

**Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського
Національна академія наук України**

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ДЕНИСЕНКО ІРИНА МИКОЛАЇВНА

УДК 541.49+547.979.733

**ДИСЕРТАЦІЯ
ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ КЛАТРОХЕЛАТІВ ЗАЛІЗА(II) Cu– ТА Pd–
ПРОМОТОВАНИМИ РЕАКЦІЯМИ**

02.00.01 – неорганічна хімія

10 – природничі науки, 102 – хімія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

 І.М. Денисенко

Науковий керівник: Варзацький Олег Анатолійович, доктор хімічних наук, старший науковий співробітник

Київ – 2020

АНОТАЦІЯ

Денисенко І.М. Функціоналізація клатрохелатів заліза(II) Cu- та Pd- промотованими реакціями. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, 2020.

Дисертаційну роботу присвячено розробці методів функціоналізації галогенозаміщених клатрохелатів заліза(II) метал–промотованими реакціями, дослідженню нових типів макробіциклічних *трис*–діоксиматів.

Проведено детальне дослідження Cu–промотованих реакцій функціоналізації галогенозаміщених клатрохелатів заліза(II). Вперше синтезовано комплекси з трифлуорометильними та перфлуороарильними реберними замісниками зв'язаними з клатрохелатним остовом. Розроблено метод нуклеофільного трифлуорометилювання дийодоклатрохелатів заліза(II) з використанням модифікованого реагенту Руперта–Пракаша. Досліджено вплив низькодонорного сульфідного ліганду (S,S–диметилетилендисульфиду) на зменшення відновних властивостей купрум–органічного інтермедіату CuCF_3 . Використання додатнього бідентатного дисульфідного ліганду дозволило стабілізувати йони купруму(I) в їх низькому оксидативному стані. Як джерело йонів купруму(I) було використано ацетонітрильний комплекс тетрафлуороборату купруму(I) ($[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$). Таким чином показано, що система $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$, KF, та трифлуорометилтриметилсілан в присутності донорних співлігандів, наприклад 2,5-дитіагексан, є ефективною для генерації нового трифлуорометилуючого агента. Синтезовано біс– та монотрифлуорометильовані клатрохелати заліза(II) $\text{FeBd}_2((\text{CF}_3)_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ та $\text{FeBd}_2((\text{CF}_3)\text{GmI})(\text{BF})_2$.

Темплатним синтезом вперше синтезованого гексайодозаміщений комплекс $\text{Fe}(\text{I}_2\text{Gm})_3(\text{B}-h\text{-C}_4\text{H}_9)_2$. Показано ефективність застосування купратного металорганічного реагенту CuC_6F_5 для нуклеофільного

перфлуороарилування ди- та гексайодозаміщених клатрохелатів заліза(II). Синтезовано біс- та моно- та гексазаміщені клатрохелатні комплекси заліза(II) з перфлуороарильованими реберними замісниками $\text{FeBd}_2((\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Gm})(\text{BF})_2$, $\text{FeBd}_2((\text{C}_6\text{F}_5)\text{GmI})(\text{BF})_2$ та $\text{Fe}((\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Gm})_3(\text{B}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_2$

Удосконалено купрум–промотовану між-галогенну реакцію обміну атомів хлору в реберному фрагменті *віц*-дихлорозаміщеного клатрохелату заліза(II). Показано, що система CuI – N-метилпіролідон є найефективнішою для обміну атомів хлору в дихлорозаміщеному клатрохелаті заліза(II). Застосування згаданої бінарної системи дозволило отримати новий несиметричний різногалогенідний хлоро–йодо–заміщений клатрохелат заліза(II) $\text{FeBd}_2(\text{IGmCl})(\text{BF})_2$.

Будову та властивості синтезованих комплексів підтверджено взаємодоповнюючою сукупністю фізико-хімічних методів. Методом електронної спектроскопії поглинання встановлено індивідуальні спектральні характеристики для клатрохелатів заліза(II) з трифлуорометильними та перфлуороарильними реберними замісниками. Показано, вплив саме реберних функціоналізуючих замісників на $\text{Fed} \rightarrow \text{L}\pi^*$ зсув смуги переносу заряду метал – ліганд, на відміну від функціоналізованих апікальних груп. Електрохімічні характеристики клатрохелатів заліза(II) з флуорованими замісниками досліджено з використанням методу циклічної вольтамперометрії (ЦВА). Криві ЦВА функціоналізованих комплексів клатрохелатів заліза(II) з трифлуорометильними та перфлуороарильними замісниками мають подібний вигляд: в їх анодній та катодній областях спостерігається по одному піку, положення та форма яких визначається природою замісників в реберних фрагментах макробіциклічного ліганду. Було встановлено зміну величин потенціалів окиснення та відновлення інкапсульованого йону заліза(II) в залежності від цих реберних замісників: клатрохелати заліза(II) з трифлуорометильними функціоналізованими замісниками нестабільні як в окиснених (з інкапсульованим йоном Fe^{3+}), так і у відновлених (з інкапсульованим йоном Fe^+) формах, тоді як присутність

перфлуороарильних замісників в реберних фрагментах клатрохелатів зберігає квазізворотність анодного процесу окиснення $\text{Fe}^{2+/3+}$, при цьому повної деструкції клатрохелатів заліза(II) не спостерігалось. Такий результат пояснено з урахуванням відмінностей в електрометричному ефекті перфлуорарильних груп: перфлуорарильні замісники характеризуються меншим індуктивним, але істотним акцепторним мезомерним ефектом ніж їх трифлуорометильні аналоги, які взагалі не мають останнього ефекту.

Будова синтезованих клатрохелатних комплексів заліза(II) остаточно підтверджена методом рентгеноструктурного аналізу. Молекули макробіциклічних *трис*- α -діоксиматів заліза(II) подібні за будовою їх FeN_6 координаційних поліедрів: геометрія поліедру FeN_6 комплексів є проміжною між тригональною призмою (ТП, $\varphi=0$) та тригональною антипризмою (ТАП, $\varphi=60$), середні величини кутів викривлення φ становлять приблизно 26° , висоти h цих поліедрів дорівнюють $2.31 \text{ \AA}$ та довжини зв'язків Fe – N близькі до $1.91 \text{ \AA}$. Через наявність замісників різної природи при макробіциклічних основах ці сполуки кристалізуються у різних кристалічних ґратках. Нетиповою виявилась будова гексайодозаміщеного комплексу $\text{Fe}(\text{I}_2\text{Gm})_3(\text{В-н-С}_4\text{Н}_9)_2$ геометрія координаційного поліедру якого є наближеною до ТП зі значенням кута викривлення $\varphi 4.5^\circ$, при цьому молекула має найвищу висоту h FeN_6 координаційного поліедру що дорівнює $2.4 \text{ \AA}$ та найкоротшу середню довжину зв'язку Fe – N ($1.89 \text{ \AA}$).

Розроблено та реалізовано паладій– та пладій/купрум–промотовані реакції арилювання (реакція Сузуки) та етинілювання (реакція Соногашира) галогеноклатрохелатів заліза(II), встановлено шляхи перебігу реакцій, визначено умови утворення зв'язку C–C між молекулами клатрохелатних прекурсорів заліза(II) та синтонами відповідних карбаніонів. Встановлено, що *віц*-хлоро– та *віц*-бромозаміщені клатрохелати заліза(II) неактивні в паладій– та паладій/купрум–промотованих реакціях крос–сполучення, тоді як їх *віц*-йодозаміщений аналог в реакціях з арил–, карборанілборними кислотами та з термінальними ацетиленами легко утворюють переважно продукти

монозаміщення. Реакції утворення С–С зв'язку супроводжуються мінорними побічними процесами гідродегалогенування та руйнуванням клатрохелатного макробіциклу, а в лужних умовах в присутності комплексів паладію(II) відбувається відновлювальне гідродейодування дийодоклатрохелатного прекурсора.

Вперше синтезовано несиметричні клатрохелати заліза(II), молекули яких включають один біс-(α -фурил)діоксиматний хелатуючий фрагмент. Визначено умови селективного бромовання фурилдіоксиматних реберних груп моно- α -фурилдіоксиматного клатрохелату заліза(II). Досліджено хімічну поведінку реакційноздатних термінальних атомів бромованого дигалогеноклатрохелатного комплексу заліза(II) в метал-промотованих реакціях нуклеофільного заміщення. Встановлено, що в умовах реакцій паладій-промотованого арилювання/етинілювання термінальних бромованих утворюються відповідні біс-функціоналізовані клатрохелати заліза(II) з арильними або етинільними групами, демонструючи типову поведінку термінальних атомів бромованих для активних арилгалогенідних сполук.

Склад та будову синтезованих клатрохелатних комплексів заліза(II) підтверджено сукупністю взаємодоповнюючих фізичних та фізико-хімічних методів аналізу. Так кількість та положення сигналів атомів вуглецю в $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектрах узгоджується з запропонованою будовою їх молекул, сигнали атомів бору та флуору апікальних груп цих молекул знаходяться в очікуваних областях, а їх щеплення, обумовлене спин-спіновою взаємодією, є характерним для *трис*- α -діоксиматів заліза(II) з флуороборатним апікальними фрагментами O_3BF .

Ключові слова: метал-промотовані реакції, темплатний синтез, макробіциклічні сполуки, клатрохелатні комплекси заліза(II), реакційна здатність лігандів.

SUMMARY

Denisenko I.N. Functionalization of iron(II) clathrochelates by Cu- and Pd-promoted reactions. – Manuscript.

Thesis for the academic degree of the candidate of chemical sciences, speciality 02.00.01 – Inorganic chemistry. – V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, 2020.

Presented dissertation is devoted to elaboration of methods of functionalization of halogen-substituted iron(II) clathrochelates by metal-promoted reactions and studies of these new types of macrobicyclic tris-dioximates. Seventeen new macrobicyclic clathrochelate iron(II) complexes have been synthesized and characterized.

A detailed study of Cu – promoted functionalization reactions of halogen-substituted iron(II) clathrochelates has been performed. Iron complexes with trifluoromethyl- and perfluoroaryl-ribbed substituents bound to the clathrochelate backbone have been synthesized for the first time. A method for nucleophilic trifluoromethylation of iron(II) diiodoclathrochelates using a modified Rupert-Prakash reagent has been developed. The effect of low-donor sulfide ligand (S, S-dimethylethylene disulfide) on the minimization of the reductive properties of organo-copper intermediate CuCF_3 has been demonstrated. Here the use of such a bidentate disulfide ligand allows to stabilize copper (I) ions in their low oxidative state. Cuprous tetrafluoroborate acetonitrile solvate ($[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$) has been applied as a source of copper (I) ions. It has been shown that the system $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$, KF, and trifluoromethyltrimethylsilane in the presence of donor 2,5-dithia-hexane as a co-ligand is the most effective for the generation *in situ* of a new trifluoromethylating agent. Bis- and monotrifluoromethylated iron(II) clathrochelates $\text{FeBd}_2((\text{CF}_3)_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ and $\text{FeBd}_2((\text{CF}_3)\text{GmI})(\text{BF})_2$ were synthesized by such a route. New hexaiodo-substituted complex $\text{Fe}(\text{I}_2\text{Gm})_3(\text{B}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ has been prepared using a template synthesis methodology. The efficiency of organo-cuprous reagent CuC_6F_5 for nucleophilic perfluoroarylation towards di- and hexaiodosubstituted iron(II) clathrochelates has been approved experimentally. Mono-,

bis- and hexa-substituted clatrochelatate iron(II) ribbed perfluoroarylated complexes, namely $\text{FeBd}_2((\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Gm})(\text{BF})_2$, $\text{FeBd}_2((\text{C}_6\text{F}_5)\text{GmI})(\text{BF})_2$ and $\text{Fe}((\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Gm})_3(\text{B}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ has been synthesized such a way.

The copper-promoted inter-chalogen exchange reaction in the edged fragment of dichloro-substituted iron(II) clatrochelatate has been modified and improved. It has also been shown that CuI – N-methylpyrrolidone system is the most efficient for the chlorine exchange for vicinal dichloro-substituted iron(II) clatrochelatate. The use of binary system mentioned above allows preparation of a new mixed halide compound – chloro-iodo-substituted iron(II) clatrochelatate $\text{FeBd}_2(\text{IGmCl})(\text{BF})_2$.

The structure and properties of the synthesized complexes were corroborated by the set of complementary physical methods. Individual spectral characteristics for iron(II) clatrochelates with trifluoromethyl and perfluoroaryl ribbed substituents were established by UV-VIS absorption spectroscopy. The shift of the metal - ligand charge transfer absorption band $\text{Fed} \rightarrow \text{L}\pi^*$ has shown to be dependent on the nature of ribbed substituents, in contrast to those ones with apically functionalized groups. Electrochemical characteristics of iron(II) clatrochelates with fluorinated substituents has been studied using the cyclic voltammetry (CVA) method. The CVA curves of trifluoromethyl- and perfluoroaryl- functionalized iron(II) clatrochelates display a similar appearance: one peak present in anode and cathode regions with the position and shape dependent on the nature of ribbed substituents of the macrobicyclic ligand. The magnitudes of oxidation and reduction potentials of the encapsulated iron(II) ion was found to be a function of ribbed substituents nature, so: iron(II) clatrochelates with trifluoromethyl-substituents are unstable both in oxidized (with encapsulated Fe^{3+} ion) and reduced (with encapsulated Fe^+ ion) forms, while the presence of perfluoroaryl substituents in the edged fragments of clatrochelates saves the quasi-reversibility of the anodic $\text{Fe}^{2+/3+}$ oxidation process – no destruction of iron(II) clatrochelates observed. This result can be rationalized in terms of electrometric effects difference of per-fluorinated groups: perfluoroaryl substituents have a smaller inductive but pronounced withdrawing mesomeric effect comparable to trifluoromethyl analogues, which do not have the latter effect at all.

The molecular structures of synthesized clatrocholate iron(II) complexes were established by single crystal X-ray diffraction data. The majority of macrobicyclic iron(II) tris- α -dioximates have a similar structures in their FeN_6 coordination polyhedra: the geometries of the FeN_6 polyhedra is something between the trigonal prism (TP, $\varphi = 0$) and the trigonal antiprism (TAP, $\varphi = 60$), with average φ values about 26° , the heights h of these polyhedra are 2.31 Å, and the Fe – N bonds lengths close to 1.91 Å. Due to the presence of different nature substituents in macrobicyclic backbones, these compounds crystallize in different space group crystals. The molecular structure of the hexaiodine-substituted $Fe(I_2Gm)_3(BC_4H_9-n)_2$ complex has been found to be atypical. The coordination FeN_6 polyhedron here adopts a shape close to TP with a φ value of 4.5° , the biggest height of polyhedron of 2.4 Å, and the shortest Fe - N bond (1.89 Å).

The palladium- and pladium/copper – promoted arylation (Suzuki reaction) and ethynylation (Sonogashira reaction) reactions have been developed and implemented in practice for iron(II) bis(halo)clatrochelates, reaction's pathways were established, reaction conditions for C–C bond formation between iron clatrochelates and corresponding carbon nucleophile precursors were optimized. It has been found that: *vic*-dichloro- and *vic*-dibromo-substituted iron(II) clatrochelates are inactive in palladium- and palladium/copper-promoted cross-coupling reactions; *vic*-diiodo- iron(II) clatrochelates smoothly react with carboranylboronic acids and terminal acetylenes with formation of mainly monosubstituted products. These cross-coupling reactions have been found accompanied by minor side processes of hydrodehalogenation and destruction of the clatrocholate backbone, also by a reductive hydrodeiodination of diiodoclatrocholate precursor in alkaline media in the presence of palladium (II) complexes.

Asymmetric iron(II) clatrochelates bearing one bis(α -furyl)dioxymate chelating unit have been synthesized for the first time. Reaction conditions for selective bromination of α -furyldioxymate ribbed groups of iron(II) clatrochelates were determined. The reactivity of terminal bromine atoms of the prepared iron(II) dihalo-clatrocholate complex in metal-promoted nucleophilic substitution reactions

has been examined. It has been found that bis-functionalized iron(II) clatrochelates form the corresponding ones with aryl or ethynyl groups, as the products, in the palladium-promoted reactions of arylation / ethynylation of terminal bromine derivatives, demonstrating such a way the typical behavior of terminal bromine atoms for active aryl halides.

The composition and structure of the synthesized clatrochelate iron(II) complexes are confirmed by a set of complementary physical methods. Thus, the number and position of signals of carbon atoms in $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-spectra agree with the proposed structures, the NMR-signals of boron and fluorine atoms of the apical groups of these molecules are in the expected regions, their spin-spin coupling is characteristic for tris- α -iron(II) dioximates with fluoroborate O_3BF apical fragments .

Key words: metal-promoted reactions, template synthesis, macrobicyclic compounds, iron (II) clathrochelates, ligand's reactivity.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Y.Z. Voloshin Copper(I)-promoted halogen exchange in the iron (II) dichloroclatrochelate / Y.Z. Voloshin, O.A. Varzatskii, S.V.Shulga, **I.N. Denisenko**, A.V. Vologzhanina, Y.N. Bubnov // Inorganic Chem. Com. – 2012.– 17 – P.128-131. DOI: 10.1016/j.inoche.2011.12.032.
2. O.A. Varzatskii First example of perfluoroalkylation of a quasi-aromatic encapsulating ligand: 2,5-Dithiahexane-assisted reaction of the iron (II) diiodoclatrochelate with trifluoromethylcopper (I) / O.A. Varzatskii, **I.N. Denisenko**, S.V. Volkov, A.V. Dolganov, A.V. Vologzhanina, Y.N.Bubnov, Y.Z.Voloshin // Inorganic Chem. Com. – 2013.– 33 – P.147–150. DOI: 10.1016/j.inoche.2013.04.024.
3. O.A. Varzatskii Perfluoroarylation of Iron (II) Di- and Hexaiodoclatrochelates – Synthesis, X-ray Structure, and Properties of the First Cage Complexes with Inherent Pentafluorophenyl Substituent(s) / O.A. Varzatskii, **I.N. Denisenko**, S.V. Volkov, A.S. Belov, A.V. Dolganov, A.V. Vologzhanina, V.V. Novikov, Y.N. Bubnov, Y.Z.Voloshin // Eur. J. Inorg. Chem. – 2013.– 18.– P.3178–3184. DOI: 10.1002/ejic.201300189.
4. Varzatskii O.A. Metal-catalyzed cross-coupling reactions of iron (II) cage complexes: new furyl-containing macrobicyclic scaffold, a reactive halogenoclatrochelate precursor and its ribbed–functionalized derivatives / Varzatskii O.A., **Denisenko I.N.**, Belov A.S., Vologzhanina A.V., Bubnov Y.N., Volkov S.V., Voloshin Y.Z // Inorganic Chem. Comm. –2014.– 44.– P.134–138. DOI: 10.1016/j.inoche.2014.03.013.
5. **И.Н. Денисенко** Первый пример палладиевого катализа в медь-промотируемых реакциях перфторалкилирования гетарилгалогенидов / **И.Н. Денисенко**, Д.А. Оранский, О.А. Варзатский // Укр. хім. журн. –2015.– Т. 81. – №9. – С.19. – 24.
6. **I.N. Denisenko** Extension and functionalization of an encapsulating macrobicyclic ligand using palladium-catalyzed Suzuki–Miyaura and Sonogashira

reactions of iron(II) dihalogenoclathrochelates with inherent halogen substituents / **I.N. Denisenko**, O.A. Varzatskii, R.A. Selin, A.S. Belov, E.G. Lebed, A.V. Vologzhanina, Y.V. Zubavichus, Y.Z. Voloshin // RSC Adv. – 2018.–8.–P.13578–13587. DOI: 10.1039/C8RA01819G.

які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

7. И.Н. Денисенко Применение медь–промотируемых реакций для синтеза макроциклических соединений с перфторированными заместителями / О.А. Варзацкий, И.Н. Денисенко, Д.А. Оранский, И.Г. Белая, Я.З. Волошин // 9-я Всероссийская конференция "Химия фтора"– Москва, Россия. –22-26 октября, 2012. – С.16.

8. Denisenko I.N. Metal-promoted carboranylation of quasi-aromatic boron-capped iron clathrochelates and their aromatic analogs / S.Svidlov, O.Varzatskii, Y.Voloshin, T.Potapova, I.Denisenko, Y.Bubnov // European Conference on Boron Chemistry .– Radziejowice, Poland. – September 8–13,– 2013.–P.133.

9. Денисенко І.М. Палладий-промотируемые реакции функционализации галогенклатрохелатов / Варзацкий О.А., Денисенко И.Н, Волошин Я.З., Волков С.В // XIX-та Українська конференція з неорганічної хімії, Одеса, Україна. – 7–11 вересня, – 2014 р. – С. 17.

10. Денисенко И.Н. Особенности Pd–промотируемых реакций Сузуки и Соногашира в ряду дигалогенозамещенных клатрохелатов железа (II) Денисенко И.Н., Селин Р.А., Варзацкий О.А. // Наукова конференція молодих вчених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна. 17 – 18 листопада, – 2016.– С. 9–10.

11. Денисенко И.Н. Использование Палладий-катализируемых реакций Сузуки-Мияура и Соногашира железа (II) для функционализации инкапсулирующих макробициклических лигандов / И.Н. Денисенко, О.А. Варзацкий, Д.А. Оранский, Я.З. Волошин // XX Українська конференція з неорганічної хімії до 100-річчя заснування Національної академії наук України за участю закордонних учених, Дніпро, Україна. – 17–20 вересня, 2018. – С. 36.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ	16
Нумерація клатрохелатних комплексів заліза(II) синтезованих з використанням метал–промотованих реакцій	17
ВСТУП	19
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	25
1.1 Загальні уявлення про клатрохелати як координаційні сполуки з інкапсульованим йоном <i>d</i> –металів	26
1.2 Особливості синтезу макробіциклічних <i>трис</i> –діоксиматів <i>d</i> –металів	28
1.3. Галогенозаміщені клатрохелати заліза та кобальту як вихідні речовини для синтезу функціоналізованих макробіциклічних сполук	34
1.4. Реакції нуклеофільного заміщення галогенклатрохелатів <i>d</i> –металів	35
1.4.1. Модифікація галогенклатрохелатів <i>d</i> –металів реакціями з S-,O-,N-нуклеофілами	36
1.4.2. Кадмій–промотовані реакції нуклеофільного заміщення галогенклатрохелатів заліза(II)	38
1.5. Огляд метал–промотованих реакцій, як потенційних методів функціоналізації галогенклатрохелатів заліза(II)	39
1.5.1. Купрум–промотовані реакції обміну галогенів для ароматичних та гетероароматичних сполук	39
1.5.2. Сучасні методи трифлуорометилування та перфлуороарилування.	41
1.5.3 Паладій–промотовані реакції утворенням C–C зв'язку для функціоналізації клатрохелатів	47
1.6. Методи фізико-хімічного дослідження функціоналізованих макробіциклічних <i>трис</i> –діоксиматів <i>d</i> –металів.	53
<i>Висновки до розділу I</i>	59

РОЗДІЛ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА: МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ КОМПЛЕКСІВ ТА ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	61
2.1 Вихідні речовини та матеріали	61
2.2 Використані у роботі фізико-хімічні методи дослідження	62
2.3 Методики синтезу модифікованих клатрохелатів заліза(II)	64
2.3.1 Синтез сольватокомплексів купрум(I) та (1-орто-карбораніл)триметилборату літію	64
2.3.2 Методики синтезу макроциклічних прекурсорів та вихідних гаоогенозаміщених <i>трис</i> –діоксиматних комплексів заліза(II)	68
2.4. Методики синтезу клатрохелатів заліза (II) з трифлуорометильними та перфлуороарильними реберними замісниками	70
2.4.1 Купрум–промотоване трифлуорометилування комплексу $\text{FeBd}_2(\text{I}_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ (1*)	71
2.4.2 Купрум–промотоване перфлуороарилування йодозаміщених клатрохелатів заліза(II) $\text{FeBd}_2(\text{I}_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ (1*) та $\text{Fe}(\text{I}_2\text{Gm})_3(\text{ВнС}_4\text{Н}_9)_2$ (7)	72
2.5. Методики синтезу клатрохелатів заліза (II) з арильними та етинільними реберними фрагментами	73
<i>Висновки до розділу 2</i>	77
РОЗДІЛ 3 СИНТЕЗ НОВИХ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ КЛАТРОХЕЛАТІВ ЗАЛІЗА(II) З ВИКОРИСТАННЯМ КУПРУМ–ПРОМОТОВАНИХ РЕАКЦІЙ	78
3.1 Синтез, будова та властивості реберно-функціоналізованих клатрохелатів заліза(II) з трифлуорометильними та перфлуороарильними замісниками	78
3.1.1 Купрум–промотоване трифлуорометилування дийодозаміщених клатрохелатів заліза(II)	78

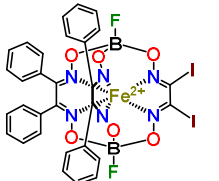
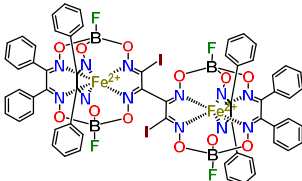
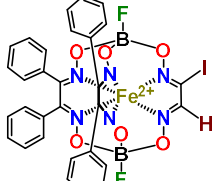
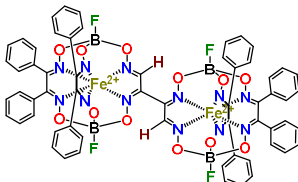
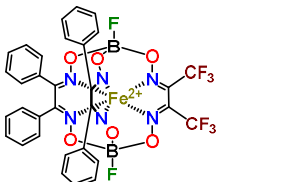
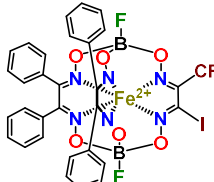
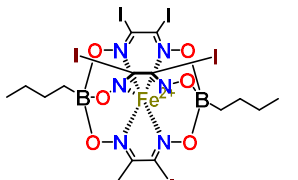
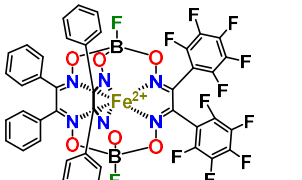
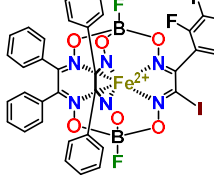
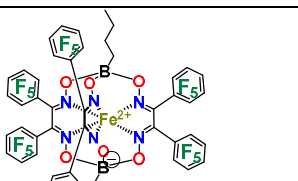
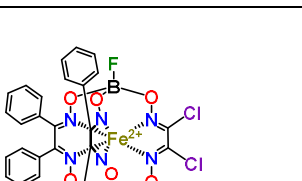
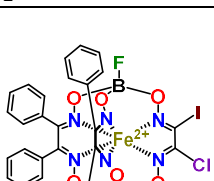
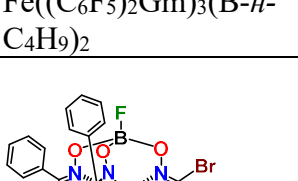
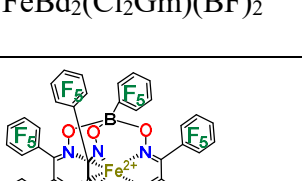
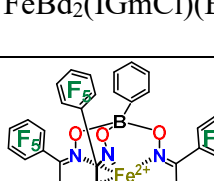
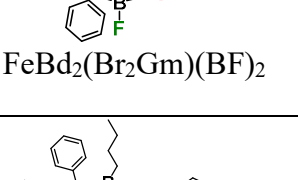
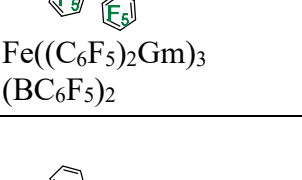
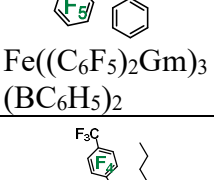
3.1.2. Синтез реберно–функціоналізованих клітинних комплексів заліза(II) з перфлуороарильними замісниками	84
3.1.3 Купрум–промотований обмін атому галогену в дихлороозаміщеному клатрохелаті заліза(II). Особливості реакцій обміну галогену	87
3.2 Спектроскопічні дослідження та будова функціоналізованих комплексів	90
3.3 Електрохімічні властивості клатрохелатів заліза(II) з трифлуорометильними та перфлуорофенильними замісниками в хелатуючих фрагментах	107
<i>Висновки до розділу 3</i>	111
РОЗДІЛ 4 ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ МАКРОБІЦКЛІЧНОГО ЛІГАНДУ ГАЛОГЕНОЗАМІЩЕНИХ КЛАТРОХЕЛАТІВ ЗАЛІЗА(II) ПАЛАДІЙ–КАТАЛІЗОВАНИМИ РЕАКЦІЯМИ КРОСС–СПОЛУЧЕННЯ	
4.1 Паладій– та паладій/купрум-каталізовані реакції утворення вуглець–вуглецевого зв’язку <i>віц</i> –заміщених галогенклатрохелатів заліза(II)	114
4.1.1 Паладій–промотовані реакції перехресного сполучення <i>віц</i> –заміщених галогенклатрохелатів заліза(II) з органоборними сполуками	115
4.1.2 Паладій/купрум-каталізовані реакції перехресного сполучення між <i>віц</i> –заміщеними дийодоклатрохелатами заліза(II) та термінальними ацетиленами (реакція Соногашира)	120
4.1.3 Спектроскопічні дослідження та будова клатрохелатних комплексів заліза(II)	122
4.2 Синтез, будова та властивості клатрохелатів заліза(II) з нееквівалентними α –фурилдіоксиматними реберними фрагментами	134
4.2.1 Постадійний темплатний синтез клатрохелатів заліза(II) з α –фурилдіоксиматними реберними фрагментами	134

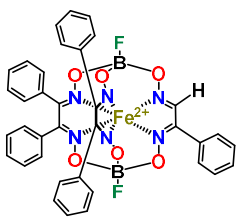
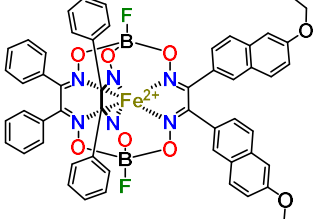
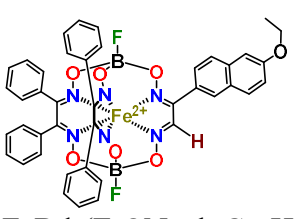
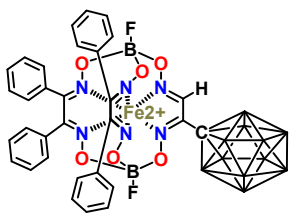
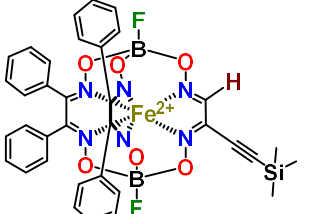
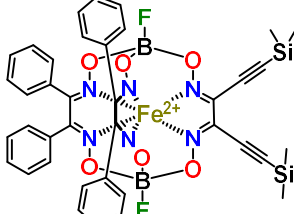
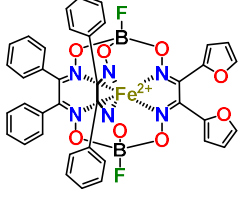
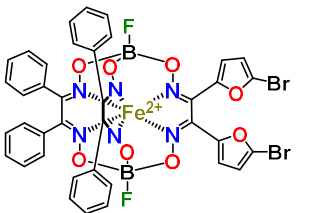
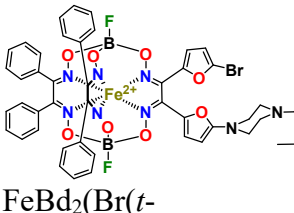
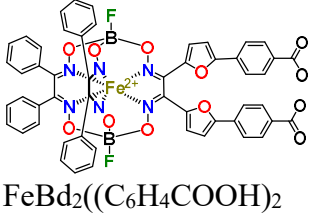
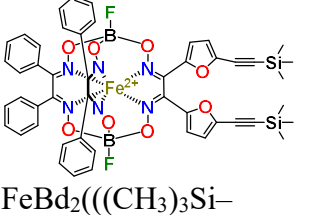
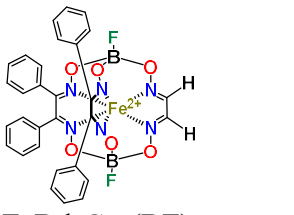
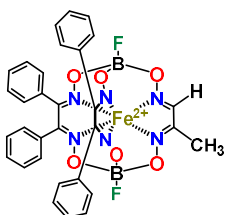
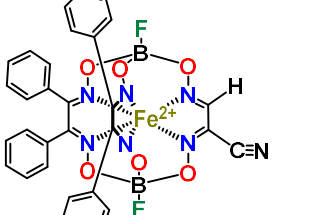
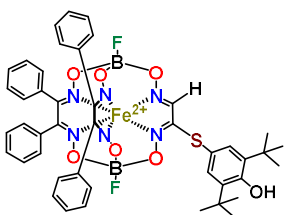
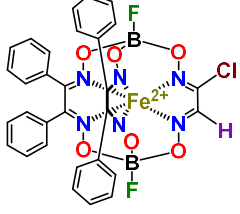
4.2.2 Реакції нуклеофільне заміщення термінальних атомів броду в фурилдіоксиматних реберних фрагментах клатрохелатів заліза(II)	137
4.2.3 Паладій– та паладій/купрум–промотовані реакції перехресного сполучення	138
4.3 Спектроскопічні дослідження та будова функціоналізованих комплексів	139
<i>Висновки до розділу 4</i>	151
ВИСНОВКИ	153
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	156
ДОДАТОК А	181
ДОДАТОК Б	184
ДОДАТОК В	185
ДОДАТОК Г	186
ДОДАТОК Д	194

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

Alk	Алкіл
Ar	Арил
Bu	бутил
X,Y	Апікальні фрагменти
Hal	Галоген
Bd	Бензилдиоксим
Gm-Hal ₂	Дигалогенодіксим
Gm-Cl ₂	Дихлородіоксим
Gm-Br ₂	Дибромодіоксим
Gm-I ₂	Диiodодіоксим
NMP	N-метилпірролідон
ГМФА	Гексаметилфосфортриамід
ДМФ	Диметилформахід
ІЗ	Ізомерний зсув
КР	Квадрупольне розщеплення
СПЗ	Смуга переносу заряду
Рс	Фталоціанін
ТАП	Тригональна антипризма
ТП	Тригональна призма
MS	Масс–спектрометрія
ESI	Електроспрей іонізація
ТШХ	Тонкошарова хроматографія

Нумерація клатрохелатних комплексів заліза(II) синтезованих з використанням метал–промотованих реакцій.

№	Хімічна формула	№	Хімічна формула	№	Хімічна формула
1* [79]	 $\text{FeBd}_2(\text{I}_2\text{Gm})(\text{BF})_2$	2* [81]	 $\{\text{FeBd}_2\text{IGm}(\text{BF})_2\}_2$	3 [79]	 $\text{FeBd}_2(\text{IGmH})(\text{BF})_2$
4* [81]	 $\{\text{FeBd}_2(\text{HGm})(\text{BF})_2\}$	5 [77]	 $\text{FeBd}_2((\text{CF}_3)_2\text{Gm})(\text{BF})_2$	6 [77]	 $\text{FeBd}_2((\text{CF}_3)\text{GmI})(\text{BF})_2$
7 [78]	 $\text{Fe}(\text{I}_2\text{Gm})_3(\text{B-H-C}_4\text{H}_9)_2$	8 [78]	 $\text{FeBd}_2((\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Gm})(\text{BF})_2$	9 [78]	 $\text{FeBd}_2((\text{C}_6\text{F}_5)\text{GmI})(\text{BF})_2$
10 [78]	 $\text{Fe}((\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Gm})_3(\text{B-H-C}_4\text{H}_9)_2$	11* [83]	 $\text{FeBd}_2(\text{Cl}_2\text{Gm})(\text{BF})_2$	12 [76]	 $\text{FeBd}_2(\text{IGmCl})(\text{BF})_2$
13* [84]	 $\text{FeBd}_2(\text{Br}_2\text{Gm})(\text{BF})_2$	14* [40]	 $\text{Fe}((\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Gm})_3(\text{BC}_6\text{F}_5)_2$	15* [40]	 $\text{Fe}((\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Gm})_3(\text{BC}_6\text{H}_5)_2$
16* [35]	 $\text{FeBd}_3(\text{B-H-C}_4\text{H}_9)_2$	17* [85]	 $\text{FeBd}_3(\text{BF})_2$	18* [53]	 $\text{Fe}((\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{S})_2\text{Gm})_3(\text{B-H-C}_4\text{H}_9)_2$

19* [53]	 $\text{FeBd}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{GmH})(\text{BF})_2$	20 [82]	 $\text{FeBd}_2((\text{EtONapht})_2\text{Gm})(\text{BF})_2$	21 [82]	 $\text{FeBd}_2(\text{EtONaphtGmH})(\text{BF})_2$
22 [80]	 $\text{FeBd}_2(\text{HGm}(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}))(\text{BF})_2$	23 [82]	 $\text{FeBd}_2((\text{Me}_3\text{Si})\text{C}\equiv\text{CGmH})(\text{BF})_2$	24 [82]	 $\text{FeBd}_2(((\text{Me}_3\text{Si})\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Gm})(\text{BF})_2$
25 [65]	 $\text{FeBd}_2\text{Fd}(\text{BF})_2$	26 [65]	 $\text{FeBd}_2(\text{Br}_2\text{Fd})(\text{BF})_2$	27 [65]	 $\text{FeBd}_2(\text{Br}(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{Cppz})\text{Fd})(\text{BF})_2$
28 [65]	 $\text{FeBd}_2((\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2\text{Fd})(\text{BF})_2$	29 [65]	 $\text{FeBd}_2(((\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Fd})(\text{BF})_2$	30* [85]	 $\text{FeBd}_2\text{Gm}(\text{BF})_2$
31* [85]	 $\text{FeBd}_2\text{Mm}(\text{BF})_2$	32* [79]	 $\text{FeBd}_2(\text{HGm}(\text{CN}))(\text{BF})_2$	33* [45]	 $\text{FeBd}_2(\text{PLSGmH})(\text{BF})_2$
34* [33]	 $\text{FeBd}_2(\text{HGmCl})(\text{BF})_2$				

Примітка: * – клатрохелати заліза(II) отримані іншими дослідниками, які обговорюються в даній роботі

ВСТУП

Актуальність теми. Клатрохелати *d*-металів є координаційними сполуками нового типу, в яких іон металу знаходиться в порожнині утвореній об'ємним тривимірним лігандом та є ізольованим від впливу зовнішніх факторів. Інкапсуляція йону металу в жорсткому макробіциклічному оточенні обумовлює низьку токсичність, хімічну та фотохімічну стійкість цих сполук, їх здатність до зворотніх редокс-процесів та схильність до утворення впорядкованих молекулярних структур. Такі комплекси привертають увагу фахівців з координаційної, супрамолекулярної хімії, біохімії та молекулярної біології. Було показано, що реберно-функціоналізовані клатрохелати можуть бути застосовані як медіатори переносу електрону в електрохімічних сенсорах, в моделюванні процесів електронного переносу в біологічних системах, як молекулярні перемикачі, компоненти ініціюючих систем для радикальної полімеризації олефінів та електрокаталізatori отримання водню. Особливості електронної та просторової будови клатрохелатних комплексів дозволяють розглядати їх як топологічну альтернативу важливих макроциклічних природних сполук (гемоглобіну, хлорофілу, ензимів та ін.), що без сумніву, є перспективним для вирішення ряду теоретичних та прикладних завдань хімії координаційних сполук, супрамолекулярної хімії, біохімії та молекулярній біології. Введення функціоналізуючих замісників різної природи в хелатуючі фрагменти надає можливість отримувати комплекси зі заздалегідь заданими фізичними та фізико-хімічними властивостями. На сьогоднішній день методом темплатного синтезу отримано та досліджено значну кількість симетричних макробіциклічних клатрохелатних комплексів металів (Fe^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Co^{1+} та Ru^{2+}). Проте цей метод накладає низку обмежень на отримання цільових комплексів з певними фармакофорними замісниками ($-\text{CF}_3$, $-\text{C}_6\text{F}_5$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$, $-(\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})_n-\text{R}'$, $-\text{C}(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$ та ін.), що унеможливорює синтез клатрохелатних комплексів заданої топології та функціональності.

Тому, безумовно, розробка нових та адаптація відомих методів та методик для синтезу реберно-функціоналізованих клатрохелатних комплексів, пошук оптимальних субстратів та каталізаторів для модифікації лабільних груп цих сполук, а також дослідження властивостей синтезованих клатрохелатних комплексів, є важливою та актуальною проблемою.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалась відповідно до планів науково-дослідних робіт Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України: “Синтез та будова нових координаційних і гібридних металовмісних прекурсорів для фото- і електроперетворювачів, оптоелектроніки, голографії та інш.”, № держ.реєстрації 0108U004604 (01.01.08 – 31.12.2012); “Стратегія і шляхи хімічної гібридизації функціональних систем і речовин.”, № держ.реєстрації 0112U002295 (01.01.12 – 31.12.2016); ”Поліфункціональні та багатоцентрові клітинні комплекси з інкапсульованим іоном металу – прекурсори топологічних ліків, діагностичних і фармацевтичних препаратів”(Двосторонній договір між НАН України та РФФД, № держ.реєстрації 0112U004235 (4.04.12 – 31.12.2013); “Фізико-неорганічна та координаційна хімія кластерних, макроциклічних, супрамолекулярних і композиційних функціональних сполук та речовин”, № держ.реєстрації 0113U001114 (01.01.13 – 31.12.2017); ”Дизайн та розробка нових топологічних ліків на основі клітинних сполук” (Акція Марії Кюрі "Міжнародний обмін науковими кадрами" FP7-PEOPLE-2011-IRSES, № 295160 (1.01.2012–31.12.2015); ”Синтез фотоактивних речовин для створення високовпорядкованих мономолекулярних шарів з зовні керованими оптичними і сорбційними властивостями”, № держ.реєстрації 0114U000718 (17.03.2014 – 31.12.2014); “Розробка макроциклічних металокомплексів для фото-індукованого руйнування нерозчинних білкових агрегатів, що утворюються при нейродегенеративних захворюваннях” (Спільна програма наукових проектів НАН України та УНТЦ) № держ.реєстрації 0114U002727 (1.02.14 – 31.01.16); ”Координаційна, медична хімія моно-, бі-,

гетерометалічних, різнолігандних комплексів "металів життя" – Fe, Co, Cu, Mo та цитостатиків – Pd, Rh, Ru, Ga з модифікованими, біоспорідненими та біоактивними молекулами протипухлинної, противірусної, протирезорбційної дії.", № держ.реєстрації 0116U004025 (2016 – 2020).

Мета та задачі дослідження: Метою роботи є розробка нових синтетичних методів та методик отримання несиметричних та функціоналізованих клатрохелатів заліза(II), встановлення особливостей будови отриманих комплексів, їх спектральних характеристик та фізико–хімічних властивостей.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв’язати наступні завдання:

- розробити методи трифлуорометилювання та перфлуороарилування галогенозаміщених клатрохелатів заліза(II) з використанням купрум-промотованих реакцій;
- розробити методи синтезу різногалогенідних клатрохелатних комплексів заліза(II) за допомогою купрум–промотованих реакцій обміну атомів галогенів гомогалогенідних макробіциклічних прекурсорів;
- провести функціоналізацію галогенозаміщених клатрохелатів заліза(II) з використанням паладій– та паладій/купрум–промотованих реакцій перехресного сполучення;
- розробити методи та методики синтезу клатрохелатів заліза(II) з нееквівалентними реберними фрагментами;
- дослідити хімічний склад, електронну та просторову будову, фізико–хімічні властивості синтезованих сполук.

Об'єкти дослідження: галогенозаміщені та функціоналізовані несиметричні макробіциклічні *трис–α*–діоксимати заліза (II).

Предмет дослідження: вивчення Cu– та Pd–промотованих реакцій галогенозаміщених клатрохелатів та їх застосування для синтезу нових несиметричних клатрохелатних комплексів заліза(II) заданої хімічної та

просторової будови, дослідження їх структури та фізико–хімічних властивостей.

Методи дослідження: для дослідження хімічного складу, електронної та просторової будови синтезованих клатрохелатів заліза(II) використовувались наступні фізичні та фізико–хімічні методи дослідження – елементний аналіз (C, H, N, Br, F), мультіядерна (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{11}B) ЯМР–спектроскопія, ІЧ–спектроскопія, електронна спектроскопія поглинання, рентгеноструктурний аналіз, газова та рідинна хроматографія, циклічна вольтамперометрія та мас–спектрометрія.

Наукова новизна одержаних результатів. Синтезовано та охарактеризовано 17 нових координаційних клатрохелатних сполук заліза(II). Їх будову та властивості підтверджено сукупністю сучасних фізичних та фізико–хімічних методів. Встановлено молекулярну та кристалічну будову 12 комплексних сполук.

Розроблено метод трифлуорометилювання галогеноклатрохелатів заліза(II). Досліджено стабілізуючий вплив бідентантного ліганду, а саме, S,S-диметилетилендисульфиду, на купрум–органічний інтермедіат CuCF_3 . Встановлено, що такий метод трифлуорометилювання є ефективним для одержання електронодефіцитних систем з перфлуороалкільними замісниками.

Вперше синтезовано макробіциклічні *трис*–діоксимати заліза(II) з перфлуороарильними замісниками безпосередньо зв'язаними з клатрохелатним остовом. Показано ефективність використання купратного металорганічного реагенту CuC_6F_5 у реакціях їх отримання.

Вперше розроблено та реалізовано купрум–промотовану реакцію обміну атомів галогенів в реберному фрагменті макробіциклічного каркасу клатрохелатів заліза(II). Показано, що застосування системи CuI – N–метилпіролідон дозволяє отримати різногалогенідні клатрохелатні сполуки заліза(II).

Вперше проведено направлену реберну функціоналізацію галогенозаміщених клатрохелатів заліза(II) з застосуванням паладій–

промотованих реакцій арилування (реакції Сузуки) та паладій/купрум–промотованих реакцій етинілування (реакції Соногашира).

Розроблено методику селективного бромовання α -фурилдіоксиматних клатрохелатів заліза(II). Реалізовано подальшу функціоналізацію дибромо- α -фурилдіоксиматних фрагментів отриманих галогеноклатрохелатних прекурсорів за допомогою паладій– та паладій/купрум–промотованих реакцій.

Практичне значення одержаних результатів. Удосконалені та розроблені методи синтезу клатрохелатних комплексів заліза(II) дозволяють цілеспрямовано одержувати та селективно функціоналізувати галогенозаміщені клатрохелати заліза(II) як реакційноздатні макробіциклічні прекурсори. Застосування запропонованих нових металоорганічних купратних реагентів дозволяє синтезувати сполуки з заданими топологічними групами. Показано можливість модифікації клатрохелатних систем заліза(II) з застосуванням паладій– та паладій/купрум–промотованих реакцій перехресного сполучення. Результати роботи суттєво доповнюють знання в області координаційної хімії макробіциклічних *трис*-діоксиматних комплексів металів і можуть бути використані при підготовці курсу лекцій з координаційної хімії клатрохелатів, написанні монографій а також при складанні довідникових баз даних.

Особистий внесок здобувача. Постановка мети та основних завдань роботи, вибір об'єктів дослідження, обговорення одержаних результатів та їх інтерпретація виконані автором спільно з науковим керівником д.х.н. О.А. Варзацьким та проф., д.х.н. Я.З. Волошиним (Інститут елементорганічних сполук ім. А.Н. Несмеянова РАН). Основний об'єм експериментальної роботи (синтез вихідних речовин та розробка методик функціоналізації клатрохелатного остову) виконано безпосередньо автором. Аналіз, інтерпретація та узагальнення експериментальних даних, підготовка публікацій проведено як самостійно, так і у співавторстві з іншими дослідниками.

Автор виражає глибоку вдячність співробітникам Інституту елементорганічних сполук ім. А.Н. Несмеянова РАН: проф. Я.З. Волошину (отримання монокристалів), к.х.н. І.Г. Белой (підготовка публікацій), д.х.н. А.С. Белову та д.х.н. В.В. Новікову (спектроскопічні дослідження), к.х.н. А.В. Вологжаніній (рентгеноструктурні дослідження), к.х.н. С.В. Долганову (електрохімічні дослідження) та к.х.н. С.В. Свідлову (Інститут органічної хімії ім. Н.Д. Зелінського РАН) за участь в постановці експериментів та обговоренні результатів на всіх етапах роботи.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи доповідалися на фахових конференціях: Конференція молодих учених і аспірантів Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України (15–16 листопада 2012 р., 15–16 листопада 2014 р., 15–16 листопада 2016 р. Київ, Україна), 9–та Всеросійській конференції "Хімія фтору" (22–26 жовтня 2012 р., Москва, Росія), European Conference on Boron Chemistry (2013, Radziejowice, Poland), XIX–та Українська конференція з неорганічної хімії (7–11 вересня 2014 р. Одеса, Україна), XX–та Українській конференції з неорганічної хімії до 100–річчя заснування Національної академії наук України за участю закордонних учених (17–20 вересня 2018 р., Дніпро, Україна).

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 6 статей, 5 з яких у зарубіжних виданнях, що індексуються основними світовими наукометричними базами WOS та SCOPUS, та 7 тезах доповідей.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, чотирьох розділів, висновків, переліку використаних джерел (220 найменування). Дисертація викладена на 195 сторінках машинописного тексту, що містить 75 рисунків, 21 таблицю та 5 додатків.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

В останні роки увагу спеціалістів в різних областях координаційної, супрамолекулярної та органічної хімії приваблює розробка стратегій синтезу все більш складних молекулярних та супрамолекулярних архітектур, зокрема, клітинних комплексів з інкапсульованими органічними та неорганічними аніонами, катіонами та нейтральними молекулами. Макробіциклічні сполуки – відносно новий, маловивчений клас речовин, яким притаманні незвичні фізичні, фізико-хімічні і хімічні властивості. Моделі важливих біологічних систем, мембранний транспорт, переносники електронів, високоселективні та високочутливі аналітичні реагенти, каталізатори фотохімічних та окисно-відновних процесів, катіон- та аніон-рецептори – такий далеко не повний перелік реалізованих можливостей комплексів з капсульованим іоном металу [1–11].

Основний підхід до синтезу таких сполук використовує реакції темплатного синтезу (синтез на матриці), в процесі якого іон металу організовує, орієнтує і активує реагуючі компоненти. Особливістю цих макробіциклічних лігандів є те, що ліганд не існує у вільному вигляді (за межами комплексу). Разом з тим для клатрохелатів притаманна конформаційна жорсткість і фіксований розмір порожнини, це суттєво обмежується розмір інкапсульованого йону металу. Тому набір відомих каркасних лігандів та йонів металів, інкапсульованих даними лігандами, значно обмежений [12]. Унікальні властивості клатрохелатів (хімічна стійкість, оптичні властивості, редокс поведінка та ін.) представляють безсумнівний інтерес як для координаційної та супрамолекулярної хімії так і суміжних областей, зокрема біохімії, органічної хімії.

1.1 Загальні уявлення про клатрохелати як координаційні сполуки з інкапсульованим іоном d -металів

Термін клатрохелати – (від лат. «clāthrātus» це оснащений решіткою або укладений в клітку), запропонований Д. Бушем в 1964 р. За концепцією Д. Буша «хімічний темплат орієнтує атоми відносно одного чи декількох геометричних положень таким чином, щоб досягти певного зв'язування»[13]. Вперше макробіциклічні комплекси були отримані Д. Бастоном і Н. Роузе в 1968 р [14] та незалежно від них Умландом та спів. в 1969 р. [15]. **Клатрохелатами** прийнято називати сполуки з інкапсульованим іоном металу в об'ємній тривимірній порожнині макрополіциклічного ліганду, ізольованим від впливу зовнішніх факторів. Клатрохелати відносяться до азаполієнових макробіциклічних комплексів з металохелатним фрагментом, так як в основі каркасу містять диімінатний фрагмент.

Макробіциклічні комплекси можна розділити на два основних типи:

- Конформаційно-лабільні (краун-ефіри, криптанди, криптати, сепулкрати, саркафагірати) [16–21];
- Конформаційно-жорсткі (*трис*-діоксимати, *трис*-оксимгідразонати, *трис*-азиноксимати та ін.) [22–26];

Принципова відмінність між ними полягає в тому, що конформаційно-лабільні макробіциклічні ліганди можуть існувати не лише у вигляді комплексів з іоном металу, а й у вигляді безметальних макробіциклічних лігандів. Конформаційно-жорсткі макробіциклічні ліганди неможливо отримати у вільному вигляді, так як енергія відштовхування шести ендоциклічних донорних груп, електростатичне відштовхування двох негативно заряджених апікальних фрагментів перевищує енергію хімічного зв'язку і не може бути зменшеною шляхом зміни конформації без руйнування остову молекули. В цьому випадку ліганд утворюється та існує виключно у вигляді комплексу. Саме комплексоутворення являється передумовою існування ліганду [27–30].

З класу конформаційно-жорстких макробіциклічних комплексів закономірно виділити в окрему групу макробіциклічні *трис*-діоксимати, в яких посилена взаємодія між катіоном металу та негативно зарядженим лігандом. Макробіциклічні *трис*-діоксимати відносяться до особливого типу дуже стійких та кінетично інертних поліядерних металохелатів. Кожен структурний елемент клатрохелату (три α -діоксиматні фрагменти, центральний іон металу та дві апікальні зшиваючі групи) можна розглядати як темплат для основи молекулярної самозборки клатрохелату. Заряд катіону металу в цих комплексних сполуках повністю або частково компенсується негативним зарядом, локалізованим на зшиваючих групах [31].

Донорними атомами в макробіциклічних *трис*-діоксиматних комплексах виступають атоми азоту трьох діоксимних груп макрополіциклічного ліганду, а його фрагменти зв'язані двома "зшиваючими" групами Y та Q на (рис. 1.1). Всередині об'ємної порожнини, створеної лігандом, розміщується інкапсульований іон металу, який екранується від впливу зовнішніх факторів [31]. Основними структурними одиницями в макробіциклічному ліганді є **а**, **б**, **с** (рис. 1.1). Для конформаційно-жорстких макробіциклів всі фрагменти структурно важливі і тільки їх одночасне накладання утворює молекулярну структуру клатрохелатного комплексу, [32].

