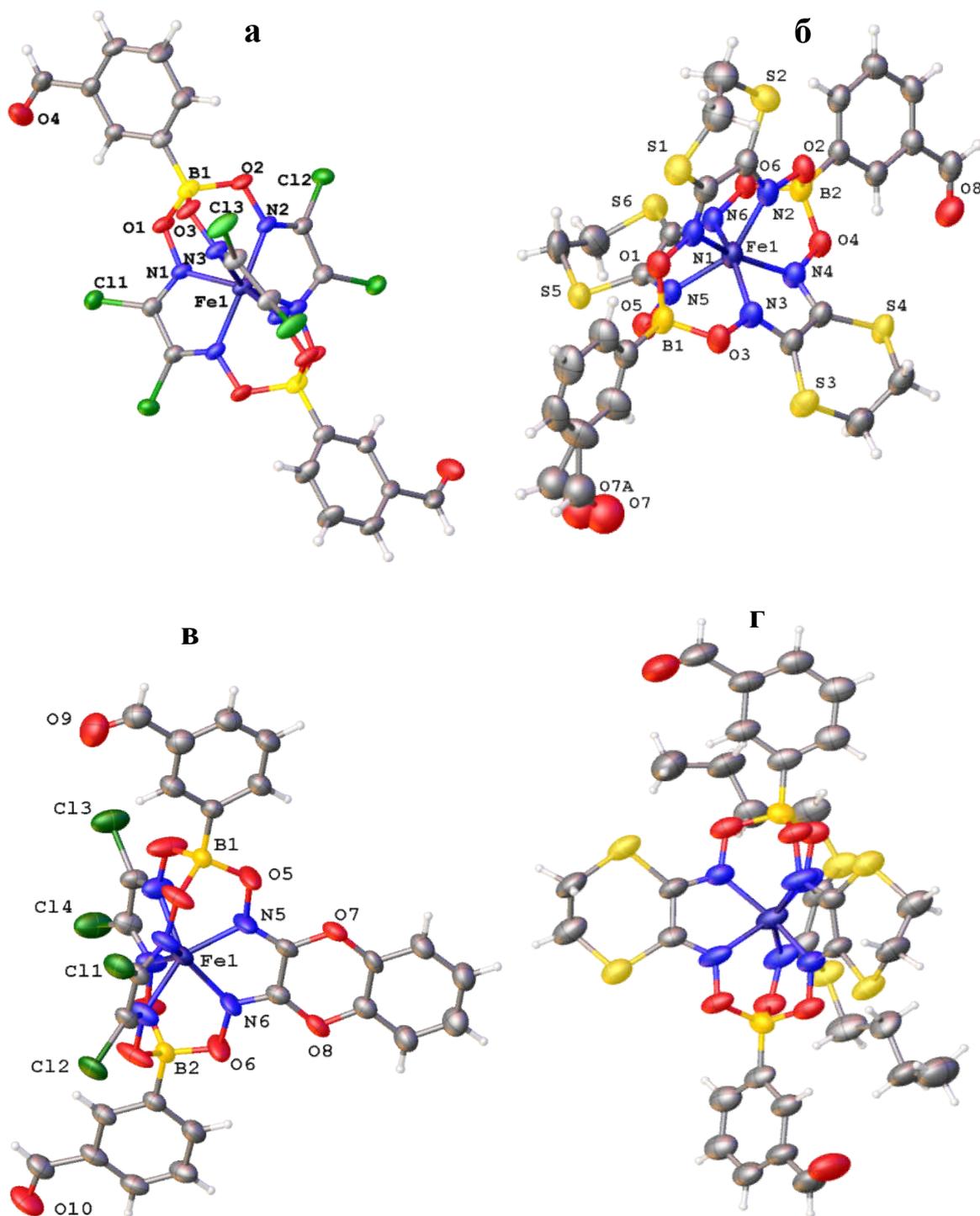


Рисунок 23. Общий вид клатрохелатных молекул $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ (а), $\text{Fe}(\text{S}_2\text{-Nx})_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ (б), $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_2(\text{PrchGm})(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ (в) и $\text{Fe}((\text{S}_2\text{-Nx})_2(\text{S-H-C}_4\text{H}_9)_2\text{Gm})(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ (г).

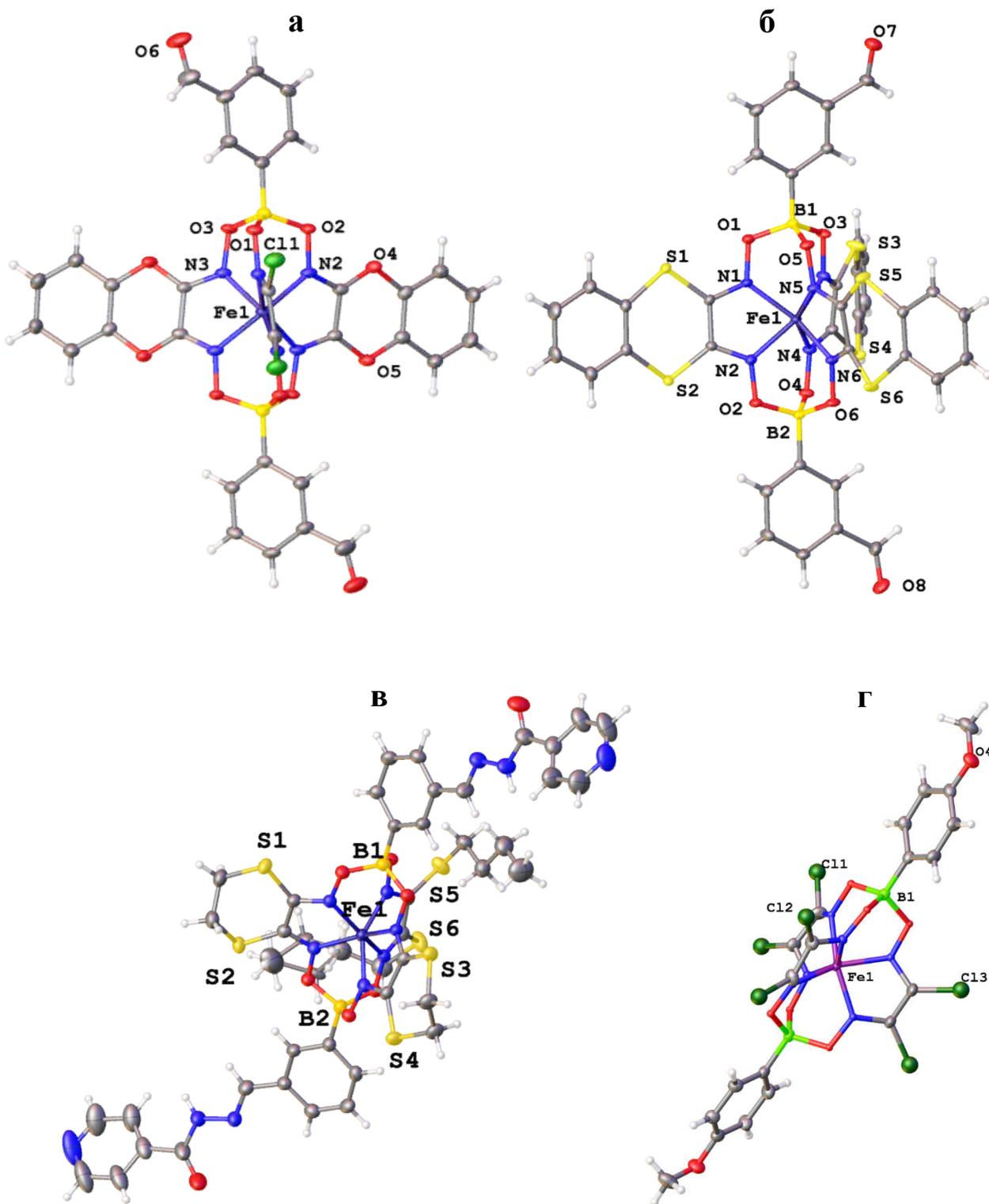


Рисунок 24. Общий вид клатрохелатных молекул $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})(\text{PrchGm})_2(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ (а), $\text{Fe}(\text{S}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{Gm})_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ (б), $\text{Fe}((\text{S}_2\text{-N}_x)_2(\text{S-Н-C}_4\text{H}_9)_2\text{Gm})(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{Id})_2$ (в) и $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ (г).

Установлено, что в кристаллах соответствующих метоксисодержащих клатрохелатов преобладают гидрофобные взаимодействия, однако в случае гексахлорклатрохелата $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ и его

дихлорклатрохелатном производном $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})(\text{S}_2\text{-Nx})_2(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ также обнаружена галогенная связь между двумя соседними макробициклическими молекулами. Несмотря на различие в числе их рёберных атомов хлора, эти клатрохелатные молекулы образуют схожие кристаллические мотивы за счет $\text{Cl}\dots\pi$ -взаимодействий между ними: связь $\text{C}-\text{Cl}$ направлена в сторону π -сопряженной системы хелатирующего α -диоксиматного фрагмента соседней клатрохелатной молекулы (рисунок 25).

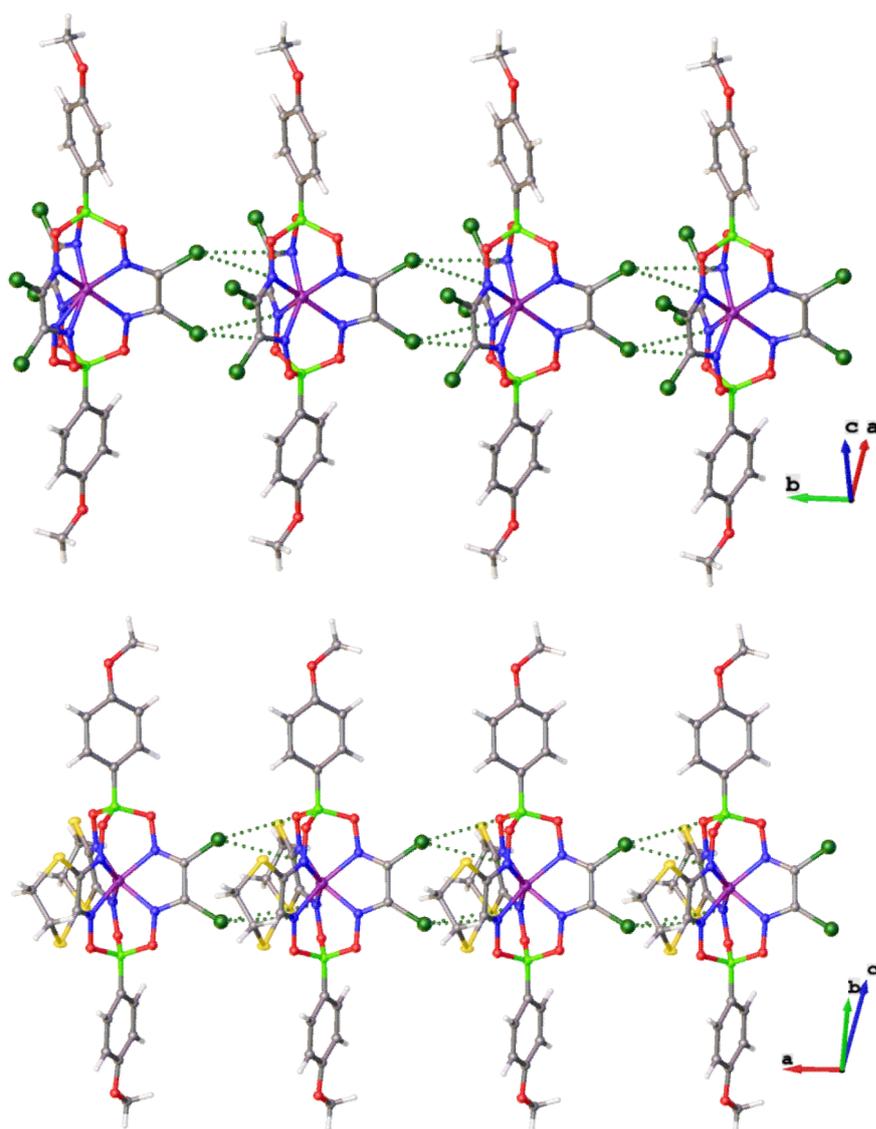


Рисунок 25. Фрагменты клатрохелатсодержащих цепочек в кристаллах $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ (сверху) и $\text{Fe}(\text{S}_2\text{-Nx})_2(\text{Cl}_2\text{Gm})(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ (снизу), образующихся за счёт $\text{C}-\text{Cl}\dots\pi$ взаимодействий между их макробициклическими молекулами.

Величины $r_i(\text{Cl}\dots\text{N})$ в кристалле $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ существенно ниже, чем таковые в кристалле $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})(\text{S}_2\text{-Nx})_2(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ {3.080(3) – 3.093(3) Å против 3.242(7) – 4.001(8) Å, соответственно}. Две независимые молекулы А и Б комплекса $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})(\text{S}_2\text{-Nx})_2(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ образуют параллельные цепи в его кристалле. В кристалле гексахлорклатрохелата $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ четыре оставшихся атома хлора той же макробициклической молекулы, не включенные в галогенное связывание, образуют межмолекулярные связи С–Н...Сl. Кроме того, в этих кристаллах наблюдаются межмолекулярные взаимодействия С–Н...π, включающие π-системы рёберных α-диоксиматных фрагментов их квазиароматических макробициклических остовов, которые не участвуют в вышеупомянутом галогенном связывании.

Молекулярные поверхности полученных формилсодержащих клеточных комплексов железа(II) ожидаемо увеличиваются от гексахлорклатрохелатной молекулы $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ (602.9 Å²) к её моно-, ди- и трёхрёберно-функционализированным производным (710.5, 732.0 и 876.0 Å², соответственно) и далее к целевому макробициклическому комплексу $\text{Fe}((\text{S}_2\text{-Nx})_2(\text{S-н-C}_4\text{H}_9)_2\text{Gm})(\text{B}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{Id})_2$ с векторными изониазидными группами (около 1070 Å²). Вклад галогенной связи в эти молекулярные поверхности понижается в этом ряду клатрохелатных аналогов от 340.0 до 241.0, а затем до 96.5 и 0 Å² (таблица 4). Молекулы $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})(\text{PrchGm})_2(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ и $\text{Fe}(\text{S}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{Gm})_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ являются наиболее подходящими для образования межмолекулярных π...π-взаимодействий, что подтверждается существенным вкладом контактов С...С в их молекулярную поверхность (8.8 и 7.8% от общей площади поверхности, соответственно), тогда как для остальных обсуждаемых молекул они находятся в пределах 0.03 – 2.5%. Общий вклад гидрофильных взаимодействий можно оценить как сумму соответствующих межмолекулярных взаимодействий Сl...Н, О...Н, N...Н и S...Н. Такой вклад существенно зависит от природы данной клатрохелатной молекулы и

изменяется от 10% (в случае молекулы $\text{Fe}(\text{S}_2\text{-N}_x)_2((\text{S-н-C}_4\text{H}_9)_2\text{Gm})(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$) и до 40% (в случае гексахлороклатрохелатного предшественника $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$) (рисунок 26).

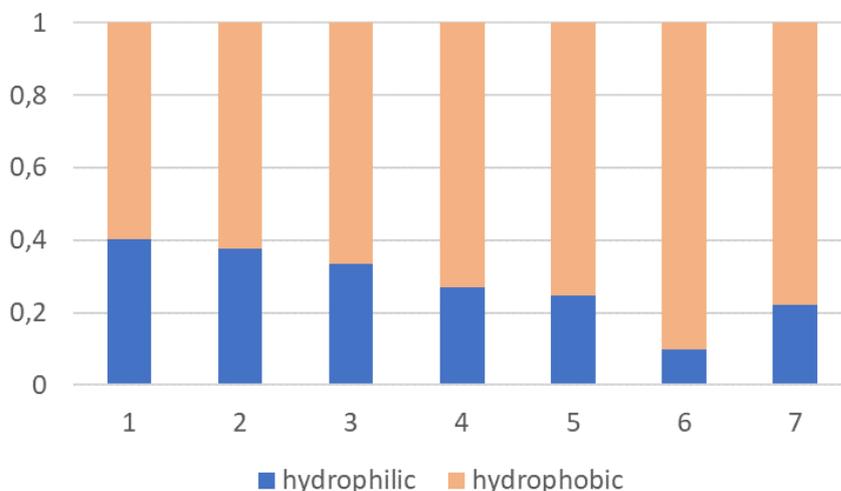


Рисунок 26. Вклад гидрофильных и гидрофобных взаимодействий в области молекулярных поверхностей Вороного для полученных клатрохелатов железа(II) с терминальными формильными группами.