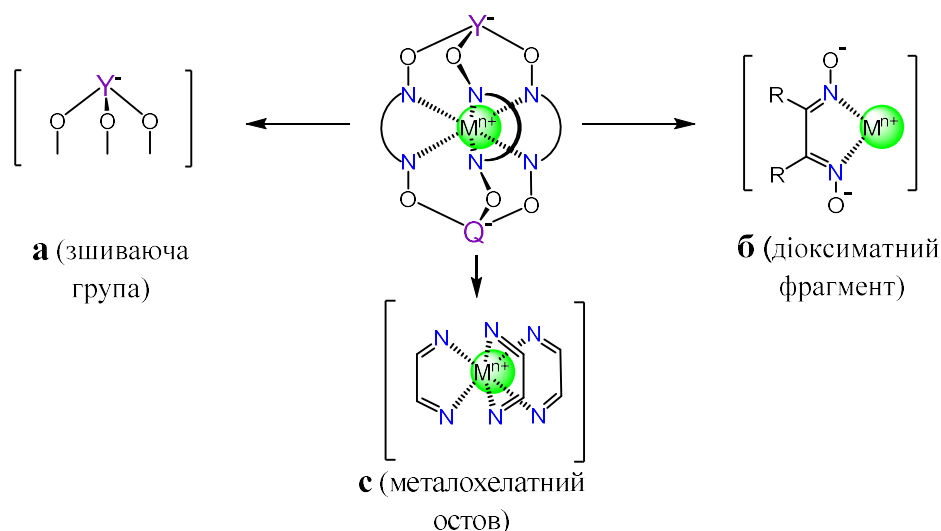


Рисунок 1.1 – Будова конформаційно-жорсткого макробіциклічного ліганду

1.2 Особливості синтезу макробіциклічних *трис*–діоксиматів *d*–металів

Характер зшиваючих груп та діоксиматних фрагментів визначає один з підходів до класифікації клатрохелатів *d*–металів за їх симетрією. Макробіциклічні *трис*–диімінатні комплекси класифікують на симетричні (**а**) та несиметричні; несиметричні клатрохелатні комплекси в свою чергу ділять на аксіально-несиметричні (містять дві різні апікальні (зшиваючі) групи **б**, **г**) та меридіально-несиметричні (містять у складі комплексу нееквівалентні діоксиматні (реберні) фрагменти **в**, **г**)(рис. 1.2) [33].

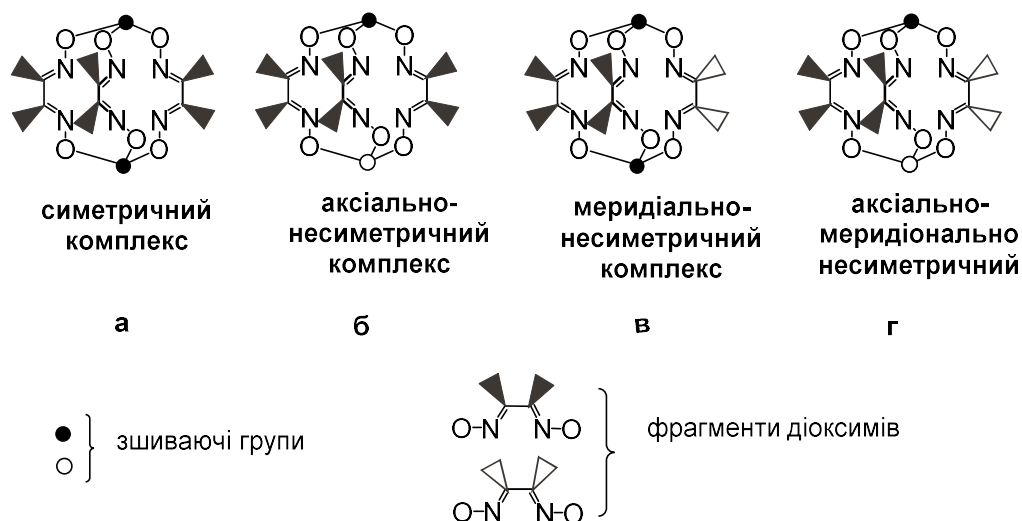


Рисунок 1.2 – Класифікація клатрохелатних комплексів за їх симетрією

В літературі описано два підходи до отримання клатрохелатних комплексів *d*–металів – темплатний синтез та модифікація макробіциклічних прекурсорів.

При темплатному синтезі іон металу належним чином орієнтує та активує молекули конденсуючих речовин виконуючи роль своєрідної матриці, яка саме і визначає будову речовини що утворюється [34]. При темплатному синтезі макробіциклічних *трис*–діоксиматів *d*–металів як лігандні синтони використовують два типи сполук: 1) ліганди з донорними фрагментами (α –

діоксими); 2) зшиваючі агенти (кислоти Льюїса). Найбільш ефективними зшиваючими агентами для α -діоксимів є сполуки бору, в яких атом бору знаходиться в тригональному оточенні і є кислотою Льюїса. Отже в даному випадку темплатний синтез макробіциклічних *трис*-діімінатів *d*-металів можна розглядати як конденсацію трьох діоксиматних лігандів і двох зшиваючих груп на йоні металу [31].

Слід відмітити, що формування конформаційно жорсткої клатрохелатної порожнини визначає високі вимоги до певних фіксованих розмірів капсулюючого йону металу та його електронної будови, що значно обмежує набір йонів здатних до інкапсуляції. Утворення *трис*-діоксиматних макробіциклічних сполук вимагає повної геометричної комплементарності всіх складових елементів комплексу: центрального йону, трьох діоксиматних лігандів та двох апікальних груп. Шість атомів азоту трьох діоксимних груп створюють сильне поле симетрії D_3 , в результаті відбувається повне заповнення t_{2g} -рівня, що забезпечує високу стійкість електронної конфігурації відповідного йону. За даними рентгеноструктурного аналізу (РСА) відстань Me – N в таких макробіциклічних комплексах складає приблизно 1,9 Å, що (з врахуванням фізичного радіусу азоту) дає оптимальний фізичний радіус металу 0,6-0,7 Å. Для макробіциклічних *трис*-діоксиматів розмірам порожнини такого ліганду найкращим чином відповідають низькоспінові йони Fe^{2+} (0,75 Å) та Co^{3+} (0,69 Å). Дещо в меншій мірі розміру порожнини *трис*-діоксиматних клітинних лігандів відповідають розміри йонів Co^+ , Co^{2+} та Ru^{2+} . Одержати клатрохелати з іншими центральними йонами поки не вдалося [26, 31].

Метод темплатного синтезу є прикладом спонтанної самоорганізації, яка приводить до утворення високоорганізованої молекули комплексу і складається з великої кількості проміжних стадій. Визначальним фактором утворення клатрохелату являється термодинамічна стійкість а також зміщення рівноваги в результаті видалення з реакційної системи кінцевого макробіциклічного комплексу [31]. У випадку найбільш ефективного

темплату – йону заліза(II) – отримані макробіциклічні комплекси з аліфатичними [35–37], аліциклічними [38], ароматичними [35, 38–40] діоксимами та різноманітними апікальними фрагментами, що містять при атомі бору алкільні [35, 41], арильні [40, 42–43] та ін замісники [44–45].

Проте прямий синтез, незважаючи на ефективність та простоту, має ряд недоліків, основними з яких є можливість синтезу виключно симетричних комплексів, а головне, неможливість синтезу поліядерних комплексів поетапним нарощуванням макробіциклічного ланцюга.

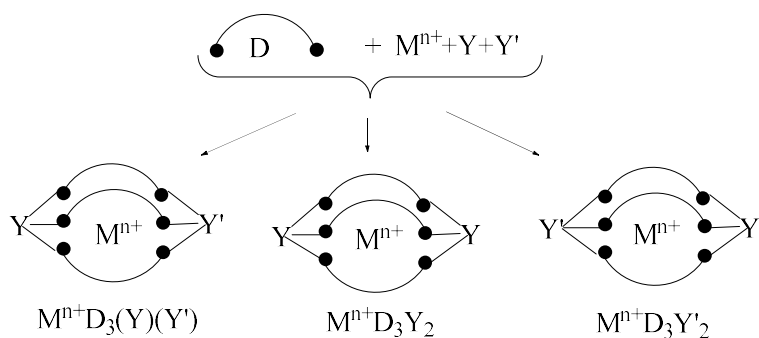
Для синтезу несиметричних клатрохелатів метод прямого темплатного синтезу мало придатний, тому що призводить до утворення найбільш стабільних симетричних продуктів або важкороздільних статистичних сумішей всіх можливих рандомерів комбінацій. Щоб обійти ці обмеження синтезу цих сполук були розроблені методи поетапного темплатного синтезу, які дозволяють поетапно конструювати тривимірний макроцикл [32]. Головна відмінність **посадаїного** темплатного синтезу від **прямого** полягає в тому, що метод передбачає синтез сполук заданої будови, реалізується поетапним синтезом комплексу з більш простих лігандних синтонів та прекурсорів, або ж модифікацію синтезованих реакційноздатних комплексів [32]. Даний метод дає можливість синтезувати несиметричні сполуки заданої структури, а також поліядерні комплекси.

В літературі описані наступні методи синтезу несиметричних *трис-*діімінатних комплексів *d*-металів:

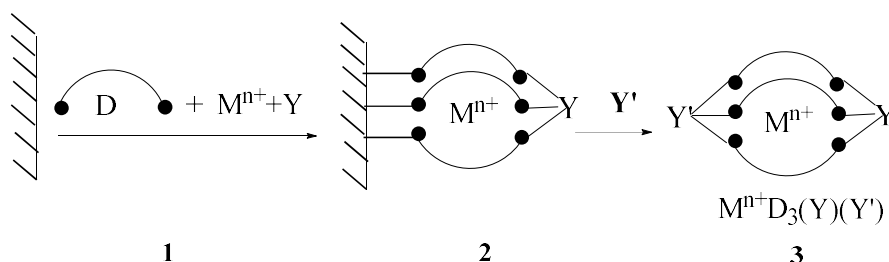
- 1) переметалювання лабільних апікальних груп [46–49];
- 2) нуклеофільне заміщення реакційно здатних атомів галогенів [50–63];
- 3) електрофільне приєднання, заміщення [59, 64–65];
- 4) вільно-радикальне заміщення [66–72];
- 5) окисно-відновні реакції інкапсульованого йону металу [43, 73];
- 6) метал-промотовані реакції нуклеофільного заміщення [65, 74–82].

Синтез аксіально-несиметричних макробіциклічних трис-діоксиматних комплексів *d*-металів.

Аксіально-несиметричні макробіциклічні трис-діоксиматні комплекси *d*-металів синтезовано за чотирма підходами: прямий статистичний синтез (рис. 1.3. А) [37], твердофазний синтез з використанням елементоксидної матриці в якості підложки та, одночасно, топохімічної захисної групи (Рисунок 1.4. Б) [85], переметалювання лабільних апікальних груп, модифікація апікальних груп [46–49].



А. прямий статистичний синтез клатрохелатів



Б. синтез клатрохелатів з використанням матриці

Рисунок 1.3 – Методи синтезу аксіально-несиметричних комплексів: статичний (А), з використанням матриці (Б)

Статичний метод через ряд недоліків мало придатний для синтезу макробіциклічних трис-діоксиматів з різними апікальними замісниками, основним з яких є розділення суміші симетричних та несиметричних комплексів (рис. 1.3, А). Вперше клатрохелати даного типу були отримані, виділені та охарактеризовані з використанням методу твердофазного синтезу [85]. В якості елемент оксидної матриці можуть виступати оксиди кремнію, алюмінію, титану. На першому етапі шляхом хемосорбції симетричного

немакроциклічного *трис*-комплексу відносно матриці твердо фазного синтезу отримують іммобілізовані на поверхні макробіцикли **2**, які під дією кислот Льюїса (BF_3 , SnCl_4 та ін.) утворюють клатрохелати з нееквівалентними апікальними фрагментами **3** (рис. 1.4 Б). В той же час під дією основ можна провести деструкцію іммобілізованого продукту на матриці з утворенням відносно стійкого іонного асоціату, який з різними зшиваючими агентами в м'яких умовах утворює несиметричні клатрохелати **3** (рис. 1.4, Б).

Використовуючи постадійне переметалювання лабільних стибій(III) вмісних апікальних груп клатрохелатів під дією більш сильних кислот Льюїса, зокрема боровмісних, (рис. 1.5) отримано макробіциклічні комплекси, які не вдавалося синтезувати прямим темплатним синтезом [46, 47].

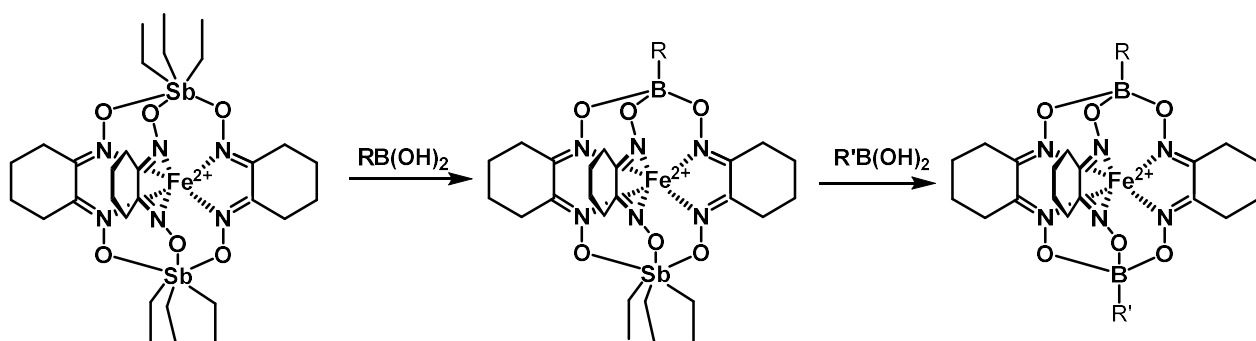


Рисунок 1.4 – Постадійна апікальна модифікація клатрохелатів шляхом реакції переметалювання

Методом переметалювання апікальних груп, а саме взаємодією змішаних *n*-бутил- або *n*-гексадецилборттриетилстибій-зшитих макробіциклічних *трис*-діоксиматів заліза(II) з фталоціанінами гафнію та цирконію(IV), які також є кислотами Льюїса, вдалося синтезувати α -діоксиматні фталоціаніноклатрохелати заліза (II), (рис. 1.5) [86].

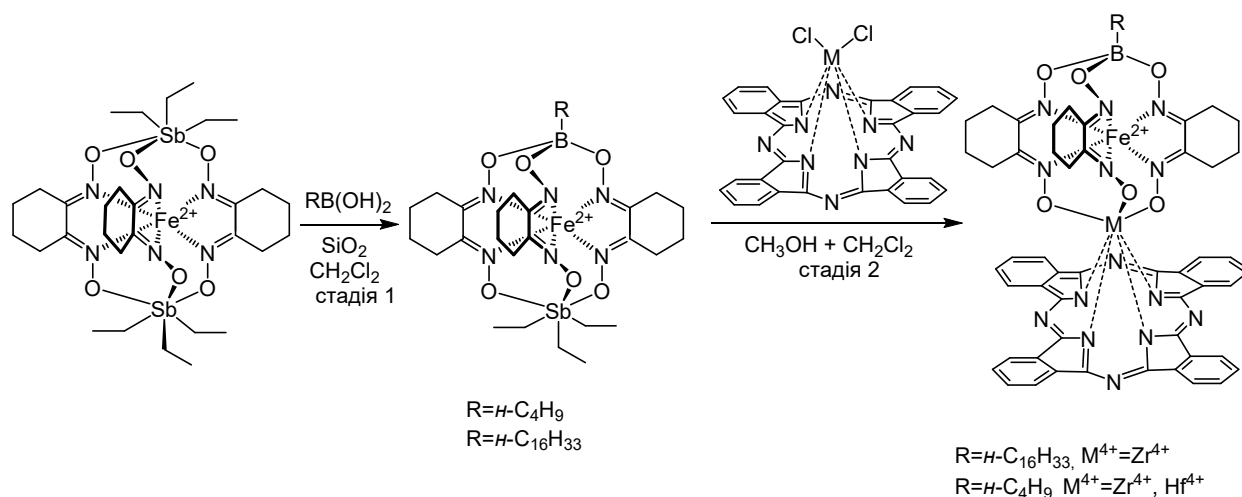


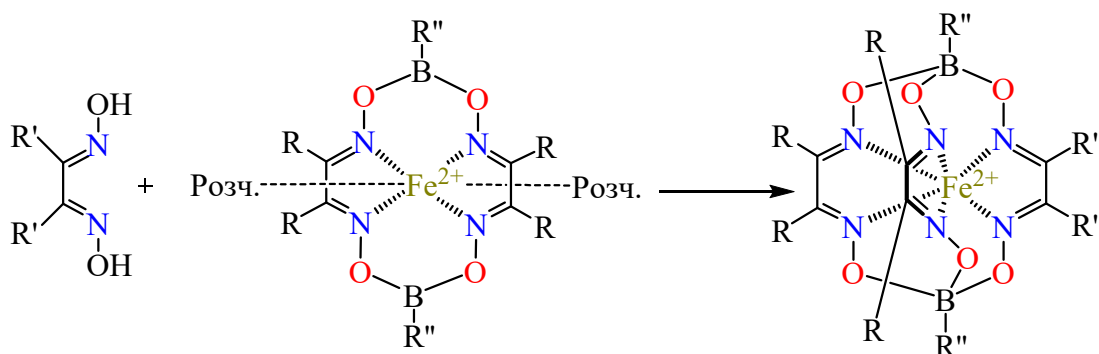
Рисунок 1.5 – Синтез гібридних α -діоксиматних фталоціаніноклатрохелатів заліза(II)

Також в літературі описаний метод отримання несиметричних біс- та *трис*-клатрохелатів паладій/купрум-промотованою реакцією (реакція Соногашира) [37].

Безсумнівною перевагою даних методів модифікації є можливість одержання клатрохелатів з різними апікальними групами, які не вдалося отримати методом прямого темплатного синтезу.

Синтез меридіонально-несиметричних макробіциклічних трис-діоксиматних комплексів d-металів.

Для синтезу меридіонально-несиметричних клатрохелатів розроблена загальна концепція постадійного темплатного синтезу [32]. Цей підхід базується на отриманні макробіциклічного комплексу з більш простого прекурсора – плоско-квадратного макроциклічного комплексу, який в свою чергу одержують конденсацією двох молекул діоксиму на йоні металу (рис. 1.6) [32].



R, 'R - меридіонально-несиметричні реберні фрагменти
R'' - апікальні групи

Рисунок 1.6 – Синтез меридіонально-несиметричних клатрохелатів

Перебіг реакції визначається наступними умовами: 1) активація макроциклічного комплексу з утворенням координаційно-ненасиченої сполуки; 2) збільшення донорної здатності α -діоксиму шляхом депротонування; 3) активація зв'язку B – F вихідного макроциклічного комплексу під дією кислоти Льюїса; 4) ефективне видалення з системи флуорид-йонів, які утворюються в результаті реакції; 5) використання полярних слабодонорних розчинників.

Розвиток даної методології дозволив отримати не лише комплекси з відмінними аліфатичними та ароматичними α -діоксимами, але й провести реакції для слабодонорних діоксимів (хлор-, дихлор-, дибром- та дийодгліоксимів), що дало змогу отримати монореберно-функціоналізовані клатрохелати [33, 44, 76, 79, 83, 87].

1.3 Галогенозаміщені клатрохелати заліза та кобальту як вихідні речовини для синтезу функціоналізованих макробіциклічних сполук

Значний вплив на хімічні та фізико-хімічні властивості клатрохелатних комплексів мають функціональні замісники в їх реберних хелатуючих фрагментах. На відміну від апікальних зшиваючих груп, реберні замісники

відчувають значно більший просторовий та електронний вплив з боку макробіциклічного остову та інкапсульованого йону металу, і, в той же час несуть значний вплив на електронну та просторову будову макробіциклічного остову, отже і інкапсульованого в порожнині ліганду йону металу.

Реберно-несиметричні галогенозаміщені клатрохелати *d*-металів, з точки зору молекулярного дизайну, поєднують в собі ряд корисних властивостей: широку варіабельність геометричних параметрів за рахунок можливості введення периферійних замісників з заданими властивостями; можливість реакційноактивних атомів галогену вступати в реакції електрофільного та нуклеофільного заміщення, що дозволяє модифікувати молекулярну платформу; залежність реакційної здатності атомів галогенів від інших периферійних замісників [26].

Галогенозаміщені клатрохелати розглядають як електронно-дефіцитні системи [78, 79, 83–84, 88, 89]. Вони легко вступають в реакції заміщення галогену під дією S-, N-, O-нуклеофілів. Регіоселективність реакцій визначається як природою нуклеофілу так і розчинника [26]. Таким чином полігалогеноклатрохелати є ефективними прекурсорами в синтезі несиметричних функціоналізованих комплексів. Слід відмітити, що існує ряд обмежень для слабких нуклеофілів – арил амінів, алкоксипохідних. Застосування жорстких умов синтезу а також сильно основних аніонів приводить до утворення важкороздільних сумішей продуктів або деструкції макроциклу [90]. В зв'язку з цим актуальним є розробка нових, регіоселективних реакцій функціоналізації полігалогеноклатрохелатів шляхом реакцій нуклеофільного заміщення.

1.4 Реакції нуклеофільного заміщення галогеноклатрохелатів *d*-металів

1.4.1 Модифікація галогеноклатрохелатів *d*-металів реакціями з S-,O-,N-нуклеофілами

Систематичне вивчення реакцій нуклеофільного заміщення дозволило отримати широкий ряд функціоналізованих клатрохелатів перспективних для молекулярного дизайну поліфункціональних та багатоцентрових структур, іммобілізації з використанням біологічних структур, а також для застосування як люмінесцентних міток та проб, каталізаторів та сенсорів. Галогенозаміщені клатрохелати хімічною поведінкою та реакційною здатністю подібні до активованих гетероциклів ряду галогеназинів, такими як, наприклад, дихлорохіноксаліни (рис. 1.7)[32].

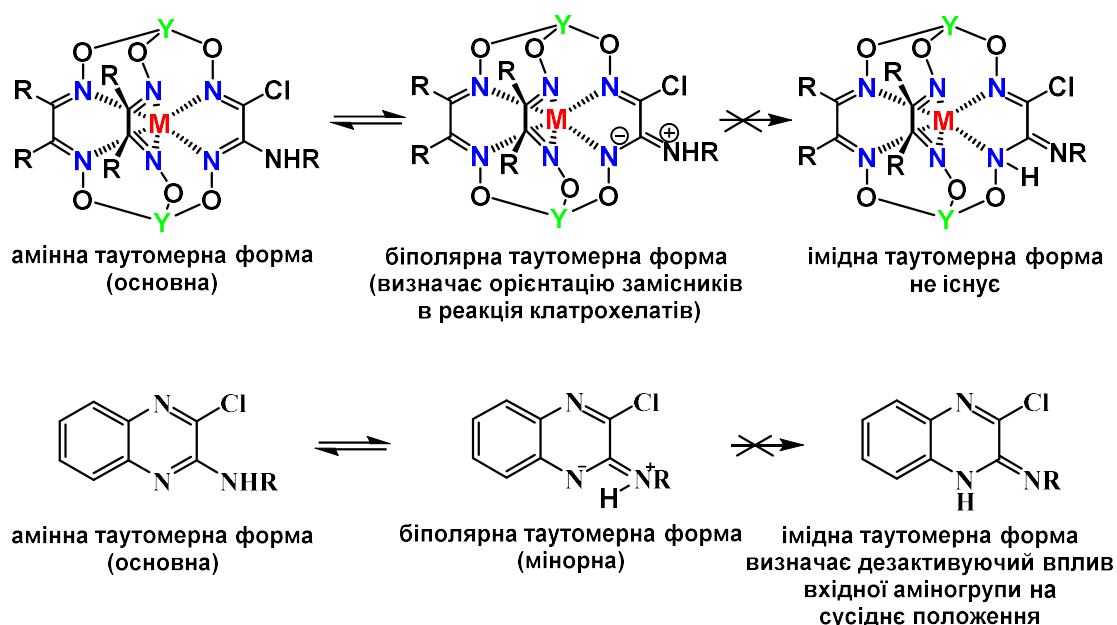


Рисунок 1.7 – Основні відмінності клатрохелатів та гетероциклічних сполук в перехідному стані [32]

Принциповою відмінністю між цими класами сполук є число реакційних центрів галогеновмісних клатрохелатів. Направлення та орієнтація нуклеофільної атаки зумовлені особливостями електронної будови та можливістю протікання редокс-процесів. Основні відмінності в перехідному стані при реакції заміщення викликані неможливістю клатрохелатів утворювати таутомерні форми, які характерні для гетероциклічних сполук, а також складним впливом орієнтуючих груп в макробіциклі, що визначається

вимогами відповідності π -електронної системи остову, електронною конфігурацією інкапсульованого йону металу та стеричними обмеженнями, викликаними конформаційною жорсткістю цього остову(ри. 1.7)[32].

Детальне вивчення реакцій нуклеофільного заміщення галогеновмісних клатрохелатів різних структурних типів (зокрема, моно-, ди-, три- та гексагалогеноклатрохелатів заліза(II)) дозволило встановити загальні закономірності, послідовність та особливості перебігу цих реакцій в залежності від природи вихідного галогеновмісного клатрохелату, особливостей будови нуклеофільних агентів та природою розчинника [26].

Тіоловмісні нуклеофіли є найбільш зручними агентами для реберної функціоналізації клатрохелатних *трис*-діоксиматів *d*-металів з використанням реакційноздатних галогеновмісних клатрохелатних прекурсорів: нуклеофільне заміщення з генерованими *in situ* тіолят-йонами протікає легко й з високими виходами. При цьому мінімальна кількість побічних продуктів утворюється при проведенні цих реакцій в апротонних розчинниках з низьким донорним числом (хлороформ, дихлорометан) [40, 50–54].

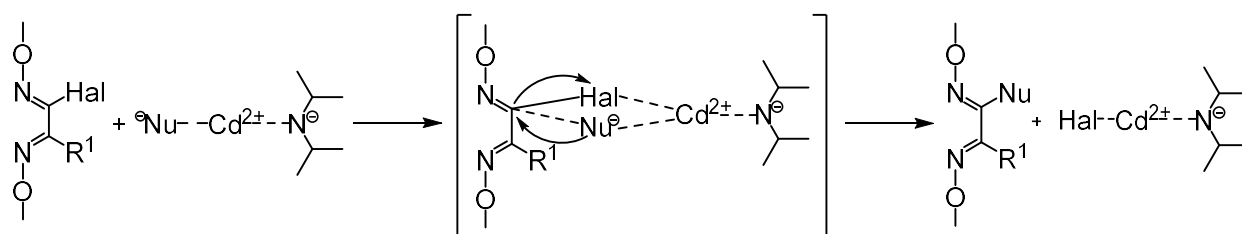
Кисневмісні нуклеофіли в присутності сильних алкоголят-аніонів, ведуть себе аналогічно тіоловмісним нуклеофілам. Реакції галогенозаміщених клатрохелатів з алкоголями лужних металів в середовищі відповідних спиртів в більшій мірі супроводжуються побічними процесами деструкції макроциклу і гідролізу зв'язку C–Hal під дією алкоголят-аніону, для якого в протогенному середовищі характерна висока основність та низька нуклеофільність. Використання апротонних слабо-сольватуєчих розчинників, зокрема триетилортоформату, дозволило зменшити основність і підвищити нуклеофільність алкоголят-аніону, в результаті чого були отримані алкоксизаміщені продукти [62, 63].

Для реакцій галогенозаміщених клатрохелатів *d*-металів з N-нуклеофілами встановлено ряд особливостей. Порядок та ступінь заміщення активних атомів галогенів залежить від: 1) будови вихідного

прекурсора (моно– та тригалогенозаміщені клатрохелати (похідні моногалогендіоксимів), наявність *віц*-дигалогенозаміщених оксимних фрагментів, гексагалогенозаміщені клатрохелати; 2) ступеня нуклеофільності аміну (аліфатичні, ароматичні, первинні, вторинні); природи розчинника. Аналізу перебігу даних реакцій присвячені роботи [32, 55–61].

1.4.2 Кадмій-промотовані реакції нуклеофільного заміщення галогеноклатрохелатів заліза(II)

На відміну від стерично неутруднених аліфатичних амінів та тіолів отримати продукти нуклеофільного заміщення слабонуклеофільними реагентами (такими як спирти, фторовані спирти, ароматичні аміни та ін..) в тих же умовах не вдавалося. Для вирішення проблеми, був запропонований метод активації зв'язку вуглець–галоген в галогенозаміщених клатрохелатах за участю кадмій-вмісних аніонів слабких О–, N–нуклеофілів як промоторів реакції [74, 75].



Nu -нуклеофільний агент

Рисунок 1.8 – Активація зв'язку C–Hal в галогеноклатрохелаті координацією аніону Cd(II)

Диамід Cd(II) активує зв'язок в галогеноклатрохелаті C–Hal шляхом координації до йону металу та формує аніонну форму нуклеофільного агенту за рахунок взаємодії з амідом кадмію, що збільшує електронну густину на реакційному сайті цього агенту (рис. 1.8).

Використання кадмій–промотованих реакцій дає можливість провести синтез в м'яких умовах і отримати великий спектр функціоналізованих комплексів.

1.5 Огляд метал–промотованих реакцій, як потенційних методів функціоналізації галогеноклатрохелатів заліза(II)

1.5.1 Купрум–промотовані реакції обміну атомів галогенів для ароматичних та гетероароматичних сполук

Метал–промотовані реакції формування вуглець–вуглецевого зв'язку (нп., реакції Сузуки, Соногашира) є дуже вибагливими до природи субстратів. Активність галогенпохідних прекурсорів в цих реакціях корелює з їх здатністю вступати в окислювальне приєднання: вона зменшується в ряду від йодидів до фторидів: $I > OTf > Br > Cl > F$. Для електроно-дефіцитних йодидів та трифлатів окислювальне приєднання до каталітичної частинки протікає легко, а для більш донорних бромідів, хлоридів, а тим паче, флуоридів це являється лімітуючою стадією, та потребує застосування високих температур, специфічних високовартісних каталізаторів. Тому синтез нових реакційно здатних вихідних галогеноклатрохелатів є важливою проблемою.

Принциповими відмінностями характеризуються реакції обміну галогену для аліфатичних та ароматичних галогенідів. Синтез алкіліодидів, алкілфлуоридів був описаний ще на початку XX століття (1910) Гансом Фінкельштейном, який заключається у взаємодії між алкілхлоридами або алкілбромідами з йодидами або фторидами лужних металів в протонних полярних розчинниках та не потребує використання каталізаторів [91]. Протилежна поведінка характерна для ароматичних ($ArHal$) та гетероароматичних ($HetHal$) галогенідів, де обмін атомів галогенів затруднюється кінетично. Для неактивованих арилгалогенідів дуже складно провести обмін атому галогену прямим синтезом. Даний метод ефективний лише для електронодефіцитних арилгалогенідів (рис. 1.9) [92].

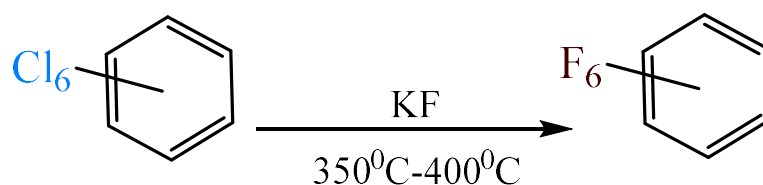


Рисунок 1.9 – Реакція обміну галогенів для електронодефіцитних арилгалогенідів

Іншим підходом до проведення реакції обміну галогенів є застосування багатостадійного синтезу, який передбачає значну кількість проміжних стадій (наприклад, від трьох до п'яти), що, в свою чергу, супроводжуються низькими виходами. Для галогенозаміщених гетероциклічних систем обов'язковою умовою в реакції обміну атомів галогену є активація галогену, яка досягається, наприклад, протонуванням гетероциклу відповідними кислотами, силільними хлорпохідних та ін. з утворенням σ -комплексу [93]. Ефективним методом активації галогену є застосування каталізаторів, в більшості випадків якими є солі купруму(I) [94].

Ефективна каталітична реакція обміну галогенів розроблена групою Бухвальда (рис. 1.10).

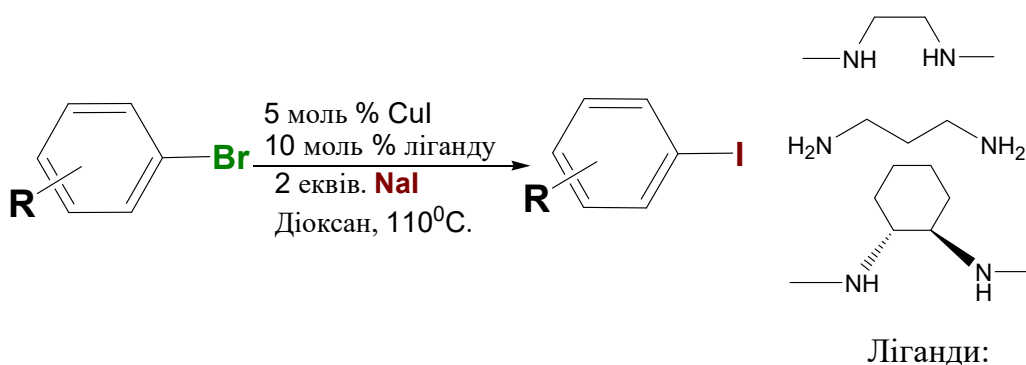


Рисунок 1.10 – Купрум–промотована реакція обміну галогену [95]

Показана ефективність застосування комплексів солей купруму(I) з вторинними алкан діамінами, як сокаталізаторами, в реакціях типу

Фінкельштейна для ароматичних сполук (рис. 1.10) [96, 97]. Запропонований аніон-радикальний механізм перебігу даної реакції представлений на рисунку 1.11.

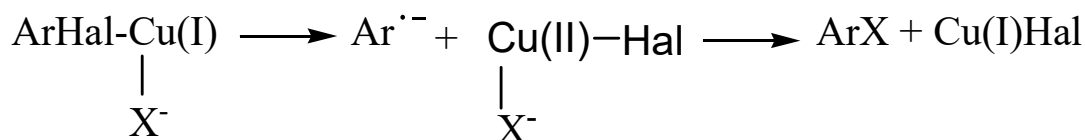


Рисунок 1.11 – Аніон-радикальний механізм купрум–промотованого обміну атому галогену

Для утворення аніон-радикального інтермедіату необхідна стадія одноелектронного відновлення координованого арилгалогеніду, з чого слідує важливість для даної реакції саме редокс-потенціалу каталізатору. Підбір реагента-співкаталізатора, в залежності від його електроно-донорних властивостей, дозволяє керувати величиною редокс-потенціалу каталізатору. Це дає можливість направленої підбору ефективних каталітичних систем для реакцій даного типу: у випадку електроно-дефіцитних арилгалогенідів – ліганди з більш високим редокс-потенціалом, нп. фосфіни, фенатроліни; для неактивованих арилгалогенідів – електроно-надлишкові ліганди, наприклад, N,N-заміщені етилендіаміни [96].

Отже, ключовим моментом ефективності застосування солей купруму(I) як каталізаторів в реакціях обміну атомів галогенів, являється можливість через відповідні ліганди керувати збільшенням або зменшенням відновних властивостей каталітичного мідного комплексу.

1.5.2 Сучасні методи трифлуорометилювання та перфлуороарилування

На сьогоднішній день отримання флуоровмісних сполук є областю органічного синтезу, яка дуже інтенсивно розвивається. Прогрес в розвитку цього напрямлення визначений високим попитом на флуоровані сполуки для створення нових функціональних матеріалів, засобів медичної хімії та агрохімії та обумовлений їх унікальними властивостями [98–105]. Хоча природних сполук зі зв'язком вуглець–флуор на сьогоднішній день виділено лише кілька десятків, проте флуоропохідні органічних речовини відіграють виключну роль в нашому житті. Для флуору характерні хімічні характеристики, які обумовлюють унікальні властивості флуорованих сполук [106–110]. Серед них найбільша з усіх хімічних елементів електронегативність (4.0), що робить зв'язок C–F дуже полярним (дипольний момент = 1.4 D), з іншого боку Ван-дер-Ваальсів радіус атому флуору (1.47 Å) лиш на 23% перевищує даний параметр для атому гідрогену (1.2 Å). Висока міцність зв'язку C–F (116 ккал·моль⁻¹) і її низька поляризуємість робить властивості флуорованих сполук дійсно особливими. Введення атомів флуору в молекулу змінює ліпофільність і розчинність сполук, суттєво впливає на основність та кислотність функціональних груп, а також схильність до утворення водневих зв'язків. При цьому змінюється їх метаболізм, мембранна проникність та ефективність зв'язування з біомішенями [99]. Важливим напрямком в медичній хімії зі застосування флуорованих сполук, який активно розвивається останнім часом, є позитронно-емісійна томографія [111]. Крім того підвищена стабільність флуороорганічних сполук робить їх робить дуже перспективними в хімії матеріалів. Зростаюча потреба в флуороорганічних речовинах в поєднанні з неможливістю отримувати їх з природних джерел сприяє розробці нових методів які б дозволили ефективно вводити флуоровану групу в виключно задане положення. Проте селективне введення атому флуору чи поліфлуороалкільного-(арильного-)замісника являється складною синтетичною задачею і в кожному окремому випадку вимагає індивідуального підходу. Існує два підходи до одержання флуорованих сполук. Перший з них – флуорування – який базується на реакції органічних сполук з флуоровмісним

реагентом, в результаті якої утворюється зв'язок C–F. Інший базується на створенні C–C зв'язку між органічною сполукою та вуглецевим активним центром, який зв'язаний з атомами флуору (флуороалкілювання, флуороарилування та ін.) (рис. 1.12). Особливий інтерес викликають сучасні синтетичні методи на основі використання металокомплексного каталізу [112–120].

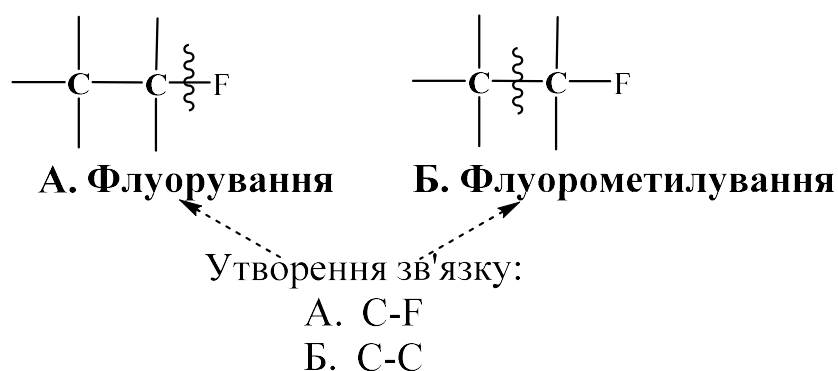
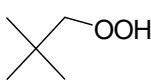
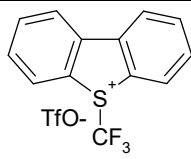
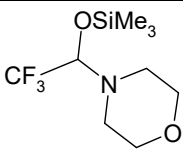
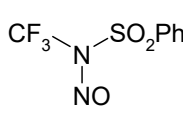
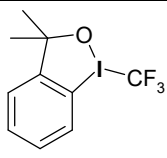
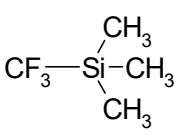


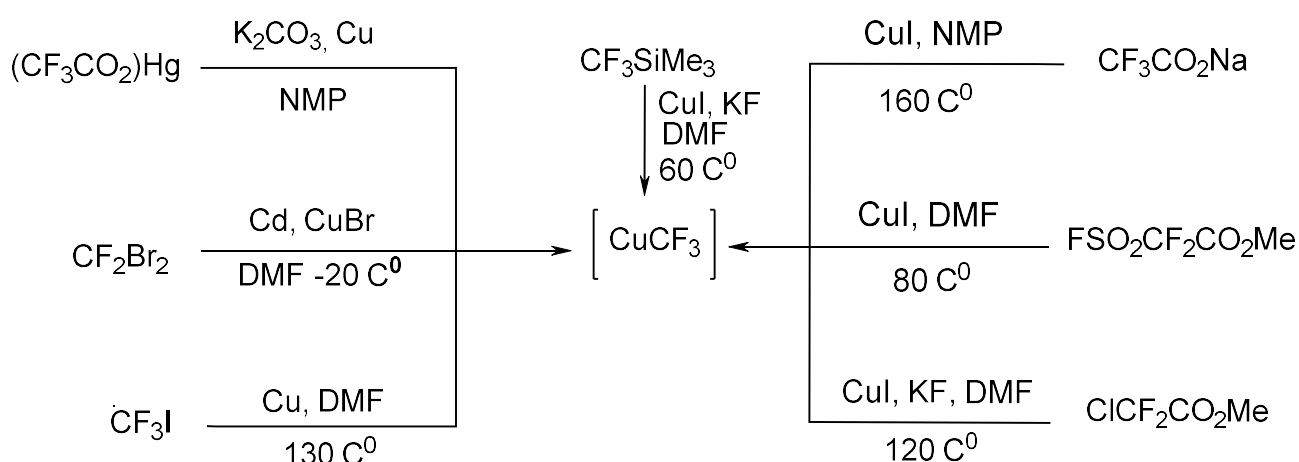
Рисунок 1.12 – Підходи до синтезу флуоровміних органічних сполук

Флуороалкілювання в залежності від хімічної природи реагуючих компонентів може бути нуклеофільним [122–131], електрофільним [132–144] та радикальним [145–157] (табл. 1.1). Кожен з цих методів має свою область застосування, переваги та недоліки. Найбільш вживаними в тонкому органічному синтезі є реакції саме нуклеофільного флуороалкілювання. До недоліків цього методу слід віднести схильність до розкладу флуороалкільних аніонів та неможливість проведення реакції з деякими типами електрофілів. Більш детально розглянемо методи трифлуорометилування та перфлуороарилування арильних електрофілів. Найбільш суттєвою проблемою при використанні флуоруючих алкільних реагентів є їх низька стабільність. З цієї причини актуальним являється пошук шляхів підвищення стійкості трифлуорометильного нуклеофілу або реагентів, які виступають в ролі її еквівалентів.

Таблиця 1.1 – Основні приклади трифлуорометилуючих реагентів

Радикальні	Електрофільні	Нуклеофільні
$\text{CF}_3\text{—SO}_2\text{—Na}^+$  Реагент Ланглоіса	 Реагент Умемото	 Реагент Ланглоіса
 Реагент Умемото	 Реагент Тогні	 Реагент Руперта

Значну роль в процесі нуклеофільного заміщення при sp^2 -вуглецевому атомі відіграє використання флуоровмісних сполук перехідних металів (Li, Mg, Zn, Cd та Hg) [158–159], важливе місце серед яких займають сполуки купруму. Реакційно здатний купратний інтермедіат CuCF_3 зазвичай генеруються *in situ* з купруму чи солей купруму і відповідного трифлуоруючого реагенту, він є дуже чутливим до кисню повітря, вологи, що дуже ускладнює роботу з ним (рис. 1.13) [160–169].

Рисунок 1.13 – Методи генерування CuCF_3

У всіх, представлених на рисунку 1.13, випадках органокупратні сполуки мають обмежену стабільність, що негативно відображається на їх ефективності в реакціях з відповідними електрофілами. Найбільш ефективним методом одержання трифлуорокупруму на сьогоднішній день є використання силанів в якості еквівалентів флуороалкільного аніону.

Вперше триметилтрифлуоросілан синтезували І. Рупертом (1984) конденсацією бромтрифлуорометану з триметилхлорсіланом в присутності $(Et_2N)_3P$ [170]. Пізніше цей метод був модифікований Пракашем [131]. Зв'язок Si-CF₃ в даній кремній органічній сполуці характеризується низькою полярністю, проте при комплексації з основами Льюїса (флуорид-, алкоксид- та ацетат- аніони), що приводить до утворення ат-комплексу, полярність зв'язку підвищується і в значній мірі збільшує його нуклеофільні властивості (рис. 1.14)[130].

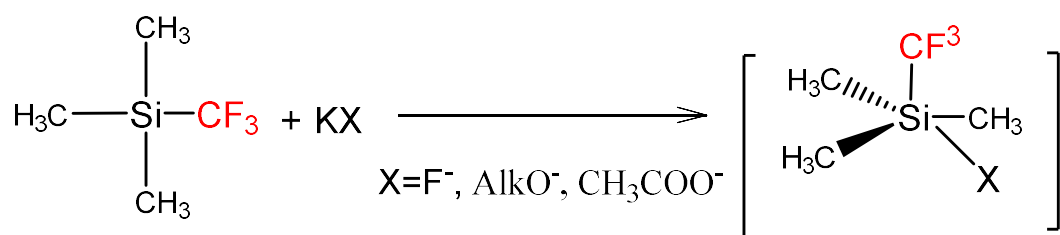


Рисунок 1.14 – Синтез трифлуорофенил купруму

В 2009 групою Амі було встановлено, що стабілізувати трифлуорометил купрум можна використовуючи хелатуючі азотовмісні ліганди, такі як 1,10-фенантролін, біпіридил, ТМЕДА, (рис. 1.15) [171].

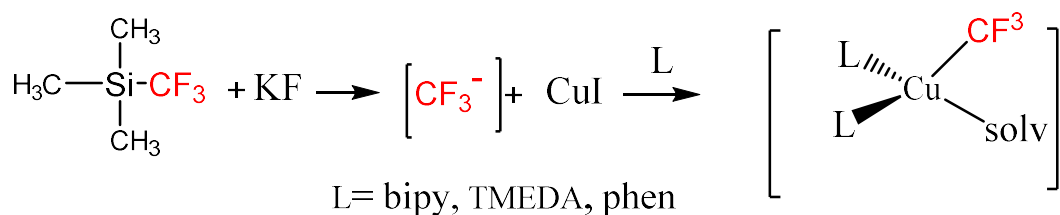


Рисунок 1.15 – ймовірний механізм утворення сольваток комплексу CuCF₃

На сьогоднішній день комерційно доступними є два комплекси трифлуорометилкупруму(I): фенантроліновий ((phen)CuCF₃) [172] та трифенілфосфіновий ((Ph₃P)₃CuCF₃) [173]. Схема синтезу фенантролінового комплексу трифлуорометилкупруму(I) представлена на рисунку 1.16.

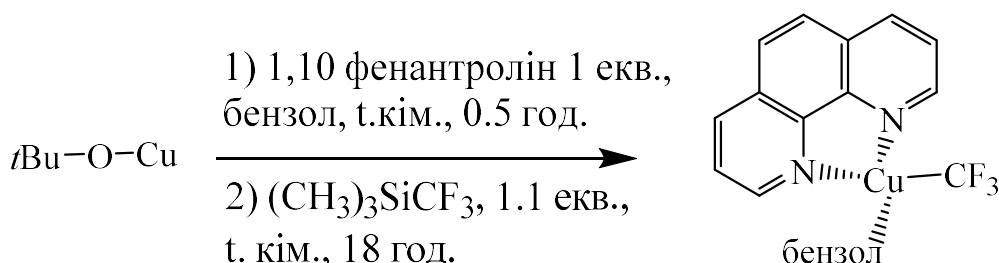
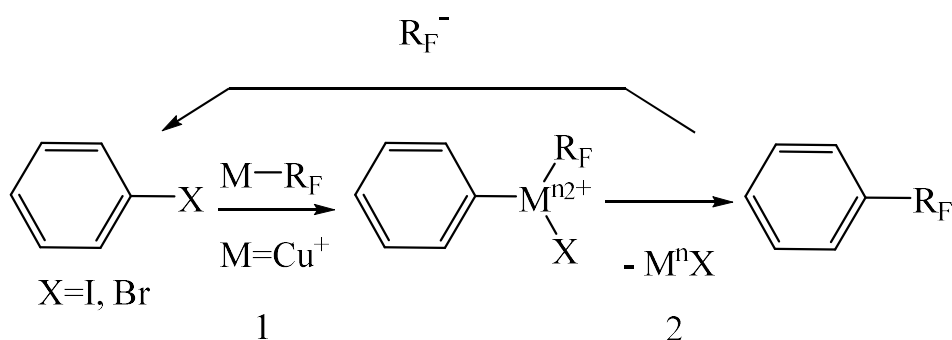


Рисунок 1.16 – Синтез 1,10-фенантролінового комплексу CuCF₃ [172]

Не менш визначальним фактором для успішного трифлуорометилування є природа електрофілу. Найлегше в реакцію вступають субстрати з акцепторними замісниками та електрононедефіцитні гетероароматичні системи. Активність заміщення атому галогену зменшується в ряду I>Br>Cl. Ключовою стадією механізму заміщення атому галогену на флуорований нуклеофіл за участю перехідних металів являється окиснювальне приєднання по зв'язку Ar–X (рис. 1.17) [74].



1. окиснювальне приєднання 2. відновлювальне елімінування

Рисунок 1.17 – Ймовірний механізм заміщення галогену на флуорований нуклеофіл за участю купруму [74]

При цьому процес входження флуорованого замісника в координаційну сферу металу випереджає приєднання до субстрату з утворенням проміжного комплексу $Ar-M^{n+}-R_F$. Заключною стадією перетворення є відновлювальне елімінування продукту $Ar-R_F$ з цього комплексу (рис. 1.17).

Виходячи з вищесказаного пошук нових нуклеофільних трифторметилуючих реагентів, зручних в отриманні та з широким спектром реакційної здатності, які дають можливість синтезу флуорованих продуктів є актуальною проблемою. Купрум–промотоване трифлуорометилування можна розглядати як ефективний метод отримання клатрохелатів заліза(II) з трифлуорометильними реберними замісниками.

1.5.3 Паладій–промотовані реакції утворенням C–C зв'язку для функціоналізації клатрохелатів

Створення C–C зв'язку – ключовий процес в синтезі органічних молекул, який забезпечує формування вуглецевого скелету складних біологічно-активних молекул, засобів агрохімії, полімерних матеріалів. На реакціях каталізованих перехідними металами базуються методи молекулярного дизайну супрамолекулярних структур для створення матеріалів нового покоління з незвичайними електричними, оптичними та механічними характеристиками, каталітичними, сенсорними, електрохромними, фоточутливими властивостями [174–177]. З початку існування Нобелівської премії п'ять премій з хімії було присвоєно саме за розробку методів синтезу, які призводять до утворення C–C зв'язку. За вирішення цієї складної наукової проблеми нагородою були удостоєні Віктор Грин'яр (1912), Отто Дільс та Курт Альберт (1950), Герберт Браун та Георг Віттіг (1979), Ів Шовен, Роберт Груббс та Річард Шрок (2005), Річард Хек Ей-ічі Негіши та Акіра Сузуки [183]. Каталіз комплексами перехідних металів привертає увагу не лише різноманіттям великої кількості хімічних перетворень а й колосальними можливостями його практичного застосування.

Для формування вуглець–вуглецевого та вуглець–гетероатомного зв'язку найбільш ефективними виявились паладій–промотовані реакції органічних галогенопохідних з елементорганічними сполуками, що формально представляють собою взаємодію електрофільних та нуклеофільних частин каталізованих комплексами паладію з утворенням проміжних Pd–органічних сполук. Останнім часом розроблена низка паладій–промотованих реакцій, з використанням органогалогенідів та їх еквівалентів в якості електрофільної компоненти та алкі-, арил-, гетероарил– елементорганічних сполук Zn, Sn, Mg, Hg, Cu, B, Al, Li що дають можливість селективно синтезувати біарили, олефіни, ацетилени, нітрили з високими виходами реакцій при наявності будь яких функціональних груп. На сьогоднішній день відомо більше десяти іменних реакцій Pd–промотованого синтезу, що широко застосовуються в синтетичній практиці (рис. 1.18) [175–176].

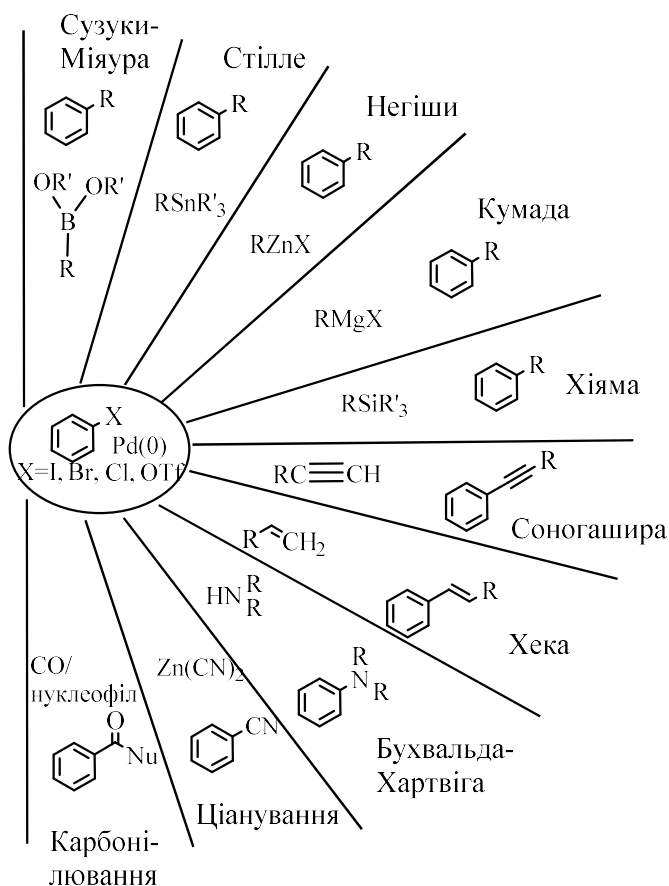


Рисунок 1.18 – Основні реакції створення вуглець–вуглецевого та вуглець–гетероатомного зв'язку за участю комплексів паладію

Всі ці реакції об'єднують утворення проміжних паладій–органічних сполук в результаті прямого електрофільного паладіювання, або в процесі переметалювання елементарноорганічних сполук. До паладій–промотованих реакцій першого типу відносяться: реакція Хека (взаємодія між органогалідами та функціоналізованими олефінами), реакція карбонілювання та реакція ціанування. До Pd–промотованих реакцій другого типу відносяться: реакція Кумада (магній органічні сполуки), Стілле (органостанати), Сузуки–Міяура (органічні похідні бору), Негіши (цинк органічні сполуки), Хіяме (кремній органічні сполуки), Соногашира (термінальні ацетилени), Бухвальда–Хартвіга (аміни, спирти, тіоли) [174].

Перша реакція крос-сполучення була відкрита в 1972 році незалежно двома групами вчених в Японії (Кумада, Томао) і Франції (Корью) як нікель–промотована реакція між арил–(вініл-) галогенідами та літії (або магній) органічними сполуками. Та після початку використання комплексів паладію і різноманітних елементарноорганічних сполук в якості нуклеофілів ці реакції стали основою загальної методології утворення C–C для тонкого органічного синтезу та комбінаторної хімії.[178]

Успіх використання паладію визначається електронною будовою атому, якому притаманна схильність до утворення π -комплексів та σ -зв'язків, здатність легко змінювати ступінь окислення та утворювати стабільні металоорганічні комплекси з алкіл– та арилгалогенідами. Подальша взаємодія цих проміжних комплексів з ненасиченими та елементарноорганічними сполуками або N, P, S, O-нуклеофілами призводить до утворення диорганопаладієвих сполук, що мають схильність до екструзії комплексу Pd(0) та утворення нової сполуки [175]. Каталітичний цикл реакції крос-сполучення представлений на рисунку 1.19. На першому етапі відбувається дисоціація координаційного зв'язку метал–ліганд в чотирьохкоординатному комплексі Pd(0) і утворення в координаційній сфері металу вільного координаційного місця (сайту) до якого відбувається окиснювальне приєднання органогаліду (1). В результаті утворюється комплекс паладійорганічна сполука Pd(II).