Кроме того, в случае следующих пар клатрохелатных молекул $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_2(\text{PrchGm})(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ / $\text{Fe}(\text{S}_2\text{-N}_x)_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ и $\text{Fe}(\text{S}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{Gm})_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ / $\text{Fe}(\text{S}_2\text{-N}_x)_2((\text{S-н-C}_4\text{H}_9)_2\text{Gm})(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$, имеющих очень близкие молекулярные площади в пределах $710.5 - 716.2 \text{ \AA}^2$ и $876.0 - 828.6 \text{ \AA}^2$, соответственно. Вклады межмолекулярных гидрофобных взаимодействий в этих кристаллах существенно различаются (25 – 38 и 10 – 27 %, соответственно). Это наблюдение позволяет сделать вывод, что рёберно-функционализированные клатрохелатные молекулы способны образовывать межмолекулярные специфические галогенные связи и(ли) гидрофобные взаимодействия, которые можно легко и целенаправленно регулировать в широком диапазоне, используя соответствующий заместитель(и) в хелатирующем α -диоксиматном фрагменте их жёсткого квазиароматического клеточного остова. При этом, терминальные Н-донорные ионизидные фрагменты в молекуле $\text{Fe}(\text{S}_2\text{-N}_x)_2((\text{S-н-}$

$C_4H_9)_2Gm)(B3-C_6H_4Id)_2$ участвуют в образовании прочных межмолекулярных водородных связях $H...O$ и $H...N$ в его кристалле.

Несколько примеров наблюдаемых гидрофобных взаимодействий в кристаллах новых клатрохелатов железа(II) с 3-формил-концевыми группами представлены на рисунке 27. В серии полученных клеточных комплексов с рёберным(-и) дихлорглиоксиматным(-и) фрагментом(-ами), молекулы $Fe(Cl_2Gm)_3(B4-C_6H_4OCH_3)_2$, $Fe(Cl_2Gm)(PrchGm)_2(B3-C_6H_4CHO)_2$ и $Fe(Cl_2Gm)_2(PrchGm)(B3-C_6H_4CHO)_2$ образуют межмолекулярные взаимодействия $Cl...Cl$ в их кристаллах. В случае межмолекулярного взаимодействия двух макробициклических частей также наблюдается образование связи $Cl...O$ между атомами хлора хелатирующего α -диоксиматного рёберного фрагмента одной клатрохелатной молекулы и атомами кислорода клеточного остова второй молекулы этого типа. Следует отметить, что атомы серы в молекулах полученных сульфидных клатрохелатов железа(II) также могут образовывать в соответствующих кристаллах аналогичные халькогенные межмолекулярные связи $S...O$ с атомами кислорода соседнего макробициклического остова. В частности, бесконечные клатрохелатные цепи в кристалле гексасульфидного комплекса $Fe((S_2-Nx)_2(S-n-C_4H_9)_2Gm)(B3-C_6H_4CHO)_2$ образуются за счёт межмолекулярных взаимодействий $S...O$ между атомами серы функционализирующих *n*-бутилсульфидных заместителей одной из его клатрохелатных молекул и атомами кислорода второй макробициклической частицы этого же типа. Кроме того, атомы серы алициклического S_2 -шестичленного хелатного фрагмента молекулы $Fe((S_2-Nx)_2(S-n-C_4H_9)_2Gm)(B3-C_6H_4CHO)_2$ включены в межмолекулярное $S...O$ взаимодействие с терминальной формильной группой апикального ароматического заместителя при макробициклическом остове другой молекулы этого типа. В кристалле клатрохелата $Fe(S_2-Nx)_3(B3-C_6H_4CHO)_2$ также обнаружены халькогенные связи $S...S$. Более того, как следует из рассчитанных величин их молекулярных площадей (см. выше), а также

таковых взаимодействий С...С в них, молекулы $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})(\text{PrchGm})_2(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ и $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2\text{-Gm})_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ в соответствующих кристаллах участвуют в межмолекулярных стэкинг-взаимодействиях. Действительно, фрагменты PrchGm и $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2\text{Gm}$ обеих этих молекул упакованы параллельно апикальным ароматическим фрагментам соседних макробициклических частей (риунок 28), что способствует усилению этих межмолекулярных $\pi\cdots\pi$ стэкинг-взаимодействий.

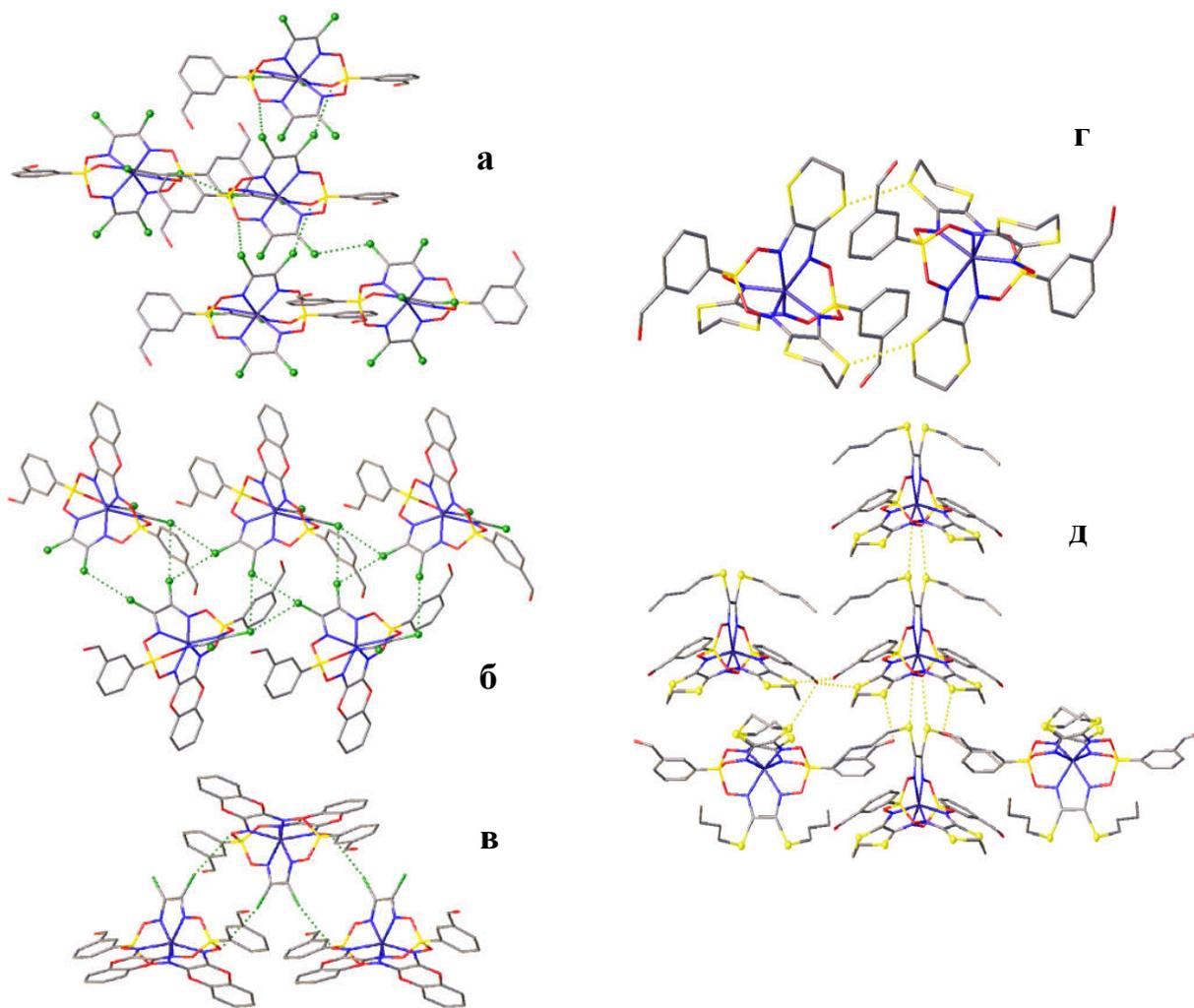


Рисунок 27. Фрагменты кристаллических упаковок клатрохелатов $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ (**а**), $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_2(\text{PrchGm})(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ (**б**) и $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})(\text{PrchGm})_2(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ (**в**) (слева) и клатрохелатов $\text{Fe}(\text{S}_2\text{-Nx})_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ (**г**) и $\text{Fe}((\text{S}_2\text{-Nx})_2(\text{S-н-C}_4\text{H}_9)_2\text{Gm})(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ (**д**)(справа). Обнаруженные галогенные связи $\text{Cl}\dots\text{Cl}$ и $\text{Cl}\dots\text{O}$ в них показаны пунктирными линиями.

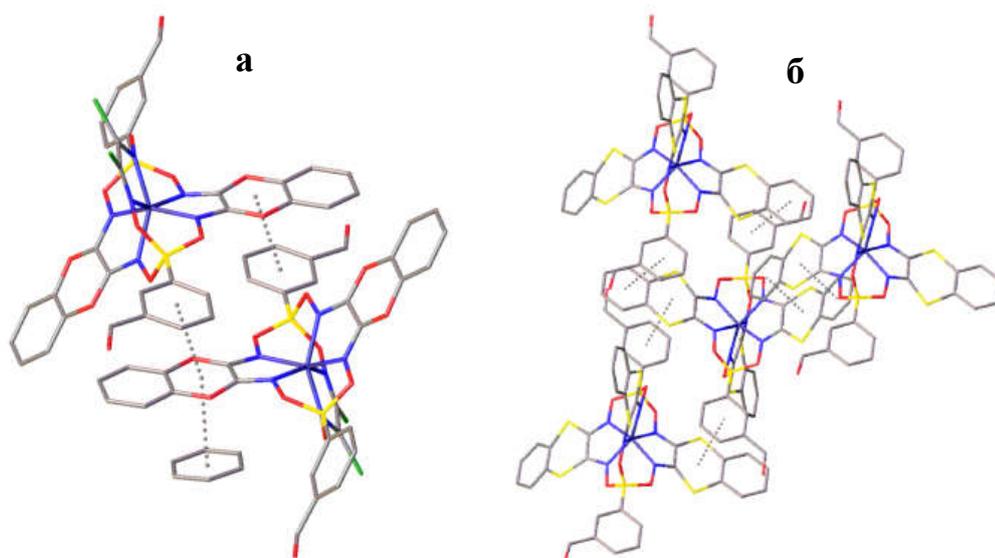


Рисунок 28. Фрагменты кристаллических упаковок клатрохелатов $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{-Gm})(\text{PrchGm})_2(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ (**а**) и $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-S}_2\text{-Gm})_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ (**б**). Обнаруженные в них межмолекулярные стэкинг-взаимодействия показаны пунктирными линиями.

3. Экспериментальная часть

3.1 Характеристики физических и физико-химических методов исследования

Для контроля хода реакции использовали тонкослойную хроматографию на алюминиевых пластинах с нанесенным на них слоем силикагеля «Silasorb SPH-300».

^1H , $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектры регистрировали на FT-спектрометрах Varian Inova 400 и Bruker Avance 600 в CD_2Cl_2 , CDCl_3 и DMSO-d_6 . Химические сдвиги ^1H измеряли относительно сигналов остаточных протонов и сигналов атомов углерода растворителя (^1H 5.32 м.д., ^{13}C 54.00 м.д.), (^1H 7.26 м.д., ^{13}C 77.16 м.д.) и (^1H 2.50 м.д., ^{13}C 39.52 м.д.) соответственно. Для отнесения сигналов в ^{13}C ЯМР-спектрах использовали регистрацию с подавлением спин-спинового взаимодействия $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$, а также запись спектров модельных соединений.

MALDI-TOF масс-спектры регистрировали на время-пролетном масс-спектрометре MALDI-TOF-MS Bruker Autoflex II (Bruker Daltonics) и AXIMA Confidence (Shimadzu) в режиме работы reflecto-mol. Ионизацию частиц вызывали УФ-лазером с длиной волны 337 нм. В качестве мишени служила стальная пластинка, в качестве матрицы была использована 2,5-дигидроксibenзойная кислота. Точность измерения составляла 0.1%.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов в CH_2Cl_2 в диапазоне 230 – 800 нм, регистрировали на спектрофотометре Cary 60. Разложение спектров на их Гауссовы компоненты проводили с использованием программы “Fityk” [70].

Анализ на содержание углерода, водорода и азота выполнен с использованием микроанализатора «Carlo Erba», модель 1106.

3.2 Исходные вещества

В работе использовали коммерчески-доступные $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, α -бензилдиоксим (H_2Bd), 4-метоксифенилборная кислота, фенилборная кислота, 3-формилборная кислота, 1,2-этилендиамин, пирокатехин, 1,2-этандитиол, 1,2-бензилдитиол, *n*-бутантиол, пропаргиламин, морфолин, диэтиламин, триэтиламин, ацетат меди(II) дигидрат, изониазид. Растворители очищали по стандартным методикам [71].

Клатрохелатные предшественники $\text{FeBd}_2(\text{HGmCl})(\text{BF})_2$ [72], $\text{FeBd}_2(\text{Cl}_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ [52], $\text{CoBd}_2(\text{HGmCl})(\text{BF})_2$, $\text{CoBd}_2(\text{Cl}_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ [48], $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BC}_6\text{H}_5)_2$ и сольват-комплекс $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Cl}_2$, [29], $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{B}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ [62], $\text{FeBd}_2(\text{Prop}_2\text{Gm})(\text{BF})_2$, [73], а также монохлорглиоксим (HGmClH_2) и дихлорглиоксим (Cl_2GmH_2) [74, 75], *орто*-карборан-метилазид, [76], 3-(9-фенантренил)пропан-1-тиол [77], 3-(9-фенантренил)пропан-1-амин [78] были получены по описанным ранее методикам.

3.3 Методики синтеза комплексов и их спектральные характеристики

$\text{FeBd}_2(\text{HGmProp})(\text{BF})_2$

Комплекс $\text{FeBd}_2(\text{HGmCl})(\text{BF})_2$ (0.49 г, 0.67 ммоль) растворили/суспендировали в ацетонитриле (5 мл), и по каплям прибавляли раствор небольшого избытка пропаргиламина (60 мкл, 0.81 ммоль) в ацетонитриле (15 мл) в течение 1.5 ч в атмосфере аргона. Реакционную смесь перемешивали 12 часов и затем тёмно-красный раствор упаривали досуха. Твёрдый остаток экстрагировали хлористым метиленом (25 мл), экстракт

промывали водой (40 мл, в две порции), высушили над CaCl_2 и отфильтровывали. Фильтрат упаривали до половины объема и затем разделяли продукты методом флэш-хроматографии на силикагеле (слой: 30 мм, элюент: хлористый метилен). Собирали основной тёмно-красный элюат, упаривали его до небольшого объема и осаждали гексаном. Осадок отфильтровывали, промывали гексаном (10 мл) и высушивали в вакууме. Выход: 0.36 г (73%). Вычислено (%), для $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{N}_7\text{B}_2\text{F}_2\text{FeO}_6$: C, 54.17; H, 3.42; N, 13.41. Найдено (%): C, 54.06; H, 3.30; N, 13.42. ^1H ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 2.51 (с, 1H, $\text{HC}\equiv\text{C}$), 4.08 (с, 2H, CH_2N), 5.96 (с, 1H, NH), 7.38 (м, 20H, Ph), 8.11 (с, 1H, $\text{HC}=\text{N}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 33.25 (с, CH_2N), 73.38 (с, $\text{HC}\equiv\text{C}$), 78.95 (с, $\text{HC}\equiv\text{C}$), 128.04, 129.36, 130.01, 130.57 (с, Ph), 138.41 (с, $\text{HC}=\text{N}$), 149.74 (с, $\text{NHC}=\text{N}$), 155.68, 156.80 (уш. с, $\text{PhC}=\text{N}$). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): -3.74 (д, $^1J_{\text{B-F}} = 15.8$ Гц). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): -168.42 (м, 1F, B-F). МС (MALDI-TOF) m/z : 732 $[\text{M}+\text{H}^+]^+$. ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 1552 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 695, 1361 $\nu(\text{HC}\equiv\text{C})$, 927_м, 999, 1059, 1121 $\nu(\text{N}-\text{O})$, 1204_м $\nu(\text{B}-\text{O}) + \nu(\text{B}-\text{F})$. ЭСП (CH_2Cl_2 , гауссовы компоненты): $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$ ($\epsilon \cdot 10^{-3}$, $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$): 251(24), 278(14), 292(9.3), 335(3.3), 390(2.8), 470(24), 504(8.7).

$\text{FeBd}_2(\text{HGmNHCH}_2\text{-1,2,3-триазол-CH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11})(\text{BF})_2$.