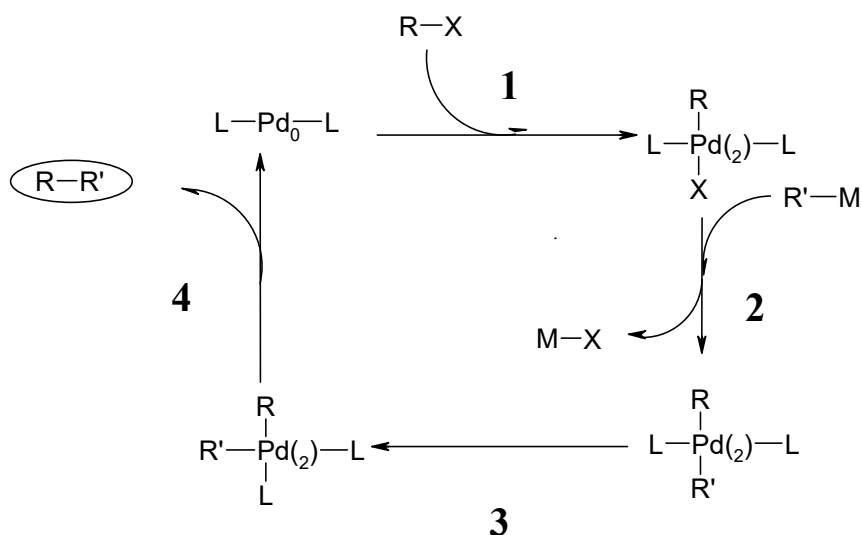
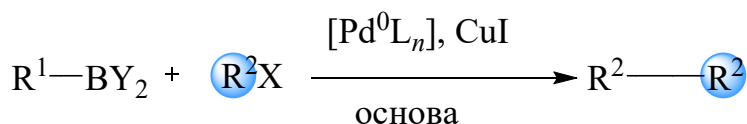


Рисунок 1.19 – Каталітичний цикл реакцій крос-споучення [175]

На другому етапі циклу відбувається переметалювання (трансметилування) комплексу $RPd(II)XL_2$ з синтоном карбаніону RM утворюючи дизаміщену паладійорганічну сполуку $Pd(II)$ (2), та метатезис радикалів (цис-, транс ізомеризація) (3). Дана сполука є термічно-нестабільною, в результаті внутрішньомолекулярних редокс процесів та перегрупування відбувається утворення нової сполуки типу $R-R'$ та комплекс $Pd(0)L_2$ [175].

Вихідними речовинами для синтезу комплексів паладію являються солі з галоген- або кисневмісними аніонами ($PdCl_2$, M_2PdCl_4 ($M=Li$, Na), $(NH_4)_2PdCl_4$, $Pd(OAc)_2$, $Pd(acac)_2$). Важливою складовою комплексу є саме ліганд, зазвичай це сполуки неметалів V–VI груп. Природа ліганду, його просторова будова і донорні властивості визначають успіх каталітичної реакції. Ліганди можуть бути моно-, ди- і полідентатними. В гомогенному паладієвому каталізі найчастіше використовуються ліганди на основі трьохвалентного фосфору (фосфіни (PR_3), фосфіти $[P(OR)_3]$ або інші похідні в комбінації з C-, H-, N-замісниками [179].

Справжнім переворотом в синтетичному плані стало відкриття в 1979 Акірою Сузуки Pd-промотованої реакції взаємодії арил-, алкіл-, алкінілборних кислот з арил-алкіл- та вінілгалогенідами (рис. 1.20).



$\text{R}^1 = \text{ar, alk, vinyl}$

$\text{Y} = \text{B(OH)}_2, \text{B(OR)}_2$

$\text{R}^2 = \text{alkyl, benzyl, vinyl}$

$\text{X} = \text{Br, Cl, I, OTf}$

Рисунок 1.20 – Pd-промотовані реакції крос – сполучення Сузуки – Міяура

Реакція Сузуки має ряд переваг: комерційна доступність органіоборних сполук; стабільність борних кислот; можливість використовувати водні розчини; м'які умови проведення реакції, високі виходи цільових продуктів; толерантність до широкого спектру функціональних груп; висока регіо- та стереоселективність реакції; можливість проведення одnoreакторного синтезу; низька токсичність реагентів та легке відділення неорганічних сполук бору з реакційної суміші [180].

Ключову роль в даній реакції відіграє активація борорганічних сполук в результаті переходу в тетраедричний стан і утворенням аніонних сполук чотирьохкоординатного бору при взаємодії з жорсткими нуклеофілами такими як OH^- , OAc^- , OEt^- , F^- , CO_3^{2-} (рис. 1.21) [181]. Саме боронат аніон і є активним агентом переносу карбаніону на стадії переметалювання, але при цьому такі карбаніонні синтони термостабільні, толерантні до більшості функціональних груп, кисню, вологи.

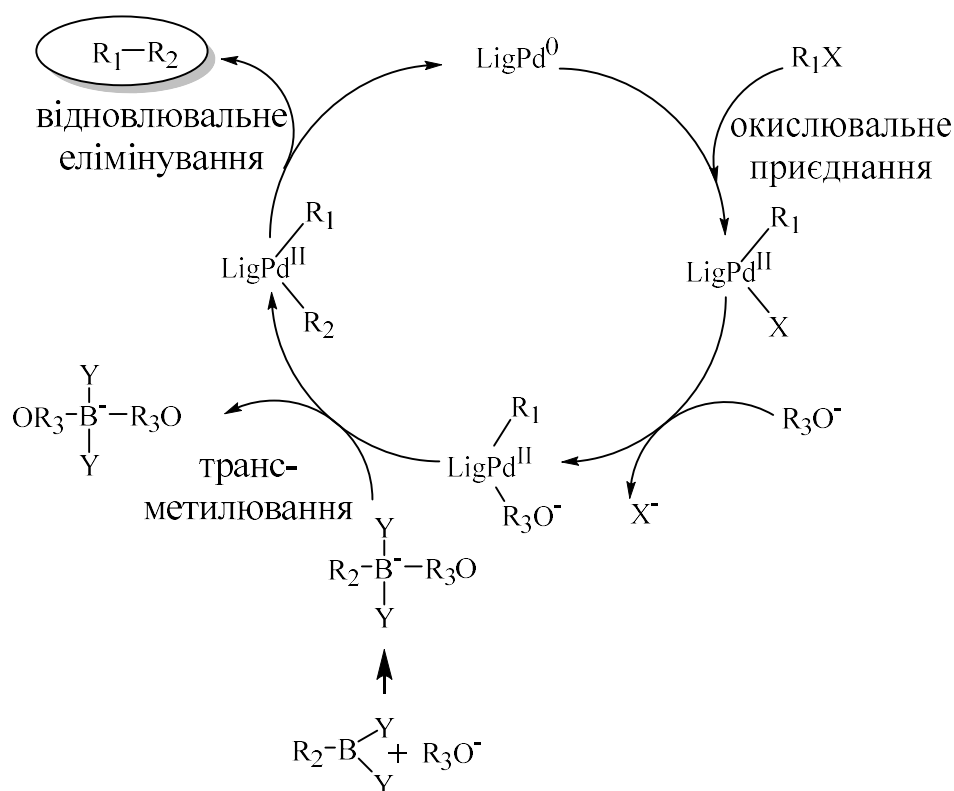


Рисунок 1.21 – Каталітичний цикл реакції Сузуки-Міяура

Каталітичний цикл, в якому приймає участь як мін 7 різних типів координаційних сполук бору, $\text{Pd}(0)$ та $\text{Pd}(\text{II})$, включає окислювальне приєднання, переметалювання, відновлювальне елімінування (рис. 1.21). Тонкий підбір лігандів [182], аніонних реагентів та розчинників дає змогу оптимізувати процес, досягти надзвичайної селективності та ефективності цієї реакції.

Особливу групу реакцій перехресного сполучення складають реакції ненасичених органогалідів з термінальними ацетиленами (рис. 1.22) [184–185, 216–218].

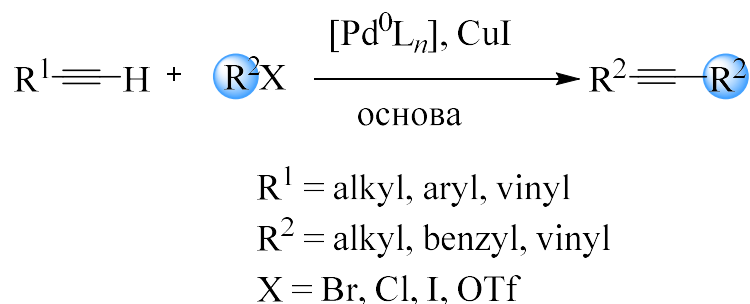


Рисунок 1.22 – Pd–промотовані реакції органогалідів з термінальними ацетиленами [185].

Вперше паладій–промотовані реакції сполучення вініл-, арилгалогенідів та термінальних ацетиленів дослідили одночасно та незалежно двома групами Л. Касара та Р. Хека в 1975 р. Пізніше К. Соногаширою було показано, що в більшості випадків реакцію можна прискорити, використовуючи в якості сокатолизатора, CuI. Каталітичну реакцію органогалідів з термінальними ацетиленами можна розглядати як алкінільну модифікацію реакції Хека [219–220] та застосування Pd–каталізу в реакції Стефано-Кастро, а саме взаємодії між вініл-, арилгалогенідів з ацетиленідами купруму в стехіометричних кількостях [175].

1.6 Методи фізико-хімічного дослідження функціоналізованих макробіциклічних трис–діоксиматів d–металів

Для характеристики просторової та електронної будови клатрохелатів застосовують дифракційний метод – рентгеноструктурний аналіз, який дозволяє отримати вичерпну інформацію про кристалічну та молекулярну структуру комплексу. Проте застосування даного методу ускладнюється отриманням придатних для аналізу зразків монокристалів значної кількості комплексів макробіциклічних *трис*–діоксиматів *d*–металів. Це пов'язано з тим, що в більшості сполук даного класу заряд центрального атому компенсується зарядом клатрохелатного ліганду і кристали комплексів є молекулярними. Для встановлення структури макробіциклічних *трис*–

діоксидатів *d*-металів зазвичай застосовують сукупність фізичних та фізико-хімічних методів дослідження: елементний аналіз (C, H, N, B, Br, F), мультіядерна (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{11}B) ЯМР-спектроскопія, ІЧ-спектроскопія, електронна спектроскопія поглинання, рентгеноструктурний аналіз, циклічна вольтамперометрія та мас-спектрометрія.

Для діамагнітних комплексів, зокрема клатрохелатів заліза(II), високоінформативним методом дослідження є поліядерна ЯМР-спектроскопія на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{11}B . В літературі наведені дані ЯМР-спектроскопії для великої кількості комплексів, деякі з яких представлено у таблиці 1.2 [12, 31].

Таблиця 1.2 – Основні сигнали ^1H та ^{13}C ЯМР-спектрів вихідних діоксидів та макробіциклічних *трис*-діоксидатів заліза(II) (зсув відносно ТМС)

Комплекс	^{13}C ЯМР, м.ч.			^1H ЯМР, м.ч.	
	H-C=N	R-C=N	R	H-C=N	R
H ₂ Gm	145.31			7.77	
FeGm ₃ (BF) ₂	143.10			8.27	
H ₂ Mm	147.29	151.73	9.11	7.65	1.92
FeMm ₃ (BF) ₂	145.41	152.29	13.41	7.18	2.36
H ₂ Dm		152.98	9.22		1.97
FeDm ₃ (BF) ₂		153.15	13.12		2.26
H ₂ Bd		155.19	127.48 127.81 128.88 132.81		7.37
FeBd ₃ (BF) ₂		156.62	127.81 129.17 129.98 130.87		7.37
H ₂ Phm	140.63	150.82	127.63 128.44	8.53	7.33 7.54
FePhm ₃ (BF) ₂	147.07	151.55	128.47 129.58 130.79	8.86	7.39 7.56

Протонні спектри комплексів дозволяють встановити наявність в молекулі всіх присутніх органічних фрагментів та їх вплив один на одного. Аналіз величин хімічних зсувів спільно з аналізом співвідношення інтегральних інтенсивностей дозволяють зробити висновки про будову сполуки, наприклад хімічний зсув протонів аліфатичних груп в комплексах зростає на 0,1 -0,5 м.ч. в порівнянні з відповідним діоксिमом, що свідчить про загальний перерозподіл електронної густини в системі зв'язків ліганда за рахунок переносу заряду з ліганда на метал та зміну конформації ліганда. Найбільш чутливі до комплексоутворення є сигнали метинових протонів.

Аналогічно, дані ^{13}C ЯМР–спектрів дозволяють підтвердити наявність в сполуках всіх вуглець–вмісних фрагментів.

Електронні спектри поглинання (ЕСП) макробіциклічних *трис*–діоксиматних комплексів заліза підтверджують тип електронної конфігурації центрального йону. Великі значення молярних коефіцієнтів екстинкції дозволяють використовувати метод в аналітичних цілях для вивчення кінетики утворення та деструкції даних комплексів [186–187]. ЕСП боро–вмісних клатрохелатних комплексів заліза(II) у видимій та ближній УФ областях містять характерні смуги поглинання з максимумом в області 19000 – 23000 см^{-1} , які значно асиметрична. Розкладом на гаусові компоненти виділені більш інтенсивна смуга ($\epsilon=(2-3) \cdot 10^4 \text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$) та більш слабка ($\epsilon=3 \cdot 10^3 \text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$)[27]. Довгохвильова смуга інтерпретується як смуга переносу заряду метал - ліганд $\text{M-L}\pi^*$. В УФ-області спектрів комплексів спостерігається внутрішньолігандні переходи, зміщені по відношенню до спектра поглинання вихідного діоксиму. Для жодного з боро–вмісних макробіциклічних *трис*–діоксиматів заліза(II) в електронному спектрі не виявлені смуги, які відносяться до $d-d$ переходів. Очевидно, ці смуги є малоінтенсивними і маскуються в тій самій області спектру під дуже інтенсивними смугами переносу заряду (СПЗ).

Положення СПЗ в електронних спектрах клатрохелатних комплексів заліза(II) корелюють з положенням смуг поглинання у вихідних діоксимах в УФ області, що підтверджує припущення про перенос заряду метал-ліганд $M-L\pi^*$ [12, 27]. Молярний коефіцієнт поглинання СПЗ в макробіциклічних комплексах значно (в 1,5-2 рази) вищий, ніж в їх немакροциклічних аналогах. Разом з тим, напівширина лінії у випадку останніх помітно вища, тобто при утворенні макробіциклічних комплексів інтегральна інтенсивність лінії зберігається. Зменшення напівширин ліній СПЗ в макробіциклічних комплексах пов'язано зі збільшенням динамічної жорсткості зв'язку метал - ліганд при капсулюванні [187].

ІЧ-спектроскопія застосовується для ідентифікації функціональних груп і контролю чистоти зразків. Наявність і вигляд характерних смуг поглинання зв'язків (B-O), (B-H), (N-O), (Sn-Cl), (O-H), (C-H) дозволяє припустити будову і симетрію синтезованих продуктів [188, 187]. При утворенні макробіциклічного комплексу в спектрах зникають широкі характерні смуги поглинання коливань $\nu(OH)$ в області $2600-3200\text{ cm}^{-1}$, які відносяться до коливань вільних діоксимів. При цьому з'являється ряд інтенсивних смуг поглинання, характерних для атому бора в тетраедричному оточенні. В порівнянні з вихідним діоксимом зміщенні і значно підсилені в спектрах макробіциклічних *трис*-діоксиматів смуги поглинання валентних коливань зв'язку (C=N) в області 1600 cm^{-1} , при цьому величина зміщення залежить від природи діоксиму. Смуги поглинання валентних коливань зв'язку (C=N) для всіх макробіциклічних *трис*-діоксиматів спостерігається при 1580 cm^{-1} , що свідчить про подібну будову координаційного вузла у всіх комплексах такого типу[27].

Геометрію координаційного поліедру, що характеризується кутом викривлення ϕ , від тригонально-призматичного ($\phi=0^\circ$, ТП) до тригонально-антипризматичного ($\phi=60^\circ$, ТАП) оточення, можна визначити навіть за відсутності даних рентгеноструктурного аналізу, використовуючи спектроскопію Мессбауера. Відкрите Мессбауером поглинання γ -квантів, яке

відбувається при суворому дотриманні умов резонанса, являється унікальним за своєю інформативністю методом, яке дозволяє судити (міркувати) про електронну густину на атомах заліза, а також про координаційну геометрію цих атомів[189–191].

Енергія поглинання γ -квантів ^{57}Fe залежить від оточення атома заліза та може відрізнитись від значення для чистого металічного заліза на величину, що називається ізомерним зсувом. Для компенсації різниці енергії збудження атому заліза у вільному стані та в різних його хімічних сполуках використовують ефект Доплера, тобто переміщують досліджуємих зразок в напрямленні до випромінювача (або від нього) з певною швидкістю, що виражається в мм/с. Зміна швидкості на 1мм/с відповідає зміні величини зсуву на 4,9 еВ.

Ізомерний зсув (ІЗ), який визначається s-електроною густиною на ядрах заліза, характеризує отримання біядерної сполуки, як комплекси низькоспінового заліза (II), сила поля лігандів в яких нижча, чим в відповідних моноядерних *трис*-діоксиматних сполуках, що приводить до збільшення ІЗ. Слід зазначити, що при заміні апікальних фрагментів в ряду $\text{B} \rightarrow \text{Sn} \rightarrow \text{Ge}$ відбувається збільшення ІЗ, що свідчить про зниження сили поля ліганда. Зменшення кількості реберних замісників в макробіциклі також веде до зниження сили поля ліганда.

Ядро атома заліза у збудженому стані характеризується квантовим числом $j = 3/2$ і відповідно, може знаходитись в двох станах ($j = 3/2$ и $j = 1/2$). Наявність двох станів приводить до появи так званого квадрупольного розщеплення в спектрах γ -резонансного поглинання. Величина квадрупольного розщеплення залежить від спінового стану та симетрії оточення атома заліза. *Трис*-діоксиматний клатрохелатний ліганд дозволяє реалізувати рідкісне в хімії перехідних металів тригонально-призматичне оточення центрального йону. Як відомо, перехід від тригональної призми до октаедру здійснюється шляхом перетворення в протилежному напрямку двох трикутних граней навколо осі третього порядку. При куті повороту, рівному

60°, утворюється викривлений октаедр. Йони перехідних металів значно сильніше стабілізуються полем лігандів октаедричної симетрії, ніж тригонально-призматичним оточенням. Тож в клатрохелатних комплексах спостерігається більше або менше октаедричне викривлення координаційного поліедру. Ступінь викривлення (який визначається кутом викривлення ϕ) залежить від гнучкості ліганду.

За даними рентгеноструктурного аналізу встановлено взаємозв'язок між величиною КР та тригонально-призматичним викривлення поліедру координаційної сфери комплексу [190]. Зміна знаку КР в ряді комплексів з різним ступенем викривлення координаційного поліедру можна пояснити, виходячи з наступних міркувань. Комплекси даного типу являються низькоспіновими, заселеними в яких являються три d -орбіталі. Для октаедричних комплексів це t_{2g} орбіталі є найнижчою енергією. При тригональному викривленні t_{2g} -рівень розщеплюється на a_1 та e_1 . Оцінка величини цього розщеплення для *трис*-діімінатних комплексів наведена в роботі [190]. При $\phi=60^\circ$ *трис*-діімінатні комплекси мають симетрію D_3 та нульову величину розщеплення. Зі зменшенням ϕ до 40-50° розщеплення зменшується до нуля, потім відбувається інверсія рівнів і розщеплення зростає. Розщеплення t_{2g} -рівня та абсолютне значення КР змінюються симбатно. *Трис*-діоксиматні макробіцикли, зшиті боро-вмісними фрагментами, структурно близькі до *трис*-діімінатних комплексів типу $[\text{FePcc}(\text{BF})]^+$ (КР=+0.95 мм/с, $\phi=22^\circ$). Крім того, за даними рентгеноструктурного аналізу, кути викривлення координаційного поліедру комплексів з боро-вмісними апікальними групами знаходяться в інтервалі 5-30°. Для боро-вмісних моноядерних макробіциклічних *трис*-діоксиматів заліза (II) з тригонально - призматичною (ТП) структурою значення КР позитивне та його абсолютне значення відносно великі. Значення КР в спектрах олово- і германій-вмісних комплексів, які мають структуру тригональної антипризми (ТАП), негативне і має відносно низькі значення.

Метод мас–спектрометрії застосовується для підтвердження складу і визначення молекулярної маси комплексів. За відсутності структурних даних, лише наявність піку молекулярного йону дозволяє стверджувати про існування сполуки даної будови, оскільки раніше розглянуті непрямі методи не можуть дати повної інформації. Наприклад, хімічні зсуви ^1H , ^{13}C ЯМР–спектрів, електронні та ІЧ–спектри, дані елементного аналізу на вміст вуглецю, водню, азоту, заліза та циклічні вольтамперограми для комплексів $\text{FeDm}_3(\text{BF})_2$ та $\text{FeDm}_3(\text{BOH})_2$ практично ідентичні, проте маси молекулярних йонів відрізняються на чотири одиниці. Слід зазначити, що при синтезі $\text{FeDm}_3(\text{BF})_2$ комплекс $\text{FeDm}_3(\text{BOH})_2$ зазвичай утворюється як побічний продукт [193–195]. Детально вивчені, узагальнені і та детально описані відомості про електронну та просторову будову макробіциклічних комплексів містяться в монографіях [26, 31].

Висновки до розділу

У літературному огляді наведено огляд літератури в якому подано загальні уявлення про макробіциклічні комплекси перехідних металів, зокрема клатрохелати заліза(II). Систематизовано та узагальнено основні відомості про методи синтезу макробіциклічних *трис*–діоксиматів *d*–металів. Показано основні недоліки такої синтетичної методу темплатного синтезу, а саме: складність та багатостадійність синтезу й низькі виходи прекурсорів, утворення сумішей продуктів реакції. Розглянуто застосування галогеноклатрохелатів в якості молекулярної платформи для отримання функціоналізованих комплексів та гібридних структур. Розглянуто загальні властивості клатрохелатів як квазіароматичних систем, та особливості їх поведінки в реакціях нуклеофільного заміщення. Описані реакції нуклеофільного заміщення S–, N–, O–нуклеофілами та методи активації нуклеофілів. Поданий огляд реакцій обміну галогенів для ароматичних та гетероароматичних сполук. Представлені основні методи фторування арилгалогенідів металоорганічними сполуками купруму (I). Розглянуто основні метал–промотовані реакції утворення C–C зв'язку, зокрема паладій–

промотовані реакції типу Сузуки та паладій/купрум–промотовані реакції типу Соногашира. Показано можливість модифікації клатрохелатної системи шляхом використання даних реакцій. Приведено дані та розглянуто фізико-хімічні методи дослідження клатрохелатів.

Таким чином показано, що отримання нових макробіциклічних комплексів можливе шляхом адаптації методик тонкого органічного синтезу, а галогенозаміщені клатрохелати є вдалим прекурсорами для синтезу нових несиметричних комплексів реакцій із заданими властивостями.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА: МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ КОМПЛЕКСІВ ТА ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Вихідні речовини та матеріали

Під час проведення експерименту було використано наступні комерційно доступні реагенти: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки «х.ч.», MgSO_4 , Na_2SO_4 , KBr , KI , NaI , KF (Aldrich), Na_2CO_3 , NaHCO_3 , PdCl_2 , DPPF , PPh_3 , $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ марки «х.ч.», HCl «х.ч.», HBr «х.ч.», HI «х.ч.», HNO_3 «х.ч.», H_2SO_4 «х.ч.», $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Aldrich), епіхлоргідрин (EO), $n\text{-BuLi}$ (1.6 М розчин в гексані) (Aldrich), гліоксим (H_2Gm) «х.ч.», триметилборат ($\text{B}(\text{OMe})_3$), пентафлуоробромобензен ($\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$), *орто*-карборан ($\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2\text{H}_2$), триетиламін (TEA), бромсукцинімід (NBS), *S,S*-диметилетилендисульфід, триметилхлорсилан ($(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$), триметилсилілацетилен ($(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$), *n*-бутилборну кислоту, *N*-трет-бутоксикарбонілпіперазін, 4-карбоксифенілборну кислоту, етоксинафталінборну кислоту, трифлуорортриметилсилан ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CF}_3$)

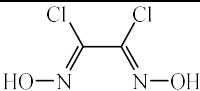
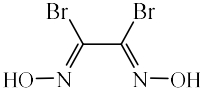
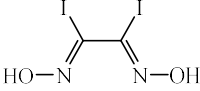
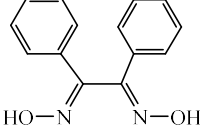
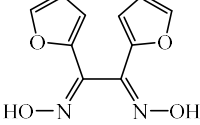
Було використано наступні органічні розчинники: ацетонітрил, діетиловий етер, 1,4-діоксан, тетрагідрофуран, бензол, толуол, гексан, ацетон, гексаметилдисілоксан, нітрометан, бензонітрил, дихлорометан, хлороформ, метанол, етанол, хлорбензол, *о*-дихлоробензол, *N*-метилпіролідон, *N,N*-диметилформамід, диметоксиетан. Органічні розчинники були очищені та осушені за стандартними методиками [196, 197]. Для колоночної хроматографії було використано сорбент Silasorb SPH-300, для тонкошарової хроматографії – сілуфол.

Для синтезу нових клатрохелатів заліза(II) за допомогою купрум-промотованих реакцій використано свіжоприготовлені неорганічні солі одновалентної купруму CuBr(I) , CuI(I) . Для модифікації клатрохелатів заліза(II) за допомогою паладій-промотованих реакцій використано комплекси

двохвалентного паладію ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{DPPF})\text{Cl}_2$), які були приготовлені з комерційно доступного PdCl_2 .

Азометинові ліганди використані у роботі та їх умовні позначення подані в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Азометинові ліганди та їх умовні позначення

№	Хімічна назва	Умовне позначення	Хімічна формула
1	дихлорогліоксим	Cl_2GmH_2	
2	дибромгліоксим	Br_2GmH_2	
3	дийодгліоксим	I_2GmH_2	
4	α -бензилдіоксим	H_2Bd	
5	α -фурилдіоксим	H_2Fd	

2.2 Фізико-хімічні методи дослідження використані у роботі

Елементний аналіз. Аналіз на вміст вуглецю, водню та азоту виконаний з використанням мікроаналізатору «Carlo Erba», модель 1106, вміст заліза та флуору визначали спектрофотометрично.

Інфрачервоні спектри були записані на спектрофотометрі "IR200 Thermo Nicolet FT" в діапазоні $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, у вигляді таблеток з KBr.

^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ та ^{19}F ЯМР-спектри реєстрували на Фурьє-спектрометрах Bruker AC-200, AMX-400 та Avance 600 в дейтерованих розчинниках DMCO-d_6 , CD_2Cl_2 , CDCl_3 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ та CD_3OD . Хімічні зсуви ^1H наведені відносно сигналів залишкових протонів розчиннику (δ_{H} 2.50, 5.32, 7.24, 2.05 та (4.87 та 3.31) м.ч., відповідно), для ^{13}C атомів вуглецю (δ_{C} 39.5,

54.0, 77.2, 29.9 та 49.2 м.ч.). Для віднесення сигналів ^{13}C в ЯМР-спектрах використовували імпульсну реєстрацію з подавленням спін-спінової взаємодії ^1H – ^{13}C .

MALDI-TOF мас-спектри реєстрували на мас-спектрометрі MALDI-TOF-MS Autoflex Bruker в режимі роботи reflecto-mol. Іонізацію комплексів викликали УФ-лазером з довжиною хвилі 336 нм. Як мішень була використана нікелева пластинка, як матриця – 2,5-дигідроксибензойна кислота. Точність вимірювання складала 0.1%.

ESI-MS мас-спектри реєстрували на спектрометрі Bruker MicrOTOF-Q, оснащеному електроспрей джерелом іонізації Apollo II. Експеримент проводили в позитивному та негативному режимах іонізації в масовому діапазоні $m/z = 200 - 2200$ Да; газ-осушувач – азот при температурі 200°C ; час прольоту йонів складав 120 пс; швидкість вводу розчину зразка складала $3 \text{ мкл} \cdot \text{хв}^{-1}$. Перед кожною ін'єкцією проводилось зовнішнє калібрування приладу з використанням суміші TunemixTM (Bruker Daltonik, Німеччина) в квадратичному режимі регресії. Похибка визначення маси при калібруванні складала менше 5 мч, що дозволяє підтвердити елементний склад та визначити ізотопний розподіл комплексів. Розрахунки виконані з використанням програмного забезпечення SigmaFit.

Електроні спектри поглинання розчинів сполук в CH_2Cl_2 , CH_3CN та CH_3OH в діапазонах 230 – 900, 190 – 800 та 200 – 800 нм, відповідно, реєстрували на спектрофотометрі Perkin-Elmer Lambda 9. Розклад записаних спектрів на Гаусові компоненти проводили з використанням програми «SPECTRA».

Циклічна вольтамперометрія. Вимірювання електрохімічних потенціалів окиснення та відновлення $\text{Fe}^{2+/3+}$ проводились за допомогою цифрового потенціостату – гальваностату Parstat 2273 (Princeton Applied Research, USA). Вольтамперограми знімали в 0.15 М розчині $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})\text{BF}_4$ в дихлорометані при 20°C в електрохімічній комірці об'ємом 10 мл в атмосфері сухого аргону. Як робочий електрод використовували дисковий електрод зі скловуглецю з активною площею поверхні 0.125 см^2 . Перед кожним вимірюванням електрод

ретельно полірували. Допоміжним електродом слугувала пластинка, а електродом порівня виступав хлорсрібний електрод $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$. Всі вимірювання були проведені при швидкості розгортання потенціалу $200 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Потенціал пари Fc/Fc^+ відносно електроду порівня в дихлорометані склав 570 мВ . Вимірювання значень потенціалів було перераховано з врахуванням омичних втрат.

Рентгеноструктурний аналіз отриманих монокристалів синтезованих сполук проводили на дифрактометрі Bruker SMART APEX II CCD при 110 К , використовуючи графітовий монохроматор $\text{Mo}-\text{K}$ ($\lambda=0.71073 \text{ Å}$). При обробці вихідного масиву експериментальних інтенсивностей використовували програми SAINT Plus та SADABS [197, 198]. Всі розрахунки виконані з використанням комплексу програм SHELXTL PLUS 5 [199], координати атомів депоновані в Кембріджському банку структурних даних.

2.3 Методики синтезу модифікованих клатрохелатів заліза(II)

Для синтезу модифікованих клатрохелатів заліза(II) використовували попередньо синтезовані сольваток комплекси купруму(I) та (1-орто-карбораніл)триметилборату літію.

2.3.1 Синтез сольваток комплексів купруму(I) та (1-орто-карбораніл)триметилборату літію

Синтез ацетонітрильного комплексу тетрафлуороборату купруму(I)
 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)$

Ацетонітрильний комплекс тетрафлуороборату купруму(I) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)$ був синтезований за схемою наведеній на рисунку 2.1.

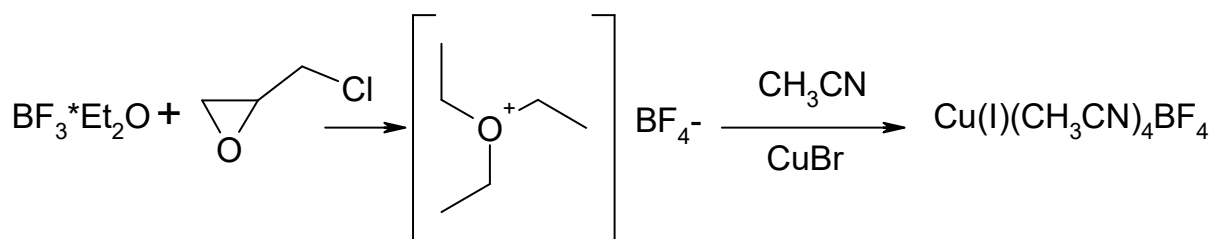


Рисунок – 2.1 Схема синтезу ацетонітрильного комплексу тетрафлуороборату купруму (I)

В трьохгорлий реактор, оснащений зворотнім холодильником, краплинною лійкою і термометром поміщали 600 мл абсолютного ацетонітрилу, розчин дегазували, в інертній атмосфері, додавали 58 г (0,404 моль) броміду купруму(I), перемішували впродовж 10-15 хв. Реакційну суміш охолоджували до -5 - 10°C і прикапували 105.18 мл (0,84 моль) етерату трьохфтористого бору, розчиненого в 80 мл ацетонітрилу, при цьому бромід купруму(I) частково розчинявся. Реакційну суміш охолоджували до -5°C , прикапували 1 еквівалент епіхлоргідрину, після цього спостерігали випадіння білого осаду ацетонітрильного сольватокomплексу купруму(I). Після додавання двох еквівалентів епіхлоргідрину, реакційну суміш нагрівали до 20°C , при цій температурі витримували 30-40 хв. Після чого доводили до кипіння з одночасною відгонкою розчинника (450мл). Осад відфільтровували, промивали мінімальною кількістю охолодженого ацетонітрилу (50 мл), діетиловим етером (2* 50мл) та сушили в вакуумі. Вихід комплексу $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)$ 92% (117,5 г).

Синтез сольватокomплексу пентафлуорофенілкупруму(I)

Сольватокomплекс пентафлуорофенілкупруму(I) синтезований за схемою наведеній на рисунку 2.2 за модифікованою методикою [203].

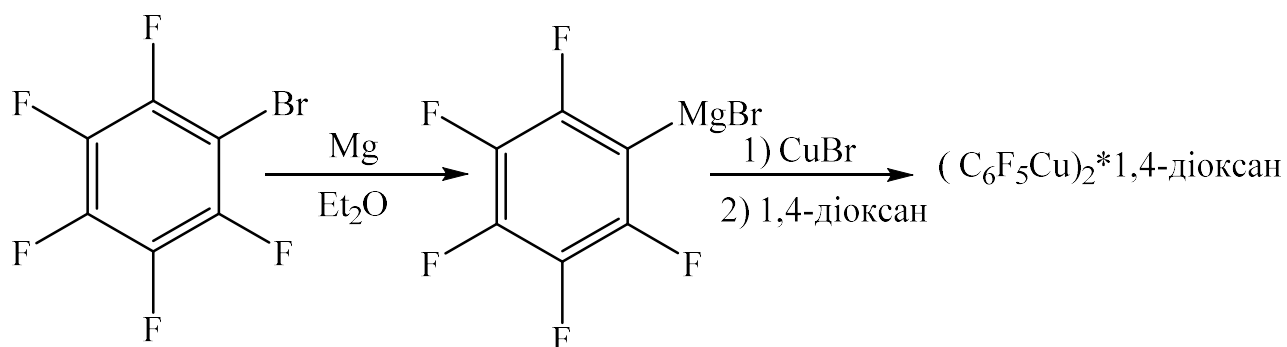


Рисунок 2.2 – Схема синтезу сольватокмплєксу пентафлуорофєнілкупруму(I)

В реактор, оснащений зворотнім холодильником, краплинною лійкою, термометром та механічним перемішувачем, поміщали 5,4 г (0,225 моль) магнієвої стружки. Систему тричі дегазували (вакуум-аргон), додавали 25 мл абсолютного діетилового етеру. В краплинну лійку поміщали розчин 125 мл діетилового етеру, 54,9 г (28,2 мл, 0,222 моль) пентафлуоробензену та прикапували до магнієвої стружки. Прикапування проводили зі швидкістю підтримуючи кипіння реакційної суміші впродовж 45 хв. Потім реакційну суміш кип'ятили протягом 15 хв. Коли реакційна суміш набула темного кольору, її охолоджували до кімнатної температури та додали трьома порціями 63,1 г (0,440 моль) безводного броміду купруму(I) з інтервалом в три хвилини, після кожного додавання спостерігали екзотермічну реакцію. Коричневу реакційну суміш перемішували впродовж 30 хв., після чого додавали 100 мл діетилового етеру та продовжували кип'ятіння ще 30хв. Після охолодження реакційної суміші до 20⁰С до коричневої суспензії додали 400 мл діетилового етеру за тим дуже обережно додали 100 мл 1,4-діоксану (екзотермічна реакція). Після ретельного перемішування протягом 25-30 хв. сформувалась світло-сіра суспензія. Осад відфільтровували в інертній атмосфері, сушили впродовж 4 год. при 25⁰С при пониженому тиску. Вихід сольватокмплєксу пентафлуорофєнілкупруму(I) з 1,4-діоксаном 85% (41 г).

Синтез (1-орто-карбораніл)триметилборату літію

(1-орто-карбораніл)триметилборат літію синтезований за схемою наведений на рисунку 2.3 [80].

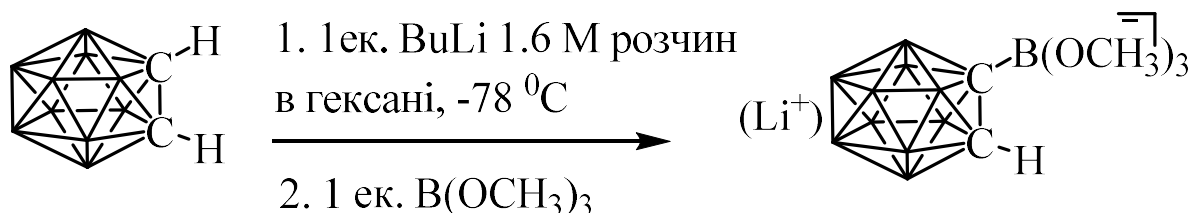


Рисунок – 2.3 Схема синтезу (1-орто-карбораніл)триметилборату літію

В реактор, оснащений зворотнім холодильником, краплинною лійкою, термометром та механічним перемішувачем поміщали розчин *орто*-карборану (0,78 г, 0,54 ммоль) в абсолютному тетрагідрофурани (ТГФ) (7 мл), охолодженому до -78°C . В інертній атмосфері прикапували розчин *n*-BuLi в гексані концентрацією 1,6 М (0,33мл, 0,54 ммоль) та перемішували при температурі -78°C протягом 1 год. Потім, при цій же температурі, додавали триметилборат (0,56 г, 0,60 мл, 0,54 ммоль), реакційну суміш перемішували впродовж 1 год. при -78°C . Далі температуру реакційної суміші поступово підіймали до кімнатної. Перемішування при 20°C продовжували протягом 1 год.. Отриманий розчин (1-*орто*-карбораніл)триметилборату літію використовували без додаткового очищення. Вихід 85%. Чистоту синтезованого (1-*орто*-карбораніл)триметилборату літію встановили ЯМР-спектроскопією на ядрах ^{11}B та ^1H . $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ (ppm) 2.9 (широкий с. $\text{B(OCH}_3)_3$), -2.2 , -6.8 , -9.4 , -12.2 (всі широкі с., *орто*-карборан).

2.3.2 Методики синтезу макроциклічних прекурсорів та вихідних галогенозаміщених *трис*–діоксиматних комплексів заліза(II)

Макроциклічні комплекси $[\text{Fe}(\text{HBd})_2\text{py}_2]$ та $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Cl}$ синтезовано за методиками описаними у роботах [18, 201].

Макроциклічний комплекс $\text{FeBd}_2(\text{BF}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ синтезований за модифікованою методикою описаною раніше [83]. Комплекс $[\text{Fe}(\text{HBd})_2\text{py}_2]$ (10,8 г, 15.6 ммоль) суспендували в суміші діетиловий етер-ацетонітрил (60:10 мл) при інтенсивному перемішуванні, після чого в атмосфері аргону прикапували свіжоперегнаний $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (8,54 мл, 69 ммоль. Реакційну суміш перемішували протягом 30 хв., сформований осад макроциклічного комплексу фідфільтровували, промивали діетиловим етером (20 мл), сумішню ацетон-ацетонітрил (9:1, 5*20 мл), сумішню діетиловий етер-ацетонітрил (20:1, 3*15 мл), сумішню гексан- гексаметилдисілоксан (50:1, 2*10 мл), гексаном (10 мл), висушували в вакуумі. Вихід комплексу $\text{FeBd}_2(\text{BF}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ 87% (96 г).

Дигалогенозамщені клатрохелатні комплекси заліза(II) $\text{FeBd}_2(\text{I}_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ (1*), $\text{FeBd}_2(\text{Cl}_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ (11*) та $\text{FeBd}_2(\text{Br}_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ (13*) синтезовано за методиками описаними у роботах [79, 83, 84].

Синтез комплексу $\text{FeBd}_2(\text{IGmCl})(\text{BF})_2$ (12)

В атмосфері аргону йодид купруму(I) (0,77 г, 4 ммоль) та йодид натрію (0,33 г, 2,2 ммоль) розчиняли/суспендували в суміші N-метил-2-піролідон (NMP) – толуол 1:1 (30 мл), при перемішуванні додавали комплекс $\text{FeBd}_2(\text{Cl}_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ (11*) (1,48 г, 2 ммоль). Реакційну суміш перемішували впродовж 2 год. при 110 °C. Хід реакції контролювали методом тонкошарової хроматографії (ТШХ) (елюат: дихлорометан – гексан = 2:3). Після 4 год. перемішування при 110°C реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури, додавали 20 мл толуолу, сформований осад відфільтровували, промивали гарячим толуолом (2*30 мл). Толуольний фільтрат об'єднали,

упарювали до мінімального об'єму, осад комплексу осаджували метанолом (30 мл), відфільтровували. Об'єднаний осад суміші комплексів **FeBd₂(IGmCl)(BF)₂ (12)**, **FeBd₂(I₂Gm)(BF)₂ (1*)** та **FeBd₂(Cl₂Gm)(BF)₂ (11*)** очищували методом хроматографії. Для відділення від суміші комплексу **FeBd₂(I₂Gm)(BF)₂ (1*)** осад розчиняли в дихлорометані (40 мл) пропускали через шар силікагелю (30 мм). З фільтрату гексаном (150мл) осаджували осад з суміші комплексів **FeBd₂(IGmCl)(BF)₂ (12)** та **FeBd₂(Cl₂Gm)(BF)₂ (11*)**, яку розділяли на хроматографічній колоні (елюат: дихлорометан – гексан = 3:2). Отримані фракції упарювали, промивали гексаном, висушували в вакуумі. Вихід комплексу **FeBd₂(IGmCl)(BF)₂ (12)** 32% (0.536 г).

*Синтез комплексу **Fe(I₂Gm)₃(BnC₄H₉)₂ (7)**.*

Сольватакомплекс [Fe(CH₃CN)₄Cl₂] (1,21 г, 4,2 ммоль), дийодгліоксим (5,64 г, 17 ммоль) та *n*-бутилборну кислоту (1,02 г, 10 ммоль) розчиняли/суспендували в нітрометані (50мл). Реакційну суміш кип'ятили зі зворотнім холодильником при інтенсивному перемішуванні впродовж 1 год. з частковою відгонкою розчинника (приблизно 20 мл). Коли реакційна суміш набула червоно-коричневого кольору, її охолоджували до кімнатної температури, осад відфільтровували, промивали водою (3*10мл), етанолом (7*10 мл), гексаном (2*10 мл), висушували в вакуумі. Вихід комплексу **Fe(I₂Gm)₃(BnC₄H₉)₂ (7)** 74% (3,7 г).

*Синтез комплексу **FeBd₂Fd(BF)₂ (25)**.*

Ацетонітрильний макроциклічний біс- α -бензилдіоксиматний комплекс заліза(II) [FeBd₂(BF₂)₂(CH₃CN)₂] (3,4 г , 4,8 ммоль) та α -фурилдіоксим (1,1 г, 5,0 ммоль) в інертній атмосфері розчиняли/суспендували в хлоробензолі (20мл), додавали розчин свіжоперегнаного триетиламіну (TEA) (2,00 мл, 14,4 ммоль) та при інтенсивному перемішуванні прикапували розчин свіжоперегнаного BF₃·O(C₂H₅)₂ (2,4 мл, 19,2 ммоль) в дихлорометані (6 мл). Реакційну суміш, яка поступово набувала темно-червоного кольору, нагрівали

при 110⁰С впродовж 30 хв., протікання реакції контролювали методом ТШХ (елюат: дихлорометан – гексан = 2:1). Реакційну суміш охолоджували до 20⁰С, додавали 100 мл метанолу, сформований осад комплексу відфільтровували, промивали метанолом (3* 30 мл), висушували в вакуумі. З метою очистки осад розчиняли в дихлорометані (10 мл), пропускали через невеликий шар силікагелю (30 мм), основну фракцію випарювали досуха, промили гексаном, відфільтровували, висушували в вакуумі. Вихід комплексу **FeBd₂Fd(BF)₂ (25)** 72% (2,8 г).

*Синтез комплексу **FeBd₂(Br₂Fd)(BF)₂ (26)**.*

Комплекс **FeBd₂Fd(BF)₂ (25)** (5 г, 6,17 ммоль) розчиняли в сухому хлороформі, додавали N-бромсукцинімід (2,64 г, 14,8 ммоль). Реакційну суміш перемішували при 30⁰С впродовж 24 год. Протікання реакції контролювали методом ТШХ (елюат – дихлорометан). З реакційної суміші відфільтровували сукцинімід, розчин хлороформу промивали водою (3*150 мл), осушували над безводним MgSO₄ та упарювали досуха. Сухий залишок комплексу **26** розчиняли в *o*-дихлорообензолі (50 мл), нагрівали до 100⁰С та фільтрували гарячим через шар силікагелю (10 мм). З фільтрату гексаном осаджували очищений комплекс, сформований осад комплексу темно-червоного кольору відфільтровували, промивали гексаном, висушували в вакуумі. Вихід комплексу **FeBd₂(Br₂Fd)(BF)₂ (26)** 4,18 г (70%).

2.4 Методики синтезу клатрохелатів заліза (II) з трифлуорометильними та перфлуороарильними реберними замісниками

2.4.1 Купрум–промотоване трифлуорометилування комплексу **FeBd₂(I₂Gm)(BF)₂ (1*)**

В інертній атмосфері розчин сольватокомплексу [Cu(CH₃CN)₄](BF₄) (0,504 г, 1,6 ммоль) в сухому бензолі (2 мл) додавали до абсолютного тетрагідрофурану (ТГФ) (20 мл). Суміш перемішували впродовж 10 хв., після

чого додавали безводний фторид калію (0,387 г, 6,6 ммоль) та 2,5-дитіогексан (0,195 г, 1,6 ммоль). Реакційну суміш перемішували протягом 15-20 хв. після чого прикапували реагент Руперта-Пракаша $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$ (0,246 г, 1,6 ммоль). Далі температуру реакційної суміші поступово піднімали до 40°C та перемішували впродовж 40 хв. Потім реакційну суміш в тоці аргону охолоджували до 20°C і додавали комплекс $\text{FeBd}_2(\text{I}_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ (0,3 г, 0,3 ммоль). Реакційну суміш перемішували при 40°C впродовж 4 год., після чого розчинники упарювали, твердий залишок розчиняли в хлороформі, пропускали через невеликий шар силікагелю (30 мм). Розчин хлороформу упарювали при пониженому тиску на роторному випаровувачі, сухий залишок комплексів заливали гексаном, відфільтровували, промивали гексаном (2*5 мл), висушували в вакуумі. В результаті реакції отримано суміш ди- та моно-трифлуорометильованих комплексів **5** та **6** відповідно. Для їх розділення використовували метод колоночної хроматографії; елюат: дихлорометан – гексан = 1:4. В основі отримали дві фракції, які упарювали досуха, сухі залишки промивали гексаном, висушували в вакуумі. Перша фракція – розчин комплексу **FeBd₂((CF₃)₂Gm)(BF)₂** (**5**). Вихід комплексу 52% (0.142 г). Друга фракція – розчин комплексу **6** (**FeBd₂((CF₃)GmI)(BF)₂**). Вихід комплексу 13% (0.038 г).

Синтез комплексу **FeBd₂((CF₃)GmI)(BF)₂** (**6**) проводили в аналогічних умовах представлених в попередній методиці, але з одним еквівалентом трифлуорометильюючого агенту, однак в результаті отримана суміш комплексів **6** та **5** у співвідношенні 2:1. Для їх розділення використовували метод колоночної хроматографії; елюат: дихлорометан – гексан = 1:4.

2.4.2 Купрум–промотоване перфлуороарилування йодозаміщених клатрохелатів заліза(II) **FeBd₂(I₂Gm)(BF)₂** (**1***) та **Fe(I₂Gm)₃(ВнС₄Н₉)₂** (**7**)

*Синтез комплексу **FeBd₂((C₆F₅)₂Gm)(BF)₂** (**8**).*

Комплекс $\text{FeBd}_2(\text{I}_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ (**1***) (0,372 г, 0,4 ммоль) розчиняли/суспендували в абсолютному бензолі (20мл). Реакційну суміш двічі дегазували (вакуум-аргон), в інертній атмосфері додавали 2 екв. сольватокомплексу $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cu}(\text{I})$ з діоксаном (0,432 г, 0,8 ммоль) та перемішували впродовж 2 год. при 20°C. Після чого реакційну суміш упарювали на роторному випаровувачі, для очистки твердий залишок суміші комплексів розчиняли в дихлорометані, пропускали через невеликий шар силікагелю (30 мм). Розчин дихлорометану знову упарювали, осад заливали гексаном, відфільтровували, промивали гексаном (2*20 мл), висушували в вакуумі. Для розділення суміші ди- та моно-заміщених перфторованих комплексів використовували метод колоночної хроматографії; елюат: дихлорометан – гексан = 3:7. В основі отримали дві основні фракції, які упарювали досуха, сухі залишки промивали гексаном, висушували в вакуумі. Перша фракція – розчин комплексу $\text{FeBd}_2((\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ (**8**). Вихід комплексу 46% (0,184 г). Друга фракція – розчин комплексу $\text{FeBd}_2((\text{C}_6\text{F}_5)\text{GmI})(\text{BF})_2$ (**9**). Вихід комплексу 19% (0,076 г).

*Синтез комплексу $\text{FeBd}_2((\text{C}_6\text{F}_5)\text{GmI})(\text{BF})_2$ (**9**)* проводився в умовах аналогічних представлених в попередній методиці, але з одним еквівалентом діоксанового сольвату перфторфенілкупруму (I), в результаті отримана суміш комплексів **9** та **8** у співвідношенні 3:1. Для їх розділення використовували метод колоночної хроматографії; елюат: дихлорометан – гексан = 3:7.

*Синтез комплексу $\text{Fe}((\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Gm})_3(\text{BnC}_4\text{H}_9)_2$ (**10**)*

Комплекс $\text{Fe}(\text{I}_2\text{Gm})_3(\text{Bn-C}_4\text{H}_9)_2$ (**7**) (0,226 г, 0,2 ммоль) розчиняли/суспендували в абсолютному ТГФ (30 мл). Реакційну суміш двічі дегазували (вакуум-аргон), в інертній атмосфері, додавали шість еквівалентів діоксанового сольвату перфлуорофенілкупруму(I) $((\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cu})_2$ *діоксан) (0,664 г, 1,2 ммоль). Після чого реакційну суміш

перемішували впродовж 14 год при 25⁰С, далі упарювали розчинник на роторному випаровувачі. Сухий залишок розчиняли в дихлорометані, пропускали через невеликий шар силікагелю (30 мм) та упарювали при пониженому тиску. Осад комплексу заливали гексаном, відфільтровували, промивали гексаном (2*20 мл), висушували в вакуумі. Вихід комплексу **Fe((C₆F₅)₂Gm)₃(BnC₄H₉)₂ (10)** 75% (0,206 г).

2.5 Методики синтезу клатрохелатів заліза (II) з арильними та етинільними реберними фрагментами

*Синтез комплексу **FeBd₂(EtONaphtGmH)(BF)₂ (20)**.*

В колбі Шленка комплекс FeBd₂(I₂Gm)(BF)₂ (**1***) (0,233 г, 0,25 ммоль) розчиняли в 10 мл диметилформаміду (ДМФА), додавали розчин Na₂CO₃ (0,119 г, 1,125 ммоль) в 1мл води та 6-етокси- 2- нафталінборну кислоту (0,135 мг, 0,625 ммоль). Реакційну суміш тричі дегазували (вакуум/аргон), в тоці аргону додавали каталізатор – комплекс Pd(dppf)Cl₂ (0,009 г, 0,0125 ммоль) та перемішували при 20⁰С протягом 15 хв. Поступово температуру реакційної суміші підвищували до 90⁰С та продовжували перемішування впродовж 10 год., протікання реакції контролювали методом ТШХ (елюат: дихлорометан – гексан = 1:3). Після чого реакційну суміш охолоджували до 20⁰С, упарювали на роторному випаровувачі, твердий темно-червоний осад заливали водою (10 мл), відфільтровували, промивали гексаном, висушували в вакуумі при 30⁰С впродовж 2 год. Для розділення суміші ди- та монозаміщених арильованих комплексів використовували метод колоночної хроматографії; елюат: дихлорометан – гексан = 1:2. В основі виділили дві фракції темно-червоного кольору, які упарювали досуха, сухі залишки промивали гексаном, висушували в вакуумі. Перша фракція – розчин комплексу **FeBd₂((EtONapht)₂Gm)(BF)₂ (20)**. Вихід: 9 % (0,023 г).

Друга фракція – розчин комплексу **FeBd₂(EtONaphtGmH)(BF)₂ (21)**. Вихід: 60 % (0.154 г).

Зустрічний синтез комплексу **FeBd₃(BF)₂ (17*)** проводили аналогічно попередній методиці. Синтез даного комплексу описаний раніше [85].

*Синтез орто-карборанілклатрохелату **FeBd₂(HGm(C₂B₁₀H₁₁))(BF)₂ (22)***

В колбі Шленка в інертній атмосфері комплекс **FeBd₂(I₂Gm)(BF)₂ (1*)** (0,50 г, 0,54 ммоль) розчиняли/суспендували в абсолютному ТГФ (5 мл), в тоці аргону додавали розчин (1-орто-карбораніл)триметилборату літію (0,54 ммоль) в суміші ТГФ-гексан та каталізатор – комплекс **Pd(dppf)Cl₂** (0,010 г, 3 моль %). Реакційну суміш перемішували при температурі 25⁰С впродовж 5-ти год., протікання реакції контролювали методом ТШХ (елюат: дихлорометан – гексан = 2:1). Після чого реакційну суміш пропускали через шар силікагелю (5 мм) та упарювали на роторному випаровувачі, твердий залишок розчиняли в дихлорометані (10 мл), промивали водою (3*30 мл,) висушували над безводним **MgSO₄**, упарювали. Для очищення комплексу **22** використовували метод колоночної хроматографії; елюат: дихлорометан – гексан = 2:1. Монозаміщений комплекс виділили в якості основного продукту. Вихід комплексу **FeBd₂(HGm(C₂B₁₀H₁₁))(BF)₂ (22)** 78 %.