Ацетат меди(II) (0.0015 г, 0.0082 ммоль) растворили/суспендировали в толуоле (3 мл) в течение 5 минут до появления светло-бирюзовой окраски. Раствор *орто*-карборан-1-метилазида (0.06 г, 0.03 ммоль) в толуоле (0.8 мл) и комплекс $\text{FeBd}_2(\text{HGmProp})(\text{BF})_2$ (0.02 г, 0.027 ммоль) прибавляли к перемешиваемому раствору/суспензии в атмосфере аргона. Реакционную смесь перемешивали при 70 °C в течение 2 ч, затем охлаждали до комнатной температуры и упаривали досуха. Твёрдый остаток разделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: метанол). Первый элюат упаривали досуха, экстрагировали хлористым метиленом, отфильтровывали, твёрдый остаток промывали гексаном (15 мл), диэтиловым эфиром (15 мл) и высушивали в вакууме. Выход: 0.017 г (67%). Вычислено (%), для

$C_{36}H_{38}N_{10}B_{12}F_2FeO_6$: C, 46.48; H, 4.12; N, 15.06. Найдено (%): C, 46.66; H, 4.24; N, 15.22. $^1H\{^{11}B\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 2.09 (уш. с, 2H, B–H), 2.21 (уш.с, 6H, B–H), 2.26 (уш.с, 1H, B9), 2.42 (уш.с, 1H, B12), 3.95 (с, 1H, C–H(карб.)), 4.71 (с, 2H, CH_2), 5.06 (с, 2H, $NHCH_2$), 6.15 (с, 1H, NH), 7.36 (м, 20H, Ph), 7.68 (с, 1H, триаз.), 8.17 (с, 1H, N=C–H). $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): –12.39 (с, 4B, B3, B6, B7, B11), –11.89 (с, 2B, B4, B5), –9.44 (с, 2B, B8, B10), –4.44 (с, 1B, B9), –1.34 (с, 1B, B12), –3.67 (м, 2B, B–F). $^{19}F\{^1H\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): –168.51 (м, 1F, B–F), –167.59 (м, 1F, B–F). МС (MALDI-TOF) m/z : 930 (100) $[M]^+$, 953 (40) $[M+Na^+]^+$, 969 (10) $[M+K^+]^+$, 993 (35) $[M+Cu^+]^+$. ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 931_м, 1001, 1057, 1119 $\nu(N-O)$, 1196_м $\nu(B-O) + \nu(B-F)$, 1361 $\nu(N=N)$, 1580 $\nu(NC=N)$, 1635 $\nu(C=C)$, 2591 $\nu(B-H)$, 3392 $\nu(N-H)$. ЭСП (CH_2Cl_2 , гауссовы компоненты), λ_{max}/nm ($\epsilon \cdot 10^{-3}$, $mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$): 244(35), 265(1.0), 286(2.1), 295(3.5), 308(3.3), 336(0.5), 362(4.0), 479(24), 581(0.6).

$FeBd_2(ClGmMorph)(BF)_2$. Впервые этот комплекс был получен [79].

Комплекс $FeBd_2(Cl_2Gm)(BF)_2$ (0.12 г, 0.16 ммоль) растворяли в смеси хлористый метилен – ацетонитрил = 1:1 (6 мл) и прибавляли морфолин (0.06 мл, 0.69 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 4 ч и затем прибавляли дополнительную порцию морфолина (0.06 мл, 0.69 ммоль). Реакционный раствор оставили на ночь при комнатной температуре, затем выпавший осадок отфильтровывали, промыли водой (20 мл, в две порции) и высушили над $CaCl_2$. Твёрдый продукт экстрагировали хлористым метиленом (4 мл) и разделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: смесь хлористый метилен – гексан, 9:1). Второй элюат упаривали, твердый остаток промывали гексаном (15 мл), диэтиловым эфиром (15 мл) и высушивали в вакууме. Выход: 0.102 г (85%). Вычислено (%), для $C_{35}H_{32}B_2ClF_2FeN_7O_7$: C, 47.97; H, 4.73; N, 15.39. Найдено (%): C, 47.95; H, 4.70; N, 15.28. 1H ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 3.62 (т, 4H, CH_2N), 3.82 (т, 4H, CH_2O), 7.36 (м, 20H, Ph). МС (MALDI-TOF) m/z : 797(64) $[M]^+$, 820 (29) $[M+Na^+]^+$, 836 (7) $[M+K^+]^+$. $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 49.8 (с, CH_2N), 67.0

(с, CH₂O), 127.9, 129.1, 130.1, 130.4 (с, Ph), 131.3 (с, ClC=N), 149.3 (с, NC=N), 156.9, 157.8 (с, PhC=N). ЭСП (CH₂Cl₂, гауссовы компоненты), λ_{max}/нм (ε · 10⁻³, моль⁻¹ · л · см⁻¹): 240(24), 264(3.4), 279(18), 288(3.8), 342(3.1), 415(1.7), 477(17), 503(4.2).

FeBd₂(ClGmDea)(BF)₂. Впервые этот комплекс был получен [33].

Комплекс FeBd₂(Cl₂Gm)(BF)₂ (0.12 г, 0.16 ммоль) растворяли в хлористом метиле (5 мл) и прибавляли диэтиламин (0.075 мл, 0.88 ммоль), реакцию смесь перемешивали 4 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой (20 мл, в две порции) и высушили над CaCl₂. Экстрагировали его хлористым метилом (4 мл) и разделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: смесь хлористый метиле – гексан, 9:1). Второй элюат упаривали досуха, твердый остаток промывали гексаном (15 мл), диэтиловым эфиром (15 мл) и высушивали в вакууме. Выход: 0.099 г (79%). Вычислено (%), для C₃₅H₃₄B₂ClF₂FeN₇O₆: C, 52.12; H, 3.86; N, 12.51. Найдено (%): C, 52.51; H, 3.82; N, 12.48. МС (MALDI-TOF) *m/z*: 783 [M]⁺. ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, δ, м.д.): 1.24 (т, 6H, NCH₂CH₃), 3.53 (кв, 4H, NCH₂CH₃), 7.38 (м, 20H, Ph). ¹³C {¹H} ЯМР (CD₂Cl₂, δ, м.д.): 44.79 (с, NCH₂CH₃), 45.78 (с, NCH₂CH₃), 127.9, 129.2, 129.3, 130.5 (с, Ph), 130.9 (с, ClC=N), 151.1 (с, NC=N), 156.8, 157.7 (с, PhC=N). ЭСП (CH₂Cl₂, гауссовы компоненты), λ_{max}/нм (ε · 10⁻³, моль⁻¹ · л · см⁻¹): 242(31), 265(4.0), 287(1.5), 288(16), 337(3.8), 416(2.1), 481(24), 543(1.7).

FeBd₂(PropGmMorph)(BF)₂

Комплекс FeBd₂(ClGmMorph)(BF)₂ (0.16 г, 2 ммоль) растворяли в ДМФА (4 мл) и прибавляли пропаргиламин (0.12 мл, 1.8 ммоль); реакцию смесь перемешивали при 110 °С 4 ч, а затем оставляли на сутки при комнатной температуре. Полученный раствор осаждали водным 1.4М раствором NaClO₄, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой (50 мл, в пять порций), метанолом (5 мл), диэтиловым эфиром (5 мл) и гексаном (30 мл, в три порции), а затем высушили на воздухе. Твёрдый остаток

экстрагировали хлористым метиленом (4 мл) и разделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: смесь метанол – хлористый метилен, 9:1). Первый элюат упаривали досуха, экстрагировали хлористым метиленом, отфильтровывали твёрдый остаток промывали гексаном (15 мл), диэтиловым эфиром (15 мл) и высушивали в вакууме. Выход: 0.11 г (73%). Вычислено (%), для $C_{38}H_{36}B_2F_2FeN_8O_7$: C, 54.45; H, 3.95; N, 13.73. Найдено (%): C, 54.35; H, 4.10; N, 13.84. МС (MALDI-TOF) m/z : 816 $[M]^+$. 1H ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 2.46 (с, 1H, $NHCH_2C\bar{C}H$), 3.56 (т, 4H, CH_2N), 3.83 (т, 4H, CH_2O), 4.41 (д, 2H, $NHCH_2C\bar{C}H$), 5.84 (т, 1H, $NHCH_2C\bar{C}H$), 7.36 (м, 20H, Ph). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 34.1 (с, $NHCH_2C\bar{C}H$), 49.2 (с, CH_2N), 67.0 (с, CH_2O), 72.8 (с, $NHCH_2C\bar{C}H$), 79.7 (с, $NHCH_2C\bar{C}H$), 126.1, 127.8, 129.7, 130.5 (с, Ph), 149.6, 157.0 (с, $NC=NH$), 157.1 (с, $PhC=N$). ЭСП (CH_2Cl_2 , гауссовы компоненты), λ_{max}/nm ($\epsilon \cdot 10^{-3}$, $mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$): 237(24), 251(0.6), 278(20), 298(3.8), 361(3.3), 387(22), 429(6.9), 499(21), 528(1.0), 563(1.7).

FeBd₂(PropGmDea)(BF)₂

Комплекс $FeBd_2(ClGmDea)(BF)_2$ (0.16 г, 0.2 ммоль) растворяли в ДМФА (4 мл), прибавляли пропаргиламин (0.12 мл, 1.8 ммоль) и реакционную смесь перемешивали при 110 °С в течении 4 ч. Затем её оставили на сутки при комнатной температуре и полученный раствор осаждали 5%-ным водным раствором соляной кислоты (2.5 мл). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой (50 мл, в пять порций), метанолом (20 мл, в две порции), диэтиловым эфиром (30 мл, в три порции) и гексаном (30 мл, в три порции). Твёрдый остаток экстрагировали хлористым метиленом (4 мл) и экстракт разделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: смесь хлористый метилен – гексан, 20:1). Второй элюат упаривали досуха, твёрдый остаток промывали гексаном (15 мл), диэтиловым эфиром (15 мл) и высушивали в вакууме. Выход: 0.113 г (69%). Вычислено (%), для $C_{38}H_{38}B_2F_2FeN_8O_6$: C, 55.40; H, 4.27; N, 13.97. Найдено, (%): C, 55.20; H, 4.35; N, 13.87. МС (MALDI-TOF) m/z : 802 $[M]^+$. 1H ЯМР

(CD₂Cl₂, δ, м.д.): 1.17 (т, 6H, NCH₂CH₃), 2.44 (с, 1H, NHCH₂CCH) 3.44 (кв, 4H, NCH₂CH₃), 4.47 (д, 2H, NHCH₂CCH), 5.87 (т, 1H, NHCH₂CCH), 7.34 (м, 20H, Ph). ¹³C{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂, δ, м.д.): 13.1 (с, NCH₂CH₃), 34.2 (с, NHCH₂CCH), 45.0 (с, NCH₂CH₃), 72.5 (с, NHCH₂CCH), 79.8 (с, NHCH₂CCH), 127.9, 129.4, 129.6, 130.5 (с, Ph), 149.6, 157.2 (с, NC=NH), 157.5 (с, PhC=N). ЭСП (CH₂Cl₂, гауссовы компоненты), λ_{max}/нм (ε · 10⁻³, моль⁻¹·л·см⁻¹): 243(31), 295(18), 338(2.1), 379(5.0), 434(5.1), 498(19), 525(1.8), 557(1.9).

FeBd₂(MorphGmNHCH₂-1,2,3-триазол-CH₂-1,2-C₂B₁₀H₁₁)(BF)₂

Ацетат меди(II) (0.005 г, 0.027 ммоль) растворяли/суспендировали в толуоле (3 мл) в течение 5 мин до появления светло-бирюзовой окраски. Раствор *орто*-карборан-1-метилязида (0.02 г, 0.1 ммоль) в толуоле (1 мл) и комплекс FeBd₂(PropGmMorph)(BF)₂ (0.041 г, 0.05 ммоль) прибавляли в атмосфере аргона к раствору/суспензии при перемешивании. Реакционную смесь перемешивали при 80 °С 4 ч, затем охлаждали до комнатной температуры и упаривали досуха. Твёрдый остаток разделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: смесь хлористый метилен – метанол, 20:1). Первый основной элюат упаривали досуха, экстрагировали хлористым метиленом, отфильтровывали, твёрдый остаток промывали диэтиловым эфиром (15 мл), гексаном (15 мл) и высушивали в вакууме. Выход: 0.032 г (68%). Вычислено (%), для: C₄₀H₄₅B₁₂F₂FeN₁₁O₇: С, 47.31; Н, 4.47; N, 15.17. Найдено (%): С, 47.33; Н, 4.46; N, 15.48. МС (MALDI-TOF) *m/z*: 1016 (45) [M]⁺, 1039 (30) [M+Na⁺]⁺, 1056 (38) [M+K⁺]⁺. ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, δ, м.д.): 2.06 (уш. с, 2H, B–H), 2.20 (уш. с, 6H, B–H), 2.27 (уш. с, 1H, B9), 2.40 (уш. с, 1H, B12), 3.56 (т, 4H, CH₂N), 3.83 (т, 4H, CH₂O), 5.03 (д, 2H, NHCH₂CC), 5.60 (с, 1H, NHCH₂CC), 7.40 (м, 20H, Ph), 7.78 (с, 1H, 5H-триазол). ¹³C{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂, δ, м.д.): 13.92 (с, 2C, карборан), 29.7 (с, NHCH₂CC), 40.06 (с, NHCH₂CC), 49.3 (с, CH₂N), 67.2 (с, CH₂O), 71.5 (с, NHCH₂CC), 127.9, 129.5, 129.8, 130.5 (с, Ph), 146.1, 147.8 (с, NC=NH), 156.9 (с, PhC=N). ¹¹B{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂, δ, м.д.): –12.17 (с, 4B, B3, B6, B7, B11), –11.21

(с, 2В, В4, В5), -9.96 (с, 2В, В8, В10), -4.83 (с, 1В, В9), -2.06 (с, 1В, В12), -3.65 (м, 2В, В-F). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): -167.96 (м, 1F, В-F), -166.41 (м, 1F, В-F). ЭСП (CH_2Cl_2 , гауссовы компоненты), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$ ($\varepsilon \cdot 10^{-3}$, $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$): 243(28), 270(0.5), 295(11), 313(4.1), 382(0.9), 433(1.3), 474(7.5), 501(12), 525(1.3).

$\text{FeBd}_2(\text{DeaGmNHCH}_2\text{-1,2,3-триазол-CH}_2\text{-1,2-C}_2\text{В}_{10}\text{Н}_{11})(\text{BF})_2$

Ацетат меди(II) (0.005 г, 0.027 ммоль) растворяли/суспендировали в толуоле (3 мл) в течение 5 мин до появления светло-бирюзовой окраски. Раствор *орто*-карборан-1-метилазида (0.015 г, 0.075 ммоль) в толуоле (0.8 мл) и комплекс $\text{FeBd}_2(\text{PropGmDea})(\text{BF})_2$ (0.02 г, 0.024 ммоль) прибавляли в атмосфере аргона к раствору/суспензии при перемешивании. Реакционную смесь перемешивали при $80\text{ }^\circ\text{C}$ 2 ч, затем охлаждали до комнатной температуры и упаривали досуха. Твёрдый остаток разделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: смесь хлористый метилен – метанол, 20:1). Первый основной элюат упаривали досуха, экстрагировали хлористым метиленом, отфильтровывали, твёрдый остаток промывали диэтиловым эфиром (15 мл), гексаном (15 мл), и высушивали в вакууме. Выход: 0.019 г (65%). Вычислено (%), для $\text{C}_{40}\text{H}_{47}\text{B}_{12}\text{F}_2\text{FeN}_{11}\text{O}_6$: С, 47.97; Н, 4.73; N, 15.39. Найдено (%): С, 47.72; Н, 4.86; N, 15.22. МС (MALDI-TOF) m/z : 1002 (45) $[\text{M}]^+$, 1025 (100) $[\text{M}+\text{Na}^+]^+$, 1040 (55) $[\text{M}+\text{K}^+]^+$. $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 1.16 (с, 6H, NCH_2CH_3), 2.01 (уш. с, 2H, В-H), 2.16 (уш. с, 6H, В-H), 2.35 (уш. с, 1H, В9), 2.59 (уш. с, 1H, В12), 3.41 (м, 4H, NCH_2CH_3) 3.92 (с, 1H, С-H(карб.)), 4.75 (с, 2H, NHCH_2), 5.00 (с, 2H, CH_2), 6.18 (с, 1H, NH), 7.38 (м, 20H, Ph), 7.79 (с, 1H, 5H-триазол). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): -12.40 (с, 4В, В3, В6, В7, В11), -11.31 (с, 2В, В4, В5), -9.86 (с, 2В, В8, В10), -4.91 (с, 1В, В9), -2.03 (с, 1В, В12), -3.61 (м, 2В, В-F). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): -168.14 (м, 1F, В-F), -166.42 (м, 1F, В-F). ЭСП (CH_2Cl_2 , гауссовы компоненты), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$ ($\varepsilon \cdot 10^{-3}$, $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$): 241(29), 270(0.8), 292(14), 338(3.9), 385(0.5), 435(2.4), 489(7.0), 498(10), 524(2.9).

FeBd₂(Gm(NHCH₂-1,2,3-триазол-CH₂-1,2-C₂B₁₀H₁₁)₂)(BF)₂

Ацетат меди(II) (0.0028 г, 0.015 ммоль) растворяли/суспендировали в толуоле (3 мл) в течение 5 мин до появления светло-бирюзовой окраски. Раствор *орто*-карборан-1-метилазида (0.01 г, 0.05 ммоль) в толуоле (0.8 мл) и комплекс FeBd₂(Prop₂Gm)(BF)₂ (0.02 г, 0.0255 ммоль) прибавляли в атмосфере аргона к раствору/суспензии при перемешивании. Реакционную смесь перемешивали при 80 °С 2 ч, затем охлаждали до комнатной температуры и упаривали досуха. Твёрдый остаток разделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: смесь хлористый метилен – метанол, 20:1). Первый основной элюат упаривали досуха, экстрагировали хлористым метиленом, отфильтровывали, твёрдый остаток промывали диэтиловым эфиром (15 мл), гексаном (15 мл) и высушивали в вакууме. Выход: 0.012 г (61%). Вычислено (%), для C₄₂H₅₄B₂₂F₂FeN₁₄O₆: С, 42.66; Н, 4.60; N, 16.58. Найдено (%): С, 42.52; Н, 4.43; N, 16.39. МС (MALDI-TOF) *m/z*: 1184 (14) [M]⁺, 1206 (5) [M+Na⁺]⁺, 1246 (81) [M+K⁺+Na⁺]⁺ ¹H{¹¹B} ЯМР (CD₂Cl₂, δ, м.д.): 2.00 (уш. с, 4Н, В–Н), 2.35 (уш. с, 12Н, В–Н), 2.38 (уш. с, 2Н, В9), 2.46 (уш. с, 2Н, В12), 3.68 (с, 2Н, С–Н(карб.)), 4.75 (с, 4Н, CH₂), 5.08 (с, 4Н, CH₂), 6.23 (с, 2Н, NH), 7.40 (м, 20Н, Ph), 7.73 (с, 2Н, 5Н-триазол). ¹¹B{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂, δ, м.д.): –12.39 (с, 4В, В3, В6, В7, В11), –11.78 (с, 2В, В4, В5), –9.21 (с, 2В, В8, В10), –4.44 (с, 1В, В9), –1.38 (с, 1В, В12), –3.67 (м, 2В, В–F). ЭСП (CH₂Cl₂, гауссовы компоненты), λ_{max}/нм (ε·10⁻³, моль⁻¹·л·см⁻¹): 240(24), 281(16), 365(6.5), 433(1.6), 466(1.8), 515(13), 616(1.6).

Fe(Cl₂Gm)₃(B4-C₆H₄OCH₃)₂

Сольватоккомплекс Fe(CH₃CN)₄Cl₂ (0.77 г, 2.64 ммоль), дихлорглюксим (1.24 г, 7.92 ммоль) и 4-метоксифенилборную кислоту (0.80 г, 5.28 ммоль) растворяли/суспендировали в нитрометане (40 мл) в атмосфере аргона. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником 2 ч с частичной отгонкой растворителя (приблизительно 20 мл). Образовавшийся оранжевый осадок отфильтровывали, промывали метанолом (45 мл, в три порции),

диэтиловым эфиром (30 мл, в две порции) и гексаном (45 мл, в три порции) и затем высушивали в вакууме. Выход: 0.51 г (25%). Вычислено (%), для $C_{20}H_{14}B_2Cl_6FeN_6O_8$: С, 31.75; Н, 1.87; N, 11.11. Найдено (%): С 31.19; Н, 2.15; N, 10.78. МС (MALDI-TOF) m/z : 770 $[M+CH_2]^+$. 1H ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 3.82 (с, 6H, OCH_3), 6.93 (д, 4H, 3,5-Ph), 7.62 (д, 4H, 2,6-Ph). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 55.54 (с, OCH_3), 113.82 (с, 3,5-Ph), 131.34 (с, $ClC=N$), 133.54 (с, 2,6-Ph), 160.75 (с, 4-Ph). ЭСП (CH_2Cl_2), λ_{max}/nm ($\epsilon \cdot 10^{-3}$, $mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$): 228 (42), 266 (14); 450 (14).

$Fe(Cl_2Gm)_2(PrchGm)(B4-C_6H_4OCH_3)_2$

К раствору комплекса $Fe(Cl_2Gm)_3(B4-C_6H_4OCH_3)_2$ (0.105 г, 0.14 ммоль) в хлороформе (70 мл) при перемешивании по каплям прибавляли раствор триэтиламина (0.036 мл, 0.26 ммоль) и пирокатехина (0.04 г, 0.36 ммоль) в метаноле (5 мл). Реакционную смесь перемешивали при 40 °С 2 ч и затем упаривали досуха. Твердый жёлто-оранжевый остаток экстрагировали хлористым метиленом (5 мл), экстракт разделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: смесь хлористый метилен – гексан, 3:1). Второй элюат отфильтровывали, упаривали досуха и высушивали в вакууме. Выход: 0.038 г (36%). Вычислено (%), для $C_{26}H_{18}B_2Cl_4FeN_6O_{10}$: С, 39.34; Н, 2.29; N, 10.59. Найдено (%): С, 38.80; Н, 2.05; N, 10.81. МС (MALDI-TOF) m/z : 793 $[M]^+$, 816 $[M+Na]^+$. 1H ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 3.83 (с, OCH_3), 6.95 (д, 2,6-Ph), 7.24 (м, Prch), 7.30 (м, Prch), 7.62 (д, 3,5-Ph). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 55.60 (с, OCH_3), 113.74 (с, 3,5-Ph), 118.15 (с, Prch), 127.11 (с, Prch), 130.96 (с, $ClC=N$), 133.51 (с, 2,6-Ph), 136.96 (с, $OC=C$), 138.65 (с, $OC=N$), 160.82 (с, 4-Ph). ЭСП (CH_2Cl_2), λ_{max}/nm ($\epsilon \cdot 10^{-3}$, $mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$): 228 (49), 274 (15), 280 (15), 444 (13).

$Fe(Cl_2Gm)_2(S_2-Nx)(B4-C_6H_4OCH_3)_2$

К раствору комплекса $Fe(Cl_2Gm)_3(B4-C_6H_4OCH_3)_2$ (0.10 г, 0.14 ммоль) в хлороформе (70 мл) при перемешивании по каплям прибавляли раствор триэтиламина (0.37 мл, 0.26 ммоль) и 1,2-этандитиола (0.011 мл, 0.15 ммоль)

в хлороформе (30 мл). Реакционную смесь перемешивали при $-5-0$ °C 3 ч и затем упаривали досуха. Твёрдый жёлто-оранжевый остаток промывали метанолом (30 мл, в три порции), диэтиловым эфиром (10 мл) и гексаном (20 мл, в две порции) и экстрагировали хлористым метиленом (5 мл). Экстракт разделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: смесь хлористый метилен – гексан, 8:1). Второй элюат отфильтровывали, упаривали досуха и высушивали в вакууме. Выход: 0.03 г (30%). Вычислено (%), для $C_{22}H_{18}B_2Cl_4FeN_6O_8S_2$: C, 33.97; H, 2.33; N, 10.81. Найдено (%), C 34.38; H, 2.15; N, 11.18. МС (MALDI-TOF) m/z : 777 $[M]^+$, 800 $[M+Na^+]^+$, 816 $[M+K^+]^+$. 1H ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 3.46 (с, SCH₂), 3.82 (с, OCH₃), 6.94 (д, 3,5-Ph), 7.62 (д, 2,6-Ph). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 28.98 (с, SCH₂), 55.59 (с, OCH₃), 113.74 (с, 3,5-Ph), 130.74 (с, ClC=N), 133.50 (с, 2,6-Ph), 145.97 (с, SC=N), 160.76 (с, 4-Ph). ЭСП (CH_2Cl_2), λ_{max}/HM ($\epsilon \cdot 10^{-3}$, моль⁻¹·л·см⁻¹): 229 (42), 280 (11), 293 (10), 462 (14).

Fe(Cl₂Gm)(S₂-Nx)₂(B4-C₆H₄OCH₃)₂

К раствору комплекса $Fe(Cl_2Gm)_3(B4-C_6H_4OCH_3)$ (0.15 г, 0.20 ммоль) в хлороформе (50 мл) при перемешивании по каплям прибавляли раствор триэтиламина (0.107 мл, 0.78 ммоль) и 1,2-этандитиола (0.035 мл, 0.39 ммоль) в хлороформе (30 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 3 ч, образовавшийся красный раствор с осадком отфильтровывали, фильтрат упаривали, полученный твёрдый остаток промывали метанолом (10 мл), диэтиловым эфиром (5 мл) и гексаном (10 мл), а затем его экстрагировали хлористым метиленом (5 мл). Экстракт разделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: хлороформ). Третий элюат отфильтровывали, упаривали досуха и высушивали в вакууме. Выход: 0.05 г (35%). Вычислено (%), для $C_{24}H_{22}B_2Cl_2FeN_6O_8S_4$: C, 36.07; H, 2.78; N, 10.52. Найдено (%), C, 36.18; H, 3.14; N, 10.14. МС (MALDI-TOF) m/z : 799 $[M]^+$, 822 $[M+Na^+]^+$, 838 $[M+K^+]^+$. 1H ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 3.40 (с, SCH₂), 3.82 (с, OCH₃), 6.91 (д, 3,5-Ph), 7.62 (д, 2,6-Ph). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , ppm):

28.99 (с, SCH₂), 55.56 (с, OCH₃), 113.56 (с, 3,5-Ph), 133.43 (с, 2,6-Ph), 142.39 (с, SC=N), 143.29 (с, ClC=N), 160.36 (с, 4-Ph). ЭСП (CH₂Cl₂), λ_{max}/нм (ε · 10⁻³, моль⁻¹ · л · см⁻¹): 228 (46), 280 (13), 300 (13), 474 (19).

Fe(S₂-Nx)₂((S-н-C₄H₉)₂Gm)(B4-C₆H₄OCH₃)₂

Комплекс Fe(Cl₂Gm)(S₂-Nx)₂(B4-C₆H₄OCH₃)₂ (0.05 г, 0.06 ммоль), триэтиламин (0.18 мл, 0.13 ммоль) и *n*-бутантиол (0.017 мл, 0.15 ммоль) растворяли в хлористом метиле (10 мл) и реакционную смесь кипятили с обратным холодильником 3 ч. Полученный красный раствор упаривали досуха, твёрдый остаток промывали метанолом (30 мл, в три порции), диэтиловым эфиром (10 мл) и гексаном (20 мл, в две порции), а затем экстрагировали хлористым метиле (3 мл). Экстракт разделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: дихлорметан). Второй элюат отфильтровывали и упаривали досуха; твёрдый остаток высушивали в вакууме. Выход: 0.039 г (78%). Вычислено (%), для C₃₂H₄₀B₂FeN₆O₈S₆: C, 42.40; H, 4.45; N, 9.27. Найдено (%), C, 42.25; H, 4.22; N, 9.47. МС (MALDI-TOF) *m/z*: 906 [M]⁺, 929 [M+Na]⁺, 945 [M+K]⁺. ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, δ, м.д.): 0.83 (м, 6H, CH₃), 1.33 (м, 4H, CH₂CH₃), 1.47 (м, 4H, SCH₂CH₂), 3.23 (м, 4H, SCH₂), 3.40 (с, 8H, SCH₂CH₂S), 3.82 (с, OCH₃), 6.92 (д, 4H, 2,6-Ph), 7.62 (д, 4H, 3,5-Ph). ¹³C {¹H} NMR (CD₂Cl₂, δ, м.д.): 13.96 (с, CH₂CH₃), 22.19 (с, CH₂CH₃), 28.98 (с, SCH₂CH₂S), 32.68 (с, SCH₂CH₂(Bu)), 34.57 (с, SCH₂(Bu)), 55.55 (с, OCH₃), 113.57 (с, 3,5- Ph), 133.39 (с, 2,6-Ph), 142.83 (с, SC=N(цикл)), 148.18 (с, SC=N(Bu)), 160.33 (с, 4-Ph). ЭСП (CH₂Cl₂), λ_{max}/нм (ε · 10⁻³, моль⁻¹ · л · см⁻¹): 227 (24), 296 (6.3), 299 (6.3), 480 (8.8).

Fe(Cl₂Gm)₂(PrchGm)(BC₆H₅)₂

К раствору комплекса Fe(Cl₂Gm)₃(BC₆H₅)₂ (0.094 г, 0.13 ммоль) в хлороформе (50 мл) при перемешивании по каплям прибавляли раствор триэтиламина (0.038 мл, 0.27 ммоль) и пирокатехина (0.03 г, 0.27 ммоль) в метаноле (5 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 2 ч и затем упаривали досуха. Твёрдый жёлто-оранжевый

остаток экстрагировали хлороформом (5 мл), экстракт разделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: смесь хлороформ – гексан, 1:1). Второй элюат отфильтровывали, упаривали досуха, и высушивали в вакууме. Выход: 0.027 г (27%). Вычислено (%), для $C_{24}H_{14}B_2Cl_4FeN_6O_8$: C, 39.29; H, 1.92; N, 11.45. Найдено (%), C, 39.71; H, 2.03; N, 11.34. МС (MALDI-TOF) m/z : 733 $[M]^+$, 756 $[M+Na]^+$, 772 $[M+K]^+$. 1H ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 7.24 (м, 2H, Prch), 7.31 (м, 2H, Prch), 7.39 (м, 6H, 3,4,5-Ph), 7.71 (м, 4H, 2,6-Ph). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 118.16 (с, Prch), 127.14 (с, Prch), 128.16 (с, 3,5-Ph), 129.24 (с, 4-Ph), 131.17 (с, ClC=N), 132.17 (с, 2,6-Ph), 137.08 (с, OC=C), 138.64 (с, OC=N). ЭСП (CH_2Cl_2), λ_{max}/nm ($\epsilon \cdot 10^{-3}$, моль $^{-1} \cdot л \cdot см^{-1}$): 278 (32), 450 (24).

$Fe(Cl_2Gm)_2(PrchGm)(B3-C_6H_4CHO)_2$

К раствору комплекса $Fe(Cl_2Gm)_3(B3-C_6H_4CHO)_2$ (0.28 г, 0.38 ммоль) в хлористом метиле (50 мл) при перемешивании по каплям прибавляли раствор триэтиламина (0.053 мл, 0.76 ммоль) и пирокатехина (0.083 г, 0.76 ммоль) в метаноле (5 мл). Реакционную смесь перемешивали при 40 °С 2 ч и затем упаривали досуха. Твердый жёлто-оранжевый остаток экстрагировали хлористым метилом (5 мл), экстракт разделяли методом флэш-хроматографии на силикагеле (слой 30 мм; элюент: смесь хлористый метилен – гексан, 3:2). Второй элюат отфильтровывали, упаривали досуха и высушивали в вакууме. Выход: 0.16 г (53%). Вычислено (%), для $C_{26}H_{14}B_2Cl_4FeN_6O_{10}$: C, 39.55; H, 1.79; N, 10.64. Найдено (%), C, 39.63; H, 1.95; N, 10.49. МС (MALDI-TOF) m/z : 789 $[M]^+$, 812 $[M+Na]^+$, 828 $[M+K]^+$. 1H ЯМР ($DMSO-d_6$, δ , м.д.): 7.23 (м, 2H, Prch), 7.40 (м, 2H, Prch), 7.64 (т, 2H, 5-Ph), 7.92 (т, 4H, 4,6-Ph), 8.10 (с, 2H, 2-Ph), 10.06 (с, 2H, CHO). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР ($DMSO-d_6$, δ , м.д.): 117.02 (с, Prch), 126.02 (с, Prch), 128.51 (с, 5-Ph), 129.86 (с, 4-Ph), 130.23 (с, ClC=N), 132.13 (с, 2-Ph), 135.50 (с, OC=C), 137.55 (с, 6-Ph),

138.14 (с, 3-Ph), 138.28 (с, OC=N), 193.74 (с, CHO). ЭСП (CH₂Cl₂), $\lambda_{\max}/\text{нм}$ ($\varepsilon \cdot 10^{-3}$, моль⁻¹·л·см⁻¹): 249 (40), 283 (18), 446 (13).