*Синтез комплексу **FeBd₂((Me₃Si)C≡CGmH)(BF)₂ (23)**.*

В колбі Шленка в інертній атмосфері комплекс **FeBd₂(I₂Gm)(BF)₂ (1*)** (0,325 г, 0,347 ммоль) розчиняли/суспендували в абсолютному ТГФ (15 мл), додавали йодид купруму(I) (0,033 г, 0,175 ммоль), триметилсилілацетилен (0,25 мл, 1,75 ммоль) та ТЕА (0,1 мл, 1,35 ммоль). Реакційну суміш тричі дегазували (вакуум-аргон), після чого в тоці аргону додавали каталізатор – комплекс **Pd(dppf)Cl₂**. Реакційна суміш впродовж 30 хв. перемішування при 20⁰С набувала темно-червоного кольору, далі температуру піднімали до 50⁰С та продовжували перемішування протягом 6 год., протікання реакції контролювали методом ТШХ (елюат: дихлорометан – гексан = 1:1). Реакційну суміш охолоджували до 20⁰С, упарювали на роторному випаровувачі, твердий

залишок розчиняли в дихлорометані (50 мл), промивали водою (2*40 мл), осушували над безводним MgSO_4 , пропускали через шар силікагелю (20 мм), упарювали до мінімального об'єму, осаджували гексаном, відфільтровували. Для розділення суміші ди- та моноетинільованих комплексів використовували метод колоночної хроматографії; елюат: дихлорометан – гексан = 1:3. В основі виділили дві фракції, які упарювали досуха, сухі залишки промивали гексаном, висушували в вакуумі. Перша фракція – розчин комплексу $\text{FeBd}_2(((\text{Me}_3\text{Si})\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ (24). Вихід комплексу 15 % (0,046 г). Друга фракція – розчин комплексу $\text{FeBd}_2((\text{Me}_3\text{Si})\text{C}\equiv\text{CGmH})(\text{BF})_2$ (23). Вихід комплексу 70 % (0,213 г).

Синтез комплексу $\text{FeBd}_2(\text{Br}(\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{OOCppz})\text{Fd})(\text{BF})_2$ (27)

Комплексу **26** (0,2 г, 0,21 ммоль) розчиняли в ДМФ (10 мл), додавали *трет*-бутоксикарбоніліпіперазін (0,23 г, 1,20 ммоль). Протягом 6 год. температуру реакційної суміші поступово піднімали до 120°C . Реакційна суміш набувала темно-червоного кольору, хід реакції контролювали методом ТІХ (елюат: дихлорометан – гексан=7:1). Реакційну суміш охолодили до кімнатної температури, розчинник упарювали на роторному випаровувачі, осад комплексу заливали водою (10мл), відфільтровували. Для додаткової очистки осад розчиняли в дихлорометані (15 мл), промивали водою (3*15 мл), осушували над безводним MgSO_4 , пропускали через шар силікагелю (20 мм), осаджували гексаном. Комплекс $\text{FeBd}_2(\text{Br}(\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{OOCppz})\text{Fd})(\text{BF})_2$ (27) очищений колоночною хроматографією; елюент: дихлорометан – гексан=7:1. Вихід комплексу: 65% (0,16 г).

Синтез комплексу $\text{FeBd}_2((\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2\text{Fd})(\text{BF})_2$ (28)

Комплекс **26** (0,30 г, 0,31 ммоль) та 4-карбоксифенілборну кислоту (0,104 г, 0,63 ммоль) розчиняли/ суспендували в сухому диметилформакупруму (20 мл), додавали 12%-ий рочин Na_2CO_3 (0,65 мл).

Реакційну суміш тричі дегазували (вакуум-аргон), додавали розчин свіжоприготованого каталізатору.

Приготування каталізатору: дегазували 2 мл ДМФА, додавали ацетат паладію (0,34 мг, 0,0015 ммоль), трифенілфосфін ($P(Ph)_3$) (1,2 мг, 0,0046 ммоль), в струмі аргону нагрівали до повного розчинення. Одержаний гомогенний розчин приготованого *in situ* каталізатору додавали до реакційної суміші, яку перемішували при 110°C протягом 4 год. Хід реакції контролювали методом ТШХ (елюент – дихлорометан). Розчинник упарювали на роторному випаровувачі, осад комплексу заливали водою, відфільтровували, промивали 5%-им розчином $NaHCO_3$ (2*5ml), водою (3*5ml). Комплекс **$FeBd_2((C_6H_4COOH)_2Fd)(BF)_2$ (28)** очистили методом колоночної хроматографії; елюат: метанол – хлороформ = 10:1. Вихід комплексу 35% (0,115 г).

Синтез комплексу $FeBd_2(((CH_3)_3Si-C\equiv C)_2Fd)(BF)_2$ (29)

Комплекс **26** (0,3 г, 0,31 ммоль) розчиняли в 1,2-диметоксиетані (25 мл), додавали триметилсилілацетилен (0,152 г, 1,55 ммоль), ТЕА (0,172 мл, 1,24 ммоль) та $CuI(I)$ (1,146 мг, 0,006 ммоль). Реакційну суміш тричі дегазували (вакуум-аргон), додавали розчин окремо приготованого каталізатору. *Приготування каталізатору:* дегазували 2 мл 1,2-диметоксиетану, додавали ацетат паладію (0,34 мг, 0,0015 ммоль), трифенілфосфін ($P(Ph)_3$) (1,2 мг, 0,0046 ммоль), в струмі аргону нагрівали до повного розчинення. Одержаний гомогенний розчин приготованого *in situ* каталізатору додавали до реакційної суміші, яку перемішували протягом 2 год. при 60°C. Хід реакції контролювали методом ТШХ (елюат: дихлорометан – гексан =2:1). Розчинник упарювали на роторному випаровувачі, твердий залишок розчиняли в дихлорометані (50мл), екстракт промивали 5%-им розчином NH_4OH (2*50мл), водою (3*30 мл), осушували над безводним $MgSO_4$. Розчин дихлорометану пропускали через шар силікагелю (20 мм), упарювали досуха. Комплекс **$FeBd_2(((CH_3)_3Si-$**

$\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Fd})(\text{BF})_2$ (**29**) очистили методом колоночної хроматографії; елюат: дихлорометан – гексан=5:1. Вихід комплексу: 69% (0,215 г).

Висновки до розділу 2

Наведено методики синтезу нових галогенідних клатрохелатів заліза(II) шляхом прямого та направленого темплатних синтезів.

Описані методи купрум–промотованого трифлуорометилювання та перфлуороарилування клатрохелатів заліза(II).

Описані методики паладій–промотованих та паладій/купрум–промотованих реакції нуклеофільного заміщення дигалогенозаміщених клатрохелатів заліза(II) типу Сузуки та Соногашира.

Використовуючи нові синтетичні підходи та селективні реагенти синтезовано 17 нових клатрохелатних комплексів заліза(II): $\text{FeBd}_2((\text{CF}_3)_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ (**5**), $\text{FeBd}_2((\text{CF}_3)\text{GmI})(\text{BF})_2$ (**6**), $\text{Fe}(\text{I}_2\text{Gm})_3(\text{Bh}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (**7**), $\text{FeBd}_2((\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ (**8**), $\text{FeBd}_2((\text{C}_6\text{F}_5)\text{GmI})(\text{BF})_2$ (**9**), $\text{Fe}((\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Gm})_3(\text{Bh}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (**10**), $\text{FeBd}_2(\text{IGmCl})(\text{BF})_2$ (**12**), $\text{FeBd}_2((\text{EtONapht})_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ (**20**), $\text{FeBd}_2(\text{EtONaphtGmH})(\text{BF})_2$ (**21**), $\text{FeBd}_2(\text{HGm}(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}))(\text{BF})_2$ (**22**), $\text{FeBd}_2((\text{Me}_3\text{Si})\text{C}\equiv\text{CGmH})(\text{BF})_2$ (**23**), $\text{FeBd}_2(((\text{Me}_3\text{Si})\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ (**24**), $\text{FeBd}_2\text{Fd}(\text{BF})_2$ (**25**), $\text{FeBd}_2(\text{Br}_2\text{Fd})(\text{BF})_2$ (**26**), $\text{FeBd}_2(\text{Br}(\text{tert}-\text{C}_4\text{H}_9\text{OOCppz})\text{Fd})(\text{BF})_2$ (**27**), $\text{FeBd}_2((\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2\text{Fd})(\text{BF})_2$ (**28**), $\text{FeBd}_2(((\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Fd})(\text{BF})_2$ (**29**). Чистоту та індивідуальність отриманих комплексів встановлено методами елементного аналізу (C, H, N, B, Br, F) (Додаток Б, табл. Б.1), мультіядерної (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{11}B) ЯМР–спектроскопії, ІЧ–спектроскопії, електронної спектроскопії поглинання (Додаток В, табл. В.1), рентгеноструктурного аналізу (Додаток Г, табл. Г.1.–Г.8), мас–спектрометрії (Додаток Д, табл. Д.1)

РОЗДІЛ 3

СИНТЕЗ НОВИХ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ КЛАТРОХЕЛАТІВ ЗАЛІЗА(II) З ВИКОРИСТАННЯМ КУПРУМ–ПРОМОТОВАНИХ РЕАКЦІЙ

3.1 Синтез, будова та властивості реберно-функціоналізованих клатрохелатів заліза(II) з трифлуорометильними та перфлуороарильними замісниками

Реберна функціоналізація полієнових інкапсулюючих лігандів в клітинних комплексах перехідних металів досягається шляхом варіації функціональних замісників в хелатуючих фрагментах їх макробіциклічних остовів. Як було зазначено в розділі 1, це суттєво впливає не лише на фізичні властивості комплексів (зокрема на розчинність у різних середовищах), але й на їх фізико-хімічні властивості (в тому числі і на редокс характеристики інкапсульованого йону металу). Наприклад, в результаті дослідження електрохімічних властивостей галогеновмісних клатрохелатних комплексів кобальту(II) було встановлено, що використання даного комплексу в якості каталізатору дозволило знизити практично до 0 В перенапругу каталітичної реакції відновлення іонів H^+ до молекулярного H_2 [202]. Проте, використання галогеновмісних комплексів в реальних водень-продукуючих системах обмежено через їх високу реакційну здатність: галогенклатрохелати легко вступають в реакції нуклеофільного заміщення з N-, O-, S-, C-нуклеофільними агентами різних типів [50–63].

3.1.1 Купрум (I)-промотоване трифлуорометилування дийодозаміщених клатрохелатів заліза(II)

Трифлуорометильні групи мають схожі з галоген-замісниками електромерні характеристики, зокрема вони є дуже близькими за значеннями константи Гаммета σ_{para} [207]. З цього можна зробити припущення, що CF_3 групи можуть здійснювати схожий електронний вплив на високосупряжену

π-систему полієнового макробіциклічного ліганду, і, відповідно, на редокс-характеристики інкапсульованого йону металу, так само як атоми галогену в аналогічних комплексах [204–206]. Тому безсумнівно важливим є розробка методів синтезу клатрохелатів з трифлуорометильними замісниками в їх реберних хелатуючих фрагментах.

Синтез клатрохелатних комплексів заліза(II) з трифлуорометильними реберними замісниками можна провести за двома стратегіями: 1) темплатною конденсацією попередньо синтезованого перфлуороалкілдіоксиму на матриці-йоні відповідного металу; 2) реакцією нуклеофільного заміщення активних атомів галогену під дією трифлуорометилуючих агентів [131]. Перша стратегія потребує попереднього синтезу відповідного α-діоксиму для кожного з типів перфторалкільних сполук, що є складною синтетичною задачею. В той же час, було показано ефективне використання другої стратегії на прикладі кадмій-промотованих реакцій C-нуклеофільного заміщення [74, 75] та купрум-промотованого ціанування галогеновмісних вихідних прекурсорів [79].

При спробі провести трифлуорометилування дийодоклатрохелату **1*** під дією $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Cd}$ та CuI в ДМФ, нами був отриманий лише продукт відновлювальної димеризації комплексу **1*** з утворенням димеру **2*** [81] (рис. 3.1).

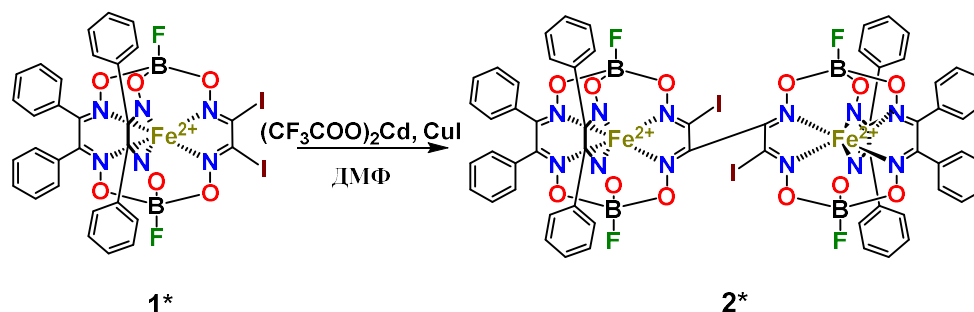


Рисунок – 3.1 Реакція трифлуорометилування дийодоклатрохелату (**1***) в присутності $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Cd}$

Можна зробити припущення, що редокс реакція відновлювальної димеризації комплексу **1*** за участю сольватокомплексу купруму(I) проходить швидше ніж реакція його фторування.

Нами було поставлено за мету розробити методи та відпрацювати умови проведення реакцій трифлуорометилування для електронодефіцитних *трис*-діоксиматних комплексів заліза(II). Найбільш вдалим виявився метод генереації трифлуорометилуючого купруморганичного агенту використовуючи систему - трифлуоротриметилсілан (нуклеофільний реагент Руперта-Пракаша), CuI та KF в присутності донорних лігандів. Реакція трифлуорометилування цим купратним металорганічним реагентом дуже чутлива до електронної структури субстрату, також її стабільність в значній мірі залежить від природи ліганда комплексоутворювача, що визначає вихід цільових продуктів та протікання побічних реакцій. Завдяки цій системі вдалося ефективно функціоналізувати ряд модельних гетероароматичних систем (галогенопіридини). В більшості випадків реакцій трифлуорометилування як співліганд використовують диметилформамід, фенатролін, ГМФТА (рис. 3.2)[172].

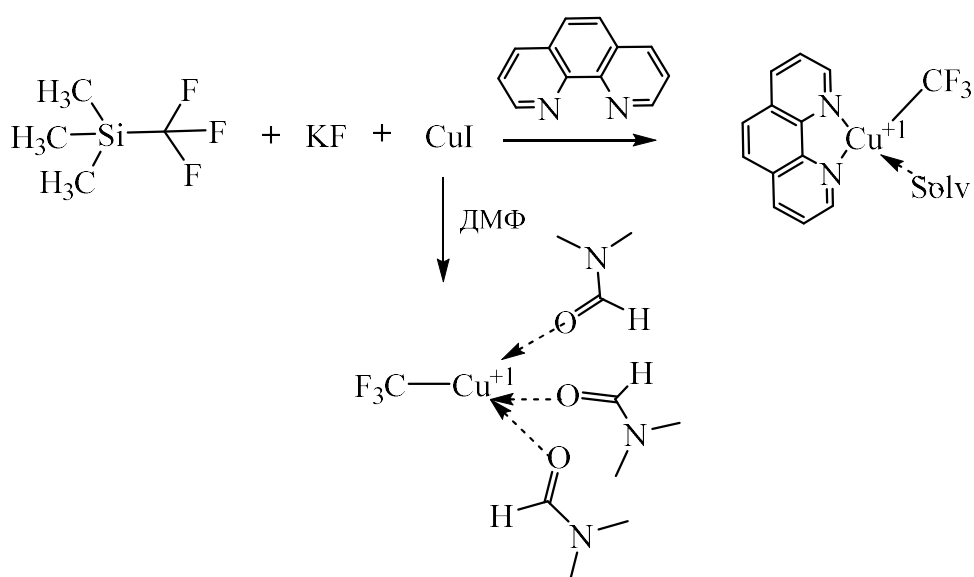


Рисунок – 3.2 Ймовірна координація солігандів до йону купруму(I)

Проте для дийодоклатрохелату заліза(II) **1*** застосування даних систем не дало позитивного результату. В присутності диметилфоаміду чи фенантроліну, були виділені лише продукти відновлювального гідродегалогенування комплекс **3** та продукти реакції відновлювальної димеризації комплекс **4*** (рис. 3.3).

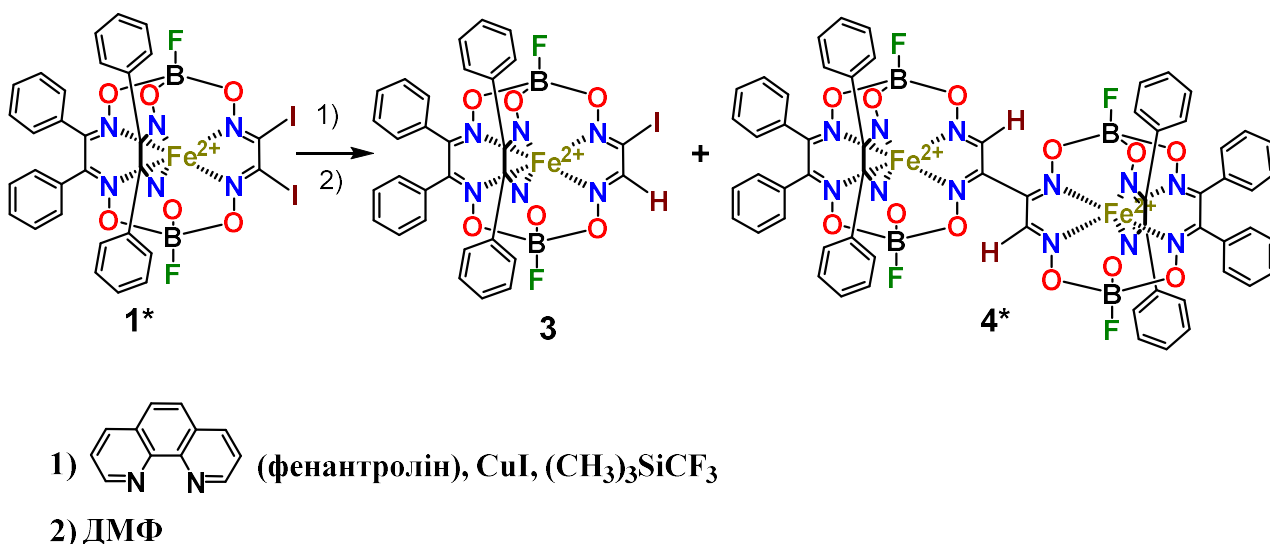


Рисунок – 3.3 Реакція трифлуорометилування дийодоклатрохелату **1*** в присутності фенантроліну

Утворення продуктів гомокуплінгу (реакції Ульмана), а саме комплексу **4*** [81], на нашу думку, зумовлено редокс-активністю комплексу трифлуорометилкупруму(I), для якого реакція одноелектронного окиснення електронодефіцитним клатрохелатом конкурує з реакцією трифлуорометилування. Нам вдалося зменшити вклад побічних реакцій за рахунок збільшення потенціалу окиснення купруморганичного інтермедіату в присутності акцепторного ліганду, а саме S,S-диметилетилендисульфіді [77].

Цьому сульфідному ліганду притаманні низькі донорні властивості в порівнянні з такими співлігандами як, наприклад, фенантролін, тетрагідрофуран чи диметилформамід. Використання S,S-диметилетилендисульфіді дозволяє стабілізувати йони купруму(I) в їх

низькому оксидативному стані, що в свою чергу, надало змогу провести реакцію трифлуорометилування дейодозаміщеного клатрохелату заліза(II) з високими виходами без побічних продуктів гідродегалогенування та відновлювальної димеризації (рис. 3.4).

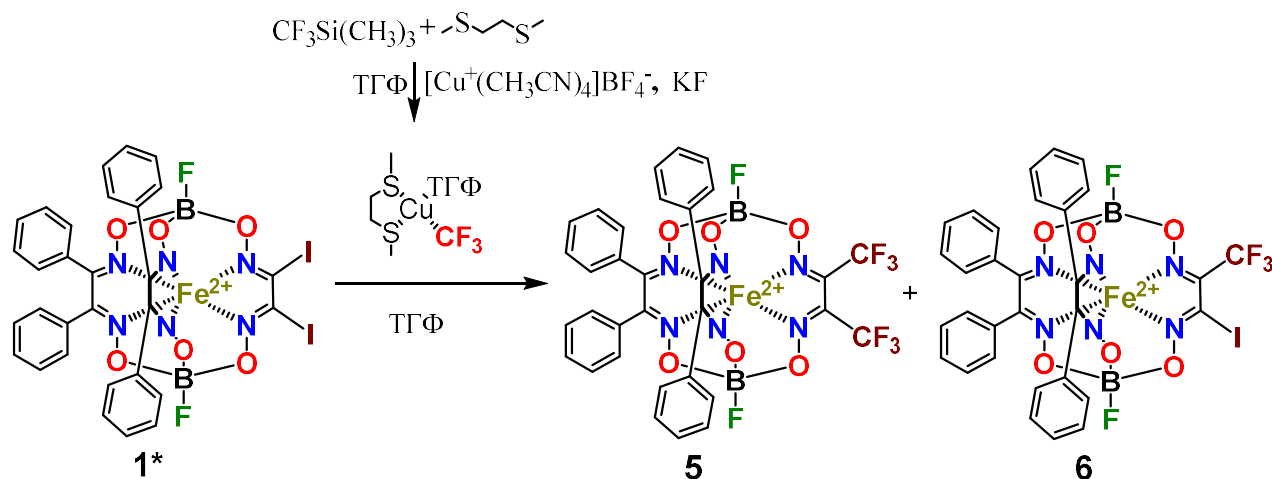


Рисунок 3.4 – Реакція купрум–промотованого трифлуорометилування дейодоклатрохелату заліза(II)

Як джерело йонів купруму(I) ми використали ацетонітрильний комплекс тетрафлуороборату купруму(I) ($[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$). Ефективність використання саме цього реагенту, на нашу думку, визначається можливістю пересольватації сольватоккомплексу трагідрофураном та, відповідно, утворенням менш активного купратного трифлуорометилуючого агенту (рис. 3.5).

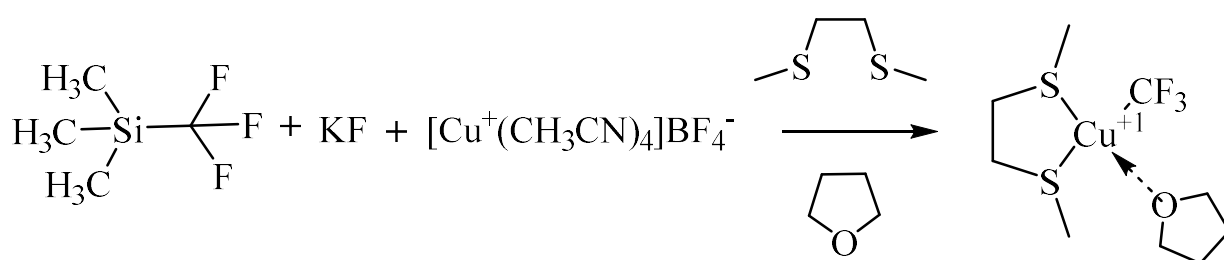


Рисунок 3.5 – Ймовірна координація S,S-диметилетилендисульфіді до йону купруму(I)

Таким чином, в такому координаційному металорганічному інтермедіаті (рис. 3.5) бідентатний дисульфідний ліганд стабілізує йон купруму(I) в його низьковалентному стані, що дозволо м'яко, без ускладнень провести трифлуорометилування диалогенідного реберного фрагменту дийодоклатрохелату $\text{FeBd}_2(\text{I}_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ та отримати біс- та монотрифлуорометильовані комплекси $\text{FeBd}_2((\text{CF}_3)_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ та $\text{FeBd}_2((\text{CF}_3)\text{GmI})(\text{BF})_2$ (рис. 3.4).

Комплекс трифлуорометилкупруму(I) з S,S-диметилетилендисульфідом був виділений у вигляді розчину та охарактеризований ЯМР-спектроскопією на ядрах ^{19}F (рис. 3.6).

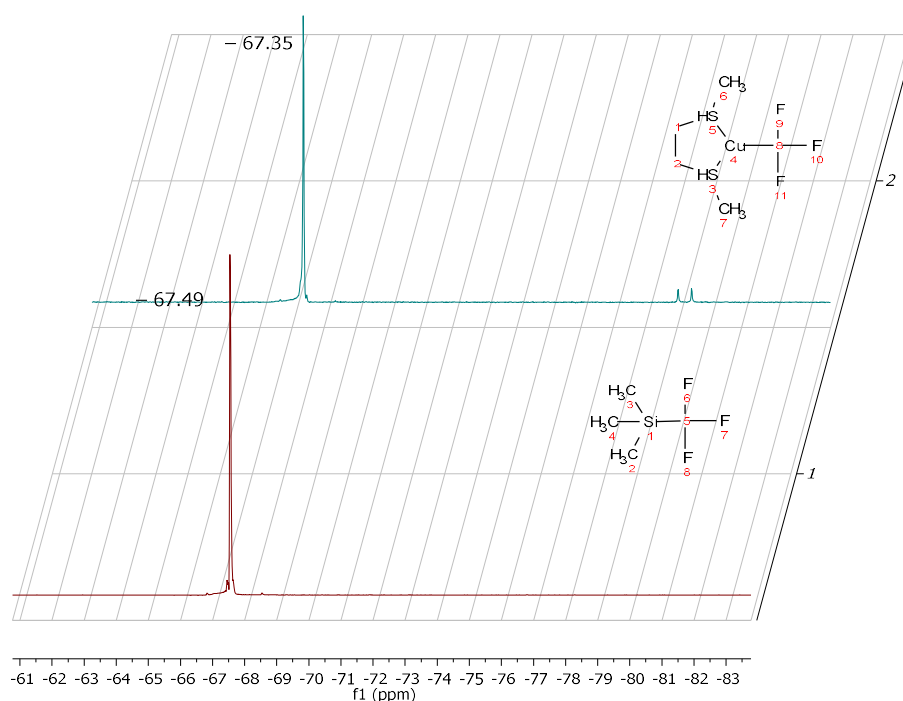


Рисунок 3.6 – ^{19}F ЯМР-спектр металорганічного трифлуорометилкупрату(I)

Слід зазначити, що використання даної системи для активних модельних гетероциклічних сполук, не приводить до утворення продуктів трифлуорометилування. Цей результат ще раз підтверджує вірність твердження про можливість зменшення відновних властивостей комплексу

трифлуорометилкупруму(I) з використанням низькодонорного сульфідного ліганду (рис. 3.7).

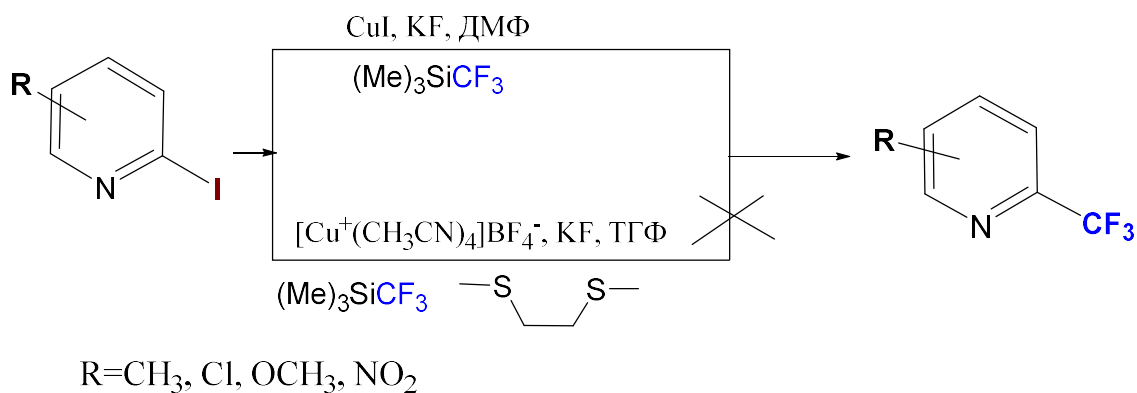


Рисунок 3.7 – Реакція купрум–промотованого трифлуорометилування модельних сполук з використанням S,S-диметилетилендисульфиду

В результаті модифікації класичних умов генерації трифлуорометилкупруму(I) з реагенту Руперта–Пракаша та її стабілізації в низьковалентному стані завдяки використанню слабодонорного ліганду а саме S,S-диметилетилендисульфідом, вдалося провести трифлуорометилування реакційноздатного *віц*-дийодоклатрохелату заліза(II) **1***, з отриманням нових макробіциклічних комплексів **5** та **6**, які не вдавалося отримати раніше шляхом темплатного синтезу.

3.1.2 Синтез реберно-функціоналізованих клітинних комплексів заліза(II) з перфлуороарильними замісниками

Реакціями нуклеофільного заміщенням галогенклатрохелатів заліза(II) та кобальту(II), як реакційно здатних прекурсорів, з генерованими *in situ* флуороарилтіолят-аніонами було отримано флуороарилсульфідні макробіциклічні комплекси в яких флуорорарильна функціоналізуюча група була зв'язана з клатрохелатним остовом містковим атомом сульфуру[53]. Такий атом сульфуру суттєво зменшує електронний вплив флуороарильних

замісників на квазіароматичну систему. В той же час, інертні пентафлуорофенільні фрагменти біс-діоксимату кобальту зарекомендували себе як потенційні електрокаталізатори відновлення водню без перенапруги[202].

Перед нами стояла задача синтезу нових активних редокс-систем клатрохелатних комплексів з перфлуорофенільними замісниками, які були б зв'язані безпосередньо з клатрохелатним остовом зв'язком вуглець–вуглець.

В літературі описані методи функціоналізації арил– та гетарилйодидів за допомогою пентафлуорофеніл ртуті, цинку, кадмію та пентафлуорофенілкупратних реагентів [203]. Це дає змогу провести реакції перфлуороарилювання з формуванням вуглець–вуглецевого зв'язку без використання паладієвого каталізу. Як перфторуючий реагент ми використали ефективний та нетоксичний сольватокмплес пентафлуорофенілкупруму(I) з діоксаном, який характеризується високою реакційною здатністю та термічною стабільністю.

Застосування пентафлуорофенілкупруму(I) в реакціях перфлуороарилювання арил– та гетероарил галогенідів дозволяє отримати фторовані продукти з високими виходами.

Об'єктами для перфлуороарилювання квазіароматичних систем стали описаний раніше дийодоклатрохелатний комплекс **1*** $\text{FeBd}_2(\text{I}_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ [79] та вперше синтезований гексайодовмісний клатрохелат заліза(II) **7** $\text{Fe}(\text{I}_2\text{Gm})_3(\text{Вн}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (рис. 3.8).

Перфлуороарилювання комплексу **1*** пентафлуорофенілкупратним реагентом в безолі при кімнатній температурі привело до утворення суміші біс– та моноперфлуороарильованих продуктів в співвідношенні 2:5, а саме комплексів **8** та **9** відповідно. Вихід комплексу **8** склав 46%, комплексу **9** – 19% відповідно (рис. 3.8).

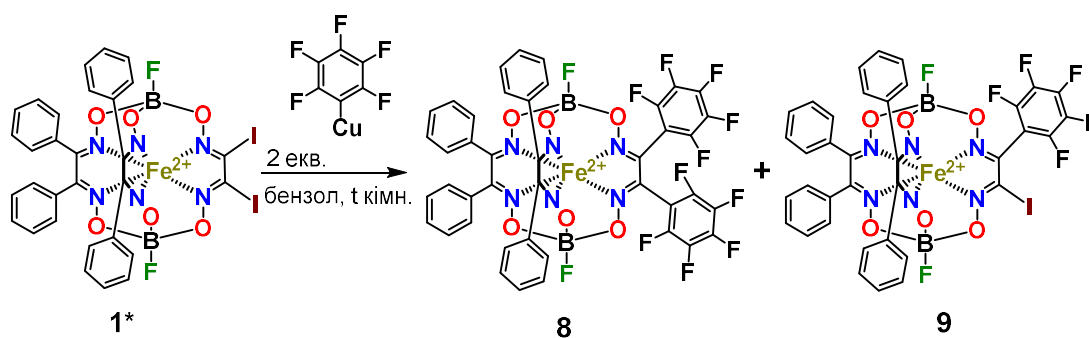


Рисунок 3.8 – Реакція перфлуороарилування комплексу **1***

Використання надлишку сольваток комплексу $(\text{C}_6\text{F}_5\text{Cu})_2 \cdot 1,4$ діоксан дозволяє підвищити вихід реакції повного заміщення галогену з утворенням комплексу **8** до 80%, але в реакційній суміші однаково спостерігається продукт монозаміщення комплекс **9**.

Комплекс **7** був вперше нами синтезований прямою темплатною конденсацією в інертній атмосфері з дийодглюксиму та *n*-бутилборної кислоти, використаної в якості кислоти Льюїса, на матриці йону Fe^{2+} в полярному апротонному розчиннику (нітрометані), з одночасною відгонкою розчинника (рис. 3.9). Синтезований гексайодозаміщений комплекс використали для синтезу клатрохелату заліза(II) з перфторфенильною гідрофобною оболонкою.

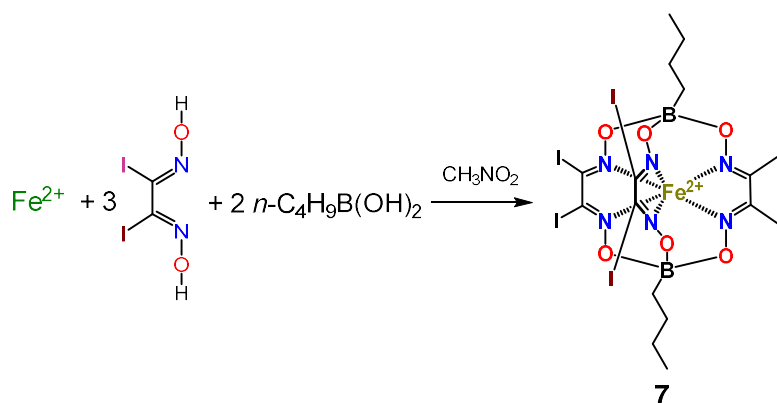


Рисунок 3.9 – Реакція темплатного синтезу гексайодозаміщеного клатрохелату заліза(II)

Модифікацію комплексу **7** проводили в тетрагідрофурані, в зв'язку з його низькою розчинністю. В результаті отримали новий комплекс **10** (рис. 3.10).

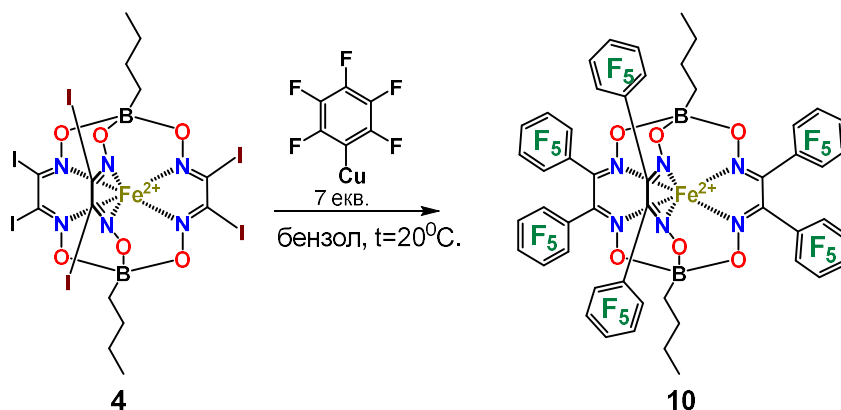


Рисунок 3.10 – Реакція перфлуороарилування комплексу **4**

Нуклеофільним заміщенням двох та шести реакційноздатних атомів йоду в присутності перфлуорофенілкупруму нам вдалося отримати нові моно-, біс- та гексазаміщені перфлуорофенільними замісниками клатрохелати заліза(II). Пізніше реберно-функціоналізовані *трис*-діоксимати заліза(II) та кобальта(II) даного типу були отримані зустрічним синтезом з перфторфенилдіокиму [80].

3.1.3 Купрум (I)-промотований обмін атому галогену в дихлороозаміщеному клатрохелаті заліза(II). Особливості реакцій обміну галогену

Галогеновмісні макробіциклічні клатрохелати заліза(II) які містять реакційноздатні галогенідні замісники є потенційними прекурсорами для синтезу нових комплексних сполук з іоно- та протоногенними функціональними групами. Комплекси з такими активними групами можна модифікувати рядом реакцій нуклеофільного заміщення, зокрема метал-промотованими реакціями утворення ковалентних вуглець–вуглецевих зв'язків та зв'язку вуглець–гетероатом. В реакціях даного типу хлоро– та бромо–

похідні зазвичай менш активні ніж відповідні йодо–похідні прекурсори, тому перед нами стояла задача синтезу нових йодовмісних клатрохелатів заліза(II).

Темплатним синтезом не вдалося синтезувати змішано-галогенідний клатрохелатний комплекс **12** через складність отримання вихідного йод-хлоргліоксиму. Ми спробували провести парціальний обмін атому хлору в комплексі **11*** за допомогою купрум промотованої реакції (рис. 3.9). При цьому, на нашу думку одним із ключових моментів ефективності купратного каталізу в реакції обміну галогенів для арил– та гетероарилгалогенідів являється можливість контролювати редокс-потенціалом каталітичного мідного комплексу, який повинен відповідати потенціалу одноелектронного відновлення координованого арилгалогенідного комплексу. В класичних умовах купрум–промотованої реакції обміну галогену для арилгалогенідів (реакція Фількінштейна модифікована Бухвальдом-Клапарсом), а саме використання 10% 1,2-діамінового ліганду (N,N-диметилетилендіаміну), 5% каталітичної кількості йодиду купруму, двох еквівалентів NaI в діоксані при 110°C, вдалося отримати лише продукт відновлювального гідрогалогенування – комплекс **13***. За відсутності мідного каталізу реакція взагалі не проходить (умови реакції Фількінштейна).

Оскільки обмін атому галогену в арилгалогенідах протікає за участю координованого аніон-радикального інтермедіату, ми допустили, що для електронодефіцитних ароматичних систем (таких як дигалоген-клатрохелати) необхідно використовувати менш електрононадлишкові сольваток комплекси галогенідів купруму(I) як каталізатору та реагенту відповідно. Система CuI – N-метилпіролідон виявилась найефективнішою для обміну атомів хлору в дигалогенклатрохелатах. Реакцію обміну проводили в інертній атмосфері, з двома еквівалентами йодиду купруму(I) (рис. 3.11).

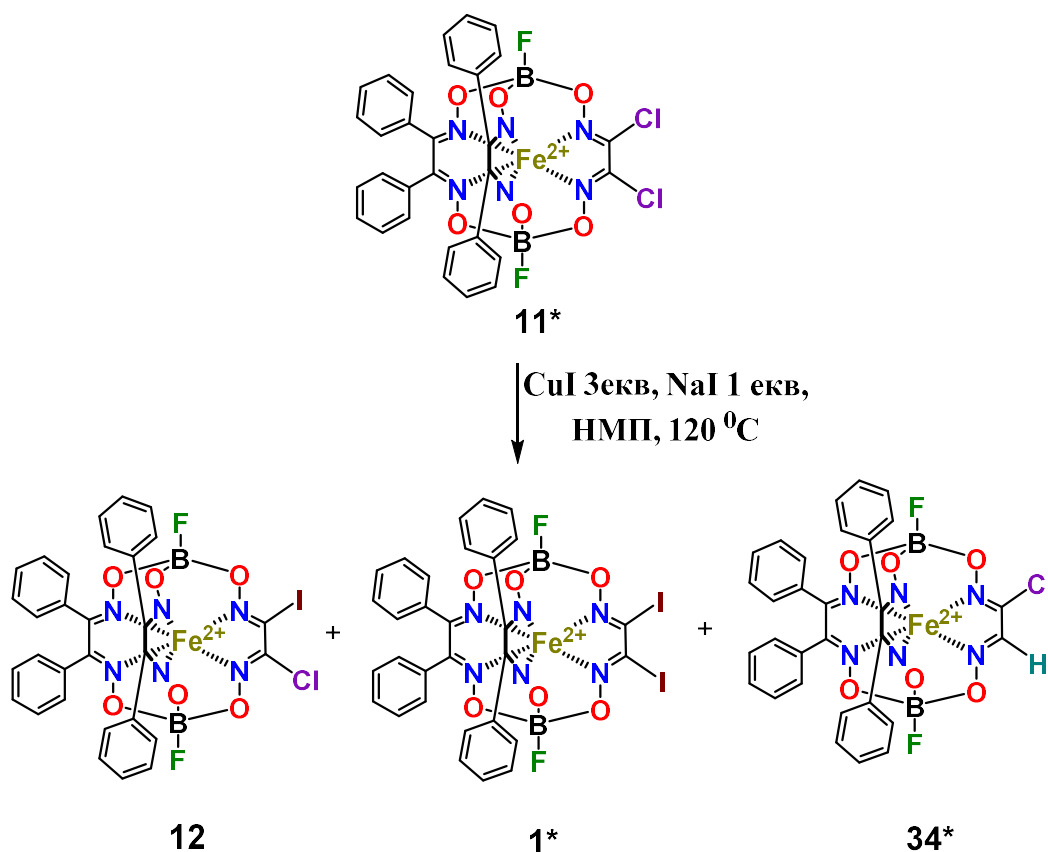


Рисунок 3.11 – Реакція купрум–промотованого парціального обміну атомів хлору для клатрохелатного комплексу **11***

За даною схемою отримана статична суміш хлор-йод-клатрохелату заліза(II) **12**, дийодоклатрохелату **1*** та продукту відновлювального гідродегалогенування комплекс **34***. Ми вважаємо, що проміжний аніон-радикальний інтермедіат йодиду купруму(I) та N-метилпіролідону є менш активним з більш високим редокс-потенціалом ніж інтермедіати йодиду купруму(I), наприклад, з 1,2- та 1,3-діаміновими лігандами (рис. 3.12).

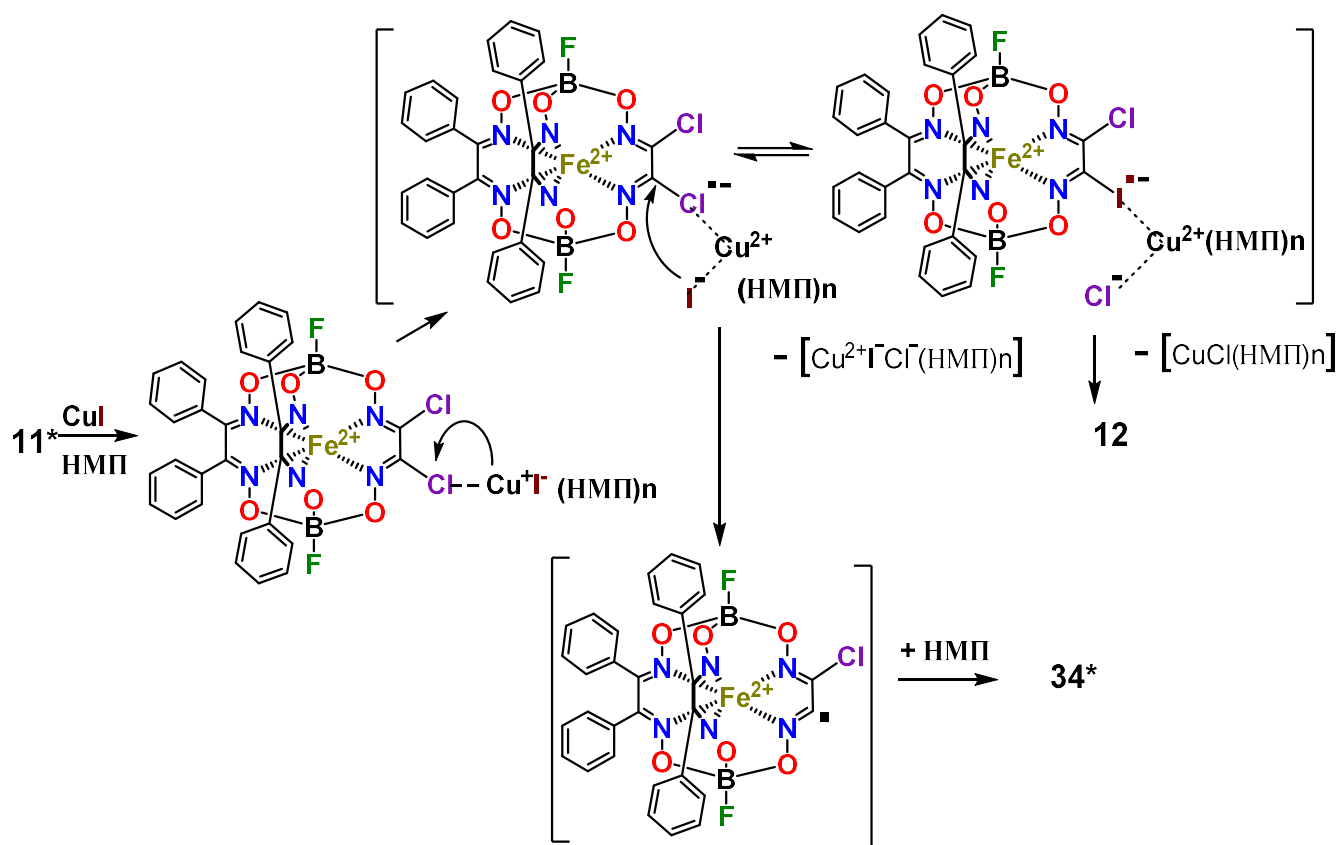


Рисунок 3.12 – Ймовірний механізм перебігу реакції обміну галогену

В результаті модифікації умов класичної реакції Бухвальда-Клапарса нам вдалося синтезувати новий змішано-галогенідний клатрохелатний комплекс **12**, який являється перспективним прекурсором для подальшої модифікації реакціями нуклеофільного заміщення.

3.2 Спектроскопічні дослідження та будова функціоналізованих комплексів

Для встановлення будови одержаних клатрохелатів заліза(II) з фторованими замісниками застосовували ІЧ – та електронну спектроскопію, мультіядерну ЯМР–спектроскопію на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{11}B , метод РСА.

Аналіз **ІЧ – спектрів** одержаних комплексів (табл. 3.1) підтверджує їх макробіциклічну природу: у всіх спектрах відсутні широкі характеристичні смуги валентних ν коливань зв'язків (O – H) в області $2600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ [12], що свідчить про відсутність в комплексах вільних оксимних груп. В ІЧ – спектрах

наявні смуги валентних коливань зв'язків характерних для атому бору в тетраедричному оточенні [12]: так в спектрах комплексів спостерігаються інтенсивні смуги ν коливання зв'язків (B – O) в області 1097см^{-1} (для симетричного комплексу гексайодозаміщеного **7**), ν (B – O) + (B – F) в області 1218 см^{-1} (для змішаногалогенідного комплексу **12**) та (B – O) + (B – F) в області $1223\text{-}1225\text{ см}^{-1}$ (для комплексів з фторованими замісниками **5**, **6**, **8**, **9**).

Таблиця 3.1 – Характеристичні частоти в ІЧ-спектрах функціоналізованих комплексів заліза(II)

Комплекс	ІЧ ($\nu\text{ см}^{-1}$, KBr)						
	(N – O)	(B – O) + (B – F)	(B – O)	(C – F)	(Hal C=N)	(PhC=N)	(C=N)
1*	918, 1061, 1103, 1136	1213	–	–	1550	1577	–
6	945, 1071, 1109, 1162, 1188	1223	–	1363	–	–	1545, 1561, 1580
5	950, 1073, 1108, 1179	1225	–	1360	–	–	1560, 1581
9	884, 933, 1069, 1160	1223	–	1115	–	–	1501, 1536, 1582
8	884, 933, 998, 1069, 1114	1224	–	1114	–	–	1536, 1581
7	849, 918, 965, 1001	–	1097	–	–	–	1583
12	926, 947, 1065, 1107, 1142	1218	–	–	1552	1577	–

Несиметричний характер молекул синтезованих комплексів проявляється в положенні характеристических смуг коливання заміщених діоксимів. Найбільш чутливими до відсутності того чи іншого елемента

симетрії виявились валентні коливання зв'язків $C=N$ та $N-O$ діоксиматних фрагментів з відмінними меридіональними замісниками. Введення трифлуорометильних та перфлуороарильних замісників призводить до гіпсохромного зміщення смуги ν коливання зв'язків $(N-O)$ на $27-32\text{ см}^{-1}$ у комплексах **5**, **6** та батохромного зміщення на 34 см^{-1} у комплексах **8**, **9**; у змішаногалогенідному комплексі **12** ν коливання зв'язку $(N-O)$ спостерігається в області $926-1142\text{ см}^{-1}$ і максимально наближене до значення зв'язку в дейодозаміщеному комплексі **1***, 918 см^{-1} відповідно. Смуга валентних коливань зв'язків азометинової групи $(C=N)$ для всіх *трис*-діоксиматів спостерігається в області $1501-1583\text{ см}^{-1}$, що свідчить про подібну будову координаційного вузла клатрохелатних комплексів заліза(II) з боровмісними апікальними фрагментами. Порівнянно з ІЧ – спектром вихідного дейодозаміщеного комплексу **1***, в ІЧ – спектрах комплексів з трифлуорометильними та перфлуороарильними реберними замісниками спостерігаються інтенсивні смуги валентних коливань зв'язків $(C-F)$: для комплексів **5**, **6** при $1360-1363\text{ см}^{-1}$ та для комплексів **8**, **9** при $1114-1115\text{ см}^{-1}$, відповідно (табл. 3.1). Таким чином, аналіз ІЧ – спектрів синтезованих клатрохелатів заліза(II) **5**, **6**, **7**, **8**, **9**, **12** вказує на те, що будова клатрохелатного остову не змінюється.

Аналіз **ЕСП спектрів** розчинів отриманих комплексів показав наявність в видимій області широких безструктурних смуг поглинання з максимумом в області $404-499\text{ нм}$ в залежності від комплексу. При розкладанні їх на Гаусові компоненти вдалося виділити декілька максимумів поглинання: для клатрохелатних комплексів заліза(II) з трифлуорометильними реберними фрагментами спостерігається три максимуми при $\lambda = 404, 454, 497\text{ нм}$ (комплекс **5**) та $\lambda = 421, 460, 499\text{ нм}$ (комплекс **6**). (табл. 3.2). Ці максимуми відповідають $Fed \rightarrow L\pi^*$ смугам переносу заряду метал – ліганд. Електронні спектри заміщених комплексів з перфлуороарильними замісниками характеризуються наявністю двох максимумів поглинання при $\lambda = 454, 484\text{ нм}$

(дизаміщений комплекс **8**) або трьох при $\lambda = 449, 465, 477$ нм (монозаміщений комплекс **9**). Для комплексів з трифлуорометильними замісниками $\lambda_{\max}$ гіпсохромного зсунуті по відношенню до аналогічних смуг в спектрах комплексів з перфлуороарильними замісниками, що вказує на більш ковалентний зв'язок трифлуорометильних замісників з макробіциклічним металохелатом.

Таблиця 3.2 – Положення характеристичних СП в ЕСП ($\lambda_{\max}$, нм) вихідних прекурсорів, синтезованих комплексів заліза(II) та їх аналогів

Комплекс	$n-\pi^*, \pi \rightarrow \pi^*$	$Fed \rightarrow L\pi^*$	Літ.
BdH ₂	210 239		[27]
(C ₆ F ₅) ₂ GmH ₂	221 240 247 264 312 337		[27]
1*	253 281 310 345	414 447 475 503	[79]
5	261 269 292 313 330	404 454 497	[77]
6	262 278 288 381	421 460 499	[77]
8	245 263 283 308 396	454 484	[78]
9	264 284 305 326 394	449 465 477	[78]
7	264 287 397	430 464 496	[78]
10	265 291 325	437 458	[78]
14*	244 252 338 364	447 459	[40]
15*	259 267 314 334	427 440 459	[40]
16*	254 281 300 329	431 459 487	[35]
12	247 271 285 303 377	436 461 479	[76]
11*	264 285 311 399	448 470	[83]
13*	264 285 299 329 386	440 470	[84]
17*		430 450 550	[85]

Слід відзначити, що порівняно з вихідним комплексом **1***, для якого спостерігається чотири максимуми переходу $Fed \rightarrow L\pi^*$ при $\lambda = 414, 447, 475$ та 503 нм, в отриманих клатрохелатах заліза(II) значення $\lambda_{\max}$ помітно зсуваються

в довгохвильову область (таблиця 3.2), що обумовлено появою акцепторних замісників в реберних фрагментах. Аналогічний зсув спостерігається і у випадку гексаперфлуороарильних клатрохелатів заліза(II) **8**, **9** (табл. 3.2). В спектрі розчину гесайодозаміщеного комплексу **7** спостерігається три максимуми поглинання при $\lambda = 430, 464, 496$ нм, тоді як в спектрі синтезованого комплексу **10** спостерігається два максимуми поглинання при $\lambda = 437, 458$ нм (рис. 3.13).

Таким чином заміна шести атомів йоду перфлуороарильними групами приводить до гіпсохромного зсуву приблизно на 36 нм. Введення двох та шести перфлуороарильних замісників в реберні фрагменти клатрохелатної структури приводить до укорочення довжини хвилі зі значенням 500 нм аж до повного її зникнення (рис. 3.13).