Fe(Cl₂Gm)(PrchGm)₂(B3-C₆H₄CHO)₂

К раствору комплекса Fe(Cl₂Gm)₃(B3-C₆H₄CHO)₂ (0.091 г, 0.12 ммоль) в хлористом метиле (40 мл) при перемешивании по каплям прибавляли раствор триэтиламина (0.067 мл, 0.48 ммоль) и пирокатехина (0.026 г, 0.24 ммоль) в метаноле (5 мл). Реакционную смесь перемешивали 10 ч при комнатной температуре и затем упаривали досуха. Твёрдый жёлто-оранжевый остаток экстрагировали дихлорметаном (5 мл), экстракт разделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: дихлорметан). Третий элюат отфильтровывали, упаривали досуха и высушивали в вакууме. Выход: 0.48 г (52%). Вычислено (%), для C₃₂H₁₈B₂Cl₂FeN₆O₁₂: С, 46.48; Н, 2.19; N, 10.16. Найдено (%), С, 46.30; Н, 2.31; N, 10.03. МС (MALDI-TOF) m/z : 826 [M]⁺, 849 [M+Na]⁺, 865 [M+K]⁺. ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, δ , м.д.): 7.24 (м, 4H, Prch), 7.33 (м, 4H, Prch), 7.58 (т, 2H, 5-Ph), 7.90 (д, 2H, 6-Ph), 8.01 (д, 2H, 4-Ph), 8.22 (с, 2H, 2-Ph), 10.09 (с, 2H, CHO). ¹³C{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂, δ , м.д.): 118.14 (с, Prch), 127.02 (с, Prch), 128.81 (с, 5-Ph), 129.95 (с, 4-Ph), 130.29 (с, ClC=N), 134.07 (с, 2-Ph), 136.38 (с, OC=C), 136.94 (с, 3-Ph), 138.45 (с, 6-Ph), 138.75 (с, OC=N), 193.58 (с, CHO). ЭСП (CH₂Cl₂), $\lambda_{\max}/\text{нм}$ ($\varepsilon \cdot 10^{-3}$, моль⁻¹·л·см⁻¹): 250 (49), 281 (25), 447 (16).

Fe(Cl₂Gm)₂(S₂-Nx)(BC₆H₅)₂

К раствору комплекса Fe(Cl₂Gm)₃(BC₆H₅)₂ (0.29 г, 0.41 ммоль) в хлористом метиле (40 мл) при перемешивании по каплям прибавляли раствор триэтиламина (0.11 мл, 0.83 ммоль) и 1,2-этандитиола (0.035 мл, 0.41 ммоль) в дихлорметане (30 мл). Реакционную смесь перемешивали при -5 ÷ 0 °С 2 ч и затем полученный жёлто-оранжевый раствор упаривали досуха. Твёрдый остаток промывали метанолом (10 мл) и диэтиловым эфиром (10 мл), экстрагировали дихлорметаном (5 мл), экстракт разделяли методом

колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: смесь хлористый метилен – гексан, 4:1). Второй элюат отфильтровывали, упаривали досуха и высушивали в вакууме. Выход: 0.26 г (86%). Вычислено (%), для $C_{20}H_{14}B_2Cl_4FeN_6O_6S_2$: С, 33.47; Н, 1.97; N, 11.71. Найдено (%), С, 33.23; Н, 2.10; N, 11.55. МС (MALDI-TOF) m/z : 717 $[M]^+$, 740 $[M+Na]^+$. 1H ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 3.47 (т, 4H, SCH₂), 7.39 (м, 6H, 3,4,5-Ph), 7.71 (д, 4H, 2,6-Ph). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 28.98 (с, SCH₂), 128.14 (с, 3,5-Ph), 129.14 (с, 4-Ph), 130.58 (с, ClC=N), 132.17 (с, 2,6-Ph), 146.18 (с, SC=N). ЭСП (CH_2Cl_2), λ_{max}/nm ($\epsilon \cdot 10^{-3}$, моль⁻¹·л·см⁻¹): 260 (18), 291 (16), 457 (20).

$Fe(Cl_2Gm)_2(S_2-Nx)(B3-C_6H_4CHO)_2$

К раствору комплекса $Fe(Cl_2Gm)_3(B3-C_6H_4CHO)$ (0.15 г, 0.19 ммоль) в хлористом метиле (40 мл) при перемешивании по каплям прибавляли раствор триэтиламина (0.55 мл, 0.39 ммоль) и 1,2-этандитиола (0.016 г, 0.225 ммоль) в хлористом метиле (30 мл). Реакционную смесь перемешивали при $-5 \div 0$ °С 3 ч и затем упаривали досуха. Жёлто-оранжевый твёрдый остаток промывали метанолом (20 мл, в две порции), диэтиловым эфиром (10 мл) и гексаном (15 мл), затем экстрагировали дихлорметаном (5 мл). Экстракт разделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: смесь хлористый метилен – гексан, 9:1). Второй элюат отфильтровывали, упаривали досуха и высушивали в вакууме. Выход: 0.042 г (28%). Вычислено (%), для $C_{22}H_{14}B_2Cl_4FeN_6O_8S_2$: С, 34.15; Н, 1.82; N, 10.86. Найдено (%), С, 33.98; Н, 1.94; N, 10.62. МС (MALDI-TOF) m/z : 774 $[M]^+$, 797 $[M+Na]^+$. 1H ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 3.48 (с, 4H, SCH₂), 7.57 (т, 2H, 5-Ph), 7.88 (д, 2H, 6-Ph), 7.99 (д, 2H, 4-Ph), 8.19 (с, 2H, 2-Ph), 10.05 (с, 2H, CHO). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 28.96 (с, SCH₂), 128.87 (с, 5-Ph), 130.08 (с, 4-Ph), 131.07 (с, ClC=N), 133.99 (с, 2-Ph), 138.38 (с, 6-Ph), 193.45 (с, CHO). ЭСП (CH_2Cl_2), λ_{max}/nm ($\epsilon \cdot 10^{-3}$, моль⁻¹·л·см⁻¹): 250 (46), 292 (17), 460 (19).

$Fe(Cl_2Gm)(S_2-Nx)_2(B3-C_6H_4CHO)_2$

К раствору комплекса $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})$ (0.19 г, 0.25 ммоль) в хлористом метиле (40 мл) при перемешивании по каплям прибавляли раствор триэтиламина (0.14 мл, 1 ммоль) и 1,2-этандитиола (0.042 мл, 0.5 ммоль) в хлористом метиле (30 мл). Реакционную смесь перемешивали 7 часов и затем упаривали досуха. Жёлто-оранжевый твёрдый остаток промывали метанолом (20 мл, в две порции), диэтиловым эфиром (10 мл) и гексаном (20 мл, в две порции), затем экстрагировали хлористым метиленом (5 мл). Экстракт разделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: хлористый метилен). Четвёртый элюат отфильтровывали, упаривали досуха и высушивали в вакууме. Выход: 0.148 г (74%). Вычислено (%), для $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{FeN}_6\text{O}_8\text{S}_4$: С, 36.26; Н, 2.28; N, 10.57. Найдено (%), С, 36.18; Н, 2.38; N, 10.44. МС (MALDI-TOF) m/z : 793 $[\text{M}]^+$, 816 $[\text{M}+\text{Na}^+]^+$, 832 $[\text{M}+\text{K}^+]^+$. ^1H ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 3.45 (с, 8H, SCH_2), 7.56 (т, 2H, 5-Ph), 7.88 (д, 2H, 4-Ph), 8.00 (д, 2H, 6-Ph), 8.20 (с, 2H, 2-Ph), 10.06 (с, 2H, CHO). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 28.96 (с, S- CH_2), 128.78 (с, 5-Ph), 129.32 (с, C=C=N), 129.76 (с, 4-Ph), 134.11 (с, 2-Ph), 136.37 (с, 3-Ph), 138.42 (с, 6-Ph), 144.97 (с, S=C=N), 193.54 (с, HC=O). ЭСП (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{HM}$ ($\epsilon \cdot 10^{-3}$, $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$): 251 (48), 296 (16), 469 (20).

$\text{Fe}(\text{S}_2\text{-Nx})(\text{PrchGm})(\text{Cl}_2\text{Gm})(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$

Комплекс $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})(\text{PrchGm})(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ (0.024 г, 0.03 ммоль), триэтиламин (0.008 мл, 0.06 ммоль) и 1,2-этандитиол (0.026 мл, 0.03 ммоль) растворяли в хлористом метиле (15 мл). Реакционную смесь перемешивали 4 ч, а затем упаривали досуха. Твёрдый остаток промывали метанолом (30 мл, в две порции) и экстрагировали хлористым метиленом (5 мл). Экстракт разделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: смесь хлористый метилен – метанол 100:1). Второй элюат отфильтровывали, упаривали досуха, и высушивали в вакууме. Выход: 0.016 г (64 %). Вычислено (%), для $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{FeN}_6\text{O}_{10}\text{S}_2$: С, 41.47; Н, 2.24; N, 10.36. Найдено (%), С, 41.59; Н, 2.15; N, 9.92 МС (MALDI-TOF) m/z : 810 $[\text{M}]^+$, 833

[M+Na⁺]⁺. ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, δ, м.д.): 3.51 (с, 4H, SCH₂), 7.22 (м, 2H, Prch), 7.28 (м, 2H, Prch), 7.58 (т, 2H, 5-Ph), 7.89 (д, 2H, 4-Ph), 8.00 (д, 2H, 6-Ph), 8.21 (с, 2H, 2-Ph), 10.07 (с, 2H, CHO). ¹³C {¹H} ЯМР (CD₂Cl₂, δ, м.д.): 29.01 (с, SCH₂), 118.08 (с, Prch), 126.94 (с, Prch), 128.79 (с, 5-Ph), 129.86 (уш. с, 4-Ph+ClC=N), 134.07 (с, 2-Ph), 136.36(с, 3-Ph), 136.53 (с, OC=C), 138.42 (с, 6-Ph), 138.70 (с, OC=N), 145.63 (с, SC=N), 193.56 (с, CH=O). ЭСП (CH₂Cl₂), λ_{max}/НМ (ε · 10⁻³, моль⁻¹ · л · см⁻¹): 251 (48), 287 (19), 461 (17).

Fe(Cl₂Gm)₂(N₂-Nx)(BC₆H₅)₂

Комплекс Fe(Cl₂Gm)₃(BC₆H₅)₂ (0.33 г, 0.47 ммоль), триэтиламин (0.13 мл, 0.94 ммоль) и этилендиамин (0.034 мл, 0.52 ммоль) растворяли в хлористом метиле (70 мл). Реакционную смесь перемешивали при -5 ÷ 0 °С 2 ч и затем охлаждали до комнатной температуры. Красный раствор осаждали гексаном (50 мл), осадок отфильтровывали и промывали метанолом (20 мл в две порции) и гексаном (20 мл в две порции), затем твёрдый остаток экстрагировали хлористым метиле (5 мл). Экстракт разделяли методом колоночной хроматографии (элюент: хлористый метиле). Второй элюат отфильтровывали, упаривали досуха и высушивали в вакууме. Выход 0.07 г (23%). Вычислено (%), для C₂₀H₁₆B₂Cl₄FeN₈O₆: С, 35.14; Н, 2.36; N, 16.39. Найдено (%), С, 34.98; Н, 2.07; N, 16.21. МС (MALDI-TOF) *m/z*: 683 [M]⁺. ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, δ, м.д.): 3.56 (с, 4H, NCH₂), 5.87 (с, 2H, NH), 7.35 (м, 6H, 3,4,5-Ph), 7.68 (м, 4H, 2,6-Ph). ¹³C {¹H} ЯМР (CD₂Cl₂, δ, м.д.): 40.81 (с, NCH₂), 128.01 (с, 3,5-Ph), 128.59 (с, ClC=N), 128.81 (с, 4-Ph), 132.14 (с, 2,6-Ph), 142.52 (с, NC=N). ЭСП (CH₂Cl₂), λ_{max}/НМ (ε · 10⁻³, моль⁻¹ · л · см⁻¹): 287 (16), 361 (6.9), 426 (11), 458 (12).

Fe(N₂-Nx)(S₂-Nx)(Cl₂Gm)(BC₆H₅)₂

Комплекс Fe(Cl₂Gm)₂(N₂-Nx)(BC₆H₅)₂ (0.07 г, 0.1 ммоль), триэтиламин (0.029 мл, 0.2 ммоль) и этандитиол (0.009 мл, 0.12 ммоль) растворяли в хлористом метиле (10 мл). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником 3 ч и затем охлаждали до комнатной температуры. Красный

раствор осаждали гексаном (20 мл), осадок отфильтровывали и промывали метанолом (10 мл в две порции) и гексаном (10 мл в две порции), затем твёрдый остаток экстрагировали хлористым метиленом (3 мл). Экстракт разделяли методом колоночной хроматографии (элюент: хлористый метилен). Третий элюат отфильтровывали, упаривали досуха и высушивали в вакууме. Выход 0.024 г (33%). Вычислено (%), для $C_{22}H_{20}B_2Cl_2FeN_8O_6S_2$: C, 37.48; H, 2.86; N, 15.90. Найдено (%), C, 37.11; H, 2.78; N, 16.01. МС (MALDI-TOF) m/z : 703 $[M]^+$, 726 $[M+Na^+]^+$, 742 $[M+K^+]^+$. 1H ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 3.44 (с, 4H, SCH₂), 3.52 (с, 4H, NCH₂), 5.76 (с, 2H, NH), 7.33 (м, 6H, 3,4,5-Ph), 7.67 (м, 4H, 2,6-Ph). ^{13}C { 1H } ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 28.99 (с, SCH₂), 40.81 (с, NCH₂), 128.01 (с, 3,5-Ph), 128.59 (с, ClC=N), 128.81 (с, 4-Ph), 132.14 (с, 2,6-Ph), 142.52 (с, NC=N), 144.40 (с, SC=N). ЭСП (CH_2Cl_2), λ_{max}/nm ($\epsilon \cdot 10^{-3}$, моль⁻¹·л·см⁻¹): 294 (14), 365 (8.4), 431 (9.9), 462 (14).

$Fe(S_2-Nx)_2((S-n-C_4H_9)_2Gm)(B3-C_6H_4CHO)_2$

Комплекс $Fe(Cl_2Gm)(S_2-Nx)_2(B3-C_6H_4CHO)_2$ (0.05 г, 0.06 ммоль), триэтиламин (0.18 мл, 0.13 ммоль) и *n*-бутантиол (0.027 мл, 0.25 ммоль) растворяли в хлористом метиле (15 мл). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником 4 ч и затем упаривали досуха. Твёрдый остаток промывали гексаном (45 мл, в три порции), водой (75 мл, в пять порций), метанолом (30 мл, в две порции) и экстрагировали хлористым метиленом (5 мл). Экстракт разделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: хлористый метилен). Первый элюат отфильтровывали, упаривали досуха и высушивали в вакууме. Выход: 0.016 г (32%). Вычислено (%), для $C_{32}H_{36}B_2FeN_6O_8S_6$: C, 42.59; H, 4.02; N, 9.31. Найдено (%), C, 42.14; H, 3.89; N, 9.48. МС (MALDI-TOF) m/z : 902 $[M]^+$, 925 $[M+Na^+]^+$, 941 $[M+K^+]^+$. 1H ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 0.81 (т, 6H, CH₃), 1.31 (м, 4H, CH₂CH₃), 1.49 (м, 4H, SCH₂CH₂), 3.24 (т, 4H, SCH₂CH₂CH₂CH₃), 3.41 (с, 8H, SCH₂CH₂S), 7.56 (т, 2H,

5-Ph), 7.87 (д, 2H, 4-Ph), 8.01 (д, 2H, 6-Ph), 8.22 (с, 2H, 2-Ph), 10.06 (с, 2H, CHO). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 13.92 (с, CH_3), 22.17 (с, CH_2CH_3), 28.98 (с, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 32.68 (с, $\text{SCH}_2\text{CH}_2(\text{Bu})$), 34.68 (с, $\text{SCH}_2(\text{Bu})$), 128.71 (с, 5-Ph), 129.40 (с, 4-Ph), 134.20 (с, 2-Ph), 136.35 (с, 3-Ph), 138.40 (с, 6-Ph), 143.62 (с, $\text{SC}=\text{N}(\text{S}_2\text{Nx})$), 148.89 (с, $\text{SC}=\text{N}(\text{SBu})$), 193.59 (с, CHO). ЭСП (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$ ($\varepsilon \cdot 10^{-3}$, $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$): 250 (55), 296 (17), 486 (25).

$\text{Fe}((\text{S}_2\text{-Nx})_2(\text{S-н-C}_4\text{H}_9)_2\text{Gm})(\text{B}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{Id})_2$

Комплекс $\text{Fe}(\text{S}_2\text{-Nx})_2((\text{S-н-C}_4\text{H}_9)_2\text{Gm})(\text{B}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ (0.04 г, 0.044 ммоль), изониазид (0.03 г, 0.22 ммоль) и уксусную кислоту (0.026 мл, 0.44 ммоль) растворяли/суспендировали в этаноле (5 мл). Реакционную смесь перемешивали 12 ч и затем упаривали досуха. Твёрдый остаток промывали водой (100 мл, в десять порций), метанолом (5 мл), диэтиловым эфиром (30 мл, в три порции), гексаном (30 мл, в три порции) и экстрагировали хлористым метиленом (2 мл). Экстракт разделяли методом флэш-хроматографии на силикагеле (элюент: хлористый метилен). Второй элюат упаривали досуха и высушивали в вакууме. Выход: 0.01 г (25%). Вычислено (%), для $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{FeN}_{12}\text{O}_8\text{S}_6$: C, 46.33; H, 4.06; N, 14.73. Найдено (%), C, 46.18; H, 3.91; N, 14.91. МС (MALDI-TOF) m/z : 1140 $[\text{M}]^{+}$, 1163 $[\text{M}+\text{Na}^+]^{+}$, 1179 $[\text{M}+\text{K}^+]^{+}$. ^1H ЯМР (DMSO-d_6 , δ , м.д.): 0.74 (т, 6H, CH_3), 1.20 (м, 4H, CH_2CH_3), 1.38 (м, 4H, SCH_2CH_2), 3.23 (м, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.55 (с, 8H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 7.48 (т, 2H, 6-Ph), 7.72 (м, 4H, 4,5-Ph), 7.85 (м, 4H, Py), 8.00 (с, 2H, 2-Ph), 8.51 (с, 2H, $\text{HC}=\text{N}$), 8.81 (м, 4H, Py), 12.04 (с, 2H, NH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (DMSO-d_6 , δ , м.д.): 13.45 (с, CH_3), 20.98 (с, CH_2CH_3), 27.72 (с, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 31.77 (с, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 33.27 (с, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 121.57 (с, Py), 123.10 (с, 3-Ph), 127.10 (с, 5-Ph), 127.96 (с, 4-Ph), 130.46 (с, 2-Ph), 132.97 (с, 6-Ph), 140.59 (с, 3-Py), 144.28 (с, $\text{SC}=\text{N}(\text{S}_2\text{-Nx})$), 147.15 (с, $\text{SC}=\text{N}(\text{SBu})$), 149.81 (с, Py), 150.31 (с, $\text{HC}=\text{N}$), 161.38 (с, $\text{C}=\text{O}$). ЭСП (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$ ($\varepsilon \cdot 10^{-3}$, $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$): 252 (49), 303 (50), 482 (24).

$\text{Fe}(\text{S}_2\text{-Nx})_3(\text{B}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$

К раствору комплекса $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})$ (0.10 г, 0.13 ммоль) в хлороформе (40 мл) при перемешивании по каплям прибавляли раствор триэтиламина (0.11 мл, 0.74 ммоль) и 1,2-этандитиола (0.031 мл, 0.13 ммоль) в хлороформе (30 мл). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником 6 ч и затем упаривали досуха. Твёрдый жёлто-оранжевый остаток промывали метанолом (20 мл, в две порции), диэтиловым эфиром (10 мл) и гексаном (20 мл, в две порции), затем его экстрагировали хлористым метиленом (5 мл). Экстракт разделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: хлористый метилен). Пятый элюат отфильтровывали, упаривали досуха и затем высушивали в вакууме. Выход: 0.082 г (82%). Вычислено (%), для $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{FeN}_6\text{O}_8\text{S}_6$: С, 38.26; Н, 2.72; N, 10.30. Найдено (%), С, 38.02; Н, 2.58; N, 10.48. МС (MALDI-TOF) m/z : 816 $[\text{M}]^+$. ^1H ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 3.40 (с, 12H, S- CH_2), 7.55 (т, 2H, 5-Ph), 7.86 (д, 2H, 4-Ph), 7.99 (д, 2H, 6-Ph), 8.20 (с, 2H, 2-Ph), 10.06 (с, 2H, HC=O). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 28.96 (с, S- CH_2), 128.70 (с, 5-Ph), 129.47 (с, 4-Ph), 134.21 (с, 2-Ph), 136.31 (с, 3-Ph), 138.46 (с, 6-Ph), 143.16 (с, SC=N), 193.66 (с, HC=O). ЭСП (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{HM}$ ($\varepsilon \cdot 10^{-3}$, $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$): 250 (79), 297 (26), 480 (38).

$\text{Fe}(\text{S}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{Gm})_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$

К раствору комплекса $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{CHO})$ (0.17 г, 0.22 ммоль) в хлористом метиле (40 мл) при перемешивании по каплям прибавляли раствор триэтиламина (0.18 мл, 1.29 ммоль) и 1,2-бензилдитиола (0.075 мл, 0.64 ммоль) в хлористом метиле (30 мл). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником 10 ч и затем упаривали досуха. Жёлто-оранжевый твёрдый остаток экстрагировали хлористым метиленом (5 мл), экстракт разделяли методом флэш-хроматографии на силикагеле (слой 30 мм, элюент: хлористый метилен). Первый элюат отфильтровывали, упаривали досуха и затем высушивали в вакууме. Выход: 0.185 г (92%). Вычислено (%), для $\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{FeN}_6\text{O}_8\text{S}_6$: С, 47.52; Н, 2.31; N, 8.75. Найдено (%), С, 47.68; Н, 2.40; N, 8.56. МС (MALDI-TOF) m/z : 959 $[\text{M}]^+$, 982 $[\text{M}+\text{Na}^+]^+$, 998 $[\text{M}+\text{K}^+]^+$. ^1H ЯМР

(CD₂Cl₂, δ, м.д.): 7.26 (м, 6H, α-S-C₆H₄), 7.34 (м, 6H, β-S-C₆H₄), 7.62 (т, 2H, 5-Ph), 7.93 (д, 2H, 4-Ph), 8.06 (д, 2H, 6-Ph), 8.25 (с, 2H, 2-Ph), 10.13 (с, 2H, HC=O). ¹³C{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂, δ, м.д.): 126.26 (с, S-C-C), 128.63 (с, S-C₆H₄), 128.82 (с, 5-Ph), 129.05 (с, S-C₆H₄), 129.76 (с, 4-Ph), 134.24 (с, 2-Ph), 138.54 (с, 6-Ph), 141.47 (с, SC=N), 193.68 (с, HC=O). ЭСП (CH₂Cl₂), λ_{max}/нм (ε · 10⁻³, моль⁻¹ · л · см⁻¹): 241 (66), 272 (39), 296 (17), 354 (7.8), 498 (28).

FeBd₂(HGmNH(CH₂)₃Phen)(BF)₂

Комплекс FeBd₂(HGmCl)(BF)₂ (0.054 г, 0.075 ммоль) и 3-(9-фенантрил)пропан-1-амин (0.028 г, 0.121 ммоль) растворяли в хлористом метиле (4 мл), затем прибавляли триэтиламин (0.012 мл, 0.083 ммоль). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником 5 ч и затем оставляли на ночь при комнатной температуре. Полученный раствор упаривали до небольшого объема (приблизительно 1 мл) и разделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (слой: 300 мм). Первый элюент (смесь хлористый метилен – гексан 2:1) использовали для удаления исходного полиароматического амина, а второй элюент (хлористый метилен) использовали для выделения целевого продукта. Второй элюат отфильтровывали, упаривали досуха, промывали гексаном (10 мл) и высушивали в вакууме. Выход: 0.044 г (63%). Вычислено (%), для C₄₇H₃₇B₂F₂FeN₇O₆: C, 61.95; H, 4.09; N, 10.76. Найдено (%), C, 61.79; H, 3.99; N, 10.68. МС (MALDI-TOF) *m/z*: 911.30 [M]⁺. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 2.11 (м, 2H, CH₂), 3.19 (т, 2H, CH₂-Phen), 3.41 (уш. с, 2H, CH₂-NH), 5.69 (уш. с, 1H, NH), 7.22 (м, 8H, *m*-Ph), 7.28 – 7.35 (м, 12H, *o*- + *n*-Ph), 7.55 – 7.65 (м, 5H, Phen), 7.80 (д, 1H, Phen), 7.85 (с, 1H, HC=N), 8.03 (д, 1H, Phen), 8.65 (д, 1H, Phen), 8.74 (д, 1H, Phen). ¹³C{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂, δ, м.д.): 30.15 (с, CH₂-Phen), 30.95 (с, CH₂), 44.01 (с, CH₂-NH), 122.63, 123.59, 124.20, 126.50, 126.61, 126.67, 126.98, 127.01 (с, Phen), 127.99, 128.01 (уш. с, *m*-Ph), 128.28 (с, Phen), 129.40, 129.49 (уш. с, *unco*-Ph), 129.91, 129.94 (уш. с, *n*-Ph), 130.89, 130.99 (уш. с, *o*-Ph), 131.75 (с, *unco*-Phen), 134.69 (с, 9-Phen), 138.03 (с, HC=N), 150.64 (с,

NHC=N), 155.69, 156.85 (уш. с, PhC=N). ЭСП (CH₂Cl₂, гауссовы компоненты), $\lambda_{\max}/\text{см}^{-1}$ ($\varepsilon \cdot 10^{-3}$, моль⁻¹·л·см⁻¹): 40997 (60), 38916 (48), 36914 (19), 35846 (26), 34622 (20), 33354 (11), 33331 (13), 30794 (5.4), 25047 (4.4), 20976 (21), 19832 (3.8).

FeBd₂(Gm(NH(CH₂)₃Phen)₂)(BF)₂

Комплекс FeBd₂(Cl₂Gm)(BF)₂ (0.045 г, 0.061 ммоль) и 3-(9-фенантрил)пропан-1-амин (0.03 г, 0.134 ммоль) растворяли в хлористом метиле (4 мл), затем прибавляли триэтиламин (0.02 мл, 0.134 ммоль). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником 2,5 ч и затем оставляли на ночь при комнатной температуре. Полученный раствор упаривали до небольшого объема (приблизительно 1 мл) и разделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (слой: 300 мм). Первый элюент (смесь хлористый метилен – гексан 2:1) использовали для удаления исходного полиароматического амина, а второй элюент (хлористый метилен) использовали для выделения целевого продукта. Второй элюат отфильтровывали, упаривали досуха и высушивали в вакууме. Выход: 0.046 г (65%). Вычислено (%), для C₆₄H₅₂B₂F₂FeN₈O₆: C, 67.16; H, 4.58; N, 9.79. Найдено (%), C, 67.04; H, 4.51; N, 9.69. МС (MALDI-TOF) m/z : 1144.04 [M]⁺. ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, δ , м.д.): 2.08 (м, 4H, CH₂), 3.19 (т, 4H, CH₂-Phen), 3.48 (уш. с, 4H, CH₂-NH), 5.78 (уш. с, 2H, NH), 7.09 – 7.14 (д м, 12H, *o*- + *n*-Ph), 7.24 (м, 8H, *meta*-Ph), 7.49 – 7.67 (м, 10H, Phen), 7.72 (д, 2H, Phen), 8.12 (д, 2H, Phen), 8.68 (д, 2H, Phen), 8.78 (д, 2H, Phen). ¹³C {¹H} ЯМР (CD₂Cl₂, δ , м.д.): 30.35 (с, CH₂-Phen), 32.70 (с, CH₂), 45.18 (с, CH₂-NH), 122.92, 123.84, 125.03, 126.84, 127.04, 127.30, 127.42, 127.52 (с, Phen), 128.34, 128.85 (уш. с, *m*-Ph), 130.02, 130.30 (уш. с, *unco*-Ph), 130.16 (уш. с, *n*-Ph), 131.07 (уш. с, *o*-Ph), 132.30 (с, *unco*-Phen), 135.59 (с, 9-Phen), 151.37 (с, NHC=N), 157.75 (уш. с, PhC=N). ЭСП (CH₂Cl₂, гауссовы компоненты), $\lambda_{\max}/\text{см}^{-1}$ ($\varepsilon \cdot 10^{-3}$, моль⁻¹·л·см⁻¹): 40175 (20), 39672 (220), 38945 (54), 36760 (26), 35818 (35), 34654 (37), 33535 (40), 33285 (34), 28900 (11), 21798 (18), 19638 (30).

FeBd₂(HGmS(CH₂)₃Phen)(BF)₂. Впервые этот комплекс был получен в [44].

Комплекс FeBd₂(HGmCl)(BF)₂ (0.084 г, 0.118 ммоль) и 3-(9-фенантрил)пропан-1-тиол (0.039 г, 0.154 ммоль) растворяли в хлористом метиле (4 мл), затем прибавляли триэтиламин (0.020 мл, 0.142 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 2 ч и затем оставляли на ночь при комнатной температуре. Полученный раствор упаривали до небольшого объема (приблизительно 1.5 мл), и разделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (слой: 250 мм). Первый элюент (смесь хлористый метиле – гексан 1:1) использовали для удаления исходного полиароматического тиола, а второй элюент (хлористый метиле) использовали для выделения целевого продукта. Второй элюат отфильтровывали, упаривали досуха и высушивали в вакууме. Выход: 0.093 г (84%). Вычислено (%), для C₄₇H₃₆B₂F₂FeN₆O₆S: C, 60.81; H, 3.91; N, 9.05. Найдено (%), C, 60.55; H, 3.99; N, 8.94. МС (MALDI-TOF) *m/z*: 928.11 [M]⁺, 951.12 [M+Na]⁺. ЭСП (CH₂Cl₂, гауссовы компоненты), λ_{max}/см⁻¹ (ε · 10⁻³, моль⁻¹·л·см⁻¹): 39368 (69), 39018 (9.3), 36827 (12), 35924 (14), 34865 (18), 33722 (12), 33373 (9.7), 30963 (5.2), 24235 (4.6), 21432 (19), 20698 (8.9).

¹H и ¹³C {¹H} ЯМР-спектры продуктов совпадали с литературными [44].

FeBd₂(Gm(S(CH₂)₃Phen)₂)(BF)₂. Впервые этот комплекс был получен в работе [45].

Комплекс FeBd₂(Cl₂Gm)(BF)₂ (0.070 г, 0.093 ммоль) и 3-(9-фенантрил)пропан-1-тиол (0.054 г, 0.214 ммоль) растворяли в хлористом метиле (4 мл), затем прибавляли триэтиламин (0.028 мл, 0.196 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 2 ч и затем оставляли на ночь при комнатной температуре. Полученный раствор упаривали до небольшого объема (приблизительно 1.5 мл) и разделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (слой: 250 мм). Первый элюент (смесь хлористый метиле – гексан 1:1) использовали для удаления исходного полиароматического тиола, а второй элюент (хлористый метиле)

использовали для выделения целевого продукта. Первый элюат отфильтровывали и упаривали досуха, затем высушивали в вакууме. Выход: 0.098 г (89%). Вычислено (%), для $C_{64}H_{50}B_2F_2FeN_6O_6S_2$: С, 65.22; Н, 4.28; N, 7.13. Найдено (%), С, 64.98; Н, 4.33; N, 7.01. МС (MALDI-TOF) m/z : 1177.88 $[M]^+$, 1200.83 $[M+Na]^+$, 1216.84 $[M+K]^+$. ЭСП (CH_2Cl_2 , гауссовы компоненты), λ_{max}/cm^{-1} ($\epsilon \cdot 10^{-3}$, $mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$): 40576 (11), 38938 (69), 36830 (38), 35857 (26), 34819 (32), 33560 (15), 33335 (21), 30872 (7.7), 23193 (5.4), 21575 (13), 20206 (22).

1H и $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР-спектры продуктов совпадали с литературными [45].