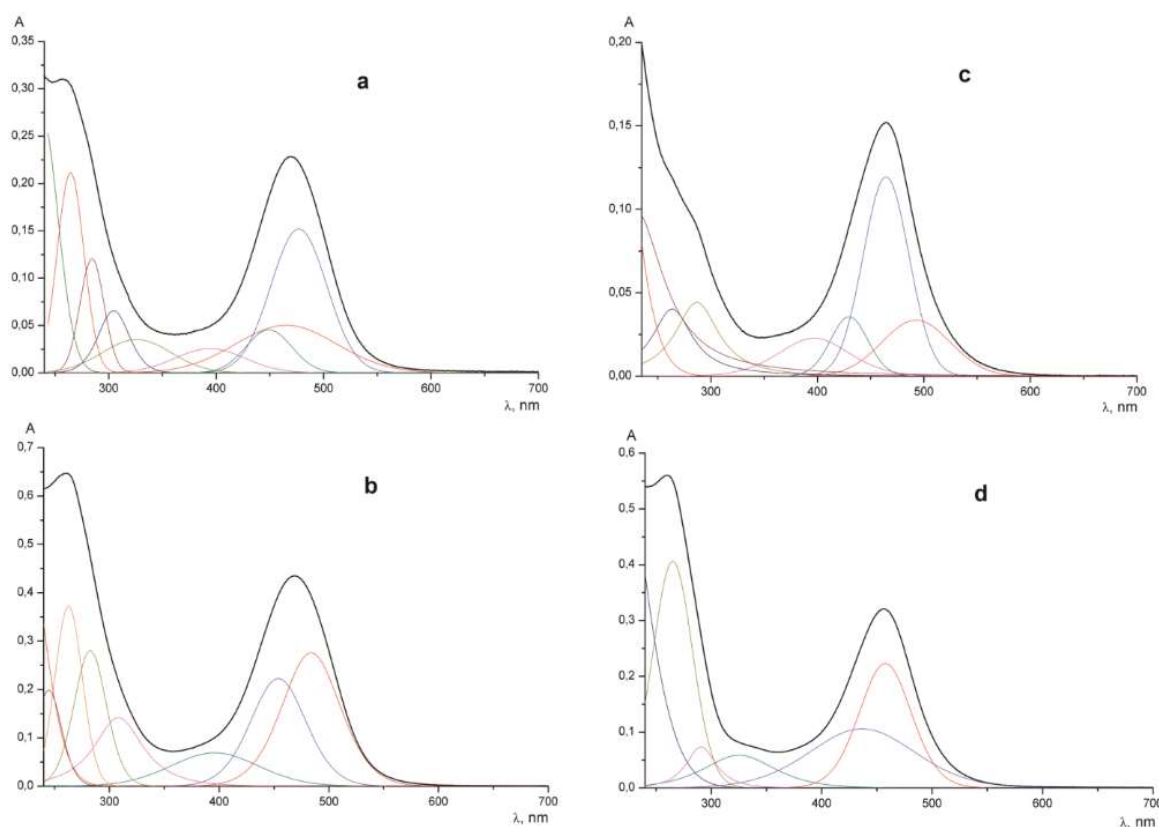
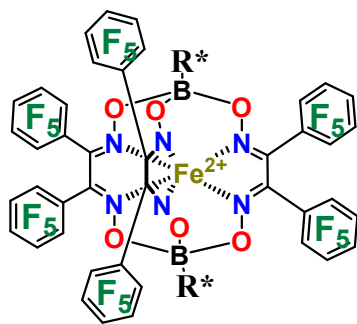


Рисунок 3.13 – ЕСП моно– (а) та ди(б)- (перфлуороарильованого) макробіциклу заліза(II) $\text{FeBd}_2((\text{C}_6\text{F}_5)\text{GmI})(\text{BF})_2$ (**9**) та $\text{FeBd}_2((\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ (**8**) гексайодовмісний прекурсор $\text{Fe}(\text{I}_2\text{Gm})_3(\text{Вн}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$ **7** (с) та його гекса(перфлуороарильоване) похідне $\text{Fe}((\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Gm})_3(\text{Вн}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (**10**)

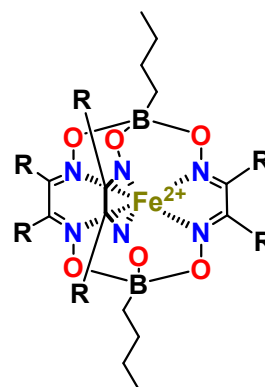
Це вказує про серйозний перерозподіл електронної густини в цій високосупраженій поліазометиновій структурі. Якщо ж порівняти ЕСП симетричних клатрохелатів з однаковими апікальними фрагментами, наприклад з *n*-бутилборним апікальним фрагментом (рис. 3.14), можна прослідкувати вплив реберних функціоналізуючих замісників на $Fed \rightarrow L\pi^*$ зсув смуги переносу заряду метал – ліганд. В ряду замісників перфторфеніл, феніл, йод, тіоперфлуорофеніл спостерігається зсув смуги поглинання в довгохвильову область приблизно на 100 нм. Напроти, в ЕСП клатрохелатних комплексів заліза(II) з однаковими реберними замісниками, наприклад перфлуороарильними, та різними апікальними фрагментами не спостерігається зсуву смуги переносу заряду метал – ліганд $d_{Fe} \rightarrow \pi^*_L$. Цей факт, ще раз підтверджує про значний вплив на квазіароматичну систему саме меридіональних замісників.

комплекси з різними апікальними замісниками



$R^* = -C_6F_5, -C_6H_5, -n-C_4H_9$
 459 459 458

комплекси з різними реберними замісниками



$R = -C_6F_5, -C_6H_5, -I, S-C_6F_5$
 458 487 496 550

Батохромний зсув

Рисунок 3.14 – Зсув смуги переносу заряду метал – ліганд $Fed \rightarrow L\pi^*$ для клатрохелатів заліза(II)

В електронному спектрі розчину отриманого змішаногалогенідогклатрохелату **12** спостерігається широка смуга

поглинання у видимій області. При розкладанні на Гаусові компоненти вдалося виділити три максимуми поглинання при $\lambda = 436, 461$ та 479 н.м. Подібні дигалогенідні комплекси **11*** та **1*** містять в видимій області два та чотири максимуми поглинання смуги при λ макс. $428, 469$ нм та при λ макс. $414, 447, 475, 503$ нм, відповідно, що віднесені до смуги переносу заряду метал – ліганд $d_{Fe} \rightarrow \pi^*_L$. (табл. 3.1). Таким чином наявність в одному діоксиматному фрагменті різних атомів галогенів, а саме одного атому хлору та одного атома йоду, призводить до усереднення значень λ_{max} в порівнянні з моногалогенідними комплексами **11*** та **1***.

Смуги в УФ області $260 - 394$ нм зумовлені $n-\pi^*$, $\pi-\pi^*$ -перходами азометинового фрагменту клатрохелатного ліганду. В ЕСП трифлуорометильованих та перфлуороарильованих клатрохелатів з'являються високоінтенсивні смуги в області $264-394$ нм, які відповідають π, π^* -збудженому стану, значення яких ростуть відповідно до збільшення кількості трифлуорометильних та перфлуороарильних замісників в α -діоксиматних фрагментах макробіциклічної структури (Табл. 3.2).

1H , ^{13}C , ^{19}F та ^{11}B ЯМР-спектроскопія синтезованих комплексів. Положення відповідних сигналів ядер протонів, карбонів, фторів та борів в спектрах 1H , ^{13}C , ^{19}F та ^{11}B є характерними для *трис*-діоксиматних комплексів заліза(II)[12].

В 1H ЯМР-спектрах комплексів **5**, **6**, **8**, **9** та **12** спостерігаються сигнали 20-ти протонів чотирьох фенильних замісників в слабкому полі у вигляді мультиплетів (табл. 3.3). Для різногалогенідного комплексу **12** спостерігається мультиплет всіх протонів при 7.4 м.ч. Для комплексів **5** та **6** спостерігається розщеплення мультиплету 20-ти протонів в області при 7.24 м.ч. на два мультиплети при 7.26 та 7.3 м.ч., а для комплексів **8** та **9** – на два мультиплети при 7.24 та 7.3 м.ч.

Таблиця 3.3 – Дані ^1H та ^{11}B ЯМР–спектрів для клатрохелатів заліза(II) з трифлуорометильними/перфлуороарильними замісниками та змішаногалогенідного комплексу **12**

Комп.	^1H відн. ТМС м.ч.		^{11}B відн. $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ м.ч.	
	R (20 H, Ph)	- <i>n</i> -C ₄ H ₉	B-F (O ₃ BF)	B <i>n</i> -C ₄ H ₉ (O ₃ BC)
5	7.26 (м, 16H) 7.30 (м, 4H)	—	3.79 (д)	—
6	7.26 (м, 16H) 7.29 (м, 4H)	—	3.60 (д) 3.80 (д)	—
8	7.24 (м, 16H) 7.30 (м, 4H)	—	3.85 (д)	—
9	7.24 (м, 16H) 7.30 (м, 4H)	—	3.81 (д) 3.74 (д)	—
7	—	0.54 (м, 4H, CH ₂ B) 1.32 (м, 6H, CH ₃) 1.32 (м, 8H, CH ₂ CH ₂)	—	7.3 (ш.с)
10	—	0.31 (м, 4H, CH ₂ B) 0.58 (м, 6H, CH ₃) 0.94 (м, 8H, CH ₂ CH ₂)	—	10.4 (с)
12	7.40 (м, 20H)	—	—	—

*м – мультиплет, *д – дублет, *с – синглет

В ^{11}B ЯМР–спектрі комплексів **6** та **9** з апікальними групами O₃BF спостерігаються два дублетних сигнали атомів бору при 3.60, 3.80 м.ч. та 3.81, 3.74 м.ч. відповідно (табл. 3.3). Таке щеплення обумовлена взаємодією ^{11}B – ^{19}F атомів бору з нееквівалентними апікальними групами, на відміну від ^{11}B ЯМР–спектрів дизаміщених C_2 симетричних комплексів **5** та **8**, для яких спостерігається один дублетний сигнал атому бору при 3.79 та 3.85 м.ч. відповідно. Для C_3 симетричних комплексів з боробутильними апікальними групами B-*n*-C₄H₉ (O₃BC) **7** та **10** спостерігаються синглетні сигнали атому бору при та 7.3 та 10.4 м.ч. відповідно. Для комплексу **10** спостерігається суттєвий сильнопольний зсув сигналу атому бору ($\Delta\delta=3.1$ м.ч) по відношенню

до вихідного гексайодозаміщеного комплексу **7** ($\delta=7.3$ м.ч), що свідчить про суттєвий вплив акцепторних пекторфенильних груп на перерозподіл електронної густини біля групи $n\text{-C}_4\text{H}_9$ (O_3BC), що може призвести до викривлення координаційного поліедру.

В ^{19}F ЯМР–спектрі комплексів з двома трифлуорометильними (**5**) та двома перфлуороарильними групами (**8**) спостерігається один мультиплетний сигнал атома фтору апікальних фрагментів O_3BF при -110.8 м.ч. та -109.6 м.ч. відповідно, що свідчить про еквівалентність атомів F апікальних фрагментів O_3BF (табл. 3.4). На відміну від спектру дизаміщених комплексів, в спектрах монозаміщених комплексів з одним трифлуорометильним (**6**) та одним перфлуороарильним замісником (**9**) спостерігається два мультиплетних сигнали ^{19}F при -110.5 м.ч. ($\text{O}_3\text{B}^1\text{F}$) та -109.8 м.ч. ($\text{O}_3\text{B}^2\text{F}$) (для комплексу **6**) та -109.6 м.ч. ($\text{O}_3\text{B}^1\text{F}$) та -109.9 м.ч. ($\text{O}_3\text{B}^2\text{F}$) (для комплексу **9**), які зумовлені спін-спіноюю взаємодією ^{11}B ($I = 3/2$) – ^{19}F ($I = 1/2$) і вказує на нееквівалентність атомів F двох апікальних фрагментів O_3BF . Для змішаногалогенідного комплексу **12** спостерігається аналогічне розщеплення на два квартетні сигнали при -109.87 м.ч. ($\text{O}_3\text{B}^1\text{F}$) та -109.72 м.ч. ($\text{O}_3\text{B}^2\text{F}$), що підтверджує нееквівалентність двох апікальних фрагментів. В ^{19}F ЯМР–спектрах модифікованих комплексів спостерігаються характерні сигнали фторованих замісників в хелатуючих α –діоксиматних фрагментах. Сигнали трифлуорометильних груп проявляються у вигляді синглетів при -2.3 м.ч. (6F) та -0.94 м.ч. (3F). Сигнали перфлуороарильних замісників розташовані в більш сильному полі та мають складний характер щеплення обумовлений спін-спіноюю взаємодією $J^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}$ (табл. 3.4).

Таблиця 3.4 – Дані ^{19}F ЯМР–спектрів для клатрохелатів заліза(II) з трифлуорометильними/перфлуорорарильними замісниками та змішаногалогенідного комплексу **12**

Сполука	^{19}F , м.ч.		
	Апікальний замісник B–F (O_3BF)	R (реберні замісники)	
		$-\text{CF}_3$	$-\text{C}_6\text{F}_5$
5	– 110.8 (м, 2F)	– 2.38 (с, 6F)	–
6	– 110.5 (м, F, $\text{O}_3\text{B}^1\text{F}$), – 109.8 (м, F, $\text{O}_3\text{B}^2\text{F}$)	– 0.94 (с, 3F)	–
8	– 109.6 (м, 2F, O_3BF)	–	– 76.9 (д, 2F <i>o</i> - C_6F_5), – 88.7 (т, F, <i>n</i> - C_6F_5), – 100.7 (т, 2F, <i>m</i> - C_6F_5),
9		–	– 75.9 (д, 2F, <i>o</i> - C_6F_5), – 90.2 (т, F, <i>n</i> - C_6F_5), – 102.1 (м, 2F, <i>m</i> - C_6F_5),
10	–	–	– 76.7 (д, 2F, <i>o</i> - C_6F_5), – 89.5 (т, F, <i>n</i> - C_6F_5), – 101.7 (т, 2F, <i>m</i> - C_6F_5)
12	– 109.87 (кв) – 109.72 (кв)	–	–

*кв – кватрет

В $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР–спектрах комплексів найбільш показовими до модифікації реберних замісників являються сигнали атомів вуглецю азометинових груп. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР–спектр прекурсора **1*** ($\text{FeBd}_2(\text{I}_2\text{Gm})(\text{BF})_2$) містить два синглетних сигнали атома вуглецю α –бензидіоксимату при $\delta(\text{PhC}=\text{N})=157.7$ м.ч. та дейодовмісних фрагментів азометину при $\delta(\text{PhC}=\text{N})=110.8$ м.ч. відповідно (табл. 3.5). В спектрах дизаміщених комплексів **5** та **8** спостерігаються аналогічні сигнали атомів вуглецю α –бензидіоксимату в при $\delta(\text{PhC}=\text{N})=160.62$ та 157.57 м.ч відповідно, тоді як для моно–функціоналізованих комплексів **6**, **9**, **12** спостерігається розщеплення сигналу вуглецю ^{13}C фрагменту $\text{PhC}=\text{N}$ на два синглети, що підтверджує нееквівалентність атомів вуглецю азометинових фрагментів.

Таблиця 3.5 – Дані $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР–спектрів для клатрохелатів заліза(II) з трифлуорометильними/перфлуороарильними замісниками та змішаногалогенідного комплексу **12**

Сполука	^{13}C (м.ч.)				
	$\text{ClC}=\text{N}$	$\text{IC}=\text{N}$	$\text{PhC}=\text{N}$	$\text{CF}_3\text{C}=\text{N}$	$\text{C}_6\text{F}_5\text{C}=\text{N}$
5	–	–	160.62 (с)	143.24 (м)	–
6	–	97.22 (с)	159.57, 160.10 (с)	145.72 (кв)	–
8	–	–	157.57 (с)	–	139.91 (с)
9	–	101.97 (с)	159.54, 159.30 (с)	–	146.75 (с)
7	–	107.43 (с)	–	–	–
10	–	–	–	–	141.98 (с)
12	138.04 (с)	102.99 (с)	159.47, 159.69 (с)	–	–
1*	–	110.8 (с)	157.7 (с)	–	–

Також в спектрах функціоналізованих комплексів з'являються мультиплетні сигнали ^{13}C трифлуорометильних замісників при $\delta(\text{CF}_3\text{C}=\text{N}) = 143.24$ та 145.72 м.ч. (комплекси **5** та **6**) та синглетні сигнали перфлуороарильних груп при $\delta(\text{C}_6\text{F}_5\text{C}=\text{N}) = 139.91$, 141.98 та 146.75 м.ч. (комплекси **8**, **10** та **9**), відповідно. Слід зазначити, що найбільш суттєвий сильнопольний зсув атомів вуглецю функціоналізованого азометинового фрагменту спостерігається для комплексів з трифлуорометильними замісниками ($\Delta\delta = 32.44$ м.ч. для комплексу **5** та $\Delta\delta = 34.92$ м.ч. для комплексу **6**), що пов'язано з більш сильними акцепторними властивостями фторованих замісників порівняно з атомами йоду.

Для комплексів **5**, **6**, **7**, **8**, **10** та **12** отримані монокристали придатні для дослідження методом РСА (рис. 3.15–3.19). Кристалографічні дані представлені в додатках Г (табл.Г.1–Г.4).

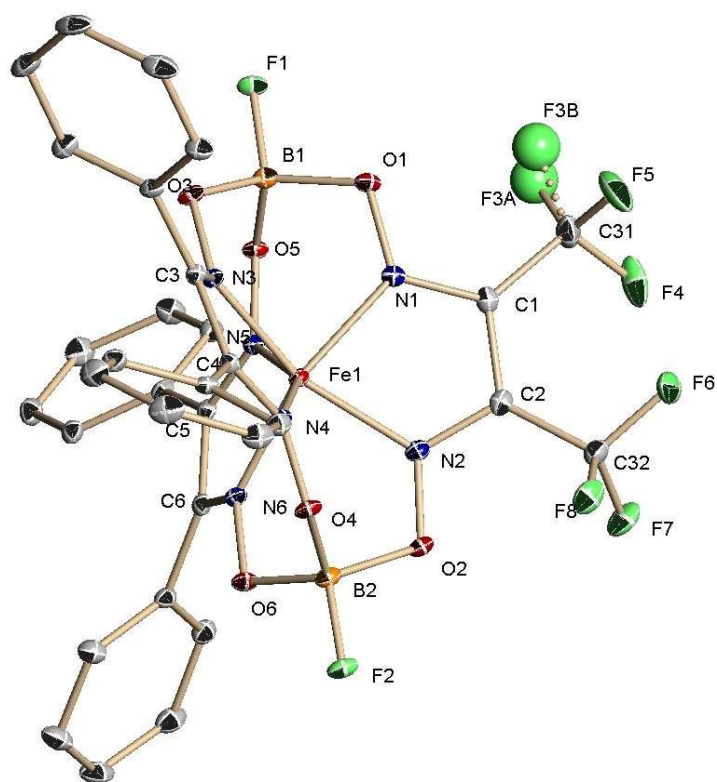


Рисунок 3.15 – Молекулярна структура біс-трифлуорометильованого клатрохелату **5**

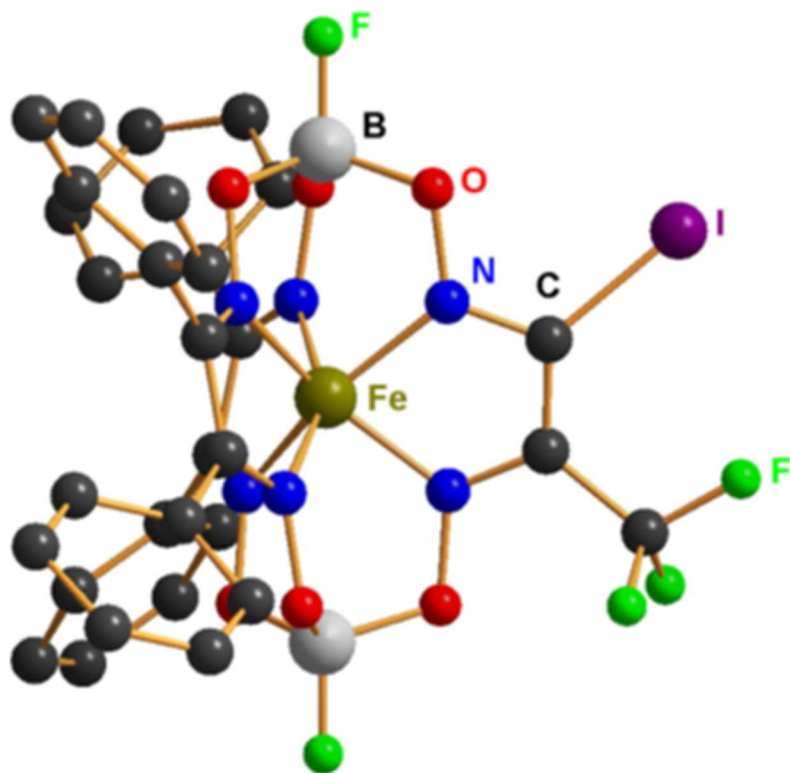


Рисунок 3.16 – Молекулярна структура монотрифлуорометильованого клатрохелату **6**

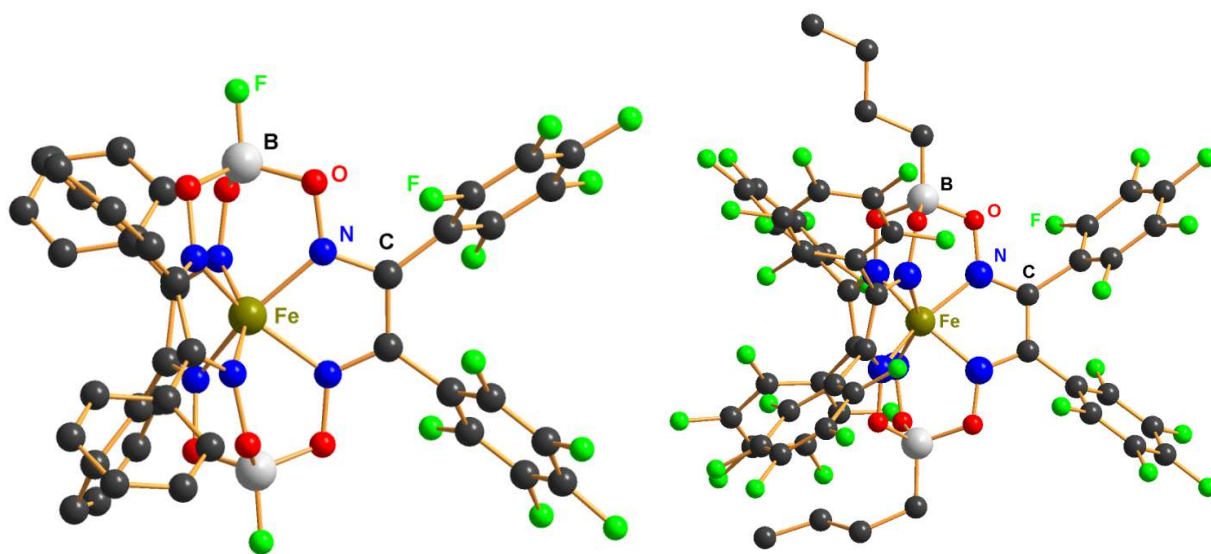


Рисунок 3.17 – Молекулярна структура біс-перфлуороарильованого клатрохелату **8** та гексаперфлуороарильованого комплексу **10**

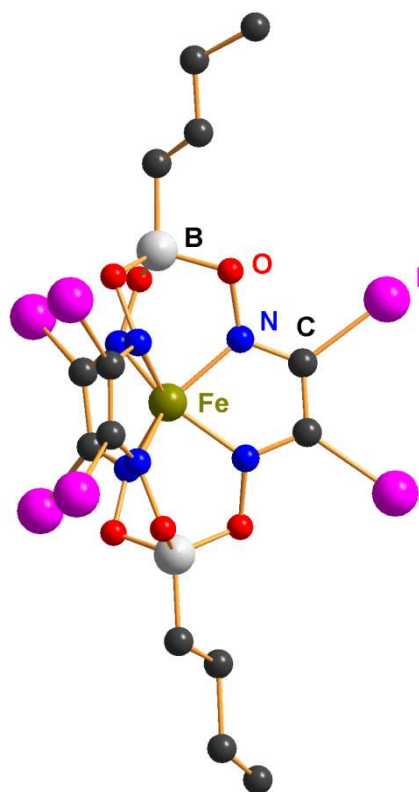


Рисунок 3.18 – Молекулярная структура гексайдозаміщеного комплексу **7**

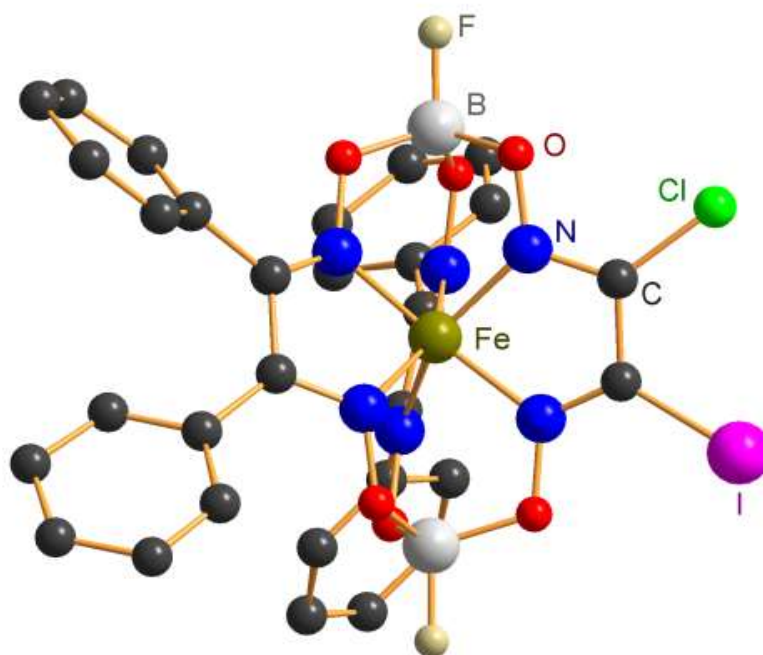


Рисунок 3.19 – Молекулярная структура змішано-галогенідного комплексу **12**

Макробіциклічні тріс-діоксимати подібні за будовою координаційного поліедру. Для клатрохелатів *d*-металів зазвичай характерна геометрія проміжна між ТП (кут викривлення $\varphi = 0^\circ$) та ТАП ($\varphi = 60^\circ$). Для клатрохелатів заліза(II) відстань Fe – N змінюється у вузькому діапазоні (приблизно 1.90 – 1.92 Å), інкапсульований йон металу розміщується в центрі свого FeN_6 координаційного поліедру.

Комплекс **7** кристалізується у моноклінній ґратці, просторова група $C - 2/c$. Для комплексу **10** характерна триклінна ґратка, просторова група $P - 1$, до складу елементарної комірки входить одна молекула клатрохелату та одна молекула гексану. Комплекс **8** кристалізується також у моноклінній ґратці, просторова група $P - 2_1/c$, елементарна комірка складається з однієї молекули клатрохелату та 1,5 молекули дихлороометану.

Таблиця 3.6 – Основні геометричні параметри клатрохелатів заліза(II) з перфторфенільними замісниками в реберних (хелатуючих) фрагменти, їх макробіциклічних прекурсорів та аналогів

Сполука	Параметри							
	Fe – N (Å)	B – O (Å)	N – O (Å)	C=N (Å)	C – C (Å)	φ (°)	α (°)	h (Å)
1*	1.910	1.492	1.369	1.313	1.444	24.7	39.3	2.31
5	1.905	1.487	1.368	1.309	1.455	25.8	39.2	2.31
6	1.907	1.488	1.367	1.310	1.461	26.2	39.3	2.31
8	1.902	1.485	1.368	1.310	1.452	26.5	39.3	2.31
7	1.89	1.48	1.38	1.30	1.45	4.5	39.4	2.40
10	1.909	1.510	1.364	1.319	1.444	25.4	39.8	2.35
16*	1.908	1.502	1.359	1.322	1.446	24.6	39.4	2.33
17*	1.914	1.49	1.37	1.31	1.45	23.5	39.0	2.33
18*	1.909	1.508	1.362	1.307	1.446	25.2	39.7	2.35

Якщо порівнювати основні геометричні параметри комплексів **7**, **8**, **10** та їх макробіциклічних аналогів $\text{FeBd}_3(\text{ВнС}_4\text{Н}_9)_2$ (**16***), $\text{FeBd}_3(\text{BF})_2$ (**17***), $\text{Fe}((\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{S})_2\text{Gm})_3(\text{ВнС}_4\text{Н}_9)_2$ (**18***) можна прослідкувати деякі особливості в молекулярній будові (табл. 3.6). Основні довжини зв'язків в макробіциклічному інкапсулюючому ліганді, а також відстань Fe–N приблизно однакові для всіх цих комплексів. Винятком являється середнє значення Fe–N для гексайодозаміщеного клатрохелатного прекурсора **7**, яка складає 1,89 Å і є злегка вкороченою відносно інших макробіциклічних комплексів (1,90-1,91 Å). Інкапсульвані йони заліза (II) розміщені майже в центрі їх FeN_6 координаційних поліедрів, проте кути викривлення φ суттєво відрізняються для гексайодклатрохелатного прекурсора **7** та клатрохелату з перфлуороарильними замісниками **8**. FeN_6 координаційний поліедр комплексу **7** є майже ТП ($\varphi = 4,5^\circ$), тоді як поліедри решти комплексів є проміжними між ТП та ТАП з кутами викривлення φ приблизно 25° . Таке обертання та

розширення координаційного поліедру приводить до зменшення його висоти відповідно від 2,4 Å (для комплексу **7**) до 2,33-2,35 Å (для комплексів **5**, **6**, **8**, **10** та їх аналогів). Зміна від фенільних замісників до їх перфлуорофенільних аналогів також викликає обертання та розширення координаційних поліедрів: значення кута викривлення φ для фторованих комплексів **10** ($\text{Fe}((\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Gm})_3(\text{ВнС}_4\text{Н}_9)_2$) та **18*** $\text{Fe}((\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{S})_2\text{Gm})_3(\text{ВнС}_4\text{Н}_9)_2$ (25,4 ° та 25,2 °, відповідно) дещо вище, ніж в їх *трис*- α -бензилдіоксиматного аналогу **16*** $\text{FeBd}_3(\text{ВнС}_4\text{Н}_9)_2$ зі значенням кута $\varphi = 24,6$ °. Схожий ефект спостерігається для біс-перфлуороарильного комплексу **8** ($\text{FeBd}_2((\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Gm})(\text{BF})_2$) зі значенням кута $\varphi = 26,5^\circ$, в порівнянні з C_3 -псевдосиметричним гескафенільним комплексом з борофторним апікальним апікальним фрагментом **17*** $\text{FeBd}_3(\text{BF})_2$, для якого значення кута φ становить 23,5 °.

Комплекси **5** та **6** кристалізуються у моноклінній ґратці, просторова група $\text{P} - 2_1/\text{c}$. Елементарна комірка комплексу **5** складається з однієї молекули комплексу та однієї молекули гексану. Елементарна комірка комплексу **6** складається з однієї молекули клатрохелатута однієї молекули гексану. Геометрія FeN_6 координаційних поліедрів комплексів з моно- та біс-трифлуорометильними реберними фрагментами а також їх галогеновмісного прекурсора **1*** є проміжною між ТП, $\varphi = 0$ ° та ТАП, $\varphi = 60$ ° зі значеннями кута φ 26,2 °, 25,8 ° та 24,7°(табл. 3.4). Відстань зв'язку $\text{Fe} - \text{N}$ змінюється у вузькому діапазоні від 1,888 (3) - 1,916 (3) Å, інкапсульвані йони заліза (II) розміщені майже в центрі їх FeN_6 координаційних поліедрів. Середня відстань зв'язку $\text{Fe} - \text{N}$ (приблизно 1,91 Å), та висота h їх поліедрів ТП-ТАП (2.31 Å) характерні для монореберно-функціоналізованих *трис*-діоксиматів заліза(II) з фтороборними апікальними замісниками.

Значення кута викривлення φ координаційного поліедру для комплексів $\text{FeBd}_2(\text{I}_2\text{Gm})(\text{BF})_2$, (**1***) $\text{FeBd}_2(\text{ClGmI})(\text{BF})_2$ (**12**) та $\text{FeBd}_2(\text{Cl}_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ (**11***) складають 24.7, 23.6 та 24.9 відповідно (табл. 3.7). В кристалічній фазі комплексів **11*** та **1*** інкапсульваний йон заліза(II) незначно зміщений в напрямку α -бензилдіоксиматних хелатуючих фрагментів, що пояснюється

зниженням симетрії молекули в результаті впливу кристалічного поля. Для макробіциклічного комплексу **12** такий ефект не спостерігається. Кут α (половина кута N – Fe – N в хелатному діоксиматному циклі) та висота h ТП – ТАП координаційних поліедрів залишаються практично постійними (39.2 – 39.3° Å та 2.33 – 2.34 Å, відповідно).

Таблиця 3.7 – Основні геометричні параметри галоген клатрохелатів заліза(II) FeBd₂(Cl₂Gm)(BF)₂ (**1**) [83], FeBd₂(IGmCl)(BF)₂ (**2**) [76] та FeBd₂(I₂Gm)(BF)₂ (**3**) [79]

Параметри Å	FeBd ₂ (I ₂ Gm)(BF) ₂ 1 *	FeBd ₂ (IGmCl)(BF) ₂ 12	FeBd ₂ (Cl ₂ Gm)(BF) ₂ 11 *
Fe1 – N1	1.902(8)	1.920(3)	1.912(1)
Fe1 – N2	1.914(8)	1.915(3)	1.914(1)
Fe1 – N3	1.912(9)	1.916(3)	1.906(1)
Fe1 – N4	1.910(8)	1.918(3)	1.909(1)
Fe1 – N5	1.904(9)	1.910(3)	1.909(1)
Fe1 – N6	1.917(9)	1.920(3)	1.906(1)
B – F	1.347	1.345	1.358
B – O	1.492	1.487	1.486
N – O	1.370	1.366	1.375
N=C	1.313	1.295	1.308
C – C	1.444	1.435	1.449
$\varphi / ^\circ$	24.7	23.6	24.9
$\alpha / ^\circ$	39.3	39.2	39.3
h	2.33	2.34	2.33

3.3 Електрохімічні властивості клатрохелатів заліза(II) з трифлуорометильними та перфлуорофенильними замісниками в реберних фрагментах

Електрохімічні характеристики синтезованих клатрохелатів заліза(II) досліджені методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА).

Криві ЦВА комплексів клатрохелатів заліза(II) з трифлуорометильними замісниками **5** та **6** мають подібну форму: в анодній та катодній областях спостерігається по одному піку. Типова вольтамперограма клатрохелату заліза(II) зображена на рисунку 3.20.

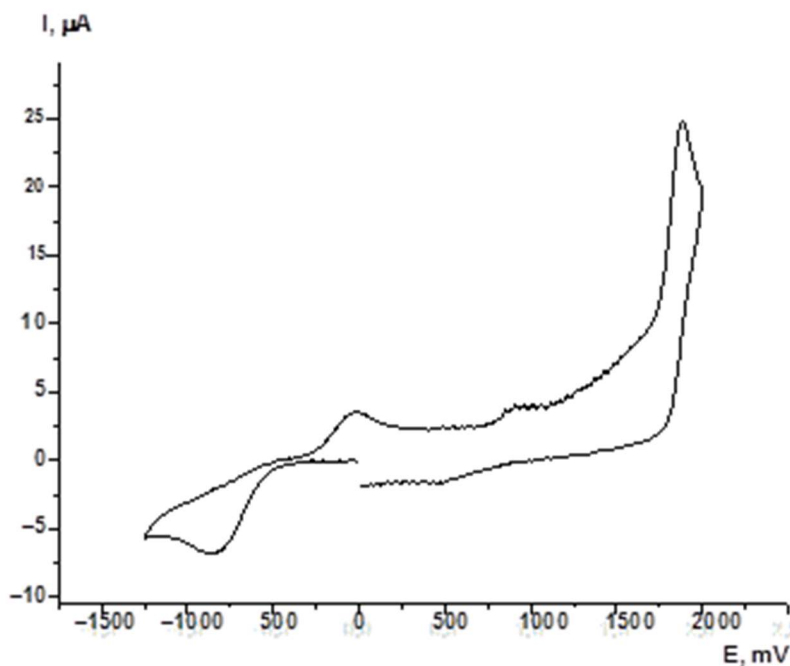


Рисунок 3.20 – ЦВА $1 \cdot 10^{-3}$ М розчину комплексу $\text{FeBd}_2((\text{CF}_3)_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ (**5**) в дихлорометані з 0,1 М розчином фонового електроліту $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})\text{BF}_4$ на платиновому електроді при швидкості розгортки потенціалу 200 мВ с^{-1}

При поляризації в катодну область спостерігається незворотній пік відновлення, що відповідає редокс парі $\text{Fe}^{2+/+}$. Відновлювальний потенціал зменшується від -1100 мВ для $\text{FeBd}_2(\text{I}_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ до -800 мВ для

$\text{FeBd}_2((\text{CF}_3)\text{GmI})(\text{BF})_2$ та -630 мВ для $\text{FeBd}_2((\text{CF}_3)_2\text{Gm})(\text{BF})_2$. Це пояснюється електронним ефектом трифлуорометильних замісників. Відновлений клатрохелат з трифлуорометильними фрагментами є нестабільним при такій швидкості розгортки подачі потенціалу ЦВА, тому зворотній пік при реверсній подачі струму не спостерігається. Незначний пік в області 0 В ймовірно відповідає окисненню продуктів деструкції комплексу.

В анодній області ЦВА трифлуорометильного комплексу заліза(II) спостерігається одноелектронна хвиля незворотнього окиснення, яка відповідає метал-центрованому редокс-процесу $\text{Fe}^{2+/3+}$ [204–206]. Функціоналізація замісників в реберних хелатуючих α -діоксиматних фрагментах капсулюючого ліганда впливає на потенціал цього процесу: в ряду від вихідного дийодоклатрохелату **1*** ($E_{\text{ок}} = 1430$ мВ) та монотрифлуорометильного клатрохелату **5** ($E_{\text{ок}} = 1770$ мВ) до біс-трифлуорометильного комплексу **6** ($E_{\text{ок}} = 1930$ мВ) (табл. 3.8). Для даного ряду комплексів спостерігається значний анодний зсув в анодну сторону. Збільшення значення анодного потенціалу від 1430 до 1930 мВ пов'язане зі збільшенням електроноакцепторного ефекту функціоналізуючих трифлуорометильних замісників [207]. В процесі реакції окиснення клатрохелатів **1***, **5**, **6** на ряду з окисненням $\text{Fe}^{2+/3+}$ утворюються нестабільні катіонні частинки замісників, які не проявляються окремим анодним піком. В результаті анодного окиснення клатрохелати $\text{FeBd}_2((\text{CF}_3)\text{GmI})(\text{BF})_2$ та $\text{FeBd}_2((\text{CF}_3)_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ при таких потенціалах піддаються повній деструкції.

Таким чином встановлено що, клатрохелати заліза(II) з трифлуорометильними функціоналізованими замісниками нестабільні як в окиснених так і у відновлених формах.

Для комплексів **8**, **9** та **10** з перфлуорорарильними замісниками були встановлені електрохімічні характеристики в області потенціалів від -1300 В до 2000 В. Значення редокс потенціалів подані в таблиці 3.8. Типова вольтамперограма для комплексів **8**, **9** та **10** наведена на рисунку 3.21.

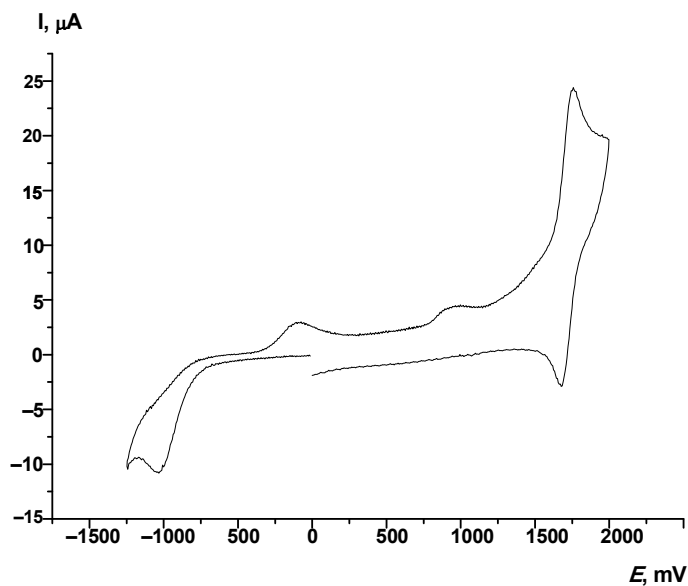


Рисунок 3.21. ЦВА для $1 \cdot 10^{-3}$ М розчину комплексу $\text{FeBd}_2((\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ (**8**) в розчині дихлорометану з 0,1 М розчином фонового електроліту $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})\text{BF}_4$ на платиновому електроді при швидкості розгортання потенціалу 200 мВ с^{-1} .

В катодній області ЦВА спостерігається незворотній пік відновлення інкапсульованого йону металу з утворенням редокс пари $\text{Fe}^{2+/+}$. Відсутність піку при реверсі струму на анодний обумовлена нестабільністю отриманих відновлених частинок з одним, двома або шістьма перфлуороарильними реберними замісниками в клатрохелатах **8**, **9** та **10** відповідно.

В анодній області ЦВА перфлуороарильованих клатрохелатів заліза(II) **8**, **9** та **10** спостерігається один квазі-зворотній пік окиснення редокс-пари $\text{Fe}^{2+/3+}$. При збільшенні кількості перфлуороарильних замісників в клатрохелатах на їх ЦВА спостерігається зсув потенціалу окиснення центрального йону $\text{Fe}^{2+/3+}$ від 1610 В до 1910 В. Реверсний пік редокс-пари $\text{Fe}^{2+/3+}$ для клатрохелатів **8**, **9** та **10** знаходиться в області потенціалів від 1530 до 1800 мВ відповідно (табл. 3.8). Різниця між потенціалами окиснення та реверсного відновлення $\Delta E = E^{\text{ан}} - E^{\text{кат}}$ становить $\Delta E = 80\text{--}110\text{ мВ}$, що значно

перевищує величину 60 мВ [45] та характеризує квазі-зворотність процесу анодного окиснення центрального йону заліза(II).

Таблиця 3.8 – Потенціали окиснення ($E_{ок}$) та відновлення ($E_{від}$) клатрохелатних прекурсорів, функціоналізованих клатрохелатів заліза(II) та їх макробіциклічних аналогів

Комплекс	Окиснення, $E_{ок}$, мВ			Відновлення, $E_{від}$, мВ
	$E_{аноду}$	$E_{катод}$	ΔE	$E_{катод}$
$FeBd_2(I_2Gm)(BF)_2$	1430			-1100
$FeBd_2((CF_3)GmI)(BF)_2$	1770			-860
$FeBd_2((CF_3)_2Gm)(BF)_2$	1930			-630
$FeBd_2((C_6F_5)_2Gm)(BF)_2$	1760	1670	90	-1030
$FeBd_2((C_6F_5)GmI)(BF)_2$	1610	1530	80	-1130
$Fe(I_2Gm)_3(BH-C_4H_9)_2$	1550	1450	100	-1200
$Fe((C_6F_5)_2Gm)_3(BH-C_4H_9)_2$	1910	1800	110	-880
$FeBd_3(BH-C_4H_9)_2$	1340	1260	80	-1170

В порівнянні з клатрохелатами **8** та **9** на ЦВА прекурсора **1*** спостерігаються незворотні піки окиснення $Fe^{2+/3+}$ та відновлення $Fe^{2+/+}$ в анодній та катодній областях відповідно. В той час коли пік відновлення $Fe^{2+/+}$ в комплексі **1*** в порівнянні з відповідними піками для комплексів **8**, **9** відрізняються незначною мірою на 70 та 30 мВ (табл. 3.8), то анодні піки для клатрохелатів з одним та двома перфлуороарильними замісниками зсунуті в анодну область на 180 та 330 мВ відповідно. Це може бути обумовлено просторовими ефектами хелатуючих реберних фрагментів. У випадку положення обох перфлуороарильних замісників в одній грані хелатуючого реберного фрагменту, вони відчувають сильне стеричне затруднення (рис.

3.16) та зменшують супряження з поліазометиновим клатрохелатним ядром зменшуючи акцепторний електронний ефект.

На основі отриманих характеристик ЦВА комплексів **5**, **6** (рис. 3.20) та комплексів **8**, **9**, **10** (рис. 3.21) можна зробити висновок, що присутність перфлуороарильних замісників на відміну від трифлуорометильних в клатрохелатах зберігає квазі-зворотність анодного процесу окиснення $\text{Fe}^{2+/3+}$ та повної деструкції клатрохелатів не відбувається. Такий результат можна пояснити відмінністю в електрометричному ефекті перфлуорарильних груп: перфлуорарильні замісники характеризуються меншим індуктивним, але більшим мезомерним ефектом ніж їх трифлуорометильні аналоги, які взагалі не мають останнього ефекту.

Порівняння даних ЦВА клатрохелату **10** з шістьма перфлуороарильними замісниками та його гексафенілвмісного аналогу **16*** ($\text{FeBd}_3(\text{ВнС}_4\text{Н}_9)_2$), що описано в літературі [85] вказує на їх подібність. Однак присутність характерних реберних замісників клатрохелат **10** змінює положення піку відновлення центрального йону металу $\text{Fe}^{2+/+}$ на 290 мВ в сторону більш позитивних потенціалів (табл. 3.8). При анодній поляризації пік окиснення $\text{Fe}^{2+/3+}$ клатрохелату **10** зсунутий на 570 мВ в анодну область в порівнянні з ЦВА клатрохелату **16***. Отже, природа замісників в хелатуючих реберних фрагментах впливає на редокс характеристики центрального йону $\text{Fe}(\text{II})$ в катодній та анодній областях ЦВА.

Апікальні замісники, наприклад, бутіл, феніл, перфлуороарил, на відміну від реберних в макроциклічних лігандах досліджуваних клатрохелатних комплексів заліза(II) лише злегка впливають на зворотність піків та їх вольтамперні характеристики.

Висновки до розділу 3

Розроблено методики синтезу клатрохелатних комплексів заліза(II) з трифлуорометильними замісниками, показано що застосування 2,5-

дитіогексану як співліганду являється ефективним для трифлуорометилювання квазіароматичних систем.

Проведено реакцію перфлуороарилування ди- та гексайодозаміщених клатрохелатних комплексів заліза(II) та отримано нові комплекси $\text{FeBd}_2((\text{CF}_3)_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ (**5**), $\text{FeBd}_2((\text{CF}_3)\text{GmI})(\text{BF})_2$ (**6**), $\text{FeBd}_2((\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ (**8**), $\text{FeBd}_2((\text{C}_6\text{F}_5)\text{GmI})(\text{BF})_2$ (**9**) та $\text{Fe}((\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Gm})_3(\text{ВнC}_4\text{H}_9)_2$ (**10**), з трифлуорометил-/перфлуороарильними замісниками в реберних α -трис-діоксиматних хелатуючих фрагментах, безпосередньо зв'язаних з клатрохелатних остовом зв'язком $\text{Skl}t\text{-CF}_3$, $\text{Skl}t\text{-C}_6\text{F}_5$.

Адаптовано реакцію купрум–промотованого обміну галогенів для дихлороозаміщеного клатрохелату заліза(II), що дозволило синтезувати новий несиметричний різногалогенідний комплекс $\text{FeBd}_2(\text{IGmCl})(\text{BF})_2$ (**12**). Показано, що система CuI – N-метилпіролідон є ефективним специфічним реагентом в реакціях обміну галогену для електронодефіцитних систем клатрохелатів.

Темплатною конденсацією синтезовано новий гексайодовмісний макробіциклічний комплекс заліза(II) $\text{Fe}(\text{I}_2\text{Gm})_3(\text{ВнC}_4\text{H}_9)_2$ (**7**).

Встановлено електрохімічні характеристики синтезованих комплексів (**5, 6, 7, 8, 9, 10**) з трифлуорометильними та перфлуороарильними замісниками. Показано залежність значення потенціалів окиснення та відновлення інкапсульованого йону заліза(II) в залежності від природи замісників та їх просторової будови.

Досліджено будову та фізико-хімічні властивості синтезованих сполук. Показано, що незалежно від природи реберних замісників, будова FeN_6 координаційного поліедру залишається практично незмінною, а його геометрія лишається проміжною між ТП та ТАП.

РОЗДІЛ 4

ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ МАКРОБІЦКЛІЧНОГО ЛІГАНДУ ГАЛОГЕНОЗАМІЩЕНИХ КЛАТРОХЕЛАТІВ ЗАЛІЗА(II) ПАЛАДІЙ– КАТАЛІЗОВАНИМИ РЕАКЦІЯМИ КРОС–СПОЛУЧЕННЯ

На сьогоднішній день можливості практичного застосування клатрохелатних комплексів *d*-металів базуються на електронних ефектах замісників в реберних чи апікальних замісниках, або на реакційній здатності термінальних груп, які відділені від клатрохелатного остова спейсерними аліфатичними або гетероароматичними замісниками. Клатрохелатні комплекси заліза(II) показали себе як потенційні інгібітори транскрипції в системах ряду ферментів біосинтезу нуклеїнових кислот, зокрема, T7 РНК полімерази [208] також проявили високі показниками цитотоксичності [209]. Тому, безсумнівно важливим, було отримання комплексів із заданим положенням замісників в клатрохелатному остові, які б забезпечували необхідне взаємне розташування і супрамолекулярну багатоцентрову взаємодію цих сполук з біологічними молекулами і їх макромолекулярними комплексами. Таким чином, оптимальні параметри макробіциклічних сполук (з точки зору їх можливого використання в якості, наприклад, інгібіторів транскрипції чи молекулярних перемикачів та медіаторів переносу електронів) можуть бути досягнуті варіюванням числа і положення певних фармакофорних замісників ($-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{Ar}(\text{Het})-\text{COOR}$, $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$, $-(\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})_n-\text{R}'$, $-\text{C}(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$ та ін.) в клатрохелатному ліганді.

З роками стратегія синтезу складних молекул постійно змінювалась. Великим кроком для досягнення високої ефективності синтезу складних макромолекул став перехід від лінійної схеми (яка іноді включає більше 10 стадій) до більш прогресивної методологій, а саме паралельного синтезу ключових компонентів–прекурсорів та їх об'єднання в одне ціле на кінцевому етапі процесу. Це стало можливим завдяки досягненням в області хімії формування вуглець–вуглецевого зв'язку. Формування $\text{C}-\text{C}$ зв'язку між складними синтонами можна вважати ключовою стадією в молекулярному

дизайні, яка забезпечує формування вуглецевого скелету складних біологічно-активних молекул. На сьогоднішній день існує інтерес до отримання клатрохелатів з безпосереднім зв'язком $C_{Klt} - C$ в периферії клатрохелатного каркасу, адже саме завдяки розробці нових методів реберної функціоналізації реакційноздатних замісників клатрохелатного осову можна синтезувати клатрохелати заліза(II) з набором чітко визначених, заздалегідь заданих властивостей. Для вирішення даної задачі нами були розроблені нові ефективні методи реберної функціоналізації дигалогенозаміщених клатрохелатів заліза(II) за допомогою паладій–(реакція Сузуки) та паладій/купрум– (реакція Соногашира) каталізованих реакцій перехресного сполучення.

4.1 Паладій– та паладій/купрум-каталізовані реакції утворення вуглець–вуглецевого зв'язку *віц*–заміщених галогенклатрохелатів заліза(II)

Як вже відмічалось у першому розділі, паладій–промотовані реакції перехресного сполучення мають ряд переваг, а саме доступність прекурсорів, толерантність до широкого спектру функціональних груп та ін. Це дає можливість модифікувати макробіциклічний ліганд галогенозаміщених клатрохелатів заліза(II) та отримати нові комплекси з функціональними групами різної природи (карбоксильні, етинільні, тощо) в хелатуючих α -діоксиматних фрагментах.

Паладій–каталізовані реакції крос–сполучення чутливі до природи субстратів. Реакційна здатність вихідних галогенідів в цих реакціях корелює з їх здатністю вступати в реакцію окислювального приєднання, з утворенням відповідної паладій органічної сполуки, і вона зменшується в ряду від йодидів до фторидів: $I > OTf > Br > Cl > F$ [175]. Саме це являється головною відмінністю паладій–каталізованих реакцій від класичних реакцій нуклеофільного заміщення, де порядок реакційної здатності галогенідів

зростає в зворотньому напрямку. Відповідно активність *віц*-заміщених галогенклатрохелатів в реакціях крос-сполучення має зростати в ряду $\text{KltI}_2 > \text{KltBr}_2 > \text{KltCl}_2$.

4.1.1 Паладій–промотовані реакції перехресного сполучення *віц*-заміщених галогенклатрохелатів заліза(II) з органіборними сполуками

Для дослідження хімічної поведінки *віц*-галогенклатрохелатів заліза(II) в паладій–промотованих реакціях крос-сполучення типу Сузуки як боровмісні компоненти було протестовано широкий спектр органіборних сполук: 4-карбоксифенілборну кислоту, діетиловий естер 4-(етоксикарбоніл)борної кислоти, 6-етокси-2-нафталінборну кислоту та (1-*орто*-карбораніл)триметоксиборат літію.

Арил-, гетерилборні кислоти відносяться до типових кислот Льюїса з трикоординованим атомом бору. Активація бороорганічних сполук в реакціях крос-сполучення відбувається під дією досить жорстких нуклеofilів, наприклад OH^- , OAc^- , OEt^- , F^- , CO_3^{2-} , в результаті чого утворюється чотирьохкоординований боронат аніон (рис. 4.1), який формує позитивний заряд на атомі вуглецю і, безпосередньо, являється активним реагентом на етапі переметалювання, але комплексів заліза(II) використання жорстких нуклеofilів може призвести до деструкції клатрохелатного каркасу [26].

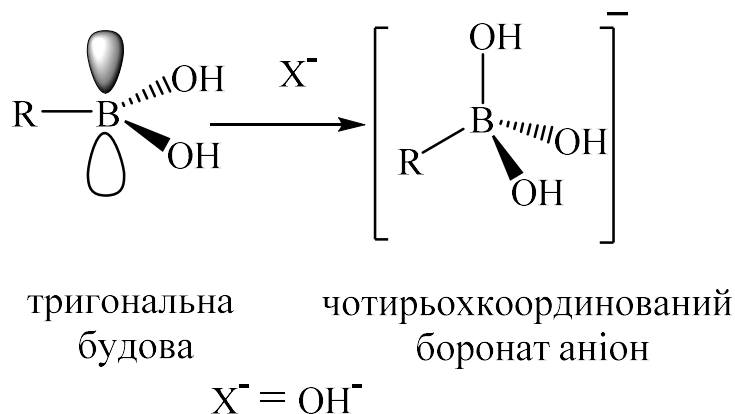
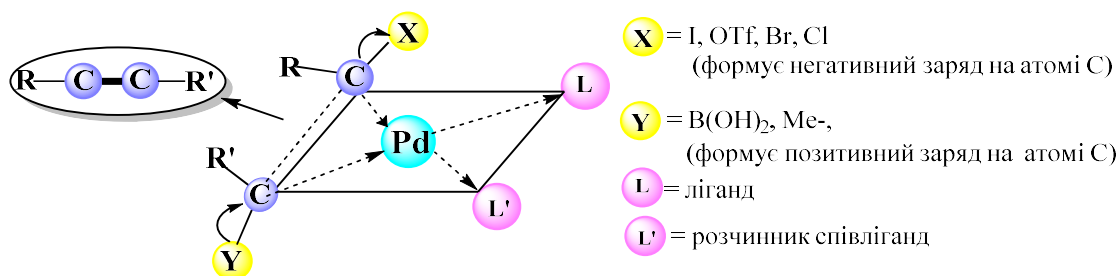


Рисунок 4.1 – Схема утворення чотирьохкоординований боронат аніону під дією основи

В той же час активний атом галогену формує на атомі вуглецю позитивний заряд (рис. 4.2).



R, R'=алкіл, арил, гетерил, клатрохелат

Рисунок 4.2 – Ймовірний механізм утворення вуглець–вуглецевого зв'язку

В якості каталізатора реакції було використано комплекс [1,1'-біс(дифенілфосфіно) фероцен] дихлорид паладію (II) (Pd(dppf)Cl_2). Синтез проводили в полярних апротонних розчинниках (ДМФА, ТГФ, ДМЕ, ГМФТА).

Нами було показано, що комплекс **11*** неактивний в реакціях крос-сполучення подібно до арил–(гетерил-)хлоропохідних; для комплексу **13*** реакція гідролітичного розщеплення протікає швидше ніж конкурентний процес утворення вуглець–вуглецевого зв'язку (рис. 4.3).

Успішно провести заміщення вдалося для *віц*-дійодозаміщеного комплексу **1***. Було встановлено, що реакція Сузуки для комплексу **1*** з фенілбороною кислотою приводить до утворення продуктів нуклеофільного монозаміщення комплексу **19*** ($\text{FeBd}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{GmH})(\text{BF})_2$) та продуктів відновлювального гідродегалогенування комплексу **3** ($\text{FeBd}_2(\text{IGmH})(\text{BF})_2$). Диарилозаміщений продукт цієї реакції, *трис*- α -бензилдіоксимат **17*** $\text{FeBd}_3(\text{BF})_2$, утворюється лише в слідових кількостях.

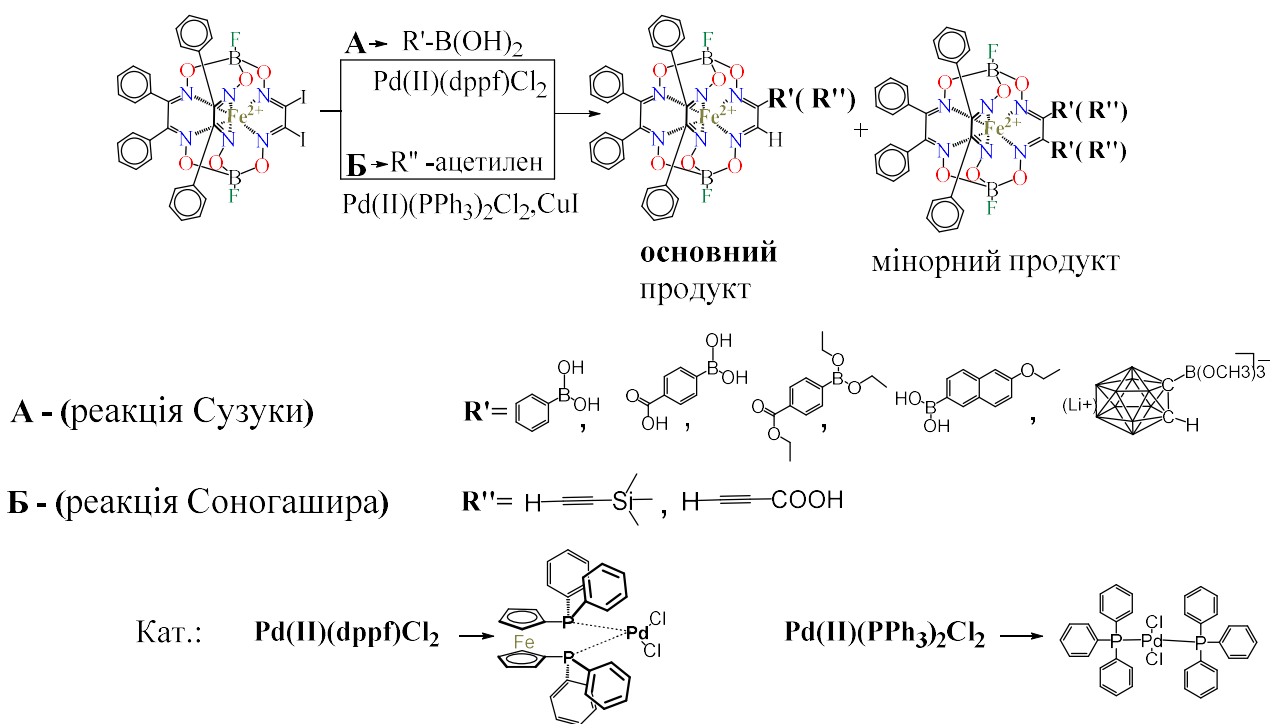


Рисунок 4.3 – Загальна схема реберної функціоналізації *орто*-дигалогенозаміщених клатрохелатів заліза(II) з використанням паладій-промотованих реакцій перехресного сполучення типу Сузуки

В результаті реакції з 6-етокси-2-нафталінборною кислотою одержано продукти моно– та диарилювання – комплекси **21** ($FeBd_2(EtONaphGmH)(BF)_2$) та **20** ($FeBd_2((EtONapht)_2Gm)(BF)_2$) відповідно, які вдалося виділити у вигляді індивідуальних сполук. З 4-карбоксифенілборною кислотою та діетиловим естером 4-(етоксикарбоніл)борної кислоти з реакційної суміші виділені лише продукти деструкції клатрохелатного комплексу. Слід зазначити, що найбільш вдалою основою для реакцій перехресного сполучення клатрохелатів заліза(II) виявився карбонат натрію. При використанні більш жорстких нуклеофілів (*трет*-бутилат калію, гідроксид натрію, карбонат калію) одразу спостерігається деструкція вихідних комплексів. Найбільш оптимальним розчинником виявився ДМФ.

Ще одним прикладом реакції перехресного-сполучення стала модифікація дийодозаміщеного клатрохелату **1*** з

(1-*орто*-карбораніл)триметоксиборатом літію, синтезованим *in situ*, в присутності каталітичної кількості $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$. Синтез проведено в розчині ТГФ при кімнатній температурі. В результаті було отримано монозаміщений продукт карборанілювання з виходом 78% (рис. 4.4).

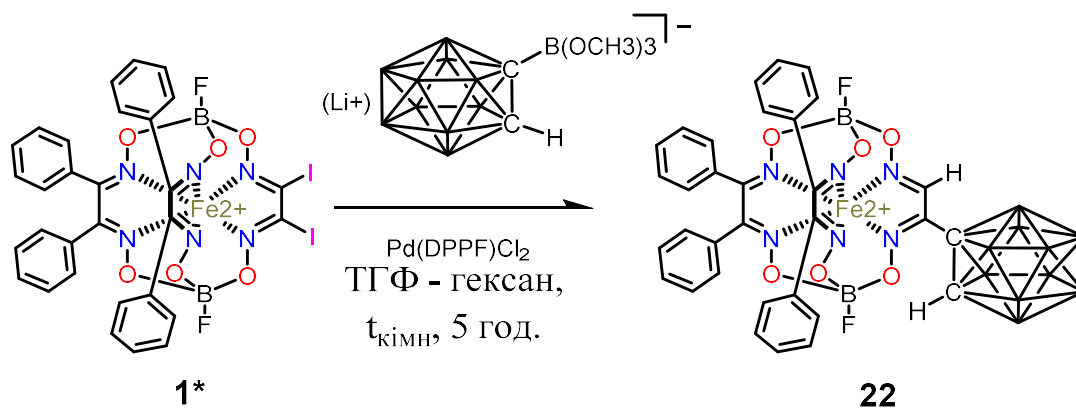


Рисунок 4.4 – Синтез клатрохелатного комплексу **22**

Найбільш вірогідний шлях тандемної реакції взаємодії солі (1-*орто*-карбораніл)триметоксиборату літію з дийодидом клатрохелату **1*** запропонований на рисунку 4.5 [80].

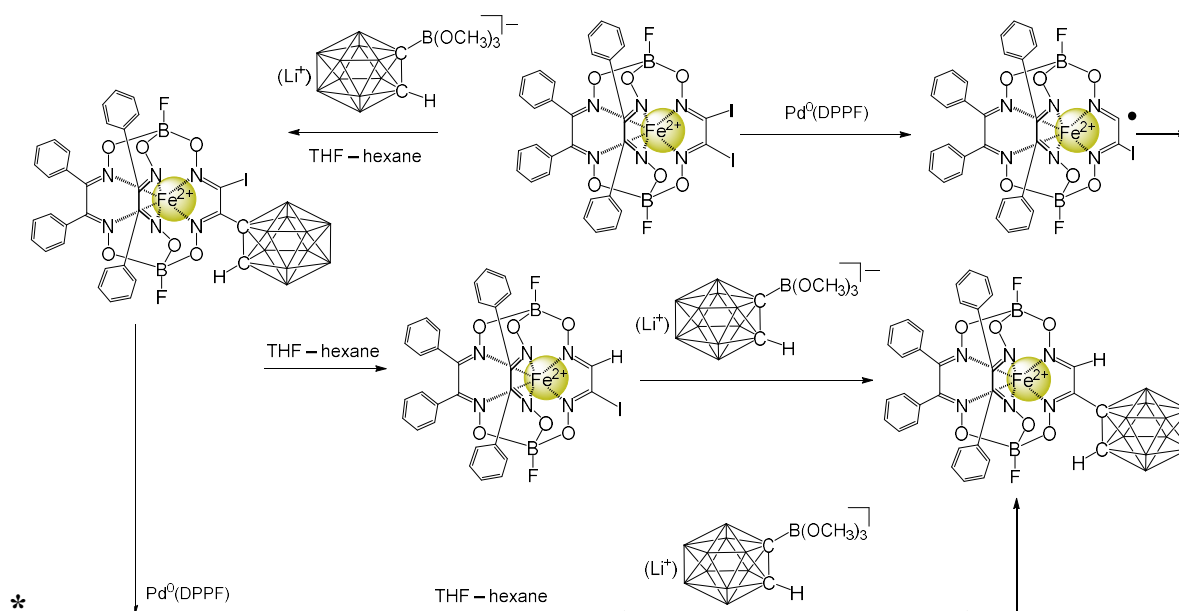


Рисунок 4.5 – Найбільш вірогідний шлях тандемної реакції С-карборанілювання-гідродейодування дийодоклатрохелату заліза(II) **1***

Утворення монозаміщеного клатрохелату заліза (II) можна пояснити наступним чином: заміщення одного атому йоду на карборановий фрагмент, а другого – на атом водню, включає або аніон-радикальне гідрогендегалогенування макробіциклічного комплексу з подальшим заміщенням йоду в утвореному моно йодиді, або ж заміщення одного атому йоду на карборанільний замісник з подальшим гідрогендегалогенуванням монокарборанілмонойодклатрохелату. Утворення дикарборанілклатрохелату не спостерігалось навіть при використанні надлишку карборанілюючого агента, можливо це пояснюється стеричними ускладненнями через великий об'єм карборанільного замісника.

Слід відмітити, що лужному середовищі в присутності каталітичної кількості паладієвого каталізатору (5% мольних) протікає реакція відновлювального гідрогендегалогенування комплексу **1***, яка приводить до утворення комплексу **3** з високим виходом, більше 80% (рис. 4.6).

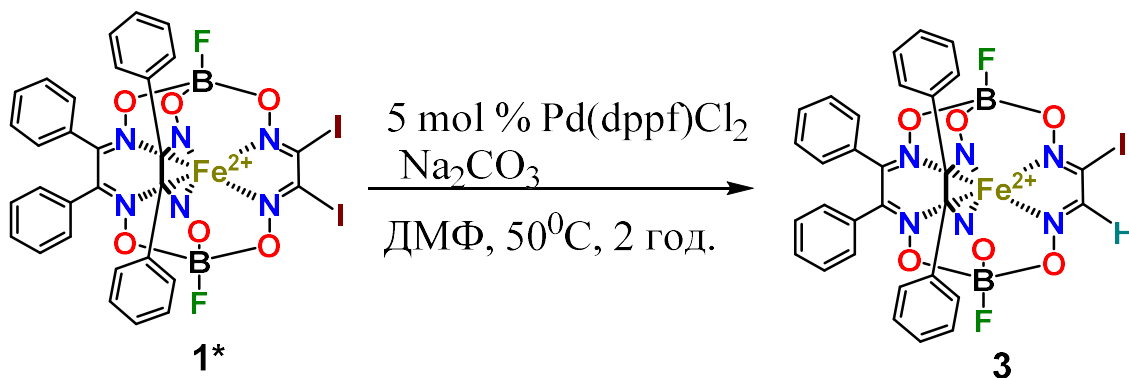


Рисунок 4.6 – Паладій–промотоване відновлювальне гідрогендегалогенування комплексу **1***

Раніше комплекс **3** не вдавалось отримати методом прямого темплатного синтезу через високу реакційну здатність монойодгліоксиму. Тож даний метод можна використовувати для отримання відновлених комплексів.

4.1.2 Паладій/купрум-каталізовані реакції перехресного сполучення між *віц*-заміщеними дейодоклатрохелатами заліза(II) та термінальними ацетиленами (реакція Соногашира)

При проведенні реакції Соногашира для дейодозаміщеного клатрохелату **1*** як субстрату в якості етинільних компонентів протестували триметилсілілацетилен та ацетилен карбонову кислоту. В якості основи використали триетиламін. Для активації етинільного компонента був використаний йодид купруму(I). Синтез проводили в тетрагідрофурані. При використанні ДМФА як розчинника не вдалося виділити цільові клатрохелатні продукти в індивідуальному вигляді. Як було зазначено в розділі 3 – в присутності солей купруму (I) комплекс **1*** легко піддається відновлювальній димеризації [81]. Протікання побічної купрум–промотованої реакції гомокуплінгу дуже сильно залежить від природи соліганда, який утворює сольватокмплекс з іоном Cu^+ . Очевидно, що ДМФА утворює сольватокмплекс купруму(I), для якого характерні більш високі відновлювальні властивості, що сприяє протіканню вищезгаданих реакцій відновлювальної димеризації та дегідродегалогенування дейодоклатрохелатного прекурсора з утворенням комплексів **2*** та **3***.

В результаті реакції комплексу **1*** з ацетилен карбоною кислотою в вищеописаних умовах були отримані тільки продуктів деструкції вихідного прекурсора, тоді як у випадку з триметилсілілацетиленом з високим виходом був виділений продукт його моноетинілювання, комплекс **23** $(\text{FeBd}_2((\text{Me}_3\text{Si})\text{C}\equiv\text{CGmH})(\text{BF})_2)$ (рис. 4.7). Дифункціоналізований продукт цієї реакції комплекс **24** $\text{FeBd}_2(((\text{Me}_3\text{Si})\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ був виділений зі значно меншим виходом.

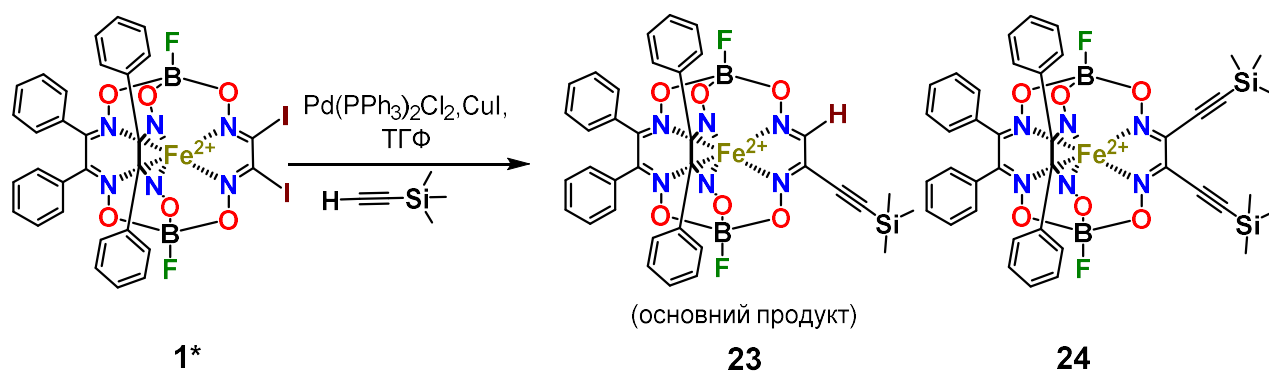
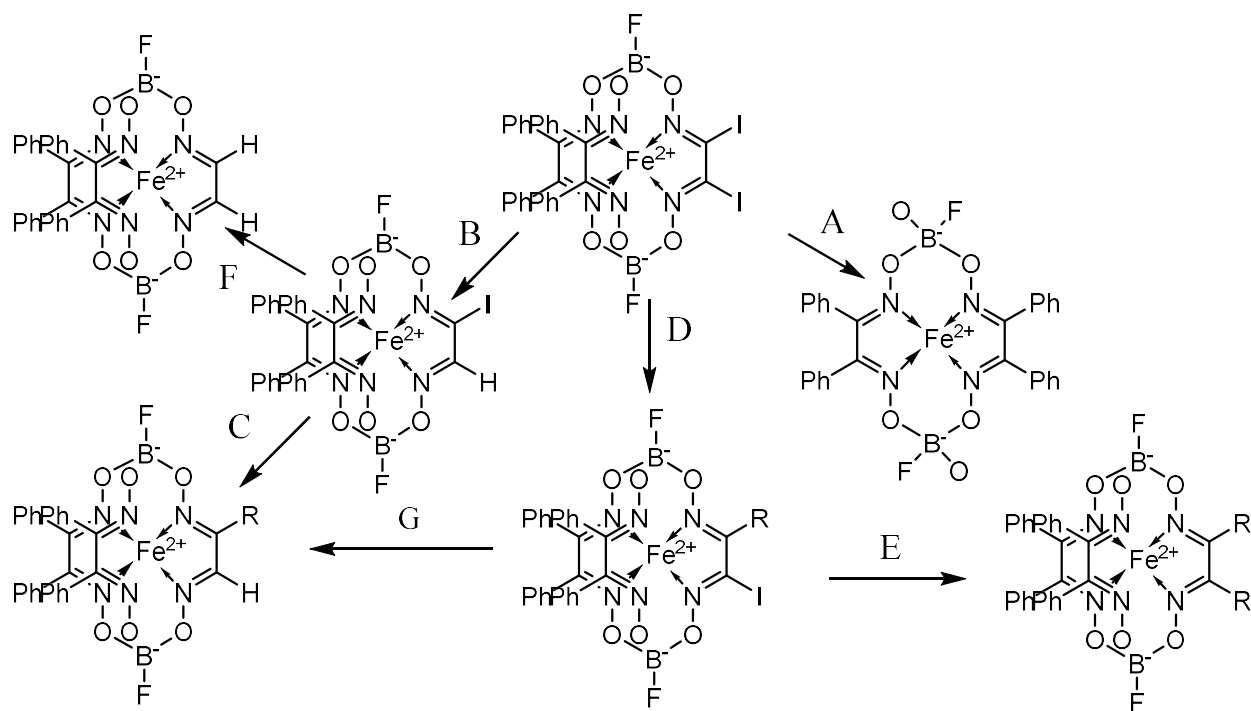


Рисунок 4.7 – Паладій–купрум промотоване етинілювання дийодоклатрохелату заліза(II) 1^*

В результаті проведеної роботи було встановлено ряд особливостей перебігу реакцій перехресного-сполучення характерних для галогенклатрохелатів заліза(II):

1. *віц*-хлоро- та *віц*-бромзаміщені клатрохелати заліза(II) неактивні в реакціях крос-сполучення;
2. *орто*-йодозаміщені клатрохелати заліза(II) в реакції з арил-, карбораніл-борними кислотами та термінальними ацетиленами дають переважно продукти монозаміщення;
3. В лужних умовах реакція формування вуглець–вуглецевого зв'язку супроводжуються побічними процесами гідродегалогенування та руйнуванням клатрохелатного макробіциклу;
4. В лужних умовах в присутності комплексів Pd(II) відбувається відновлювальне гідродейодування *орто*-дйодозаміщеного клатрохелату заліза(II);
5. Особливості електронної будови та хімічної поведінки квазіароматичної системи клатрохелатів потребує підбору специфічних каталізаторів та субстратів, які б дозволили проводити реакцію утворення вуглець-вуглецевого зв'язку в більш "м'яких" умовах.

На рисунку 4.8 запропоновано можливі шляхи перебігу тандемної реакції крос-сполучення–гідродегалогенування дигалогенозаміщених клатрохелатів заліза(II).



R=Арил, гетерил, карборан, ацетилен

A – деструкція макроциклу, B,F,G– відновлювальне гідродегалогенування, C – тандемна реакція крос-сполучення, D – реакція крос-сполучення, E – реакція дизаміщення

Рисунок 4.8 – Запропонований маршрут тандемної реакції крос-сполучення–гідродегалогенування для галогенозаміщених клатрохелатів заліза(II)

4.1.3 Спектроскопічні дослідження та будова клатрохелатних комплексів заліза(II)

Для встановлення будови одержаних клатрохелатів заліза(II) було використано методи електронної спектроскопії поглинання, мультіядерну ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{11}B ЯМР–спектроскопію, метод РСА.

Аналіз **ЕСП спектрів** розчинів отриманих комплексів показав наявність в видимій області широкої безструктурної смуги поглинання з максимумом в області 409-539 нм в залежності від комплексу (рис. 4.9).

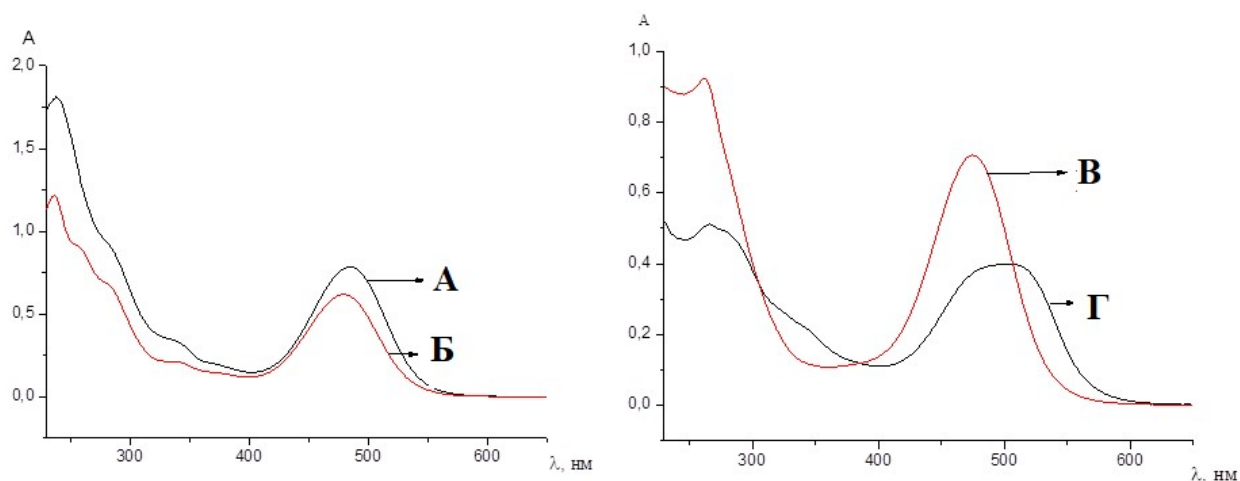


Рисунок 4.9 – ЕСП моно– та дизаміщених клатрохелатів (II) з арильними та етинільними (А – 20, Б – 21, В – 23, Г – 24)

При розкладанні їх на Гаусові компоненти вдалося виділити декілька максимумів поглинання. Для монозаміщених клатрохелатних комплексів спостерігається два максимуми при $\lambda = 470, 484$ нм (комплекс **21**) та при $\lambda = 453, 477$ нм (комплекс **23**) (табл. 4.1). Ці максимуми відповідають $Fed \rightarrow L\pi^*$ смугам переносу заряду метал – ліганд. ЕСП розчинів дизаміщених комплексів характеризуються наявністю максимумів при $\lambda = 411, 479, 494$ нм (комплекс **20**) та при $\lambda = 478, 486, 523$ нм (комплекс **24**) (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Положення характеристичних СП в ЕСП (λ макс, нм.) вихідних та синтезованих комплексів

Комплекс	$\pi \rightarrow \pi^*$	$d_{Fe \rightarrow \pi^*_L}$	Літ.
1*	253 281 310 345	414 447 475 503	[79]
20	237 286 328 343 375	411 479 494	[82]
24	263 283 296 319 341 343	478 486 523	[82]
21	235 258 281 311 338 372	470 484	[82]
23	247 264 279 295 353 384	453 477	[82]
22	257 306	409 448 476 539	[80]

В спектрі карборанільного монометинового клатрохелатного комплексу **22** спостерігається чотири максимуми при $\lambda = 409, 448, 476, 539$ нм (рис. 4.10).

Слід відзначити, що порівняно з вихідним комплексом **1***, для якого характерні чотири максимуми при $\lambda = 414, 447, 475$ та 503 нм, значення λ_{max} в модифікованих комплексах **22** та **24** помітно зсуваються в довгохвильову область (табл. 4.1). Зниження інтенсивності (рис. 4.9) та батохромний зсув на 30 нм для комплексу **22**, можна пояснити перерозподілом електронної густини в результаті гідродегалогенування одного атому йоду та C–C кон'югації з сильним акцепторним карборанільним замісником.

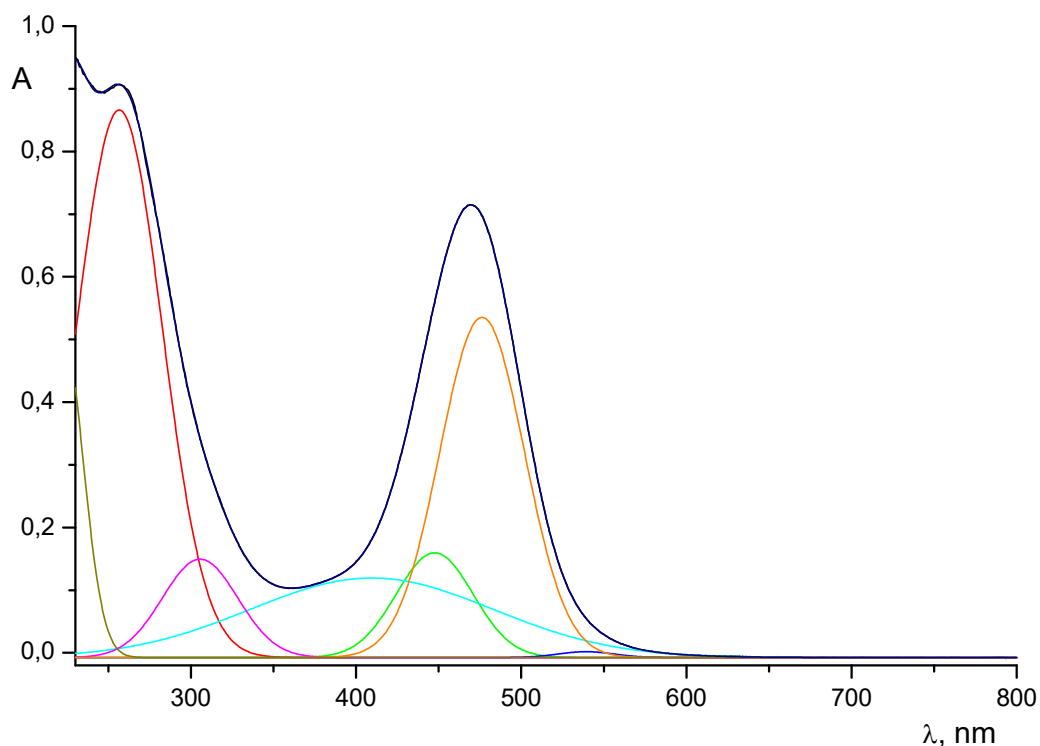


Рисунок 4.10 – ЕСП розчинів комплексу $\text{FeBd}_2(\text{HGm}(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}))(\text{BF})_2$

Смути в УФ області $235 - 384$ нм зумовлені $n-\pi^*$, $\pi-\pi^*$ -переходами поліазометинового каркасу та реберних замісників (фенольних, нафтильних, етинільних).

Таким чином заміна двох атомів йоду в вихідному комплексі двома функціоналізуючими замісниками (або ж одним замісником і одним атомом водню) призводить до суттєвого перерозподілу електронної густини в квазіароматичному клатрохелатному каркасі.

^1H , ^{13}C , ^{19}F та ^{11}B ЯМР–спектроскопія синтезованих комплексів.

Положення відповідних сигналів ядер протонів, вуглецю, флуору та бору в ^1H , ^{13}C , ^{19}F та ^{11}B ЯМР–спектрах є характерними для *трис*–діокиматних комплексів заліза(II) [12]. В ^1H ЯМР–спектрах синтезованих комплексів в слабкому полі 7.25-7.5 м.ч. спостерігаються. мультиплет 20-ти фенільних протонів (табл. 4.2). Для модифікованих комплексів **20** та **21** присутні характерні для нафтильних замісників дублетні сигнали протонів в області 7.08 – 8.4 м.ч. В спектрах монометинових комплексів **21**, **22** та **23** спостерігаються синглетні сигнали метинових протонів при 8.46, 8.22 та 8.04 м.ч. відповідно. Синглет 9-ти протонів триметилсілільної групи комплексів **23** та **24** спостерігається в області 0.32 та 0.31 м.ч. відповідно.

^{19}F ЯМР–спектри комплексів **22** та **23** характеризуються наявністю двох мультиплетних сигналів атомів фтору двох нееквівалентних O_3BF апікальних фрагментів молекул. Таке розщеплення сигналів атомів фтору зумовлене спін-спіновою взаємодією ^{11}B ($I = 3/2$) – ^{19}F ($I = 1/2$). Для комплексів **20** та **24** спостерігається один мультиплетний сигнал атоів фтору еквівалентних O_3BF апікальних фрагментів. ^{11}B ЯМР–спектри синтезованих дизаміщених комплексів з арильними та етинільними фрагментами містять один дублетний сигнал при 3.73 (комплекс **20**) та 3.78 м.ч. (комплекс **24**) відповідно (табл. 4.2). В спектрах монозаміщених комплексів **21**, **22** та **23** спостерігаються два дублетних сигнали атомів бору в області 3.69 – 3.83 м.ч., щеплення обумовлена взаємодією ^{11}B – ^{19}F атомів бору з нееквівалентними апікальними групами. ^{11}B ЯМР–спектр комплексу **22** містить характерний для *орто*–карборану набір синглетів в області –14.1, –13.1, –9.7, –3.1, –2.1 м.ч. (табл.4.2).

Таблиця 4.2 – Дані ^1H та ^{11}B ЯМР–спектрів для клатрохелатів заліза(II) з арильними та етинільними реберними замісниками

Спол.	^1H відн. ТМС, м.ч.			^{11}B відн. $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ м.ч. ($J_{11\text{B}-19\text{F}}$, Гц)
	H–C=N	R (20 H, Ph)	R'	B-F (O_3BF)
20	–	7.32–7.42 (м)	1.44 (т, 6H, CH_3), 4.12 (к, 4H, CH_2), 7.08–8.04(м, 12H, нафт)	3.73 (д), 15
24	–	7.36 (м)	0.31 (с, 18H, Me_3Si)	3.78 (д), 15
21	8.46 (с)	7.32–7.42 (м)	1.48 (т, 3H, CH_3), 4.19 (к, 2H, CH_2),), 7.2–8.01(м, 6H, нафт)	3.74 (д), 15 3.81 (д), 15
23	8.04 (с)	7.36 (м)	0.32 (с, 9H, Me_3Si)	3.69(д), 15; 3.83(д), 15
22	8.22 (с)	7.25 – 7.50(м)	1.80 – 3.05 (всі с, 10H, НВ), 5.67 (с, 1H, $\text{HC}(\text{орто-}$ карборан))	3.6, 3.8 (обидва с, F) –14.1, –13.1, –9.7, – 3.1, –2.1 (всі с, $\text{орто-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$)

В $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР–спектрах дизаміщених комплексів **20** та **24** спостерігаються сигнали атомів вуглецю α –бензидіоксимату при $\delta(\text{PhC}=\text{N})=157.35$ та 157.15 м.ч відповідно, тоді як для моно–функціоналізованих комплексів **21**, **22** та **23** спостерігається розщеплення сигналу вуглецю ^{13}C фрагменту $\text{PhC}=\text{N}$ на два синглети, що підтверджує нееквівалентність атомів вуглецю азометинових фрагментів. Також для монозаміщених комплексів **21**, **22** та **23** характерні синглетні сигнали атому вуглецю ^{13}C метинового фрагменту при $\delta(\text{HC}=\text{N}) = 146.47$, 145.71 та 145.85 м.ч. відповідно. Сигнали атомів вуглецю арильних замісників для комплексів **20** та **21** проявляються при 159.16 та 159.59 м.ч. Для карборанільного комплексу **22** спостерігаються два синглетних сигнали атому вуглецю ^{13}C фрагменту $\text{CH}(\text{орто-карборан})$ при 60.1 та 67.5 м.ч. відповідно. Кількість сигналів в $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР–спектрі синтезованих комплексів підтверджує їх молекулярну структуру.

Таблиця 4.3 – Дані $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР–спектрів для клатрохелатів заліза(II) з арильними та етинільними реберними замісниками

Сполука	^{13}C (м.ч.)		
	PhC=N	RC=N	HC=N
20	157.35 (с)	159.16 (с, нафт)	—
24	157.15	157.01 (с, $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{N}$)	—
21	156.90, 157.23 (с)	159.59(с, нафт)	146.47(с)
23	157.09, 157.18 (с)	135.12 (с, $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{N}$)	145.71(с)
22	157.4, 157.5(с)	60.1 (с, $\text{CH}(\text{орто-карборан})$), 67.5 (с, $\text{C}(\text{орто-карборан})$	145.85(с)
1*	157.7 (с)	110.8 (с, $\text{IC}=\text{N}$)	—

Для комплексів **20**, **22** та **23** отримані монокристали придатні для дослідження методом РСА (Рисунок 4.11–4.15). Основні геометричні параметри та кристалографічні дані експериментів для кристалів представлені в таблиці 4.4 та додатках Г (табл. Г.5–табл. Г.6).

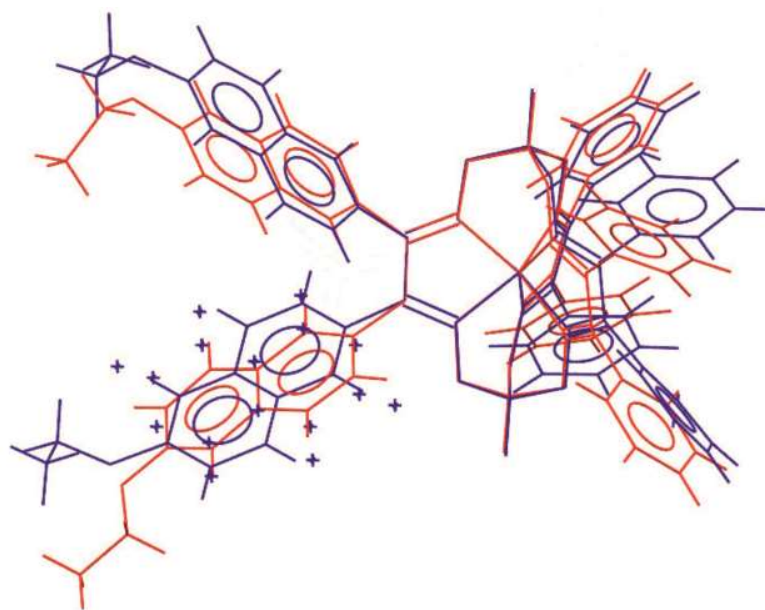


Рисунок 4.11 – Накладені молекулярні структури клатрохелату $\text{FeBd}_2((\text{EtONapht})_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ (тип **A** показано синім) та його сольватформи $\text{FeBd}_2((\text{EtONapht})_2\text{Gm})(\text{BF})_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (тип **B** показано червоним)

Комплекси **20**, **22** та **23** кристалізуються в моноклінній ґратці з просторовими групами $C_{2/c}$ (тип **A** молекули комплексу **20**), $P-2_1/c$ (тип **B** молекули комплексу **20**); $P 2_1$ та $2_1/c$ відповідно. Незалежно від природи та положення замісників в хелатуючих реберних фрагментах геометрія їх FeN_6 координаційних поліедрів, отриманих комплексів є проміжною між ТП (кут викривлення $\varphi = 0^\circ$) та ТАП ($\varphi = 60^\circ$), значення кутів викривлення φ для комплексів **20**, **22** та **23** складає 25.4, 24.9 та 23.0° , відповідно; їх висота h становить 2.32, 2.32 та 2.34 Å (табл. 4.4). Не зважаючи на те, що інкапсульований йон заліза(II) знаходиться майже в центрі FeN_6 координаційного поліедру, нееквівалентність реберних замісників в макробіциклічному ліганді призводить до його незначного зміщення в сторону функціоналізованого фрагменту (табл. 4.4), тобто до вкорочення зв'язків Fe – N1 та Fe – N2 (рис. 4.12, 4.14, 4.15).

Таблиця 4.4 – Основні геометричні параметри *віц*-дійодовмісного прекурсора та функціоналізованих клатрохелатів заліза(II)

Комп лекс	Довжина зв'язків (Å)						N=C – C=N (°)	φ (°)	α (°)	h (Å)
	Fe – N	B – F	N – O	B – O	C=N	C – C				
1*	1.910	1.347	1.370	1.370	1.313	1.444	–	24.7	39.3	2.33
20 A	1.917	1.355	1.381	1.496	1.315	1.449	10.1	25.4	78.2	2.32
20Б	1.909	1.363	1.375	1.489	1.311	1.454	7.9	25.9	78.2	2.31
23	1.924	1.375	1.385	1.487	1.315	1.451	7.7	23.0	77.8	2.34
22	1.909	–	1.374	1.485	1.303	1.452	8.4	24.9	39.1	2.32

Монокристал комплексу **20** в своїй асиметричній елементарній комірі містив дві незалежні клатрохелатні молекули (типи **A** та **B**)

(FeBd₂((EtONapht)₂Gm)(BF)₂ та FeBd₂((EtONapht)₂Gm)(BF)₂*3CH₂Cl₂) (рис. 4.10). Для монокристалу типу **A** характерна базоцентрована комірка (просторова група $C_{2/c}$) а для типу **Б** – примітивна (просторова група $P 2_{1/c}$). Зниження симетрії йона заліза від C_2 до C_1 свідчить про зміну параметрів як для інкапсульованого йону, так і для зміни відстані Fe – N (табл. 4.5).

Таблиця 4.5 – Значення довжин зв'язків Fe – N для модифікованих клатрохелатів заліза(II)

Параметри (Å)	Сполука				
	1*	20 (тип А)	20 (тип Б)	22	23
Fe(1) – N(1)	1.902	1.898	1.916	1.921	1.915
Fe(1) – N(2)	1.914	1.928	1.909	1.889	1.935
Fe(1) – N(3)	1.912	1.924	1.898	1.911	1.906
Fe(1) – N(4)	1.910		1.909	1.916	1.947
Fe(1) – N(5)	1.904		1.914	1.896	1.940
Fe(1) – N(6)	1.917		1.901	1.918	1.902

Для монокристалу типу **A** відстань Fe – N знаходиться в діапазоні 1.898-1.924 Å, тоді як для монокристалу **Б** 1.898-1.916 Å. Слід відмітити, що відстані Fe – N1 та Fe – N2 для молекули типу А складають 1.924 Å і є довшими на 0.008 та 0.015 Å в порівнянні з молекулою типу Б, для якої Fe – N1 та Fe – N2 становить 1.916 та 1.909 Å відповідно. В результаті висота координаційного поліедру для молекули **A** вища на 0.01 Å, а кут викривлення φ менший на 0.5° в порівнянні з молекулою **Б**, але хелатуючий кут α лишається постійним і складає 78.2°.

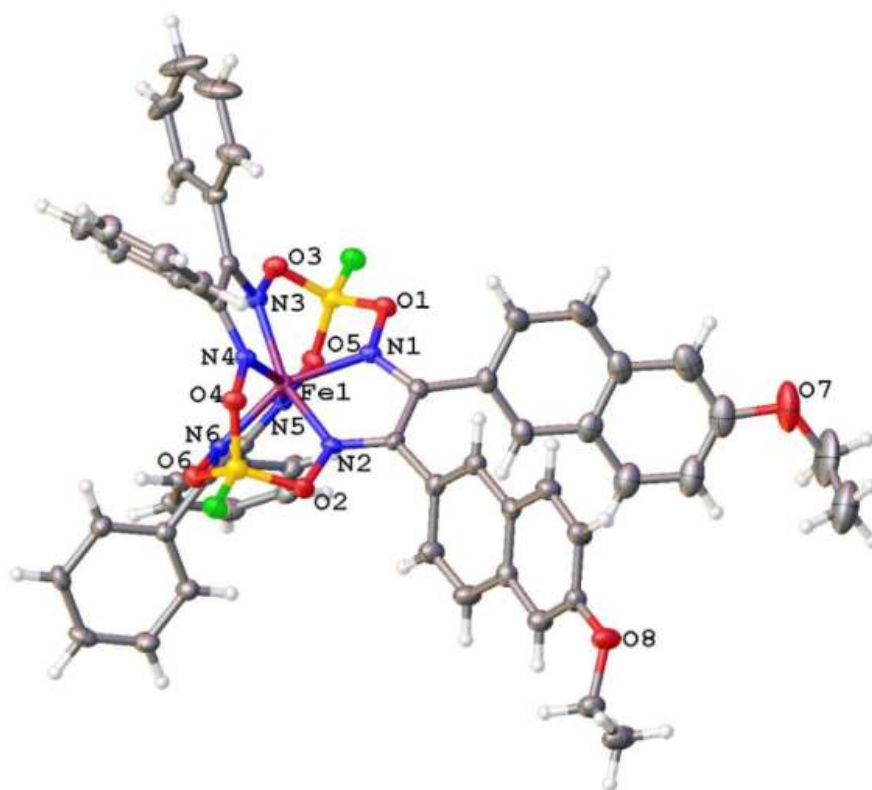


Рисунок 4.12 – Молекулярная структура комплексу **20** в кристалі $\text{FeBd}_2((\text{EtONapht})_2\text{Gm})(\text{BF})_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$

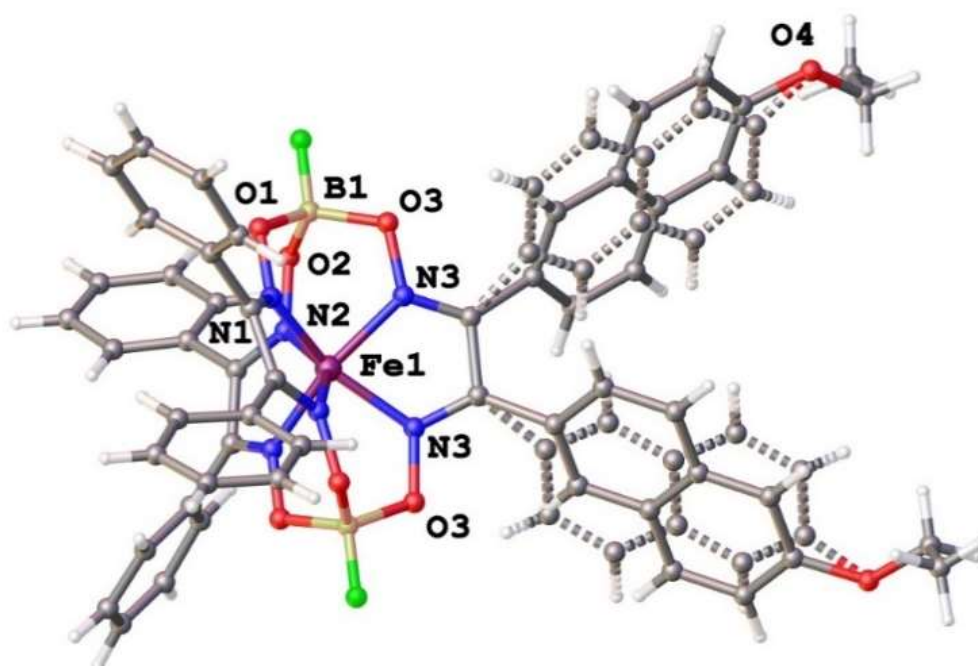


Рисунок 4.13 – Обертання нафтильних реберних замісників між двома кристалічними вузлами

Об'ємні та жорсткі за своєю природою ароматичні та нафтильні реберні замісники в квазіароматичному макробіциклічному каркасі в результаті стеричних зіткнень піддаються вільному обертанню навколо зв'язку $C_{Ar}-C_{Cl}$, що обумовлює дуже схожу орієнтацію цих замісників в просторі навколо каркасу (рис. 4.12). Крім того, для рівномірно впорядкованих *віц*-нафтильних замісників характерне обертання нафтильних фрагментів між двома кристалічними вузлами, а саме між атомами вуглецю азометинового фрагменту та атомами кисню етокси груп (рис. 4.13).

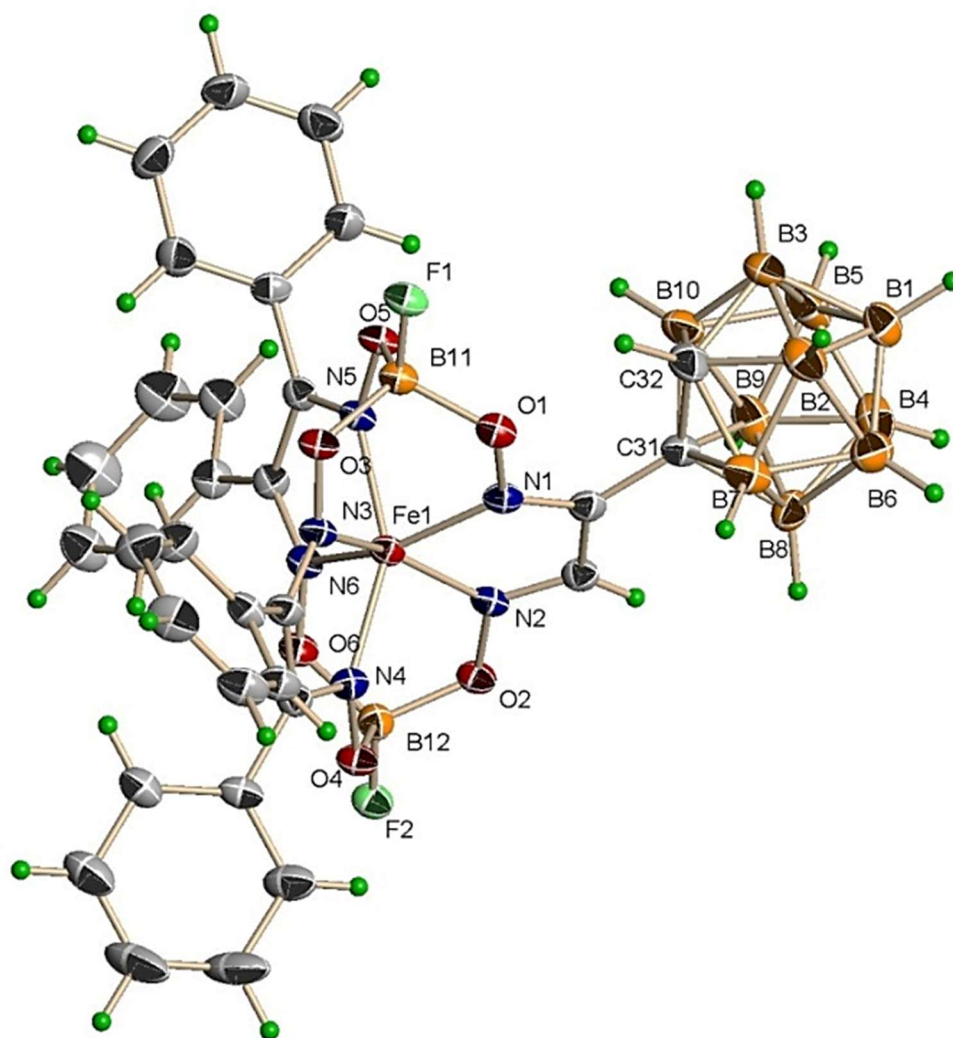


Рисунок 4.14 – Молекулярная структура комплексу $FeBd_2(HGm(C_2B_{10}H_{11}))(BF)_2$ (**22**)

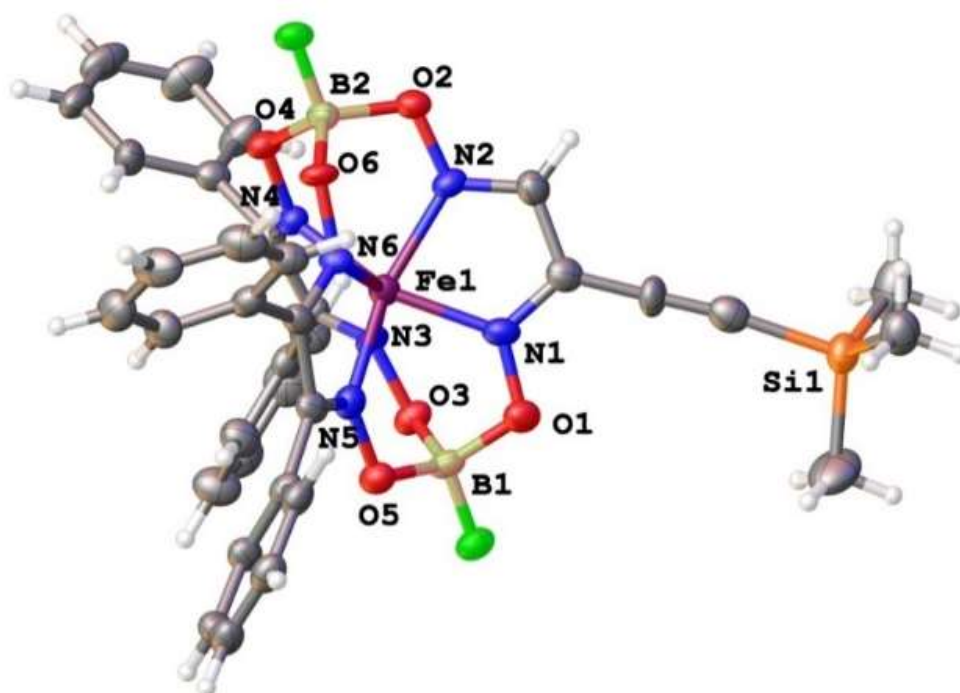


Рисунок 4.15 – Молекулярная структура комплексу $\text{FeBd}_2((\text{Me}_3\text{Si})\text{C}\equiv\text{CGmH})(\text{BF})_2$ (**23**)

Для комплексу **22** було встановлено, що наявність об'ємного карборанільного замісника в молекулі викликає додаткове оберально-скорочувальне викривлення жорсткого ТП–ТАП макробіциклічного остову вздовж молекулярної В...Fe...В псевдоосі симетрії C_3 . Карборановий замісник, безпосередньо зв'язаний з клатрохелатним остовом, утворює сильний внутрішньо молекулярний водневий зв'язок С(карборан) – Н...О на відстані приблизно 2.77 Å, що призводить до утворення шестичленного псевдоциклічного фрагменту O1, N1, C1, C31, C32, H32 (рис. 4.16).

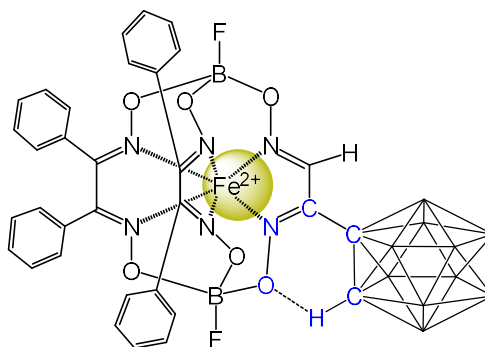


Рисунок 4.16 – Фрагмент молекули клатрохелату заліза(II) з реберними карборанільним фрагментом

Порівнюючи значення кутів викривлення ϕ ориманих комплексів з їх гліюксиматним $\text{FeBd}_2\text{Gm}(\text{BF})_2$ (**30***), (кут $\phi = 21.6^\circ$), та метилгліюксиматним аналогами $\text{FeBd}_2\text{Mm}(\text{BF})_2$ (**31***) (кут $\phi = 23.2^\circ$) можна зробити висновок про те, що наявність одного або двох функціоналізуючих замісників викликає додаткове оберально-скорочувальне викривлення жорсткого ТП – ТАП макробіциклічного остову вздовж молекулярної В...Fe...В псевдоосі симетрії C_3 в ряду функціоналізованих комплексів з реберними замісниками (рис. 4.17).

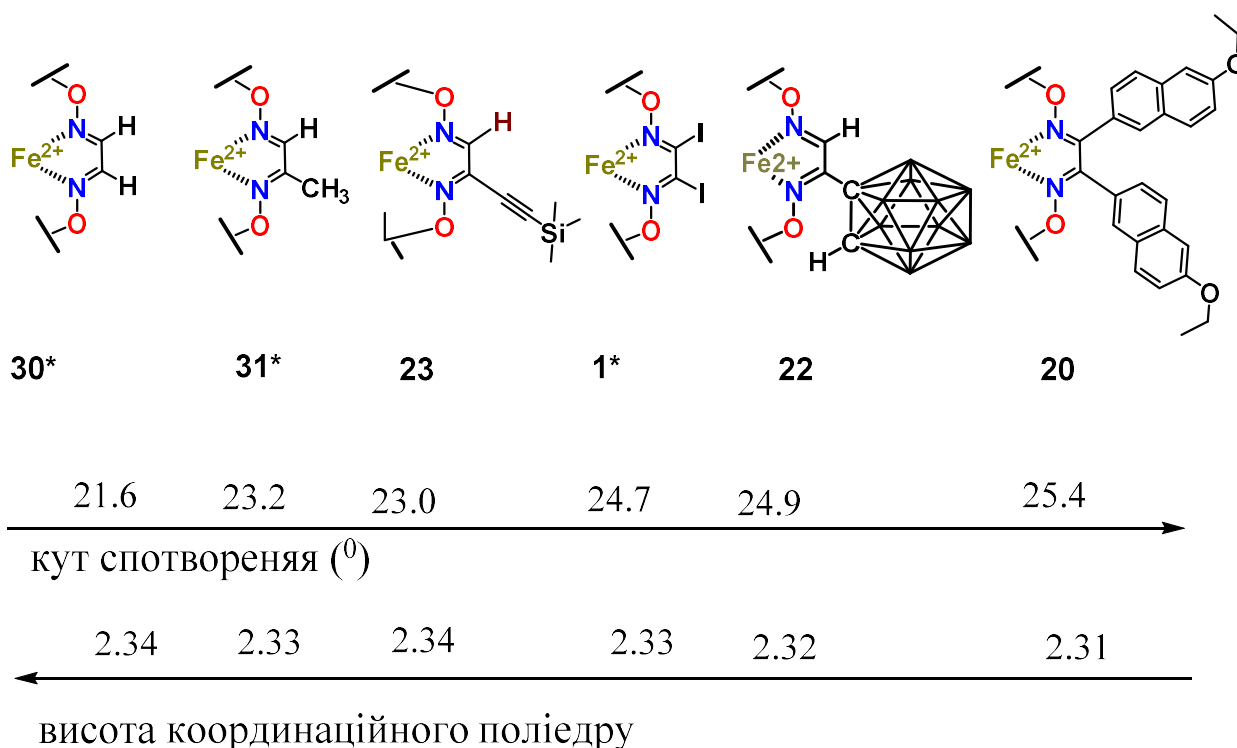


Рисунок 4.17 – Значення кута викривлення ϕ та висоти FeN_6 координаційного поліедру для синтезованих комплексів та їх аналогів

Найбільш виражене це викривлення для комплексу з двома нафтильними замісниками (20) та комплексу з об'ємним карборанільним замісником (22). На відміну від жорстких об'ємних замісників, триметилсілацетиленовий замісник (рис. 4.15) майже не впливає на значення кута викривлення та висоту координаційного поліедру, в порівнянні з його диметиновим аналогом комплексом 30*.