CoBd₂(HGmS(CH₂)₃Phen)(BF)₂

Комплекс CoBd₂(HGmCl)(BF)₂ (0.058 г, 0.081 ммоль) и 3-(9-фенантрил)пропан-1-тиол (0.045 г, 0.162 ммоль) растворяли в хлористом метиле (4 мл), затем прибавляли триэтиламин (0.017 мл, 0.121 ммоль). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником 4 ч и оставляли на ночь при комнатной температуре. Полученный раствор упаривали до небольшого объема (приблизительно 1 мл) и разделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (слой: 300 мм). Первый элюент (смесь хлористый метиле – гексан 1:1) использовали для удаления исходного полиароматического тиола, а второй элюент (хлористый метиле – гексан 4:1) использовали для выделения целевого продукта. Второй элюат отфильтровывали и упаривали досуха, затем высушивали в вакууме. Выход: 0.061 г (82%). Вычислено (%), для $C_{47}H_{36}B_2F_2CoN_6O_6$: С, 60.61; Н, 3.90; N, 9.02. Найдено (%), С, 60.48; Н, 3.78; N, 8.98. МС (MALDI-TOF) m/z : 931.71 $[M]^+$. 1H ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 3.04 – 3.28 (уш. м, 6H, CH_2), 6.63 (уш. с, 8H, *m*-Ph), 7.63 (уш. м, 5H, Phen), 7.87 (уш. с, 1H, Phen), 8.07 (уш. с, 1H, Phen), 8.70, 8.78 (уш. с, 2H, Phen), 9.17, 9.24 (уш. с, 4H, *n*-Ph), 10.24 (уш. с, 8H, *o*-Ph). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 23.16, 33.20, 34.98 (с, CH_2), 79.51 (уш. с, *o*-Ph), 81.43 (уш. с, *o*-Ph), 121.51, 121.86 (уш. с, *n*-Ph), 122.94, 123.85, 124.69, 126.83, 126.97, 127.09, 127.30, 127.35, 128.63, 130.28, 131.27, 131.39 (с, Phen), 131.82,

132.09 (уш. с, *m*-Ph), 132.17, 134.75 (уш. с, Phen). ЭСП (CH₂Cl₂, гауссовы компоненты), $\lambda_{\max}/\text{см}^{-1}$ ($\varepsilon \cdot 10^{-3}$, моль⁻¹·л·см⁻¹): 42555 (45), 38877 (27), 36879 (3.4), 35678 (12), 34631 (6.5), 33626 (7.6), 32277 (14), 29124 (4.9), 26352 (12), 23307 (3.3), 20784 (12).

CoBd₂(Gm(S(CH₂)₃Phen)₂)(BF)₂

Комплекс CoBd₂(Cl₂Gm)(BF)₂ (0.08 г, 0.1 ммоль) и 3-(9-фенантрил)пропан-1-тиол (0.056 г, 0.224 ммоль) растворяли в хлористом метиле (4 мл), затем прибавляли триэтиламин (0.031 мл, 0.121 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 4 ч и оставляли на ночь при комнатной температуре. Полученный раствор упаривали до небольшого объема (приблизительно 1 мл) и разделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (слой: 300 мм). Первый элюент (смесь хлористый метиле – гексан, 1:1) использовали для удаления исходного полиароматического тиола, а второй элюент (смесь хлористый метиле – гексан 4:1) использовали для выделения целевого продукта. Второй элюат отфильтровывали и упаривали досуха, затем высушивали в вакууме. Выход: 0.101 г (80%). Вычислено (%), для C₆₄H₅₀B₂F₂CoN₆O₆: C, 65.04; H, 4.26; N, 7.11. Найдено (%), C, 64.90; H, 4.22; N, 7.01. МС (MALDI-TOF) m/z : 1181.49 [M]⁺. ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, δ , м.д.): 1.95 (уш. с, 4H, CH₂), 3.05 (уш. с, 4H, CH₂), 5.45, (уш. с, 4H, CH₂S), 6.47 (уш. с, 8H, *m*-Ph), 7.56 – 8.03 (м, 14H, Phen), 8.63 – 9.04 (уш. м, 8H, Phen + *n*-Ph), 9.46 (уш. с, 8H, *o*-Ph). ЭСП (CH₂Cl₂, гауссовы компоненты), $\lambda_{\max}/\text{см}^{-1}$ ($\varepsilon \cdot 10^{-3}$, моль⁻¹·л·см⁻¹): 39728 (145), 38878 (21), 36765 (17), 35838 (24), 34668 (27), 33288 (20), 33197 (17), 29403 (11), 25550 (11), 22892 (3.5), 20392 (11).

CoBd₂(HGmNH(CH₂)₃Phen)(BF)₂

Комплекс CoBd₂(HGmCl)(BF)₂ (0.051 г, 0.071 ммоль) и 3-(9-фенантрил)пропан-1-амин (0.035 г, 0.149 ммоль) растворяли в хлористом метиле (4 мл), затем прибавляли триэтиламин (0.012 мл, 0.085 ммоль). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником 7 ч и оставляли на ночь при комнатной температуре. Полученный раствор упаривали до

небольшого объема (приблизительно 1 мл) и разделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (слой: 300 мм). Первый элюент (смесь хлористый метилен – гексан, 1:1) использовали для удаления исходного полиароматического амина, а второй элюент (смесь хлористый метилен – гексан 4:1) использовали для выделения целевого продукта. Второй элюат отфильтровывали и упаривали досуха, затем высушивали в вакууме. Выход: 0.035 г (53%). Вычислено (%), для $C_{47}H_{37}B_2F_2CoN_7O_6$: C, 61.74; H, 4.08; N, 10.72. Найдено (%), C, 61.52; H, 3.97; N, 10.59. МС (MALDI-TOF) m/z : 914.03 $[M]^+$. 1H ЯМР (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 1.15 (уш. с, 2H, CH_2), 1.71 (уш. с, 2H, CH_2 -Phen), 2.33 (уш. с, 2H, CH_2N), 6.47, 6.81 (уш. с, 8H, m -Ph), 7.17 (уш. с, 1H, NH), 7.50-7.71 (уш. м, 6H, Phen), 8.65 (уш. м, 5H, n -Ph + Phen), 9.08 (уш. с, 2H, n -Ph), 9.30, 9.59 (уш. с, 8H, o -Ph). ЭСП (CH_2Cl_2 , гауссовы компоненты), λ_{max}/cm^{-1} ($\epsilon \cdot 10^{-3}$, моль $^{-1} \cdot л \cdot см^{-1}$): 41610 (64), 38986 (62), 36895 (17), 35876 (26), 34650 (21), 33349 (13), 33146 (13), 29849 (8.9), 25780 (8.9), 22762 (3.6), 20211 (9.1).

$CoBd_2(Gm(NH(CH_2)_3Phen)_2)(BF)_2$

Комплекс $CoBd_2(Cl_2Gm)(BF)_2$ (0.08 г, 0.069 ммоль) и 3-(9-фенантрин)пропан-1-амин (0.034 г, 0.146 ммоль) растворяли в хлористом метиле (4 мл), затем прибавляли триэтиламин (0.01 мл, 0.084 ммоль). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником 2 ч и оставляли на ночь при комнатной температуре. Полученный раствор упаривали до небольшого объема (приблизительно 1 мл) и разделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (слой: 300 мм). Первый элюент (смесь хлористый метилен – гексан, 1:1) использовали для удаления исходного полиароматического амина, а второй элюент (смесь хлористый метилен – гексан, 4:1) использовали для выделения целевого продукта. Второй элюат отфильтровывали и упаривали досуха, затем высушивали в вакууме. Выход: 0.074 г (58%). Вычислено (%), для $C_{64}H_{52}B_2F_2CoN_8O_6$: C, 66.98; H, 4.57; N, 9.76. Найдено (%), C, 66.80; H, 4.48; N, 9.60. МС (MALDI-TOF) m/z : 1147.20

[M]⁺. ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, δ, м.д.): -13.51 (уш.с, 2H, NH), -3.45 (уш.с, 4H, CH₂-Phen), 0.84 (уш.с, 4H, CH₂), 6.73-9.12 (уш.м, 38H, Ph + Phen), 19.63 (уш.с, 4H, CH₂N). ЭСП (CH₂Cl₂, гауссовы компоненты), λ_{max}/см⁻¹ (ε·10⁻³, моль⁻¹·л·см⁻¹): 40781 (100), 38896 (90), 36825 (36), 35834 (39), 34657 (36), 33289 (24), 32999 (18), 28676 (10), 25202 (3.6), 22492 (3.1), 19861 (4.8).

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы постсинтетической рёберной функционализации реакционноспособных хлорклатрохелатных 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 серусодержащих клатрохелатов железа и кобальта(II) с терминальными полиароматическими группами.

3. Установлены состав и строение 34 впервые полученных функционализированных клатрохелатов железа и кобальта(II), кристаллическая и молекулярная структура 15 из которых была установлена также методом РСА.

4. Полученные фенантренилсодержащие клатрохелаты железа и кобальта(II) являются перспективными соединениями для их иммобилизации на поверхность практически важных углеродных материалов (активированный уголь, восстановленный оксид графена и углеродная бумага).

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

4. Список литературы

- [1] Voloshin Y, Belaya I, Krämer R (2016). The encapsulation phenomenon: synthesis, reactivity and applications of caged ions and molecules. Springer, Heidelberg.
- [2] Gong W., Xie Y., Farha O.K., *J. Am. Chem. Soc.* 2022, 144, 3737–3745.
- [3] Shetty S., Baig N., Alameddine B., et. al. *RSC Adv.*, 2021, 11, 14986–14995.
- [4] Shetty S., Baig N., Alameddine B., *Polymers*, 2022, 14, 4818.
- [5] А.М. Рубинштейн, Г.В. Дербишер. Некоторые вопросы циклообразования в комплексных соединениях. // Известия Института по изучению платины и других благородных металлов, 1995, 31, 120-144.
- [6] К.Б. Яцимирский, А.Г. Кольчинский, В.В. Павлищук, Г.Г. Таланова. // Синтез макроциклических соединений. Киев: Наук. Думка, 1987, 280с.
- [7] Y.Z. Voloshin, N.A. Kostromina and R.Krämer, *Clathrochelates: synthesis, structure and properties*, Elsevier, Amsterdam, 2002.
- [8] Y.Z. Voloshin, V.V. Novikov, Y.V. Nelyubina. Recent advances in biological applications of cage metal complexes. // *RSC Adv.*, 2015, 5, 72621–72637.
- [9] Y.Z. Voloshin, O.A. Varzatskii, A.V. Palchik, N.G. Strizhakova, I.I. Vorontsov, M.Yu. Antipin, D.I. Kochubey, B.N. Novgorodov. First trigonal-antiprismatic tris-dichloroglyoximate iron(II) clathrochelate and its reactivity in nucleophilic substitution reactions. // *New J. Chem.*, 2003, 27, 1148–1155.
- [10] G.E. Zelinskii, A.S. Belov, A.S. Chuprin, A.A. Pavlov, A.V. Vologzhanina, E. G. Lebed, M.G. Bugaenko, Y.Z. Voloshin. Clathrochelate iron(II) tris-nioximates with nonequivalent capping groups and their precursors: synthetic strategies, X-ray structure, and reactivity. // *J. Coord. Chem.*, 2017, 70, 13, 2313-2333.
- [11] Y.Z. Voloshin, S.V. Korobko, A.V. Dolganov, V.V. Novikov, A.V. Vologzhanina, Y.N. Bubnov. New types of the germanium-capped clathrochelate

iron(II) and cobalt(III) tris-dioximates: The synthesis, structure and electrochemical properties. // Inorg. Chem. Comm., 2011, 14, 1043-1047.

[12] A.S. Chuprin, S.A. Belova, A.V. Vologzhanina, P.V. Dorovatovskii, Y.Z. Voloshin. Preparation, X-ray characterization, and reactivity of the rod-like and angular germanium- and titanium(IV)-capped iron(II) bis-clathrochelates and their mono- and bis-capped (semi)clathrochelate precursors. // Inorg. Chem. 2024, 63, 4299–4311.

[13] D.R. Boston, N.J. Rose. // J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 13, 4163-4168.

[14] Y.Z. Voloshin, O.A. Varzatskii, A.S. Belov, A.V. Vologzhanina, Z.A. Starikova, A.V. Dolganov, V.V. Novikov. Synthesis, X-ray structures and properties of the first tris-dioximate cobalt clathrochelates with nonequivalent chelate ribbed fragments. // Inorg. Chim. Acta., 2009, 362, 5144–5150.

[14] Y.Z. Voloshin, A.S. Belov, A.V. Vologzhanina, G.G. Aleksandrov, A.V. Dolganov, V.V. Novikov, O.A. Varzatskii, Y. N. Bubnov. Synthesis, structure, properties and immobilization on a gold surface of the monoribbed-functionalized tris-dioximate cobalt(II) clathrochelates and an electrocatalytic hydrogen production from H⁺ ions. // Dalton Trans. 2012, 41, 6078–6093.

[15] Я.З.Волошин, И.Г.Белая, Р.Кремер, *Клеточные комплексы металлов: клатрохелаты возвращаются*, Springer, Граница, Москва, 2018.

[16] Busch D.H. Structural definition of chemical templates and the prediction of new and unusual materials. J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem., 1992, 12, 389-395

[17] Pomadchik A.L., Belov A.S., Lebed E.G., Vologzhanina A.V., Asachenko A.F., Topchiy M.A. and Voloshin Y.Z. Kinetics of the Template Synthesis and Acidic Decomposition of the Methylboron-Capped Iron(II) Trisheptoximate: Dramatic Changes in a Series of Alicyclic α - Dioximate Ligand Synthons // ChemistrySelect, 2022, 7, e202202691

- [18] Voloshin Y. The encapsulation phenomenon: synthesis, reactivity and applications of caged Ions and molecules / Voloshin Y., Belaya I., Krämer R. Basel: Springer, 2016 – 638 P.
- [19] Sharrad C.A., Gahan L.R. Characterization of $[\text{Fe}(\text{AMN}_3\text{S}_3\text{sarH})]^{3+}$ – rigorously low-spin iron(II) complex // *Polyhedron*. 2003, 22, 45-51.
- [20] Dittrich B., Harrowfield J.M., Koutsantonis G.A., Nealon G.L., Skelton B.W. Long tailed cage amines: Synthesis, metal complexation, and structure // *Dalton Trans.* 2010, 39, 3433-3448.
- [21] Cai H., Fissekis J., Conti P. S. Synthesis of a novel bifunctional chelator AmBaSar based on sarcophagine for peptide conjugation and ^{64}Cu radiolabelling // *Dalton Trans.* 2009, 5395-5400.
- [22] Cai H., Li Z., Huang C.-W., Park R., Shahinian A.H., Conti P.S. An improved synthesis and biological evaluation of a new cage-like bifunctional chelator, 4-((8-amino-3,6,10,13,16,19-hexaazabicyclo[6.6.6]icosane-1-ylamino)methyl)benzoic acid, for ^{64}Cu radiopharmaceuticals // *Nucl. Med. Biol.* 2010, 37, 57–65.
- [23] Varzatskii O.A., Denisenko I.N., Volkov S.V., Belov A.S., Dolganov A.V., Vologzhanina A.V., Novikov V.V., Bubnov Y.N., Voloshin Y.Z. Perfluoroarylation of iron(II) di- and hexaiodoclatrochelates: synthesis, X-ray structure and properties of the first cage complexes with inherent pentafluorophenyl substituent(s) // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, 3178–3184.
- [24] Dolganov A.V., Belov A.S., Novikov V.V., Vologzhanina A.V., Romanenko G.V., Budnikova Y.G., Zelinskii G.E., Buzin M.I., Voloshin Y.Z. First iron and cobalt(II) hexabromoclatrochelates: structural, magnetic, redox and electrocatalytic behavior. // *Dalton Trans.* 2015, 44 2476–2487.
- [25] Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Vorontsov I.I., Antipin M.Y. Tuning a Metal's Oxidation State: The Potential of Clathrochelate Systems. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 3400–3402.
- [26] Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Palchik A.V., Strizhakova N.G., Vorontsov I.I., Antipin M.Y., Kochubey D.I., Novgorodov B.N. First trigonal-antiprismatic

tris-dichloroglyoximate iron(II) clathrochelate and its reactivity in nucleophilic substitution reactions. // *New J. Chem.* 2003, 27, 1148–1155.

[27] Zelinskii G.E., Belov A.S., Belaya I.G., Vologzhanina A.V., Novikov V.V., Varzatskii O.A. and Voloshin Y.Z. The molecular design of cage metal complexes for biological applications: pathways of the synthesis, and X-ray structures of a series of new N₂-, S₂- and O₂-alicyclic iron(II) di- and tetrachloroclathrochelates // *New J. Chem.* 2018, 42, 56–66.

[28] Edwards J.O., Pearson R.G. The Factors Determining Nucleophilic Reactivities. // *J. Am. Chem. Soc.* 1962, 84, 16–24.

[29] Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Kron T.E., Belsky V.K., Zavodnik V.E., Strizhakova N.G., Palchik A.V. Triribbed-Functionalized Clathrochelate Iron(II) Dioximates as a New and Promising Tool To Obtain Polynucleating and Polynuclear Compounds with Improved properties // *Inorg. Chem.* 2000, 39, 1907–1918.

[30] Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Belov A.S., Starikova Z.A., Dolganov A.V., Novikov V.V., Bubnov Y.N. Synthesis, structural and electrochemical features of alicyclic and aromatic α, α' -N₂- and -S₂-dioximate macrobicyclic cobalt(II,III) and ruthenium(II) tris-complexes // *Inorg. Chim. Acta.* 2011, 370, 322–332.