4.2 Синтез, будова та властивості клатрохелатів заліза(II) з нееквівалентними α -фурилдіоксиматними реберними фрагментами

4.2.1 Постадійний темплатний синтез клатрохелатів заліза(II) з α -фурилдіоксиматними реберними фрагментами

Клатрохелати заліза(II) з відмінними α -діоксиматними фрагментами неможливо отримати методом прямого темплатного синтезу, тому що в результаті реакції утворюється статистична суміш можливих продуктів реакції. Для синтезу меридіально-несиметричних макробіциклічних *трис*-діоксиматів був розроблений метод постадійного направлено синтезу клатрохелатів загальної формули $\text{FeD}_2\text{D}'\text{Y}_2$ з використанням макроциклічного біс-діоксимату як порекурсора [32].

На першій стадії темплатним синтезом за описаною раніше методикою [201] було отримано макроциклічний ацетонітрильний біс- α -бензилдіоксиматний комплекс заліза(II) (рис. 4.18).

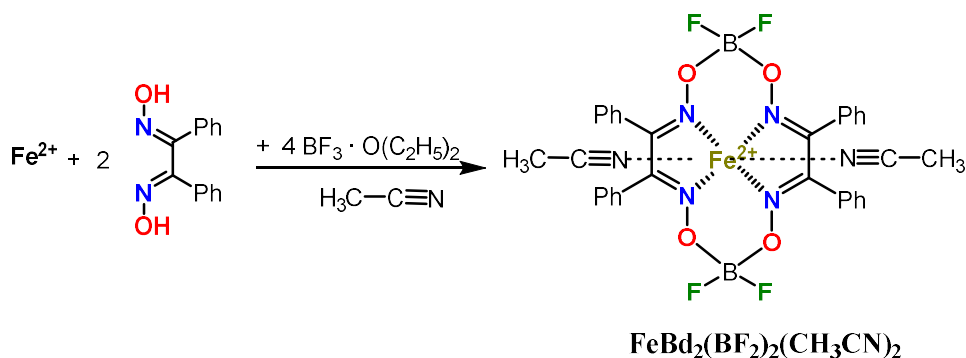


Рисунок 4.18 – Синтез ацетонітрильного макроциклічного біс- α -бензилдіоксиматного комплексу заліза(II)

В даному випадку молекули ацетонітрилу відіграють роль блокуючих захисних груп, які запобігають конкурентній реакції симетризації макроциклічної сполуки в клатрохелат з загальною формулою $\text{FeD}_3(\text{BR})_2$.

В подальшому плоско-квадратний макроциклічний комплекс біс- α -бензилдіоксимату заліза(II) $[\text{FeBd}_2(\text{BF}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ в середовищі хлорбензолу в присутності TEA та $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, був трансформований конденсацією з α -фурилдіоксимом в макробіциклічний комплекс $\text{FeBd}_2\text{Fd}(\text{BF})_2$ (**25**) (рис. 4.19).

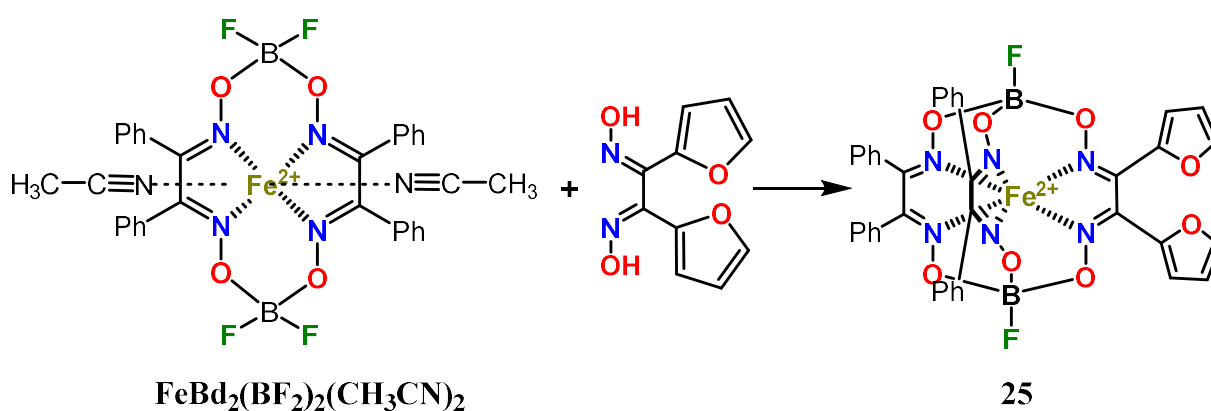


Рисунок 4.19 – Синтез клатрохелату заліза(II) з α -фурилдіоксиматними фрагментами

Хімічні властивості фурану мають амбідентний характер: він проявляє властивості ароматичних сполук, а також в багатьох реакціях проявляє дієнові властивості. Це пояснюється присутністю кільцевого секстету π -електронів, утвореного 4 π -електронами двох зв'язків $\text{C}=\text{C}$ та неподіленою електронною парою гетероатома. Для фурану характерні реакції електрофільного заміщення, проте низька стійкість циклу потребує проведення цих реакцій в «м'яких» умовах та використання специфічних реагентів, однак слід зазначити, що введення електронодонорних замісників робить фурановий цикл ще більш нестійким [210]. Відомо, що в присутності електроноакцепторних груп фурановий цикл стабілізується і ймовірність

деструкції циклу в реакціях нуклеофільного заміщення значно зменшується [211].

Спроби провести бромовання Br_2 не дали позитивного результату, спостерігалась лише повна деструкція клатрохелатного комплексу. При використанні N-бромсукциніміду, в якості бромуючого агенту, вдалося досягти позитивного результату. Найбільш вдалим розчинником для проведення реакції виявився хлороформ, а оптимальна температура – 25-30°C. Моно–та дибромозаміщені продукти утворюються паралельно, цільовий продукт очищений кристалізацією з хлорбензолу (рис. 4.20). Високий вихід продукту електрофільного заміщення α -фурилдіоксимного фрагменту можна пояснити впливом електроакцепторного клатрохелатного макробіциклу на фуранове кільце.

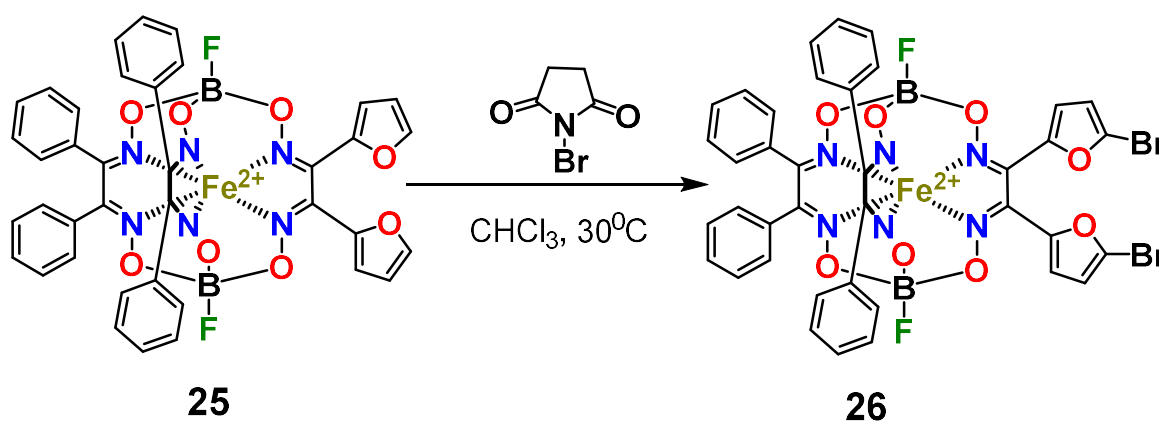


Рисунок 4.20 – Селективне бромовання комплексу **25**

Отриманий дибромовмісний клатрохелатний комплекс $\text{FeBd}_2(\text{Br}_2\text{Fd})(\text{BF})_2$ (**26**) відноситься до нового типу несиметричних галогенозаміщених макробіциклічних *трис*-діоксиматів, в якому атоми галогену віддалені від клатрохелатного остову через гетероароматичний місток. Реакційну здатність термінальних атомів броду досліджено в паладій– та паладій/купрум–промотованих реакціях.

4.2.2 Реакції нуклеофільне заміщення термінальних атомів бром у фурилдіоксиматних реберних фрагментах клатрохелатів заліза(II)

З метою отримання клатрохелатного комплексу заліза(II) з кількома фармакоформними групами було проведено реакцію нуклеофільного заміщення з *трет*-бутоксикарбонілпіперазіном, який є аліфатичним, циклічним діаміном, аміногрупа якого захищена об'ємною *трет*-бутоксикарбонільною групою (BOC). Ця захисна група, за необхідністю, може бути досить легко видаленою з системи в кислому середовищі. В результаті було встановлено, що нуклеофільне заміщення *трет*-бутоксикарбонілпіперазіном проходить лише по одному атому бром, незалежно від температури реакційної суміші, розчинника та надлишку аміну (рис. 4.21). Не зважаючи на те, що атом бром знаходиться на досить великій відстані від металохелатного макробіциклу, його поведінка в реакціях нуклеофільного заміщення дуже схожа на амінування *віц*-дихлорозаміщеного клатрохелату заліза(II) вторинними амінами, відповідно заміщення одного атому галогену знижує активність другого атому галогену [32].

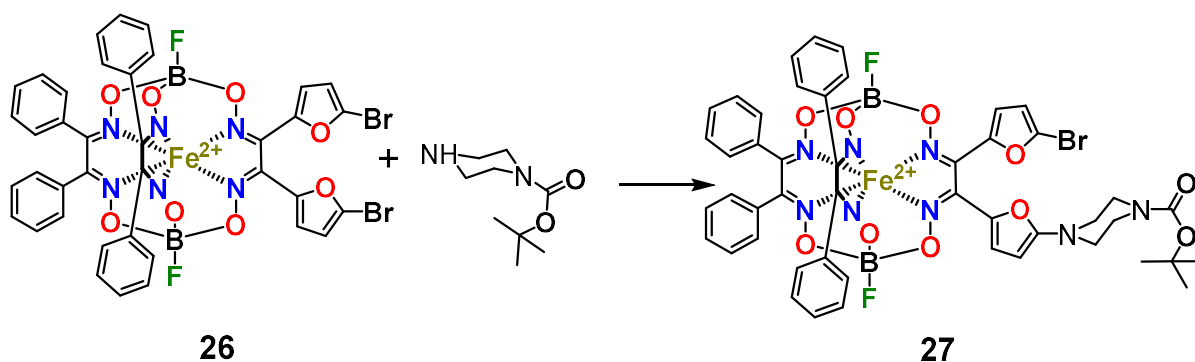


Рисунок 4.21 – Амінування комплексу $(\text{FeBd}_2(\text{Br}_2\text{Fd})(\text{BF})_2)$ (**26**)

З цього можна зробити висновок про дуже сильну взаємодію гетероароматичних фрагментів з квазіароматичною системою комплексу.

4.2.3 Модифікація клатрохелатів заліза(II) з нееквівалентними α -фурилдіоксиматними реберними фрагментами з використанням паладій- та паладій/купрум- промотованих реакцій перехресного сполучення

В реакціях перехресного сполучення дибромозаміщений прекурсор **26** проявив хімічну поведінку протилежну *віц*-галогенідним клатрохелатним комплексам заліза(II). На відміну від галогеноклатрохелатів, в яких атоми галогену сполучені безпосередньо з азометиновим фрагментом металохелатного остову, в реакціях перехресного сполучення для комплексів з α -бромо-фурилдіоксиматними реберними фрагментами спостерігається утворення дизаміщених продуктів, в якості міnorних продуктів реакції. Нуклеофільним заміщенням реакційноздатних атомів бром у клатрохелату заліза(II) **26** пара-карбоксифенілборною кислотою, в присутності [1,1'-біс(дифенілфосфіно) фероцен] дихлориду паладію (II) (Pd(dppf)Cl_2) отримано продукти дизаміщення (рис. 4.22).

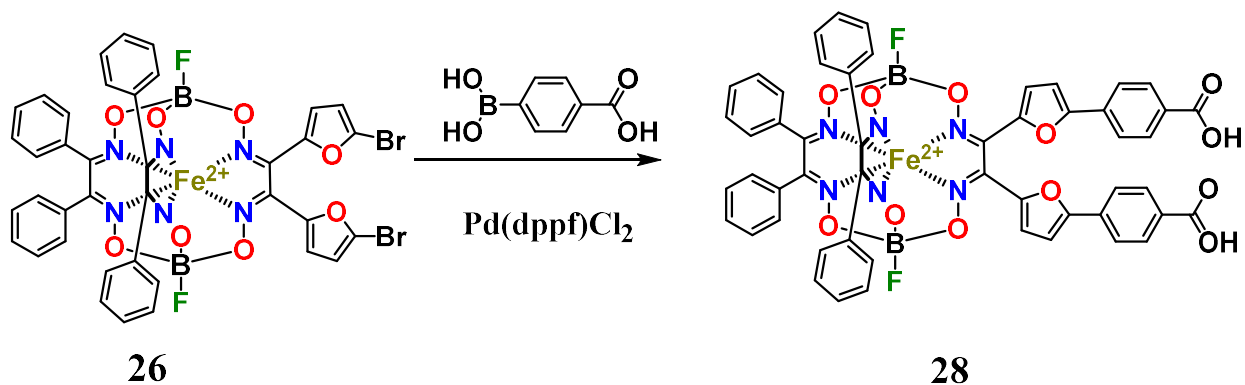


Рисунок 4.22 – Нуклеофільне заміщення термінальних атомів бром у комплексу **26** за реакцією Сузуки

В реакції Соногашира для дибромозаміщеного клатрохелатного прекурсор **26** як субстрату в якості етинільної компоненти протестували триметилсілацетилен. Синтез проводили в присутності триетиламіну, в

якості каталізатору був використаний $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$. Для активації триметилсілацетилену компонента був використаний йодид купруму(I).

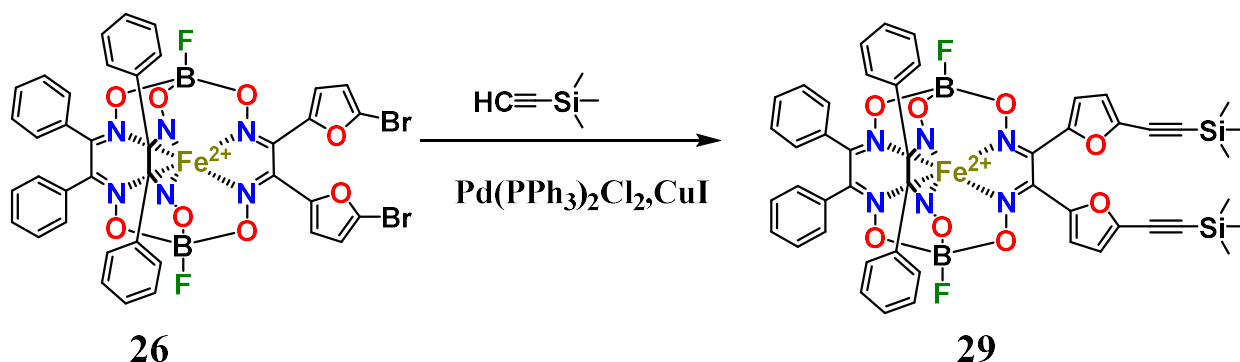


Рисунок 4.23 – Нуклеофільне заміщення термінальних атомів бром у комплексу **26** за реакцією Соногашира

В результаті реакції були отримані виключно продукти дизаміщення дибромозаміщеного прекурсору **26**.

Використання реакцій крос-сполучення дає можливість отримати клатрохелати заліза(II) з термінальними формакофорними групами.

4.3 Спектроскопічні дослідження та будова функціоналізованих комплексів з нееквівалентними α -фурилдіоксиматними реберними фрагментами

Для встановлення будови синтезованих клатрохелатів заліза(II) з α -фурилдіоксиматними реберними фрагментами застосовували ІЧ – та електронну спектроскопію поглинання, мультіядерну ^1H , ^{13}C , ^{19}F та ^{11}B ЯМР-спектроскопію, метод РСА.

Аналіз **ІЧ – спектрів** одержаних комплексів (табл. 4.6) показав відсутність широких характеристичних смуг валентних коливань зв'язків (О – Н) в області $2600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ [12], характерних для вільних оксимних груп, що підтверджує їх макробіциклічну природу. В ІЧ-спектрах отриманих клатрохелатів заліза(II) спостерігаються інтенсивні смуги валентних коливань

зв'язків характерних для боровмісних *трис*-діоксиматних макробіциклів: коливання зв'язків (B – O)+ (B – F) в області 1209-1213 cm^{-1} . Такі смуги валентних коливань зв'язків характерні для атому бору, який знаходиться в тетраедричному оточенні.

Таблиця 4.6 – Характеристичні частоти в ІЧ-спектрах функціоналізованих комплексів заліза(II)

Комплекс	ІЧ (cm^{-1} , KBr)				
	(Si–C)	(N – O)	(B – O)+ (B – F)	(C=N)	(C=O)
25	–	904, 936, 1021, 1064, 1118	1210	1546, 1580	–
26	–	913, 954, 1026, 1065, 1119	1209	1543, 1578	–
28	–	924, 965, 1065, 1108, 1127	1211	1541, 1581	–
29	858	926, 963, 1027, 1066, 1107, 1128	1213	1540, 1582	–
27	–	913, 954, 1034, 1063, 1120, 1166	1210	1542, 1560	1698

Для комплексів **26**, **28**, **29** та **27** з функціоналізованими α -фурилдіоксиматними фрагментами спостерігається гіпсохромний зсув смуги коливання зв'язків (N – O) по відношенню до вихідного комплексу **25**. Смука валентних коливань зв'язків азометинової групи (C = N) для всіх функціоналізованих комплексів спостерігається в області 1542-1582 cm^{-1} , що свідчить про подібну будову координаційного поліедру клатрохелатних комплексів заліза(II) з боровмісними апікальними фрагментами. Порівнянно з ІЧ – спектром вихідного комплексу **25** в ІЧ – спектрах модифікованих комплексів спостерігаються характеристичні смуги коливання зв'язків введених замісників: для комплексу **29** при 858 cm^{-1} (ν коливання зв'язку Si–C), для комплексу **27** при 1698 cm^{-1} (ν коливання зв'язку C=O), відповідно.

Аналіз **ЕСП спектрів** розчинів отриманих комплексів (рис. 4.24– 4.25) показав наявність в видимій області широкої безструктурної смуги

поглинання з максимумом в області 445-563 нм в залежності від комплексу. При розкладанні їх на Гаусові компоненти вдалося виділити декілька максимумів поглинання (рис. 4.24).

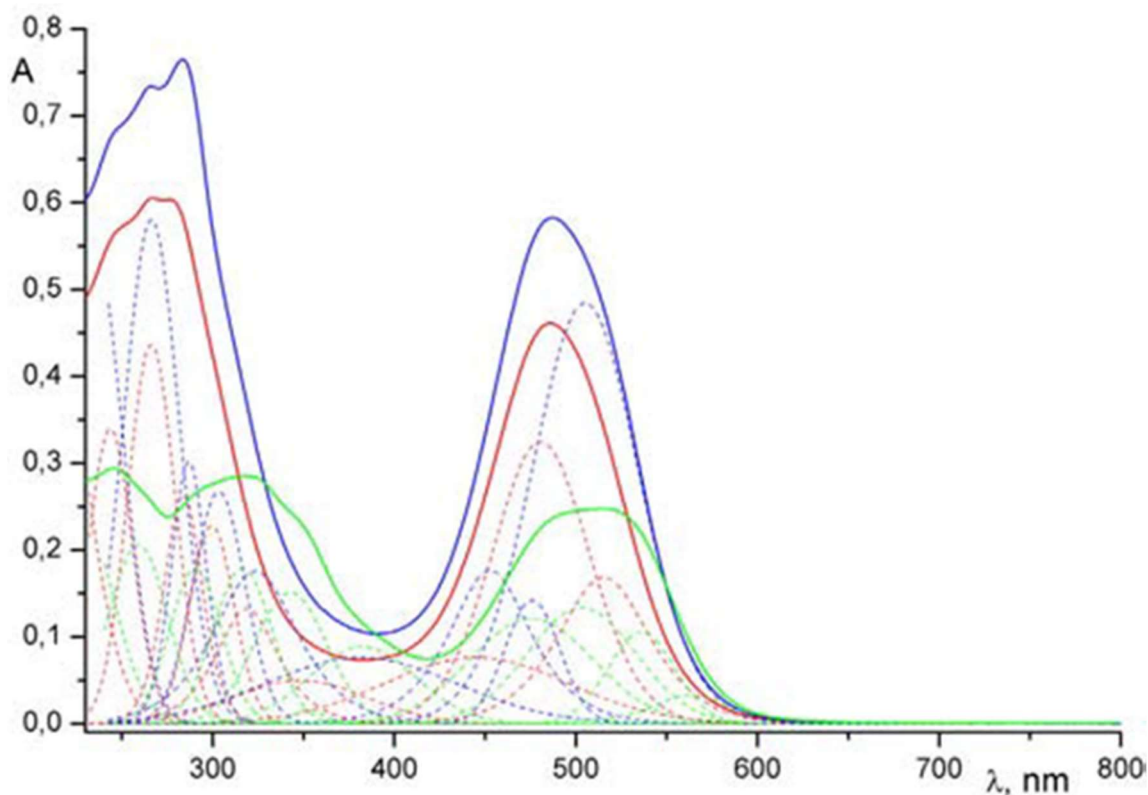


Рисунок 4.24 – Розкладання на Гаусові компоненти ЕСП розчинів в дихлорометані комплексів **25** (червоний), **26** (синій) та **28** (зелений)

Для вихідного клатрохелатного комплексу заліза(II) з α -фурилдіоксиматними реберними фрагментами спостерігається три максимуми при $\lambda = 445, 481, 515$ нм (комплекс **25**) (табл. 4.7). Для комплексу заліза(II) з α -бромомурилдіоксиматними фрагментами та його дизаміщеного триметилсілілацетиленового похідного також спостерігається три максимуми при $\lambda = 452, 476, 505$ нм (комплекс **26**) та при $\lambda = 453, 481, 520$ нм (комплекс **29**). Для функціоналізованих комплексів **27** та **28** спостерігається чотири максимуми при $\lambda = 458, 487, 533, 546$ нм та при $\lambda = 476, 503, 536, 563$ нм відповідно. Ці максимуми відповідають $Fed \rightarrow L\pi^*$ смугам переносу заряду метал – ліганд.

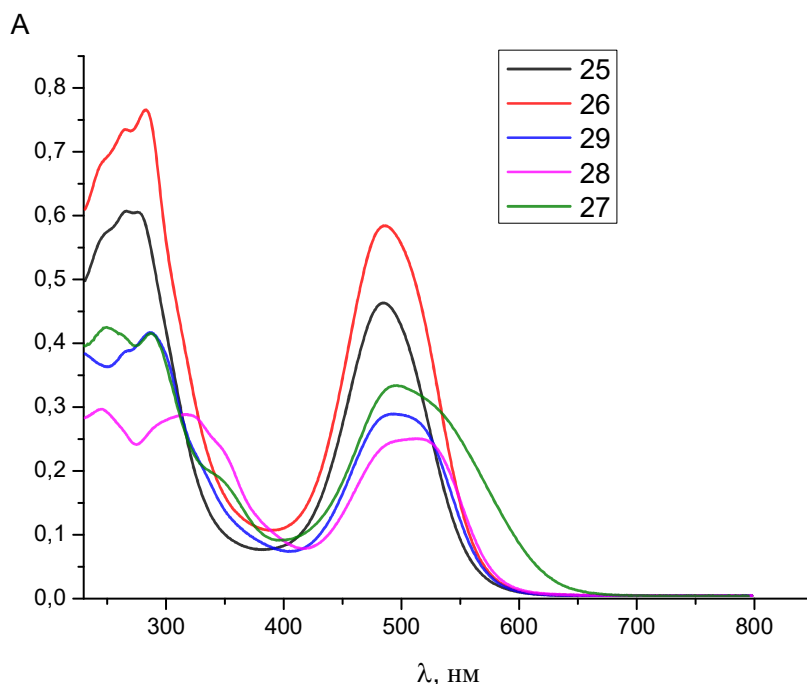


Рисунок 4.25 – ЕСП розчинів клатрохелатних комплексів заліза(II) з α -фурилдіоксиматними хелатуючими фрагментами **25**, **26**, **27**, **28**, та **29**

Слід відмітити, що ЕСП комплексу **26** має найбільшу інтенсивність серед синтезованих комплексів клатрохелатів заліза(II) з нееквівалентними α -фурилдіоксиматними реберними фрагментами (рис. 4.25). Це можна пояснити тим, що атоми бромів являються донорами електронної густини, а клатрохелатний каркас являється – її акцептором, отже в результаті делокалізації позитивного заряду в π -систему ліганду призводить до збільшення інтенсивності в ЕСП. Заміна одного чи двох атомів бромів а α -фурилдіоксиматному фрагменті призводить до зменшення інтенсивності ЕСП.

Якщо порівнювати ЕСП розчинів (табл. 4.7), наприклад, моногліоксиматного клатрохелату заліза(II) $\text{FeBd}_2\text{Gm}(\text{BF})_2$ (**30***), для якого у видимій області спостерігається дві інтенсивні смуги при λ_{max} 400 та 465 нм, що віднесені до $\text{Fed} \rightarrow \text{L}\pi^*$ смуги переносу заряду метал – ліганд, то перехід до клатрохелатного комплексу з α -фурилдіоксиматним хелатуючим фрагментом (**25**) викликає появу нової $\text{Fed} \rightarrow \text{L}\pi^*$ смуги переносу заряду метал – ліганд при

$\lambda_{\max}$ 515 нм, відповідно. В ЕСП розчину бромованого комплексу (**26**) спостерігається суттєвий гіпсохромний зсув (до 10 нм.) по відношенню до вихідного комплексу **25**. У випадку комплексу **28**, який містить фрагменти бензойних кислот, у видимій області з'являється нова смуга при $\lambda_{\max}$ 563 нм, а для комплексу з аміним фрагментом СП при $\lambda_{\max}$ 546 нм, відповідно (табл. 4.7).

Таблиця 4.7 – Положення характеристичних СП в ЕСП ($\lambda_{\max}$, нм.) вихідних, синтезованих комплексів заліза(II) та їх аналогів

Комплекс	$n-\pi^*$, $\pi\rightarrow\pi^*$	$d_{\text{Fe}\rightarrow\pi^*_L}$
25	244 266 284 299 319 348	445 481 515
26	266 287 303 324 381	452 476 505
28	259 290 316 343 353 382	476 503 536 563
29	264 281 300 323 339 393	453 481 520
27	253 267 284 305 340	458 487 533 546
30*	265 271 282 331	460 465

Цей факт може свідчити про значний перерозподіл електронної густини в π супряженому металохелатному каркасі, що є наслідком функціоналізації прусутнього гетероароматичного фрагменту. З цього можна зробити висновок про значний вплив функціоналізуючих гетероароматичних замісників на квазіароматичний клатрохелатний каркас та значного зсуву в зазначених СП.

Смути в УФ області при $\lambda_{\max}$ в області від 230 до 410 нм зумовлені $n-\pi^*$ та $\pi-\pi^*$ -перходами азометинового каркасу та реберних замісників (фенольних, фуранових та ін.).

^1H , ^{13}C , ^{19}F та ^{11}B ЯМР–спектроскопія синтезованих комплексів.
Положення відповідних сигналів ядер протонів, карбону, фтору та бору в

спектрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F та ^{11}B є характерними для *трис*-діокиматних комплексів заліза(II)[12].

В ^1H ЯМР-спектрі комплексів **25-29** спостерігаються сигнали 20-ти протонів чотирьох фенильних замісників в слабкому полі у вигляді мультиплетів (табл. 4.8). Для комплексів **25**, **27** та **29** спостерігається мультиплет 20-ти протонів (20 H, Ph) при 7.26 м.ч, 7.38 м.ч. та 7.41 м.ч. відповідно. Для комплексів **26** та **28** спостерігається розщеплення мультиплету 20-ти протонів (20 H, Ph) на два мультиплети при 7.31 та 7.38 м.ч. (комплекс **26**), та при 7.42 та 7.52 м.ч. для комплексу **28** відповідно. Слід зазначити, що в спектрах функціоналізованих комплексів **26**, **27**, **28** та **29** спостерігається зсув сигналів протонів в більш слабе поле, що пояснюється впливом введених замісників ($\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}-$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-$, *tert*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OOCppz}-$). Також в ЯМР ^1H спектрі комплексів **25-29** спостерігаються сигнали фурильних фрагментів: для вихідного комплексу **25** спостерігаються два мультиплетні сигнали та дублет шести протонів фуранового циклу при 6.55, 7.32 та 7.38 м.ч. відповідно, для бромованого комплексу – два дублетні сигнали чотирьох протонів при 6.60 та 7.53 м.ч.. У модифікованому комплексі з феилкарбоксильним фрагментом **28** спостерігається зсув сигналів протонів фуранового циклу в більш слабе поле при 7.25 та 7.9 м.ч., що пояснюється присутністю акцепторного фрагменту $\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}-$. Навпаки, в комплексі з триметилсілійними групами **29** спостерігається зсув сигналів протонів фуранового циклу в більш слабе поле при 6.85 та 7.49 м.ч., що узгоджується з впливом донорних груп.

Таблиця 4.8 – Дані ^1H , ^{19}F та ^{11}B ЯМР–спектрів для клатрохелатів заліза(II) з α –фурилдіокиматними фрагментами

Комплекс	^1H відн. ТМС, м.ч.		^{19}F відн. м.ч. ($J_{11\text{B}-19\text{F}}$, Гц)	^{11}B відн. $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ м.ч. ($J_{11\text{B}-19\text{F}}$, Гц)
	R (20 H, Ph)	Fu – R'	B-F (O_3BF)	B-F (O_3BF)
25	7.26 (м)	6.55 (м 2H), 7.32 (м 2H), 7.38 (д 2H).	–167.98 (кв) (15)	3.74 (17)(д)
26	7.31 (м), 7.38 (м)	6.60 (д 2H), 7.53 (д 2H).	–109.25 (кв) (15)	3.79 (15)(д)
28	7.42 (м), 7.52 (м)	7.25 (шир. с 2H, Fu) 7.69 (м, 4H, Ph), 7.80 (м, 4H, Ph), 7.90 (м, 2H, Fu)	–	–
29	7.41 (м)	0.28 (с, 18H, CH_3), 6.85 (д, 2H, Fu), 7.49 (д, 2H, Fu)	–168.03(кв) (15)	3.75 (15)(д)
27	7.38 (м, 21H, Ph + Fu)	1.49 (с, 9H, CH_3), 3.08 (м, 4H, CH_2N), 3.49 (м, 4H, CH_2N), 5.49 (д, 2H, Fu, 7.73 (д, 2H, Fu)	–167.80, –168.00 (кв) (15)	3.7, 3.8 (15) (д)

В ^1H ЯМР–спектрах функціоналізованих комплексів спостерігаються сигнали протонів введених замісників: для комплексу **28** два мультиплетні сигнали восьми фенольних протонів двох фрагментів бензойної кислоти при 7.69 та 7.9 м.ч. відповідно; для комплексу **29** синглет 18-ти протонів двох триметилсилільних груп; для комплексу **27** дублет протонів α –бромофуранового кільця при 5.49 м.ч., дублет двох протонів фуранового кільця анельованого з аміном при 7.73 м.ч., мультиплети восьми протонів піперазинового кільця при 3.08 та 3.49 м.ч. відповідно, та синглет 9-ти протонів *трет*-бутоксикарбонілу.

В ^{19}F ЯМР–спектрі вихідного комплексу **25** та біс–модифікованих комплексів **26** та **29** спостерігається один квартетний сигнал атома фтору апікальних фрагментів O_3BF при -167.98 м.ч., -109.25 м.ч. та -168.03 м.ч. відповідно, що свідчить про еквівалентність атомів F апікальних фрагментів O_3BF (табл. 4.8). На відміну від спектру дизаміщених комплексів, в спектрі монозаміщеного комплексу **27** спостерігається два квартетні сигнали атомів фтору при -167.80 та -168.00 м.ч., зумовлені спін-спіноюю взаємодією ^{11}B ($I = 3/2$) – ^{19}F ($I = 1/2$), що вказує на нееквівалентність атомів F двох апікальних фрагментів O_3BF . В ^{11}B ЯМР–спектрі для C_2 симетричних комплексів **25**, **26** та **29** з двома еквівалентними апікальними фрагментами O_3BF спостерігається один дублет в області 3.74 м.ч, 3.79 м.ч. та 3.75 м.ч. відповідно. Для комплексу **27** спостерігається два дублети атомів бору в області 3.7 та 3.8 м.ч., таке щеплення обумовлена взаємодією $^{11}\text{B} - ^{19}\text{F}$ атомів бору з нееквівалентними апікальними групами (табл.4.8).

В $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР–спектрах комплексів з α –фурилдіоксиматними хелатуючими фрагментами **25**, **26**, **27**, **28**, та **29** містять характерні синглетні сигнали атомів вуглецю α –бензидіоксимату $\delta(\text{PhC}=\text{N})$ в області 156.7 – 159.2 м.ч. та фурановмісних фрагментів азометину $\delta(\text{FuC}=\text{N})$ в області 144.0 – 158.8 м.ч. Для C_2 симетричних комплексів **25**, **26**, **27** та **29** спостерігаються синглетні сигнали фурановмісних фрагментів азометину $\delta(\text{FuC}=\text{N})$ тоді як для несиметричного комплексу **28** характерне розщеплення сигналу вуглецю на два синглетні сигнали при 144.2 та 158.8 м.ч. відповідно. Це свідчить про відсутність площини симетрії що проходить через середини хелатних C–C зв’язків в α –діоксиматних фрагментах та інкапсульованого йону заліза.

Також в спектрах функціоналізованих комплексів з’являються мультиплетні сигнали ^{13}C функціоналізуючих замісників $\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}$ –, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}$ – та $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OOCppz}$ – (табл.4.9).

Таблиця 4.9 – Дані $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР–спектрів для функціоналізованих комплексів заліза(II) з нееквівалентними α –фурилдіоксиматними реберними фрагментами

Комплекс	^{13}C (м.ч.)				
	PhC=N	FuC=N	Fu	Ph	R
25	159.2(c)	147.7(c)	114.1(c), 121.5 (c), 145.0(c), 145.3(c)	130.0 (c), 131.1 (c), 132.2(c), 132.5(c),	–
26	156.7(c)	144.0(c)	114.1 (c), 122.2 (c), 144.7(c), 157.3(c)	127.93(c), 129.0(c), 130.2(c), 130.8 (c)	–
28	157.4(c)	153.09(c)	109.8 (c), 122.4 (c), 143.4 (c), 145.2 (c)	128.0(c), 129.2(c), 130.3(c), 130.6(c)	123.9 (c, PhCOOH), 128.5 (c, PhCOOH) 132.1, 133.4 (c, PhCOOH),
29	157.4(c)	144.7(c)	117.2(c), 120.1 (c), 137.2 (c), 142.8 (c)	128.0(c), 129.1(c), 130.3(c), 130.6(c)	0.8 (c, CH ₃), 93.0, 101.9 (c, C $\equiv$ C),
27	157.3(c)	144.2(c) 158.8 (c)	79.9(c), 87.1 (c), 121.0 (c), 123.8 (c), 125.7 (c), 135.9 (c), 144.8 (c)	128.0 (c), 129.2 (c), 130.1 (c), 130.6 (c).	28.1 (c, CH ₃), 42.6 (c, CH ₂ N), 46.0 (c, CH ₂ N), 53.6 (c, C ₉ (<i>t</i> -Bu)), 154.3 (c, C=O)

Отримані результати мультіядерної спектроскопії узгоджуються з даними РСА.

Для комплексів **25**, **26** та **27** отримані монокристали придатні для дослідження методом РСА (рис. 4.26–4.28). Кристалографічні дані та параметри експериментів для кристалів представлені в додатках Г. Основні геометричні параметри наведені в таблиці 4.10. Комплекси з α –

фурилдіоксиматними фрагментами кристалізуються в моноклінній ґратці з просторовими групами $C_{2/c}$ та $P 2_1/c$. Для монокристалу комплексу **26** характерна базоцентрована комірка (просторова група $C_{2/c}$), а для комплексів **25** та **27** – примітивна (просторова група $P 2_1/c$).

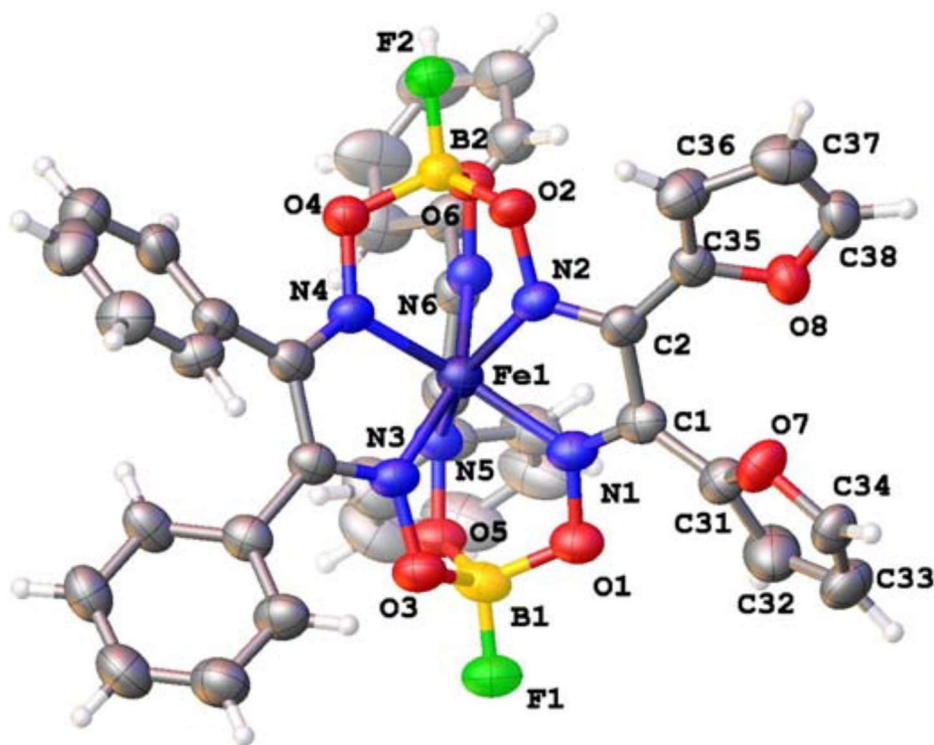


Рисунок 4.26. Молекулярная структура комплексу **25**

Координаційних поліедри FeN_6 комплексів **25**, **26**, **27**, зі значення висот h 2.31, 2.31 та 2.32 Å, відповідно, мають викривлену ТП-ТАП геометрію. Значення кута викривлення ϕ становлять 25,6, 26,2 та 25,1°, величина хелатуючих кутів α (половина кута N – Fe – N в хелатному діоксиматному циклі) знаходяться в діапазоні 39.0-39.2 (табл. 4.10). Середні значення довжин відстаней Fe–N знаходиться в діапазоні 1.908-1.911 Å. Клатрохелатні комплекси заліза(II) з α -бензилдіоксиматними фрагментами та апікальними фрагментами O_3BF зазвичай демонструють найвищі значення кута викривлення ϕ і, відповідно, найнижчі значення висот h їх FeN_6 координаційних поліедрів, що пояснюється стеричним впорядкуванням

об'ємних фенільних замісників яке призводить до зміни геометрії координаційного поліедру.

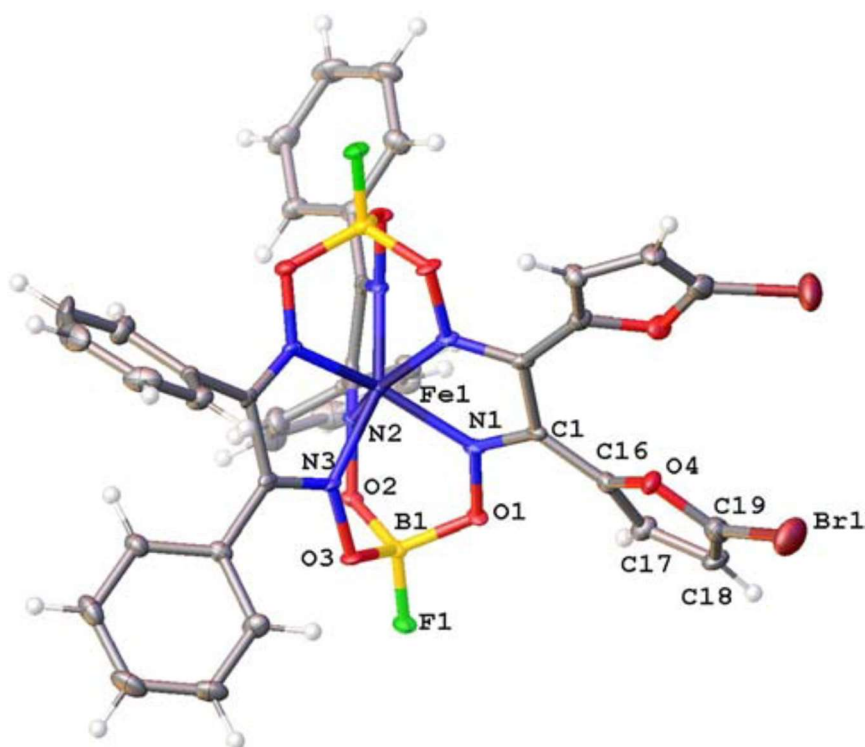


Рисунок 4.27 – Молекулярная структура комплексу **26**

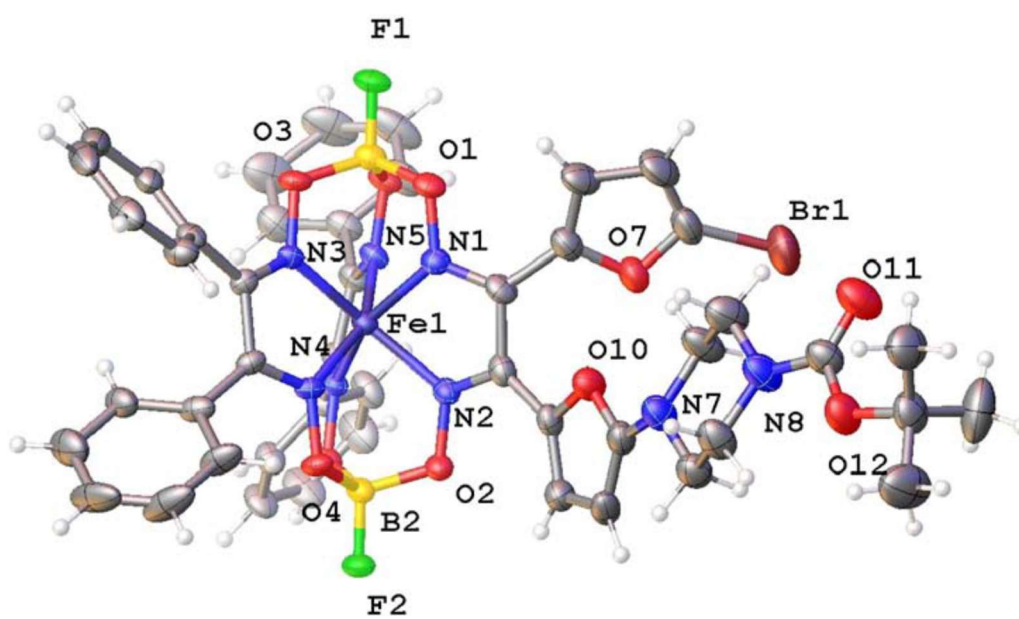


Рисунок 4.28– Молекулярная структура комплексу **27**

Для комплексів з α -фурилдіоксиматними фрагментами встановлені найвищі показники значення кута викривлення φ (25.1–26.2°) для *bis*- α -бензилдіоксиматних комплексів заліза(II) синтезованих на сьогоднішній день (табл. 4.10). Таке поступально-обертальне скорочення їх FeN_6 координаційних поліедрів також призводить до зменшення його висоти h до 2.31 Å.

Таблиця 4.10 – Основні геометричні параметри клатрохелатних комплексів заліза(II) з α -фурилдіоксиматними фрагментами та їх аналогів

Спо лука	Параметри									Літ.
	Fe – N (Å) (серед.)	N – O (Å) (серед.)	B – O (Å) (серед.)	C = N (Å) (серед.)	C – C (Å) (серед.)	N=C – C=N (°)	φ (°)	α (°)	h (Å)	
25	1.908	1.378	1.479	1.308	1.46	9.9	25.6	39.0	2.31	[65]
26	1.907	1.378	1.482	1.312	1.471	9.3	26.2	39.1	2.31	[65]
27	1.911	1.374	1.484	1.309	1.460	13.31	25.1	39.2	2.32	[65]
30*	1.914	1.369	1.479	1.305	1.442	9.4	21.6	39.0	2.34	[85]
31*	1.909	1.370	1.484	1.311	1.433	7.8	23.2	39.1	2.33	[85]
32*	1.895	1.363	1.49	1.32	1.46	8.5	24.2	39.5	2.33	[79]
33*	1.912	1.366	1.508	1.312	1.439	9.6	23.9	39.1	2.33	[45]

Потрібно відмітити, що у клатрохелатів з фурильними фрагментами, які знаходяться в *віц*-положенні ребра, атоми кисню фуранового кільця повернуті один до одного (рис. 4.29), при цьому, відстань між ними r_i (O...O) збільшується при переході від R=H до R=Br з 2,60 до 2,76, зберігаючи при цьому значення кутів A C–O...O між фурильними фрагментами близько 90°, а значення кута B C–O...C зв'язаного з замісником R фуранового циклу становить приблизно 120°.

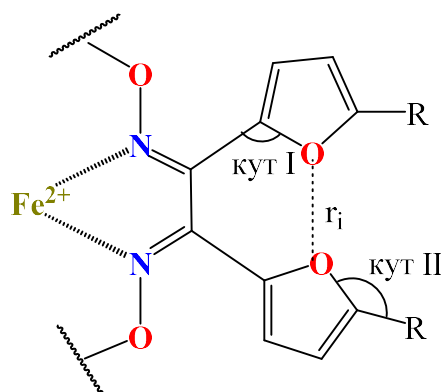


Рисунок 4.29 – Фрагмент молекули клатрохелату заліза(II) з α -фурилдіоксиматними реберними фрагментами

Така геометрія FeN_6 координаційних поліедрів клатрохелатних комплексів заліза(II) з нееквівалентними α -фурилдіоксиматними фрагментами передбачає формування внутрішньомолекулярних електронних пар. Це свідчить про те, що додаткова внутрішньомолекулярна взаємодія між α -фурилдіоксиматними реберними фрагментами викликає більш виражене викривлення жорстких макробіциклічних каркасів за рахунок супряження квазіароматичної системи клітинного остову з π -системами реберних замісників. З цього можна зробити висновок про додаткову внутрішньомолекулярну взаємодію функціоналізованих α -фурилдіоксиматних реберних фрагментів, яка зумовлює більш виражене викривлення жорстких макробіциклічних каркасів.

Висновки до розділу 4

Розроблено методики синтезу несиметричних клатрохелатних комплексів заліза(II) з арильними та гетероарильними термінальними замісниками.

Проведено паладій- та паладій/купрум-промотованого арилування та етинілювання *віц*-дійодозаміщеного клатрохелату заліза(II) та клатрохелатів

з термінальними бромозаміщеними фурановими замісниками. Встановлено умови та особливості перебігу реакцій.

Отримано нові клатрохелатні комплекси $\text{FeBd}_2((\text{EtONapht})_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ (**20**), $\text{FeBd}_2(\text{EtONaphtGmH})(\text{BF})_2$ (**21**), $\text{FeBd}_2(\text{HGm}(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}))(\text{BF})_2$ (**22**), $\text{FeBd}_2((\text{Me}_3\text{Si})\text{C}\equiv\text{CGmH})(\text{BF})_2$ (**23**), $\text{FeBd}_2(((\text{Me}_3\text{Si})\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ (**24**), $\text{FeBd}_2\text{Fd}(\text{BF})_2$ (**25**), $\text{FeBd}_2(\text{Br}_2\text{Fd})(\text{BF})_2$ (**26**), $\text{FeBd}_2(\text{Br}(\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{OOCppz})\text{Fd})(\text{BF})_2$ (**27**), $\text{FeBd}_2((\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2\text{Fd})(\text{BF})_2$ (**28**), $\text{FeBd}_2(((\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Fd})(\text{BF})_2$ (**29**).

Досліджено будову та фізико-хімічні властивості синтезованих сполук. Показано, що незалежно від природи реберних замісників, будова FeN_6 координаційного поліедру залишається практично незмінною, а його геометрія лишається проміжною між ТП та ТАП.

ВИСНОВКИ

В роботі розв'язано наукову та практичну задачу отримання несиметричних реберно-функціоналізованих клатрохелатних комплексів заліза(II) з використанням Cu– та Pd–промотованих реакцій.

1. Розроблено нові підходи до синтезу реберно-функціоналізованих клатрохелатів заліза(II) з трифлуорометильними, перфлуорофенільними та гетероарильними замісниками. Синтезовано 17 нових клатрохелатних комплексів заліза(II). З застосуванням сучасних фізичних та фізико-хімічних методів дослідження встановлено хімічний склад, електронну та просторову будову нових сполук. Молекулярну та кристалічну будову 12 клатрохелатів встановлено РСА:

- геометрія FeN_6 координаційного поліедру усіх синтезованих комплексів є проміжною між тригональною призмою та тригональною антипризмою з величинами кута викривлення φ в межах $23.0\text{--}26.5^\circ$ та довжинами зв'язків Fe–N в діапазоні $1.902\text{--}1.917\text{ \AA}$. Нетиповою виявилась геометрія FeN_6 координаційного поліедру гексайдозаміщеного клатрохелату заліза(II), яка є майже тригональнопризматичною з величиною кута викривлення $\varphi = 4.5^\circ$ та середньою довжиною зв'язку Fe–N $1.890\text{ \AA}$;

- в молекулах клатрохелатних комплексів заліза(II) з α -фурилдіоксиматними хелатуючими групами в *віц*-положенні одного й того ж реберного фрагменту атоми кисню фуранових циклів повернуті один до одного, що свідчить про додаткову взаємодію квазіароматичної системи клатрохелатного остову з π -системами цих ароматичних замісників.

2. Вперше синтезовано несиметричні реберно-функціоналізовані клатрохелати заліза(II) з трифлуорометильними та перфлуороарильними реберними замісниками:

- реалізовано купрум-промотоване трифлуорометилування *віц*-дйодоклатрохелату заліза(II). Встановлено, що у разі використання стандартного трифлуорометилуючого реагенту Руперта–Пракаша домінують

реакції відновлювального гідродегалогенування та відновлювальної димеризації макробіциклічного прекурсора без утворення цільових продуктів. Показано що використання S,S-диметилетилендисульфїду, як додаткового стабілізуючого ліганду для CuCF_3 в реакціях трифлуорометилування електронодефіцитних систем клатрохелатів заліза(II) дозволяє отримати цільові трифлуорометилклатрохелати заліза(II);

– продемонстровано ефективність застосування купратного металорганічного реагенту CuC_6F_5 у реакціях синтезу клатрохелатів заліза(II) з перфлуорофенільними реберними замісниками.

3. Досліджено спектральні та фізико-хімічні властивості клатрохелатів заліза(II) з флуоровмісними замісниками. Виявлено батохромний зсув характеристичних смуг переносу заряду метал – ліганд $\text{Fe } d \rightarrow \text{L } \pi^*$ в електронних спектрах поглинання для клатрохелатів заліза(II) з електроноакцепторними флуоровмісними реберними замісниками. Досліджено зміну величини потенціалів окиснення $\text{Fe}^{2+/3+}$ та відновлення $\text{Fe}^{2+/+}$ інкапсульованого йону в залежності від природи реберних замісників клатрохелатного ліганду.

4. Розроблено та реалізовано нову купрум–промотовану реакцію обміну атомів галогену дихлорооклатрохелату заліза(II). Встановлено, що в умовах реакції Фількінштейна за відсутності купратного каталізу обмін атомів хлору макробіциклічного прекурсору не відбувається. Знайдено, що система CuI – N-метилпіролідон є ефективним реагентом в реакціях міжгалогенного обміну в електронодефіцитних клатрохелатних сполуках.

5. Розроблено та успішно застосовано нові методи направленої реберної функціоналізації галогеноклатрохелатів заліза(II): паладій–промотовані реакції арилування (реакція Сузуки) та паладій/купрум–промотовані реакції етинілування (реакція Соногашира). Встановлено, що дийодоклатрохелат заліза(II) в тандемних реакціях крос–сполучення–гідродегалогенування реагує з утворенням відповідних монозаміщених дегалогенованих продуктів арилування та етинілування.

6. Вперше синтезовано несиметричні клатрохелати заліза(II), молекули яких включають один α -фурилдіоксиматний хелатуючий фрагмент. Встановлено, що в умовах реакцій Pd-промотованого арилювання/етинілювання термінальних бромопохідних утворюються відповідні *bis*-функціоналізовані клатрохелати заліза(II) з арильними або етинільними групами.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Voloshin, Y. Z.; Varzatskii, O. A.; Bubnov, Y. N. Cage complexes of transition metals in biochemistry and medicine. *Russ. Chem. Bull Int. Ed.* **2007**, *56*, 577 – 605.
2. Varzatskii, O.; Shul'ga, S.; Novikov, V.; Belov, A.; Makarenko, I.; Dubey, I.; Krivorotenko, D.; Negrutska, V.; Zhizhin, K.; Kuznetsov, N.; Bubnov, Y. Clathrochelate complexes as promising molecular scaffolds for new biomimetic systems and (radio)pharmaceuticals. In: Kessissoglou D, Salifoglou T (eds) Proceedings of 10th European biological inorganic chemistry conference, EUROBIC 10, April, 30, Thessaloniki, Greece, **2010**.
3. Voloshin, Y. Z.; Novikov, V. V.; Nelyubina, Y. V. Recent advances in biological applications of cage metal complexes. *RSC. Adv.* **2015**, *5*, 72621 – 72637.
4. Donnelly, P. S. The role of coordination chemistry in the development of copper and rhenium radiopharmaceuticals, *Dalton. Trans.* **2011**, *40*, 999 – 1010.
5. Millet, P; Mbemba, N.; Grigoriev, S.A.; Fateev, V. N.; Aukauloo, A.; Etiévant, C. Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives. *Int. J. Hydr. Energy.* **2011**, *36*, 4134 – 4142.
6. Nguyen, M. D.; Ranjbari, A.; Catala, L.; Brisset, F.; Millet, P.; Aukauloo, A. Implementing molecular catalysts for hydrogen production in proton exchange membrane water electrolyzers. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2435 – 2444.
7. Islamova, R. M. Iron compounds in controlled radical polymerization: Ferrocenes, (clathro)chelates, and porphyrins. *Russ. J. Gen. Chem.* **2016**, *86*, 125 – 143.
8. Losytskyy, M. Y.; Kovalska, V. B.; Varzatskii, O. A.; Sergeev, A. M.; Yarmoluk, S. M.; Voloshin, Y. Z. Interaction of the iron(II) cage complexes with proteins: protein fluorescence quenching study. *J. Fluoresc.* **2013**, *23*, 889 – 895.
9. Deng, H.; Bloomfield, V. A. Structural effects of cobalt-amine compounds on DNA condensation. *Biophys. J.* **1999**, *77*, 1556 – 1561.