[31] Voloshin Y. Z., Varzatskii O. A. , Belov A. S. , Starikova Z. A. , Strizhakova N. G. , Dolganov A.V. , Kochubey D.I., Bubnov Y. N. Synthesis, X-ray structure and redox properties of the macrobicyclic iron(II) N₂- and S₂-containing vic-dioximates // *Inorg.Chim.Acta.* 2010, 363, 134–146.

[32] Voloshin Y. Z. , Varzatskii O. A., Novikov V. V., Strizhakova N. G., Vorontsov I. I., Vologzhanina A.V., Lyssenko K. A., Romanenko G. V., Fedin M. V., Ovcharenko V.I., and Bubnov Y. N. Tris-Dioximate Cobalt(I,II,III) Clathrochelates: Stabilization of Different Oxidation and Spin States of an Encapsulated Metal Ion by Ribbed Functionalization // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010, 5401–5415.

- [33] Y.Z. Voloshin, V. E. Zavodnik, O. A. Varzatskii, V. K. Belsky, I. I. Vorontsov, M. Yu. Antipin Reactions of chloride iron(II) clathrochelates with aliphatic amines: an unexpected influence of the nature of the amine and solvent on the reaction products. // *Inorg.Chim.Acta*. 2001, 321, 116–134.
- [34] Y.Z. Voloshin, O.A. Varzatskii, Yu. N. Bubnov. Cage complexes of transition metals in biochemistry and medicine. // *Russ. Chem. Bull.*, 2007, 56, 4, 577-605.
- [35] Y. Z. Voloshin, S. Y. Erdyakov, I. G. Makarenko, E. G. Lebed, T. V. Potapova, S. V. Svidlov, Z. A. Starikova, E. V. Pol'shin, M. E. Gurskii, Y. N. Bubnov. Macrocyclization of the semiclathrochelate *o*-carboranylboronate and *n*-butylboronate iron(II) oximehydrazonates: synthesis and structure of clathrochelate products and unexpected allosteric effect of the apical substituent. // *Russ. Chem. Bull.* 2007, 56, 1787–1794.
- [36] S. Y. Erdyakov, Y. Z. Voloshin, I. G. Makarenko, E. G. Lebed, T. V. Potapova, A. V. Ignatenko, A. V. Vologzhanina, M. E. Gurskii, Y. N. Bubnov. New *o*-carboranyl-containing capping agents for d-metal tris-dioximates and first bis-C-carboranylboron-capped iron(II) clathrochelates: Synthesis and X-ray structure. // *Inorg. Chem. Commun.* 2009, 12, 135–139.
- [37] Y.Z. Voloshin, O.A. Varzatskii, K. Yu. Zhizhin, N. T. Kuznetsov, and Yu. N. Bubnov. Cage complexes as a molecular scaffold for polyfunctional and polytopic systems: synthesis of the first *closo*-borate iron(II) clathrochelate. // *Russ. Chem. Bull.* 2006, 55, 22–25.
- [38] S.V. Svidlov, O.A. Varzatskii, T.V. Potapova, A.V. Vologzhanina, S.S. Bukalov, L.A. Leites, Y.Z. Voloshin, Y.N. Bubnov. C-carboranylation of a quasi-aromatic iron(II) cage complex and its organic aromatic analog by the metal-catalyzed (promoted) cross-coupling reactions. // *Inorg. Chem. Commun.* 2014, 43, 142–145.
- [39] Н.Т. Кузнецов, И.Г. Белая (Макаренко), А.В. Долганов, Г.Е. Зелинский, Е. Ю. Матвеев, К.Ю. Жижин, Я.З. Волошин, Ю.Н. Бубнов. Первый пример рёберно-функционализованного клатрохелата железа(II) с шестью

пендантными *клозо*-боратными заместителями. // Изв. АН. Сер. Хим., 2011, 12, 2469–2472.

[40] A.S. Chuprin; A.A. Pavlov, A.V. Vologzhanina, P.V. Dorovatovskii, A.V. Makarenkov, V.A. Olshevskaya, S.V. Dudkin, Y.Z. Voloshin. Multistep synthesis and X-ray structures of carboxyl-terminated hybrid iron(II) phthalocyaninatoclathrochelates and their postsynthetic transformation into polytopic carboranyl-containing derivatives. // *Dalton Trans.* 2023, 52, 3884–3895.

[41] Haocheng Xu, Guorong Xin, Wenxuan Hu, Zhengxiong Zhang, Chuanling Si, Jingguang Chen, Lefu Lu, Yutao Peng, Xiaoyun Li. // *Applied Catalysis B: Environment and Energy.*, 2023, 339, 123-157.

[42] Y.Z. Voloshin, V.M. Buznik, A.G. Dedov. New types of the hybrid functional materials based on cage metal complexes for (electro) catalytic hydrogen production. // *Pure and Appl. Chem.*, 2020, 92, 7, 1159–1174

[43] Y.Z. Voloshin, V.V. Novikov, Y.V. Nelyubina, A.S. Belov, D.M. Roitershtein, A. Savitsky, A. Mokhir, J. Sutter, M. E. Miehliche, K. Meyer. Synthesis and characterization of an Fe(I) cage complex with high stability towards strong H-acids. // *Chem. Commun.*, 2018, 54, 3436–3439.

[44] Y.Z. Voloshin, N.V. Chornenka, O.A. Varzatskii, A.S. Belov, S.A. Grigoriev, A.S. Pushkarev, P. Millet, V.N. Kalinichenko, I.G. Belaya, M.G. Bugaenko, A.G. Dedov. Immobilization of functionalized iron(II) clathrochelates with terminal (poly)aromatic group(s) on carbonaceous materials and their detailed cyclic voltammetry study. // *Electrochimica Acta.* 2018, 269, 590–609.

[45] O.A. Varzatskii, D.A. Oranskiy, S.V. Vakarov, N.V. Chornenka, A.S. Belov, A.V. Vologzhanina, A.A. Pavlov, S.A. Grigoriev, A.S. Pushkarev, P. Millet, V.N. Kalinichenko, Y.Z. Voloshin, A.G. Dedov. Hydrogen production with a designed clathrochelate-based electrocatalytic materials: Synthesis, X-ray structure and redox-properties of the iron cage complexes with pendant (poly) aryl-terminated ribbed substituents. // *Int. J. of Hydr. Energy.* 2017, 42, 27894–27909.

- [46] A.S. Pushkarev, M.A. Solovyev, S.A. Grigoriev, I.V. Pushkareva, Y.Z. Voloshin, N.V. Chornenka, A.S. Belov, P. Millet, V.N. Kalinichenko, A.G. Dedov. Electrocatalytic hydrogen production using the designed hexaphenanthrene iron, cobalt and ruthenium(II) cage complexes as cathode (pre) catalysts immobilized on carbonaceous substrates. // *Int. J. of Hydr. Energy*. 2020, 45, 26206–26216.
- [47] Y.Z. Voloshin, N.V. Chornenka, A.S. Belov, S.A. Grigoriev, A.S. Pushkarev, P. Millet, V.N. Kalinichenko, D.A. Oranskiy, A.G. Dedov. Preparation and Electrochemistry of Iron, Ruthenium, and Cobalt(II) Hexaphenanthrene Clathrochelates Designed for Efficient Electrocatalytic Hydrogen Production and Their Physisorption on Carbon Materials. // *Journal of the Electrochemical Society*. 2019, 166, 13, 598–607.
- [48] Y.Z. Voloshin, A.S. Belov, A.V. Vologzhanina, G.G. Aleksandrov, A.V. Dolganov, V.V. Novikov, O.A. Varzatskii, Y. N. Bubnov. Synthesis, structure, properties and immobilization on a gold surface of the monoribbed-functionalized tris-dioximate cobalt(II) clathrochelates and an electrocatalytic hydrogen production from H⁺ ions. // *Dalton Trans*. 2012, 41, 6078–6093.
- [49] K.R. Reddy, K. Rajgopal, M.L. Kantam, *Synlett.*, 2006, 6, 957–959
- [50] M. Couto, C. Alamón, M. Fernanda García, M. Kovacs, E. Trias, S. Nievas, E. Pozzi, P. Curotto, S. Thorp, M.A. Dargosa. *Closo*-carboranyl- and metallacarboranyl [1,2,3]-triazolyl-decorated lapatinib-scaffold for cancer therapy combining tyrosine kinase inhibition and boron neutron capture therapy. // *Cells*. 2020, 9, 1408.
- [51] R.F. Barth, Z. Zhang, T. Liu. A realistic appraisal of boron neutron capture therapy as a cancer treatment modality. // *Cancer Commun*. 2018, 38, 36.
- [52] Y.Z. Voloshin, V.E. Zavodnik, O.A. Varzatskii, V.K. Belsky, A.V. Palchik, N.G. Strizhakova, I.I. Vorontsov, M.Yu. Antipin. Clathrochelate monoribbed-functionalized iron(II) α -dioximates: synthetic pathways and structural and electrochemical features. // *Dalton Trans*. 2002, 1193–1202.

- [53] O.A. Varzatskii, Y.Z. Voloshin, S.V. Korobko, S.V. Shulga, R. Krämer, A.S. Belov, A.V. Vologzhanina, Yu.N. Bubnov. On a way to new types of the polyfunctional and polytopic systems based on cage metal complexes: cadmium-promoted nucleophilic substitution with low-active nucleophilic agents. // *Polyhedron*, 2009, 28, 3431–3438
- [54] Y.Z. Voloshin, A.Y. Lebedev, V.V. Novikov, A.V. Dolganov, A.V. Vologzhanina, E.G. Lebed, A.A. Pavlov, Z.A. Starikova, M.I. Buzin, Y. N. Bubnov. Template synthesis, X-ray structure, spectral and redox properties of the paramagnetic alkylboron-capped cobalt(II) clathrochelates and their diamagnetic iron(II)-containing analogs. // *Inorg. Chim. Acta*. 2013, 399, 67–78.
- [55] S. Alvarez, D. Avnir, M. Llunell, M. Pinsky. Continuous symmetry maps and shape classification. The case of six-coordinated metal compounds. // *New J. Chem*. 2002, 26, 996–1009
- [56] L.P. Hammett. *Physical Organic Chemistry. Reaction Rates, Equilibria and Mechanism*, McGraw-Hill Book Company (1970).
- [57] C. Hansch, A. Leo, R.W. Taft. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters. // *Chem. Rev.* 1991, 91, 165 – 195.
- [58]. D.H. Pool, D.L. DuBois, $[\text{Ni}(\text{PPh}_2\text{NAr}_2)_2(\text{NCMe})][\text{BF}_4]_2$ as an electrocatalyst for H_2 production: $\text{PPh}_2\text{NAr}_2 = 1,5\text{-}(\text{di}(4\text{-}(\text{thiophene-3-yl})\text{phenyl})\text{-}3,7\text{-diphenyl-}1,5\text{-diazaphosphacyclooctane})$. // *J. Organomet. Chem.* 2009, 694, 2858–2865.
- [59] K. Gajewska, A. Moyseowicz, D. Minta, G. Gryglewicz. Effect of electrolyte and carbon material on the electrochemical performance of high-voltage aqueous symmetric supercapacitors. // *Energy materials.*, 2023, 58, 1721–1738.
- [60] A.S. Pushkarev, I.V. Pushkareva, M.A. Solovyev, S.A. Grigoriev, Y.Z. Voloshin, N.V. Chornenka. Polyaromatic-terminated iron(II) clathrochelates as electrocatalysts for efficient hydrogen production in water electrolysis cells with polymer electrolyte membrane. // *Mendeleev Commun.*, 2021, 31, 20–23.

- [61] A.S. Chuprin, S.V. Dudkin, S.A. Belova, E.G. Lebed, P.V. Dorovatovskii, A.V. Vologzhanina, Y.Z. Voloshin. Synthesis and reactivity of the apically functionalized (pseudo)macrobicyclic iron(II) tris-dioximates and their hybrid phthalocyaninatoclathrochelate derivatives comprising reactive and vector terminal groups. // *New J. Chem.*, 2022, 46, 10863-10877.
- [62] G.E. Zelinskii, A.S. Belov, E.G. Lebed, A.V. Vologzhanina, V.V. Novikov, Y.Z. Voloshin. Synthesis, structure and reactivity of iron(II) clathrochelates with terminal formyl (acetal) groups. // *Inorg. Chim. Acta.* 2016, 440, 154–164.
- [63] Y.-Q. Hu, S. Zhang, F. Zhao, C. Gao, L.-S. Feng, Z.-S. Lv, Z. Xu, X. Wu. Isoniazid derivatives and their anti-tubercular activity. // *Eur. J. Med. Chem.* 2017, 133, 255–267.
- [64] G.F.S. Fernandes, R.N. Salgado, J.L. Santos. Isoniazid: a review of characteristics, properties and analytical methods. // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2017, 47, 298–308.
- [65] E.R. Erwin, A.P. Addison, S.F. John, O.A. Olaleye, R.C. Rosella. Pharmacokinetics of isoniazid: the good, the bad, and the alternatives. // *Tuberculosis.* 2019, 116, 66–70.
- [66] C. Hansch, A. Leo, R.W. Taft. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters. // *Chem. Rev.* 1991, 91, 165–195
- [67] E.V. Peresyphkina, V.A. Blatov. Molecular coordination numbers in crystal structures of organic compounds. // *Acta Cryst. Sect. B.* 2000, 56, 501–511.
- [68] A.A. Korlyukov, A.V. Vologzhanina, D. Trzybinsky, M. Malinska, K. Wozniak. Charge density analysis of abiraterone acetate. // *Acta Cryst. Sect. B.* 2020, 76, 1018–1026
- [69] A.V. Vologzhanina, I.E. Ushakov, A.A. Korlyukov. Intermolecular interactions in crystal structures of imatinib-containing compounds. // *Int. J. Mol. Sci.* 2020, 21, 8970
- [70] M. Wojdyr. Fityk: a general-purpose peak-fitting program. // *J. Appl. Cryst.* 2010, 43, 1126–1128.

- [71] D.D. Perrin, W.L.F. Armarego. Purification of laboratory chemicals // Butterworth-Heinemann – Oxford. – 1996.
- [72] Y.Z. Voloshin, O.A. Varzatskii, A.V. Palchik, Z.A. Starikova, M.Yu. Antipin, E.G. Lebed. Mono- and trichloride clathrochelate iron(II) chloroglyoximates and their functionalization: the effect of the substituents in the clathrochelate framework on the reactivity of the chlorine-containing fragments in nucleophilic substitution reactions. // *Inorg. Chim. Acta*. 2006, 359, 553–569.
- [73] A.S. Belov, A.I. Prikhod'ko, V.V. Novikov, A.V. Vologzhanina, Y.N. Bubnov, Y.Z. Voloshin. First “Click” synthesis of the ribbed-functionalized metal clathrochelates: cycloaddition of benzyl azide to propargylamine iron(II) macrobicycle and the unexpected transformations of the resulting cage complex. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, 4507–4514.
- [74] G. Ponzio, F. Baldracco. Bis [N,N-bis-(octylsulfanyl)-glyoximation] nikel (II). // *Gazz. Chim. Ital.* 1930, 60, 415–429.
- [75]. K.A. Lance, K.A. Goldsby, D.H. Busch. Effective new cobalt(II) dioxygen carriers derived from dimethylglyoxime by the replacement of the linking protons with BF_2^+ . // *Inorg. Chem.* 1990, 29, 4537–4544.
- [76] V.A. Ol'shevskaya, A.V. Makarenkov, E.G. Kononova, P.V. Petrovskii, E.V. Verbitskiy, G.L. Rusinov, V.N. Charushin, E. Hey-Hawkins, V.N. Kalinin. Novel bis[(1,2,3-triazolyl)-methyl]carborane derivatives via regiospecific copper-catalyzed 1,3-dipolar cycloaddition. // *Polyhedron*. 2012, 42, 302–306.
- [77] N.V. Chornenka, D.A. Oransky, A.I. Senenko, Y.Y. Lopatina, A.A. Marchenko, O.A. Varzatskii. Synthesis of novel anchor-linker compounds of 3-arylpropane-thiols-1 and their adsorption and electrochemical properties. // *Ukr. Khim. Zh.* 2015, 81, 46–52.
- [78] S.T. Kohlbouni, A. Sarkar, J. Zhang, X. Li, B. Borhan. Absolute stereochemical determination of 1,2-diols via complexation with dinaphthyl boronic acid. // *Chirality*. 2020, 32, 817–823.
- [79] A.S. Belov, A.V. Vologzhanina, V.V. Novikov, V.V. Negrut'ska, I.Y. Dubey, Z.A. Mikhailova, E.G. Lebed, Y.Z. Voloshin. Synthesis of the first morpholine-

containing iron(II) clathrochelates: A new class of efficient functionalized transcription inhibitors. // *Inorg. Chim. Acta.* 2014, 421, 300–306.