- 10 Losytskyy, M. Y.; Kovalska, V. B.; Varzatskii, O. A.; Sergeev, A. M.; Yarmoluk, S. M.; Voloshin, Y. Z. Interaction of the iron(II) cage complexes with proteins: protein fluorescence quenching study. *J. Fluoresc.* **2013**, *23*, 889 – 895.
- 11 Mokhir, A.; Krämer, R.; Voloshin, Y. Z.; Varzatskii, O. A. Synthesis and DNA binding properties of dioxime–peptide nucleic acids. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2004**, *14*, 2927 – 2930.
- 12 Костромина, Н. А.; Волошин, Я. З.; Назаренко, А. Ю. *Клатрохелаты: синтез, строение, свойства*; Наукова думка: Киев, 1992.
- 13 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.
- 14 Boston, D. R.; Rose, N. J. An Encapsulation Reaction Synthesis of Clathro Chelate 1,8-Bis(fluoroboro)-2,7,9,14,15,20-hexaoxa-3,6,10,13,16,19-hexaaza-4,5,11,12,17,18-hexamethyl-bicyclo[6.6.6]eicosa-3,5,10,12,16,18-hexaenecobalt. *J. Amer. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6859 – 6860.
- 15 Umland, F; Fedder, W.; von Schnering, H. G. Polynuclear chelates of α -dioximes. *Proc. International Conf. on Coord. Chem. XII*. Sydney, Australia, 1969; pp. 46 - 47.
- 16 Pedersen, C. J. Cyclic Polyethers and their Complexes with Metal Salts. *J. Amer. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495 – 2496.
- 17 Lehn, J.M. Design of Organic Complexing Agents. Strategies towards properties. *Struct. and Bond.* **1973**, *16*, 1 – 69.
- 18 Dietrich, B.; Lehn, J.M.; Sauvage, J. P. Diaza–Polyoxa–Macrocycles and Macrobicycles. *Tetrahedron Lett.* **1969**, *34*, 2885 – 2888.
- 19 Lehn, J. M. Cryptates: the chemistry of macropolycyclic inclusion complexes. *Accounts of Chemical Research.* **1978**, *11*, 49 – 57.
- 20 Lehn, J.M.; Sauvage, J. P. Cation and Cavity Selectivities of Alkali and Alkaline-earth «Cryptates». *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, *9*, 440 – 441.
- 21 Chenye, J.; Lehn, J.M. Protone Cryptates. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, *8*, 487 – 489.

- 22 Peng, S.M.; Gordon, G.C.; Goedken, U. L. Template Condensations: Metal Ion Directed Syntheses of Macrocyclic Complexes from 2,3-Butanedione Dihydrazone and Aldehydes or Ketones. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 119 – 126.
- 23 Peng, S.M.; Goedken, U. L. Cofacial Dimer of a Dihydrooctaaza14.annulene Complex Containing a Nickel-Nickel bond and Related Monomeric Complexes. *J. Amer. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8500 – 8510.
- 24 Goedken, U. L.; Peng, S. M. Crystal and Molecular Structure of an Octaaza14.annulene Complex of Nickel (II). *J. Amer. Chem Soc.* **1973**, *95*, 5773–5775.
- 25 Belinski, J.A.; Squires, M. E.; Kuchna, J. M.; Bennett, B. A.; Grzybowski, J. J. The Synthesis and Characterization of Mononuclear and Binuclear Iron(II) Clathrochelate Complexes Derived from 2,3-Butanedione Oxime Hydrazone. *J. Coord. Chem.* **1988**, *19*, 159 – 169.
- 26 Voloshin, Y.; Belaya, I.; Krämer, R. *The encapsulation phenomenon: synthesis, reactivity and applications of caged Ions and molecules*; Springer: Heidelberg, 2016.
- 27 Волошин, Я. З.; Назаренко, А. Ю. Кинетика темплатного синтеза и разложения макробициклического комплекса железа (II). *Докл. АН УССР. Сер.Б.* 1985, *10*, 34 – 38.
- 28 Фегтле, Ф.; Вебер, Э. *Химия комплексов “гость-хозяин”. Синтез, структуры и применения*; Мир: Москва, 1988.
- 29 Яцимирский, К. Б.; Кольчинский, А. Г.; Павлищук, В. В.; Таланова, Г. Г. *Синтез макроциклических соединений*; Наукова Думка: Киев, 1987.
- 30 Izzat, R. M.; Christenson, J. J. *Synthesis of Macrocycles. The Design of Selective Complexing*; Jonh Wiley & sons: New York, 1987.
- 31 Voloshin, Y. Z.; Kostromina, N. A.; Krämer, R. *Clathrochelates: synthesis, structure and propertie*; Elsevier: Amsterdam, 2002.

32 Варзацкий, О. А. Клатрохелатные комплексы d-металлов различной природы, симметрии и функциональности: стратегия синтеза, строение и реакционная способность. Автореф. дисс. ...канд. хим. наук, ИОНХ им. В.И. Вернадского НАН Украины, Ивано-Франковск, 2016.

33 Varzatskii, O. A.; Palchik, A. V.; Starikova, Z. A.; Antipin, M. Y.; Lebed, E. G.; Bubnov, Y. N. 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.

34 Gerbelev, N. V.; Arion, V. B.; Burgess, J. P. *Template Synthesis of Macrocyclic Compounds*; Wiley: New York, 1999.

35 Voloshin, Y. Z.; Lebedev, A. Y.; Novikov, V. V.; Dolganov, A. V.; Vologzhanina, A. V.; Lebed, E. G.; Pavlov, A. A.; Starikova, Z. A.; Buzin, M. I.; Bubnov, Y. N. 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.

36 Jansze, S.; Cecot, G.; Wise, M. D.; Zhurov, K. O.; Ronson, T. K.; Castilla, A. M.; Finelli, A.; Pattison, P.; Solari, E.; Scopelliti, R.; Zelinskii, G. E.; Vologzhanina, A. V.; Voloshin, Y. Z.; Nitschke, J.; Severin, K. Ligand aspect ratio as a decisive factor for the self-assembly of coordination cages. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 2046 – 2054.

37 Wise, M. D.; Ruggi, A.; Pascu, M.; Scopelliti, R.; Severin, K. Clathrochelate-based bipyridyl ligands of nanoscale dimensions: easy-to-access building blocks for supramolecular chemistry. *Chem. Sci.* **2013**, 4, 1658 – 1662.

38 Voloshin, Y. Z.; Varzatskii, O. A.; Belov, A. S.; Lebedev, A. Y.; Makarov, I. S.; Gurskii, M. E.; Antipin, M. Y.; Starikova, Z. A.; Bubnov, Y. N. Cage iron(II) complexes with apical and ribbed adamantyl substituents: The creation of second (hydrophobic) shell of an encapsulated metal ion. *Inorg. Chim. Acta.* **2007**, 360, 1543 – 1554.

- 39 Liu W, Huang W, Chen CH, Pink M, Lee D (2012) Charge injection and transport in metal-containing conducting polymers: spectroelectrochemical mapping of redox activities. *Chem Mater* 24:3650–3658
- 40 Zelinskii, G. E.; Pavlov, A. A.; Belov, A. S.; Belaya, I. G.; Vologzhanina, A. V.; Nelyubina, Y. V.; Efimov, N. N.; Zubavichus, Y. V.; Bubnov, Y. N.; Novikov, V. V.; Voloshin, Y. Z. Perfluoroarylation of iron(II) di- and hexaiodoclathrochelates: synthesis, X-ray structure and properties of the first cage complexes with inherent pentafluorophenyl substituent(s). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 18, 3178 – 3184.
- 41 Novikov, V. V.; Ananyev, I. V.; Pavlov, A. A.; Fedin, M. V.; Lyssenko, K. A.; Voloshin, Y. Z. Spin crossover anticooperativity induced by weak intermolecular interactions. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 496 – 500.
- 42 Voloshin, Y. Z.; Varzatskii, O. A.; Vorontsov, I. I.; Antipin, M. Y.; Lebedev, A. Y.; Belov, A. S.; Palchik, A. V. Template synthesis and structures of apically functionalized iron(II) clathrochelates. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2003**, 52, 1552 – 1561.
- 43 Belov, A. S.; Zelinskii, G. E.; Varzatskii, O. A.; Belaya, I. G.; Vologzhanina, A. V.; Dolganov, A. V.; Novikov, V. V.; Voloshin, Y. Z. Molecular design of cage iron(II) and cobalt(II, III) complexes with a second fluorine-enriched superhydrophobic shell. *Dalton. Trans.* **2015**, 44, 3773 – 3784.
- 44 Voloshin, Y. Z.; Varzatskii, O. A.; Palchik, A. V.; Vorontsov, I. I.; Antipin, M. Y.; Lebed, E. G. Template synthesis and structure of mono- and trisubstituted ribbed-functionalized iron(II) clathrochelates. *Inorg. Chim. Acta.* **2005**, 358, 131 – 146.
- 45 Belov, A. S.; Belaya, I. G.; Novikov, V. V.; Starikova, Z. A.; Polshin, E. V.; Dolganov, A. V.; Lebed, E. G. Structure, spectral and electrochemical properties of the 2,6-di-*tert*-butylphenol-functionalized iron and cobalt(II) clathrochelates and their phenylsulfide analogs. *Inorg. Chim. Acta.* **2013**, 394, 269 – 281.

46 Voloshin, Y. Z.; Varzatskii, O. A.; Belov, A. S.; Starikova, Z. A.; Dolganov, A. V.; Magdesieva, T. V. New antimony-capped iron(II) and cobalt(III) clathrochelate precursors of the polytopic hybrid cage complexes: Synthesis, X-ray structures and electrochemistry. *Polyhedron*. **2008**, 27, 325 – 334.

47 Voloshin, Y. Z.; Varzatskii, O. A.; Korobko, S. V.; Antipin, M. Y.; Vorontsov, I. I.; Lyssenko, K. A.; Kochubey, D. I.; Nikitenko, S. G.; Strizhakova, N. G. Pathways of directed synthesis of C_2 -unsymmetric iron(II) clathrochelates and polyclathrochelates starting from antimony- and germanium-containing precursors. *Inorg. Chim. Acta*. **2004**, 357, 3187 – 3204.

48 Voloshin, Y. Z.; Korobko, S. V.; Dolganov, A. V.; Novikov, V. V.; Vologzhanina, A. V.; Bubnov, Y. N. New types of the germanium-capped clathrochelate iron(II) and cobalt(III) tris-dioximates: the synthesis, structure and electrochemical properties. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, 14, 1043 – 1047.

49 Belaya, I. G.; Svidlov, S. V.; Dolganov, A. V.; Zelinskii, G. E.; Potapova, T. V.; Vologzhanina, A. V.; Varzatskii, O. A.; Bubnov, Y. N.; Voloshin, Y. Z. Apically linked iron(II) α -dioximate and α -oximehydrazonate bis-clathrochelates: synthesis, structure and electrocatalytic properties. *Dalton. Trans.* **2013**, 42, 13667 – 13678.

50 Voloshin, Y. Z.; Varzatskii, O. A.; Vorontsov, I. I.; Antipin, M. Y.; Lebedev, A. Y.; Belov, A. S.; Strizhakova, N. G. Ribbed-functionalized iron(II) tris-dioximate clathrochelates with pendant fragments of various types: synthetic pathways, structures, and properties. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2004**, 53, 92 – 98.

51 Voloshin, Y. Z.; Belov, A. S.; Lebedev, A. Y.; Varzatskii, O. A.; Antipin, M. Y.; Starikova, Z. A.; Kron, T. E. Synthesis and structure of the first ribbed-functionalized quinoxaline clathrochelate: design of cage complexes for efficient intercalation into DNA structure. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2004**, 53, 1218 – 1222.

52 Voloshin, Y. Z.; Varzatskii, O. A.; Starikova, Z. A.; Antipin, M. Y.; Lebedev, A. Y.; Belov, A. S. Supramolecular organization of the crystals of

allylsulfide clathrochelate: influence of the nature of solvate molecules. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2004**, *53*, 1496 – 1502.

53 Belaya, I. G.; Belov, A. S.; Platonov, V. E.; Maksimov, A. M.; Vologzhanina, A. V.; Starikova, Z. A.; Dolganov, A. V.; Novikov, V. V.; Bubnov, Y. N. Formation of the second superhydrophobic shell around an encapsulated metal ion: synthesis, X-ray structure and electrochemical study of the clathrochelate and bis-clathrochelate iron(II) and cobalt(II, III) dioximates with ribbed perfluoroarylsulfide substituents. *Dalton. Trans.* **2012**, *41*, 737 – 746.

54 Kuznetsov, N. T.; Belaya, I. G.; Dolganov, A. V.; Zelinskii, G. E.; Matveev, E. Y.; Zhizhin, K. Y.; Voloshin, Y. Z.; Bubnov, Y. N. First example of the ribbed-functionalized iron(ii) clathrochelate with six pendant *closo*-borate substituents. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2011**, *60*, 2518 – 2521.

55 Burdukov, A. B.; Boguslavsky, E. G.; Reznikov, V. A.; Pervukhina, N. V.; Vershinin, M. A.; Voloshin, Y. Z.; Varzatskii, O. A.; Bubnov, Y. N. Cage complexes as a molecular scaffold for assembling of polyfunctional and multicentered systems: Synthesis and structures of the first nitroxide clathrochelates. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2005**, *54*, 1125 – 1130.

56 Voloshin, Y. Z.; Varzatskii, O. A.; Zhizhin, K. Y.; Kuznetsov, N. T.; Bubnov, Y. N. Cage complexes as a molecular scaffold for polyfunctional and polytopic systems: Synthesis of the first *closo*-borate iron(II) clathrochelate. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2006**, *55*, 22 – 25.

57 Voloshin, Y. Z.; Varzatskii, O. A.; Belov, A. S.; Bubnov, Y. N. Cage complexes as a molecular “scaffold” for assembling of polyfunctional and multicentered systems: Synthesis of ribbed-functionalized dopamine-containing iron(II) clathrochelate and its properties as a receptor for boric acid. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2006**, *55*, 1119 – 1125.

58 Burdukov, A. B.; Vershinin, M. A.; Pervukhina, N. V.; Voloshin, Y. Z.; Varzatskii, O. A. Reactivity of iron(II) dichloride clathrochelate: Synthesis and properties of mono- and disubstituted amino clathrochelates. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2006**, *55*, 1982 – 1988.

59 Vershinin, M. A.; Burdukov, A. B.; Boguslavskii, E.G.; Pervukhina, N. V.; Kuratieva, N. V.; Eltsov, I. V.; Reznikov, V. A.; Varzatskii, O. A.; Voloshin, Y. Z.; Bubnov, Y. N. The first monoribbed-functionalized tris-dioximate iron(II) clathrochelate with two inherent NH_2 -substituents, its reactivity, acid-base and coordination-chemical properties. *Inorg. Chim. Acta.* **2011**, 366, 91 – 97.

60 Belov, A. S.; Prihod'ko, A. I.; Novikov, V. V.; Vologzhanina, A. V.; Bubnov, Y. N.; Voloshin, Y. Z. 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**, 28, 4507 – 4514.

61 Belov, A. S.; Vologzhanina, A. V.; Novikov, V. V.; Negrutska, V. V.; Dubey, I. Y.; Mikhailova, Z. A.; Lebed, E. G.; Voloshin, Y. Z. Synthesis of the first morpholine-containing iron (II) clathrochelates: A new class of efficient functionalized transcription inhibitors. *Inorg. Chim. Acta.* **2014**, 421, 300 – 306.

62 Vershinin, M. A.; Burdukov, A. B.; Pervukhina, N. V.; Eltsov, I. V.; Varzatskii, O. A.; Voloshin, Y. Z. The first example of the alkoxy-containing iron(ii) tris-dioximate clathrochelate: synthesis, structure, and properties. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2008**, 57, 1309 – 1313.

63 Belov, A. S.; Zelinskii, G. E.; Lebed, E. G.; Vologzhanina, A. V.; Voloshin, Y. Z. Novel N_2^- , S_2^- and O_2^- -alicyclic iron(ii) di- and tetrachloroclathrochelates and supramolecular architecture of their crystals. *Paper presented at the VIIIth international symposium «Design and synthesis of supramolecular architectures»*, Kazan, Russia, April 25–29, 2016.

64 Burdukov, A. B.; Šipoš, R.; Vershinin, M. A.; Pervukhina, N. V.; Kuratieva, N. V.; Plyusnin, P. E.; Eltsov, I. V.; Voloshin, Y. Z. Two alternative approaches to modification of a cage complex: nucleophilic substitution and electrophilic addition for the synthesis of an iron(II) clathrochelate with an annulated imidazole fragment. *J. Coord. Chem.* **2015**, 68, 3894 – 3902.

65 Varzatskii, O. A.; Denisenko, I. N.; Belov, A. S.; Vologzhanina, A. V.; Bubnov, Y. N.; Volkov, S. V.; Voloshin, Y. Z. Metal-catalyzed cross-coupling

reactions of iron(II) cage complexes: new furyl-containing macrobicyclic scaffold, a reactive halogenoclathrochelate precursor and its ribbed-functionalized derivatives. *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, *44*, 134 – 138.

66 Vershinin, M. A.; Burdukov, A. B.; Eltsov, I. V.; Reznikov, V. A.; Boguslavsky, E. G.; Voloshin, Y. Z. Unexpected radical substitution of the dichlorine-containing iron(II) clathrochelate with 1,4-dioxane derivatives: Novel approach to functionalization of its macrobicyclic framework. *Polyhedron*. **2011**, *30*, 1233 – 1237.

67 Vershinin, M. A.; Burdukov, A. B.; Starikova, Z. A.; Novikov, V. T. V.; Voloshin, Y. Z. Reactions of dichloro-substituted iron(ii) clathrochelate with 1,4-dioxane radical derivatives: synthesis, structure, and spectral characteristics of the dioxane ring opening product in the ribbed fragment of the macrobicyclic ligand. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2011**, *60*, 2510 – 2517.

68 Burdukov, A. B.; Vershinin, M. A.; Pervukhina, N. V.; Kozlova, S. G.; Eltsov, I. V.; Voloshin, Y. Z. Free-radical reactions of the tris-dioximate clathrochelates: synthesis and X-ray structure of the first cyclohexyl-substituted monoribbed-functionalized macrobicyclic iron(II) complex. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2011**, *60*, 2504 – 2509.

69 Vershinin, M. A.; Burdukov, A. B.; Pervukhina, N. V.; Eltsov, I. V.; Voloshin, Y. Z.) Free-radical reaction of the iron(II) dichloroclathrochelate with tetrahydrofuran radical derivatives: synthesis and structure of the monotetrahydrofuryl-containing cage complex. *Macroheterocycles*. **2012**, *5*, 11 – 16.

70 Vershinin, M. A.; Burdukov, A. B.; Pervukhina, N. V.; Eltsov, I. V.; Voloshin, Y. Z. Free-radical reaction of iron(II) dichloroclathrochelate with 1,3-dioxolane radical derivative: synthesis and structure of macrobicyclic tris-dioximate bearing 1,3-dioxolan-2-yl ribbed substituent. *Macroheterocycles*. **2015**, *8*, 71 – 74.

71 Vershinin, M. A.; Burdukov, A. B.; Pervukhina, N. V.; Eltsov, I. V.; Voloshin, Y. Z. Stereoselective C-alkylation of an iron(II) dichloroclathrochelate

via free-radical reactions with alcohols. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *30*, 159 – 162.

72 Vershinin, M. A.; Burdukov, A. B.; Pervukhina, N. V.; Eltsov, I. V. Structure of the product of free-radical substitution of chlorine atoms in iron(II) clathrochelate with two ethanol fragments. *J. Struct. Chem.* **2015**, *56*, 379 – 381.

73 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.

74 Varzatskii, O. A.; Voloshin, Y. Z.; Korobko, S. V.; Shulga, S. V.; Krämer, R.; Belov, A. S.; Vologzhanina, A. V.; Bubnov, Y. N. 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.

75 Varzatskii, O. A.; Voloshin, Y. Z.; Stuzhin, P. A.; Shul'ga, S. V.; Volkov, S. V.; Vologzhanina, A. V.; Lebed, E. G.; Bubnov, Y. N. New cadmium-promoted reaction of a C-nucleophile: Synthesis and X-ray structure of the first dicyanopyrazine iron(II) clathrochelate. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 1504 – 1507.

76 Voloshin, Y. Z.; Varzatskii, O. A.; Shul'ga, S. V.; Denisenko, I. N.; Vologzhanina, A. V.; Bubnov, Y. N. Copper(I)-promoted halogen exchange in the iron(II) dichloroclathrochelate. *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *17*, 128 – 131.

77 Varzatskii, O. A.; Denisenko, I. N.; Volkov, S. V.; Dolganov, A. V.; Vologzhanina, A. V.; Bubnov, Y. N.; Voloshin, Y. Z. First example of perfluoroalkylation of a quasi-aromatic encapsulating ligand: 2,5-dithiahexane-assisted reaction of the iron(II) diiodoclathrochelate with trifluoromethylcopper(I). *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *33*, 147 – 150.

78 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 hexaiodoclathrochelates: synthesis, X-ray structure and properties of the first cage complexes with inherent pentafluorophenyl substituent(s). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 18, 3178 – 3184.

79 Voloshin, Y. Z.; Belov, A. S.; Varzatskii, O. A.; Shul'ga, S. V.; Stuzhin, P. A.; Starikova, Z. A.; Lebed, E. G.; Bubnov, Y. N. Synthesis and structure of the first clathrochelate iron(II) tris-dioximates with inherent nitrile substituent(s) and new dehalogenation – reduction reaction at a quasi-aromatic macrobicyclic framework. *Dalton. Trans.* **2012**, 41, 921 – 928.

80 Svidlov, S. V.; Varzatskii, O. A.; Potapova, T. V.; Vologzhanina, A. V.; Bukalov, S. S.; Leites, L. A.; Voloshin, Y. Z.; Bubnov, Y. N. C-carboranylation of a quasi-aromatic iron(II) cage complex and its organic aromatic analog by the metal-promoted (catalyzed) cross-coupling reactions. *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, 43, 142 – 145.

81 Varzatskii, O. A.; Shul'ga, S. V.; Belov, A. S.; Novikov, V. V.; Dolganov, A. V.; Vologzhanna, A. V.; Voloshin, Y. Z. Copper (I)-and copper (0)-promoted homocoupling and homocoupling-hydrodehalogenation reactions of dihalogenoclathrochelate precursors for C-C conjugated iron (II) bis-cage complexes. *Dalton. Trans.* **2014**, 43, 17934 – 17948.

82 Denisenko, I. N.; Varzatskii, O. A.; Selin, R. A.; Belov, A. S.; Lebed, E. G.; Vologzhanina, A. V.; Zubavichus, Y. V.; Voloshin, Y. Z. Extension and functionalization of an encapsulating macrobicyclic ligand using palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura and Sonogashira reactions of iron(II) dihalogenoclathrochelates with inherent halogen substituents. *RSC Adv.* **2018**, 8, 13578 – 13587.

83 Voloshin, Y. Z.; Zavodnik, V. E.; Varzatskii, O. A.; Belsky, V. K.; Palchik, A. V.; Strizhakova, N. G.; Vorontsov, I. I.; Antipin, M. Yu. Clathrochelate monoribbed-functionalized iron(II) α -dioximates: synthetic pathways and structural and electrochemical features. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 6, 1193–1202.

84 Varzatskii, O. A.; Novikov, V. V.; Shulga, S. V.; Belov, A. S.; Vologzhanina, A. V.; Negrutska, V. V.; Dubey, I. Y.; Bubnov, Y. N.; Voloshin, Y.

Z. Copper-promoted reductive homocoupling of quasi-aromatic iron(II) clathrochelates: boosting the inhibitory activity in a transcription assay. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 3166 - 3168.

85 Voloshin, Y. Z.; Varzatskii, O. A.; Palchik, A.V.; Polshin, E. V.; Maletin, Y. A.; Strizhakova, N. G. Synthesis, spectral and electrochemical characteristics of asymmetrical iron (II) tris- dioximates. *Polyhedron.* **1998**, 17, 4315 – 4326.

86 Voloshin, Y. Z.; Varzatskii, O. A.; Korobko, S. V.; Chernii, V. Y.; Volkov, S. V.; Tomachynski, L. A.; Pehn'o, V. I.; Antipin, M. Y.; Starikova, Z. A.; Ditopic Macropolycyclic Complexes: Synthesis of Hybrid Phthalocyaninoclathrochelates. *Inorg.Chem.* **2005**, 44, 822–824.

87 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.

88 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.; Bubnov, Y. N. Tris-dioximate cobalt(I, II, and III) clathrochelates: stabilization of different oxidation and spin states of an encapsulated metal ion by ribbed functionalization. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 34, 5401 – 5415.

89 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) hexabromoclathrochelates: structural, magnetic, redox and electrocatalytic behavior. *Dalton. Trans.* **2015**, 44, 2476 – 2487.

90 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.

- 91 Finkelstein, H. Darstellung organischer Jodide aus den entsprechenden Bromiden und Chloriden. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*. **1910**, *43*, 1528 – 1532.
- 92 Hitzke, J. La fluoration par KF de perhalogenes organiques aromatiques en presence de faibles quantites de sulfolane ou d'eau. Spectres de nasses des melanges obtenus en serie benzenique. *J. Fluor. Chem.* **1981**, *18*, 101 – 115.
- 93 Bissember, A. C.; Banwell, M. G. Microwave-Assisted Trans-Halogenation Reactions of Various Chloro-, Bromo-, Trifluoromethanesulfonyloxy- and Nonafluorobutanesulfonyloxy-Substituted Quinolines, Isoquinolines, and Pyridines Leading to the Corresponding Iodinated Heterocycles. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4893 – 4895.
- 94 Clark, J. H.; Jones, C. W.; Reverse halogenation using supported copper(I) iodide. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, *18*, 1409 – 1410.
- 95 Klapars, A.; Buchwald, S. L. Copper-Catalyzed Halogen Exchange in Aryl Halides: An Aromatic Finkelstein Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14844 – 14845.
- 96 Zanon, J.; Klapars, A.; Buchwald, S. L. Copper-Catalyzed Domino Halide Exchange-Cyanation of Aryl Bromides *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2890 – 2891.
- 97 Chen, M.; Ichikawa, S.; Buchwald, S. L. Rapid and Efficient Copper-Catalyzed Finkelstein Reaction of (Hetero)Aromatics under Continuous-Flow Conditions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1–5.
- 98 Politanskaya, L. V.; Selivanova, G. A.; Panteleeva, E. V.; Tretyakov, E. V.; Platonov, V. E.; Nikul'shin, P. V.; Usachev, S. A. Organofluorine chemistry: promising growth areas and challenges. *Russ. Chem. Rev.* **2019**, *88*, 425 – 569.
- 99 Kirsch, P. *Modern Fluoroorganic Chemistry. Synthesis, Reactivity, Applications*; Wiley: Weinheim, 2013
- 100 Nenajdenko, Ed. V. *Fluorine in Heterocyclic Chemistry*; Springer: Heidelberg, 2014.

- 101 Schlosser, M.; Borel, A.; & Patiny, L. Site Selective Functionalization of Fluorinated Nitrogen Heterocycles. *Fluorinated Heterocycles*. **2009**, 2, 23 – 35.
- 102 Petrov, V.A. *Fluorinated Heterocyclic Compounds: Synthesis, Chemistry, and Applications*; Wiley: New York, 2009.
- 103 Reddy, V. P. *Organofluorine Compounds in Biology and Medicine*; Elsevier: Amsterdam, 2015.
- 104 Ojima, I. *Fluorine in Medicinal Chemistry and Chemical Biology*; Wiley-Blackwell: New York, 2009.
- 105 Nosova, E.V.; Lipunova, G. N.; Charushin, V. N.; Chupakhin, O.N. Fluorine-containing indoles: Synthesis and biological activity. *J. Fluorine Chem.* **2018**, 212, 51 – 106.
- 106 Hughes, E.; Griffin, J. M.; Cooganand, M. P.; Middleton, D. A. Average orientation of a fluoroaromatic molecule in lipid bilayers from DFT-informed NMR measurements of ^1H – ^{19}F dipolar couplings. *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2018**, 20, 18207 – 1821.
- 107 Be'gue', J. P.; Bonnet-Delpon, D. Recent advances (1995–2005) in fluorinated pharmaceuticals based on natural products. *J. Fluorine Chem.* **2006**, 127, 992 – 1012.
- 108 Kirk, K. L. Fluorination in Medicinal Chemistry: Methods, Strategies, and Recent Developments Organic Process Research & Development **2008**, 12, 305 – 321.
- 109 Niello, M., Cintulova, D., Hellsberg, E., Jäntschi, K., Holy, M., Ayatollahi, L. H.; Sitte, H. H. para-Trifluoromethyl-methcathinone is an allosteric modulator of the serotonin transporter. *Neuropharmacology*. 2019, 1 – 12.
- 110 Gillis, E. P.; Eastman, K. J.; Hill, M. D.; Donnelly, D. J.; Meanwell, N. A. Applications of Fluorine in Medicinal Chemistry. *J. Med. Chem.* **2015**, 58, 8315 – 8359.
- 111 Мечев, Д. С.; Щербіна, О. В. Позитронна емісійна томографія – теоретичні та клінічні аспекти. Національна медична академія післядипломної освіти ім. П. Л. Шупика Сучасні медичні технології, № 1, 2011

- 112 Furuya, T.; Kamlet, A. S.; Ritter, T. Catalysis for fluorination and trifluoromethylation. *Nature*. **2011**, *473*, 470 – 477.
- 113 Hull, K. L.; Anani, W. Q.; Sanford, M. S. Palladium-catalyzed fluorination of carbon–hydrogen bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7134 – 7135.
- 114 Ball, N.D.; Sanford, M. S. Synthesis and reactivity of a mono-*s*-aryl palladium(IV) fluoride complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3796 – 3797.
- 115 Wang, X.; Mei, T. S.; Yu, J. Q. Versatile Pd(OTf)₂·2H₂O-catalyzed ortho-fluorination using NMP as a promoter. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7520 – 7521.
- 116 Keaveney, S. T.; Schoenebeck, F. Palladium-Catalyzed Decarbonylative Trifluoromethylation of Acid Fluorides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4073 – 4077.
- 117 Furuya, T.; Ritter, T. Carbon-2-fluorine reductive elimination from a high-valent palladium fluoride. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10060 – 10061.
- 118 Furuya, T.; Benitez, D.; Tkatchouk, E.; Strom, A. E.; Tang, P.; Goddard, W. A.; Ritter, T. Mechanism of C2F reductive elimination from palladium(IV) fluorides. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3793 – 3807.
- 119 Grushin, V. V.; Marshall, W. J. Ar–F reductive elimination from palladium(II) revisited. *Organometallics*. **2007**, *26*, 4997 – 5002.
- 120 Watson, D. A.; Su, M.; Teverovskiy, G.; Zhang, Y.; Garcia-Fortanet, J.; Kinzel, T.; Buchwald, S. L. Formation of ArF from LPdAr(F): catalytic conversion of aryl triflates to aryl fluorides. *Science*. **2009**, *325*, 1661 – 1664.
- 121 Tang, P.; Furuya, T.; Ritter, T. Silver-catalyzed late-stage fluorination. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12150 – 12154.
- 122 Shreeve, J. M.; Singh, R. P. Recent Advances in Nucleophilic Fluorination Reactions of Organic Compounds – Using DeoxoFluor and DAST. *Synthesis*. **2002**, *17*, 2561 – 2578.

- 123 Lal G. S.; Pez G. P.; Pesaresi R. J.; Prozonic F. M.; Cheng H. Bis(2-methoxyethyl)aminosulfur Trifluoride: A New Broad-Spectrum Deoxofluorinating Agent with Enhanced Thermal Stability. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7048 – 7054.
- 124 Pike, J. A.; Walton, J. W. Nucleophilic trifluoromethylation of electron-deficient arenes. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 9858 – 9861.
- 125 Prakash, G. K.; Mandal, M. S. Nucleophilic trifluoromethylation tamed. *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 123 – 131.
- 126 Langlois, B. R.; Billard, T.; Roussel, S. Nucleophilic trifluoromethylation. *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 173 – 179.
- 127 Singh, R. P.; Kirchmeier, R. L.; Shreeve, J. M. CsF-Catalyzed Nucleophilic Trifluoromethylation of *trans*-Enones with Trimethyl(trifluoromethyl)silane: A Facile Synthesis of *trans*- α -Trifluoromethyl Allylic Alcohols. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1047 – 1049.
- 128 Rudzinski, D. M.; Kelly, C. B.; Leadbeater, N. E. A Weinreb amide approach to the synthesis of trifluoromethylketones. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9610 – 9616.
- 129 Rajendra P.; Shreeve, S. Nucleophilic Trifluoromethylation Reactions of Organic Compounds with (Trifluoromethyl)trimethylsilane. *Tetrahedron.* **2000**, *56*, 7613 – 7632.
- 130 Liu, X.; Xu, C.; Wang, M.; Liu, Q. Trifluoromethyltrimethylsilane: Nucleophilic Trifluoromethylation and Beyond. *Chem. Rev.* **2014**, *115*, 683 – 730.
- 131 Prakash, G. K. S.; Yudin, A. K. Perfluoroalkylation with Organosilicon Reagents. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 757 – 786.
- 132 Barata-Vallejo, S.; Lantano, B.; Postigo, A. Recent advances in trifluoromethylation reactions with electrophilic trifluoromethylating reagents. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16806 – 16829.
- 133 Shibata, N.; Matsnev, A.; Cahard, D. Shelf-stable electrophilic trifluoromethylating reagents: A brief historical perspective. *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 1 – 19.

- 134 Yagupolskii, L.M.; Maletina, I. I.; Kondratenko, N. V.; Orda, V. V. New Method of Perfluoroalkylation. *Synthesis*. **1978**, *11*, 835 – 837.
- 135 Umemoto, T. Electrophilic Perfluoroalkylating Agents. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1757 – 1778.
- 136 Nakai, T.; Tanaka, K.; Ishikawa, N. The reaction of 2,2,2-trifluoroethyl iodide with sodium phenolate. A novel competition between substitution and elimination reactions. *J. Fluor. Chem.* **1977**, *9*, 89 – 93.
- 137 Eisenberger, P.; Gischig, S.; Togni, A. Novel 10-I-3 hypervalent iodine-based compounds for electrophilic trifluoromethylation. *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *12*, 2579 – 2586.
- 138 Matoušek, V.; Pietrasiak, E.; Schwenk, R.; Togni, A. One-Pot Synthesis of Hypervalent Iodine Reagents for Electrophilic Trifluoromethylation. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 6763 – 6768.
- 139 Charpentier, J.; Früh, N.; Togni, A. Electrophilic trifluoromethylation by use of hypervalent iodine reagents. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 650 – 682.
- 140 Zhang, C. Recent progress in the trifluoromethylation of alkenes with Togni's reagents. *Arkivoc*. **2014**, *1*, 453 – 469.
- 141 Ягупольский, Л. М.; Кондратьева, Н. В.; Тимофеева, Г. Н. Фтор(трифторметил)арил- и (трифторметил)диарил сульфониевые соли. *Журн. Ор. Хим.* **1984**, *20*, 115 – 118.
- 142 Teruo, U.; Sumi, I. Power-variable trifluoromethylating agents, (trifluoromethyl)dibenzothio- and -selenophenium salt system. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3579 – 3582.
- 143 Noritake, S.; Shibata, N.; Nakamura, S.; Toru, T.; Shiro, M. Fluorinated Johnson Reagent for Transfer-Trifluoromethylation to Carbon Nucleophiles. *Europ. J. Org. Chem.* **2008**, *20*, 3465 – 3468.
- 144 Kieltsch, I.; Eisenberger, P.; Togni, A. Mild electrophilic trifluoromethylation of carbon- and sulfurcentered nucleophiles by a hypervalent iodine(III)-CF₃ reagent. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46*, 754 – 757.

- 145 Haszeldine, R.N. The reactions of fluorocarbon radicals. Part I. The reaction of iodotrifluoromethane with ethylene and tetrafluoroethylene. *J. Chem. Soc.* **1949**, 603, 2856 – 2861.
- 146 Tsuchii, K.; Imura, M.; Kamada, N.; Hirao, T.; Ogawa, A. An Efficient Photoinduced Iodoperfluoroalkylation of Carbon–Carbon Unsaturated Compounds with Perfluoroalkyl Iodides. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 6658 – 6665.
- 147 Nagura, H.; Murakami, S.; Fuchigami T. Photochemical generation of difluoromethyl radicals having various functional groups and their highly regioselective addition to olefins and aromatic substitution. *Tetrahedron*. **2007**, 63, 10237 – 10245.
- 148 Billard, T.; Roques, N.; Langlois, B. R. Synthetic uses of thioesters of trifluoromethylated acids. Part2: Reactions with alkenes. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 3069 – 3072.
- 149 Sato, A.; Han, J.; Ono, T.; Wzorek, A.; Aceña, J. L.; Soloshonok, V. A. Introducing a new radical trifluoromethylation reagent. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 5967 – 5970.
- 150 Vázquez ,A. J.; Nudelman, N. S. Perfluoroalkylation of alkenes and alkynes in water. *Arkivoc.* **2015**, 5, 190 – 201.
- 151 Itoh, Y.; Mikami, K. Radical trifluoromethylation of ketone Li enolates. *Tetrahedron*. **2006**, 62, 7199 – 7203.
- 152 Itoh, Y.; Mikami, K. Radical trifluoromethylation of Ti ate enolate: possible intervention of transformation of Ti(IV) to Ti(III) for radical termination. *J. Fluor. Chem.* **2006**, 127, 539–544.
- 153 Tomita, Y.; Ichikawa, Y.; Itoh, Y.; Kawada, K.; Mikami, K. Zincate-type enolate for radical α -trifluoromethylation. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 8922 – 8925.
- 154 Ohtsuka, Y.; Uruguchi, D.; Yamamoto, K.; Tokuhisa, K.; Yamakawa, T. Syntheses of 2-(trifluoromethyl)-1,3-dicarbonyl compounds through direct trifluoromethylation with CF₃I and their application to fluorinated pyrazoles syntheses. *Tetrahedron*. **2012**, 68, 2636 – 2649.

- 155 Barata-Vallejo, S.; Postigo, A. (Me₃Si)₃SiH-mediated intermolecular radical perfluoroalkylation reactions of olefins in water. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6141 – 6148.
- 156 Nagib, D. A.; Scott, M. E.; MacMillan, D. W. C. Enantioselective α -Trifluoromethylation of Aldehydes via Photoredox Organocatalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10875 – 10877.
- 157 Cho, E. J. Radical-Mediated Fluoroalkylations. *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 47 – 63.
- 158 Uno, H.; Suzukib, H. Nucleophilic Perfluoroalkylation Using Perfluoroalkyllithiums. *Synlett.* **1993**, *2*, 91–96.
- 159 Burton, D. J.; Yang, Z.-Y. Fluorinated organometallics: Perfluoroalkyl and functionalized perfluoroalkyl organometallic reagents in organic synthesis. *Tetrahedron.* **1992**, *48*, 189 – 275.
- 160 McLoughlin, V. C. R.; Thrower, J. A route to fluoroalkyl-substituted aromatic compounds involving fluoroalkylcopper intermediates. *Tetrahedron.* **1969**, *25*, 5921 – 5940.
- 161 Kondratenko, N. V.; Vechirko, E. P.; Yagupolskii, L. M. A Convenient Method for the Introduction of Trifluoromethyl Groups into Organic Compounds. *Synthesis (Stuttg).* **1980**, *11*, 932 – 933.
- 162 Kremlev, M. M.; Tyrra, W.; Mushta, A. I.; Naumann, D.; Yagupolskii, Y. L. The solid complex Zn(CF₃)Br·2DMF as an alternative reagent for the preparation of both, trifluoromethyl and pentafluoroethyl copper, CuCF₃ and CuC₂F₅. *J. Fluor. Chem.* **2010**, *131*, 212 – 216.
- 163 Wiemers, D. M.; Burton, D. J. Pregeneration, spectroscopic detection and chemical reactivity of (trifluoromethyl)copper, an elusive and complex species. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 832–834.
- 164 Carr, G. E.; Chambers, R. D.; Holmes, T. F.; Parker, D. G. Sodium perfluoroalkane carboxylates as sources of perfluoroalkyl groups. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1988**, *1*, 921 – 926.

- 165 Kobayashi, Y.; Yamamoto, K.; Kumadaki, I. Trifluoromethylation of aliphatic halides with trifluoromethyl copper. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 4071 – 4072.
- 166 Burton, D. J.; Wiemers, D. M. A remarkably simple preparation of (trifluoromethyl)cadmium and -zinc reagents directly from difluorodihalomethanes. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5014 – 5015.
- 167 Su, D.-B.; Duan, J.-X.; Chen, Q.-Y. Methyl chlorodifluoroacetate a convenient trifluoromethylating agent. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7689 – 7690.
- 168 Chen, Q.-Y.; Duan, J.-X. Methyl 3-oxo- ω -fluorosulfonylperfluoropentanoate: a versatile trifluoromethylating agent for organic halides. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, *18*, 1389 – 1391.
- 169 Knauber, T.; Arian, F.; Röschenthaler, G.-V.; Gooßen, L. J. Copper-Catalyzed Trifluoromethylation of Aryl Iodides with Potassium (Trifluoromethyl)trimethoxyborate. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2689 – 2697.
- 170 Ruppert, I.; Schlich, K.; Volbach, W. Die ersten CF₃-substituierten organyl(chlor)silane. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2195 – 2198.
- 171 Oishi, M.; Kondo, H.; Amii, H. Aromatic trifluoromethylation catalytic in copper. *Chem. Commun.* **2009**, *14*, 1909 – 1911.
- 172 Morimoto, H.; Tsubogo, T.; Litvinas, N. D.; Hartwig, J. F. A Broadly Applicable Copper Reagent for Trifluoromethylations and Perfluoroalkylations of Aryl Iodides and Bromides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3793 – 3798.
- 173 Tomashenko, O. A.; Escudero-Adán, E. C.; Martínez Belmonte, M.; Grushin, V. V. Simple, Stable, and Easily Accessible Well-Defined CuCF₃ Aromatic Trifluoromethylating Agents. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7655 – 7659.
- 174 Tsuji, J. *Palladium Reagents and Catalysts Innovations in Organic Synthesis*; Wiley: New York, 1996.
- 175 Negishi, Ei-ichi *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*; John Wiley & Sons, Inc: New York, 2002.
- 176 Stang, J. P. *Metal-catalyzed Cross-coupling Reaction*; Wiley-VCH: Verlag, 1998.

- 177 Wang, Q.4 Dai, Y.; Ji, Y.; Shi, H.; Guo, Z.; Chen, D.; Xiong, B. Discovery and optimization of a series of 3-substituted indazole derivatives as multi-target kinase inhibitors for the treatment of lung squamous cell carcinoma. *Europ. J. Med. Chem.* **2019**, *163*, 671 – 689.
- 178 Афанасьев, В. В.; Беспалова, Н. Б.; Белецкая, И. П. Перспективы использования палладий-катализируемых реакций в тонком органическом синтезе: создание связи углерод-углерод. *Рос. Хим. Журн.* **2006**, *4*, 81 – 93.
- 179 Fairlamb, Ian J. S Transition metals in organic synthesis. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B*, **2004**, *100*, 113 – 148.
- 180 Suzuki, A. Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, 1995–1998. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147 – 168.
- 181 Suzuki, A. Cross-Coupling Reaction of Organoboron Compounds with Organic Electrophiles. *Organoboranes for Syntheses* **2001**, 80 – 93.
- 182 Noël, T.; Kuhn, S.; Musacchio, A. J.; Jensen, K. F.; Buchwald, S. L. Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions in Flow: Multistep Synthesis Enabled by a Microfluidic Extraction. *Angewandte Chemie Int. Ed.* **2011**, *26*, 5943 – 5946.
- 183 Белоконева О. Сборка молекулярного конструктора на атоме Палладия. *Наука и жизнь.* **2010**, *2*, 12 – 16.
- 184 Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. A Convenient Synthesis of Acetylenes: Catalytic Substitutions of Acetylenic Hydrogen with Bromoalkenes, Iodoarenes and Bromopyridines. *Tetrahedron Letters.* **1975**, *16*, 4467 – 4470.
- 185 Sonogashira, K. Development of Pd–Cu catalyzed cross-coupling of terminal acetylenes with sp²-carbon halides. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46 – 49.
- 186 Jackels, S. C.; Rose, N. J. Encapsulation Reactions. Synthesis and Characterization of Clathro Chelates Derived from Iron (II) Dimethylglyoxime, and Boron Compounds. *Inorg. Chem.* **1972**, *12*, 1232 – 1237.

- 187 Grzybowski, J. J. Synthesis and Characterization of Clathrochelate Containing an Unreactive Boron-hydrogen Bond. *Inorg. Chem.***1985**, 24, 1125 – 1126.
- 188 Волошин Я.З., Назаренко А.Ю., Польшин Э.В. и др. Спектры и кинетика образования макробициклических борсодержащих 4-метилниоксиматов железа (II). *Теорет. и эксперим. химия.***1989**, 25, 322 – 328
- 189 Lindeman, S.V.; Struchcov, Y.T.; Voloshin, Y.Z. Macrobicyclic d-metal tris-dioxymates obtained by cross-linking with p-block elements. Part IV. Crystalline and molecular structure of iron (II) complexes with macrobicyclic fluoroborate-containing tris-diphenylglyoximate ligand and its Mössbauer (^{57}Fe) parameters. *Inorg. Chim. Acta.* **1991**, 184, 107 – 110.
- 190 Reiff W.M. Mössbauer study of stereochemistry intermediate octahedral and trigonal prismatic. *J. Amer. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3048 – 3050.
- 191 Турта, К. И.; Стукан, Р. А.; Булгак, И. И. γ -Резонансные спектры комплексов железа(II) с 1,2-циклогександиондиоксимом и продуктов их депротонирования. *Координац. химия.* **1978**, 4, 1391 – 1395.
- 192 Nazarenko, A.Y.; Polshin, E.V.; Voloshin, Y.Z. Quadrupole Splittings in Trigonal-prismatic Iron (II) Complexes: a Possibility to Obtain Absolute Partial Quadrupole Splittings. *Mendeleev Commun.* **1993**, 2, 57 – 59.
- 193 Henderson, W.; Scott, J. *Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds*; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, England, 2005.
- 194 Wang, G.; Cole, R.B. Solvation Energy and Gas-Phase Stability Influences on Alkali Metal Cluster Ion Formation in Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **1998**, 70, 873 – 881.
- 195 Zhang, J.; Zenobi, R. Matrix-dependent cationization in MALDI mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry.* **2004**, 39, 808 – 815.
- 196 Брауэр, Г. *Руководство по неорганическому синтезу*; Мир: Москва, 1986.
- 197 Гордон, А.; Форд, Р. *Спутник химика*; Мир: Москва, 1976.

- 198 SAINTPlus. Data Reduction and Correction Program v. 6.01 // Bruker AXS. – Madison, Wisconsin, USA.
- 199 Sheldrick G.M. SADABS v.2.01, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program. Bruker AXS; Madison, Wisconsin, USA, 1998a.
- 200 SHELXTL v.5.10, Structure Determination Software Suite. Bruker AXS; Madison, Wisconsin, USA, 999.
- 201 Stynes, D. V.; de Silva, D. G.; Thompson, D. W. Ligand substitution pathways in carbonyl complexes of $\text{Fe}(\text{dmgBF}_2)_2$ with trans weak donor, sterically hindered and anionic ligands. *Inorg. Chim. Acta.* **1991**, *188*, 139 – 144.
- 202 Voloshin, Y. Z.; Dolganov, A. V.; Varzatskii, O. A.; Bubnov, Y. N. Efficient electrocatalytic hydrogen production from H^+ ions using specially designed boron-capped cobalt clathrochelate. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7737 – 7739.
- 203 Ralph, J.; DePasquale, R. J.; Tamborski, C. Reactions of pentafluorophenylcopper reagent. *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 1736–1740.
- 204 Engtrakul, C.; Shoemaker, W. J.; Grzybowski, J. J.; Guzei, I.; Rheingold, A. Synthesis of a Clathrochelate Complex with an Appended Pyridine and Its Coordination to a Cobaloxime Complex. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5161 – 5163.
- 205 Liu, W.; Huang, W.; Pink, M.; Lee, D. (). Layer-by-Layer Synthesis of Metal-Containing Conducting Polymers: Caged Metal Centers for Interlayer Charge Transport. *J. Amer. Chem Soc.* **2010**, *132*, 11844 – 11846.
- 206 Rose, M. J.; Gray, H. B.; Winkler, J. R. Hydrogen Generation Catalyzed by Fluorinated Diglyoxime–Iron Complexes at Low Overpotentials. *J. Amer. Chem Soc.* **2012**, *134*, 8310 – 8313.
- 207 Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165 – 195.
- 208 Novikov, V. V.; Varzatskii, O. A.; Negrutska, V. V.; Bubnov, Y. N.; Palchykovska, L. G.; Dubey, I. Y.; Voloshin, Y. Z. Size matters, so does shape:

Inhibition of transcription of T7 RNA polymerase by iron(II) clathrochelates. *J. Inorg. Bioche.* **2013**, *124*, 42 – 45.

209 Blechinger, J.; Varzackii, O. A.; Kovalska, V.; Zelinskii, G. E.; Voloshin, Y. Z.; Kinski, E.; Mokhir, A. Cytotoxicity of electrophilic iron(II)–clathrochelates in human promyelocytic leukemia cell line. *Bioorg. Med. Chem. Let.* **2016**, *26*, 626 – 629.

210 Fuchs, B.; Belsky, Y.; Tartakovsky, E.; Zizuashvili, J.; & Weinman, S. Novel bromination reagents. Electrophilic aromatic bromination by hexabromocyclopentadiene. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, *14*, 778 – 786.

211 Verkruijsse, H. D.; Keegstra, M. A.; Brandsma, L. A High-Yield Preparative-Scale Method for 2-Bromofuran. *Synthetic Commun.* **1989**, *19*, 1047 – 1049.

212 Ohta, A.; Ohkuwa, T.; Chiba, M.; Fukunaga, R.; Miyafuji, A.; Nakata, T.; Tani, N.; Aoyagi, Y. Palladium–catalyzed arylation of Furan, Thiophene, Benzofuran. *Heterocycles.* **1990**, *3*, 1951 – 1958.

213 Glover, B.; Harvey, K. A.; Liu, B.; Sharp, M. J.; Tymoschenko, M. F. Regioselective Palladium-Catalyzed Arylation of 3-Carboalkoxy Furan and Thiophene. *Organic Letters.* **2003**, *5*, 301 – 304.

214 Voloshin, Y.Z.; Belov, A.S.; Starikova, Z.A.; Vologzhanina, A.V. Structural peculiarities of the homological cage iron(II) complexes with ribbed glyoximate, methylglyoximate and dimethylglyoximate chelate fragments. *Russ. Chem. Bull.* **2013**, *62*, 1858 – 1865.

215 Voloshin, Y. Z.; Dolganov, A. V.; Varzatskii, O. A.; Bubnov, Y. N. Efficient electrocatalytic hydrogen production from H⁺ ions using specially designed boron-capped cobalt clathrochelate. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7737 – 7739.

216 Kolarovič, A.; Fáberová, Z. Catalytic Decarboxylation of 2-Alkynoic Acids. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7199 – 7202.

217 Park, K.; Palani, T.; Pyo, A.; Lee, S. Synthesis of aryl alkynyl carboxylic acids and aryl alkynes from propiolic acid and aryl halides by site selective coupling and decarboxylation. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 733 – 737.

218 Park, J.; Park, E.; Kim, A.; Park, S.-A.; Lee, Y.; Chi, K.-W.; Kim, I. S. Pd-Catalyzed Decarboxylative Coupling of Propiolic Acids: One-Pot Synthesis of 1,4-Disubstituted 1,3-Diynes via Sonogashira–Homocoupling Sequence. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 2214 – 2219.

219 Heck, R. F.; Nolley, J. P. Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides. *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2320 – 2322.

220 Dounay, A. B.; Overman, L. E. The Asymmetric Intramolecular Heck Reaction in Natural Product Total Synthesis. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2945 – 2964.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Y.Z. Voloshin Copper(I)–promoted halogen exchange in the iron (II) dichloroclatrochelate / Y.Z. Voloshin, O.A. Varzatskii, S.V.Shulga, **I.N. Denisenko**, A.V. Vologzhanina, Y.N. Bubnov // Inorganic Chem. Com. – 2012.– 17 – P.128–131. DOI: 10.1016/j.inoche.2011.12.032. (Особистий внесок здобувача: синтез комплексів, інтерпретація спектральних та структурних даних, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

2. O.A. Varzatskii First example of perfluoroalkylation of a quasi–aromatic encapsulating ligand: 2,5–Dithiahexane–assisted reaction of the iron (II) diiodoclatrochelate with trifluoromethylcopper (I) / O.A. Varzatskii, **I.N. Denisenko**, S.V. Volkov, A.V. Dolganov, A.V. Vologzhanina, Y.N. Bubnov, Y.Z. Voloshin // Inorganic Chem. Com. – 2013.– 33 – P.147–150. DOI: 10.1016/j.inoche.2013.04.024. (Особистий внесок здобувача: синтез комплексів, інтерпретація спектральних та структурних даних, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

3. O.A. Varzatskii Perfluoroarylation of Iron (II) Di– and Hexaiodoclatrochelates – Synthesis, X–ray Structure, and Properties of the First Cage Complexes with Inherent Pentafluorophenyl Substituent(s) / O.A. Varzatskii, **I.N. Denisenko**, S.V. Volkov, A.S. Belov, A.V. Dolganov, A.V. Vologzhanina, V.V. Novikov, Y.N. Bubnov, Y.Z. Voloshin // Eur. J. Inorg. Chem. – 2013.– 18.– P.3178–3184. DOI: 10.1002/ejic.201300189. (Особистий внесок здобувача: синтез комплексів, інтерпретація спектральних та структурних даних, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

4. Varzatskii O.A. Metal–catalyzed cross–coupling reactions of iron (II) cage complexes: new furyl–containing macrobicyclic scaffold, a reactive halogenoclatrochelate precursor and its ribbed–functionalized derivatives / O.A.Varzatskii , **I.N. Denisenko**, A.S. Belov, A.V. Vologzhanina, Y.N. Bubnov,

S.V. Volkov, Y.Z. Voloshin // Inorganic Chem. Comm. –2014.– 44.– P.134–138. DOI: 10.1016/j.inoche.2014.03.013. (Особистий внесок здобувача: синтез комплексів, інтерпретація спектральних та структурних даних, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

5. **И.Н. Денисенко** Первый пример палладиевого катализа в медь–промотируемых реакциях перфторалкилирования гетарилгалогенидов / **И.Н. Денисенко**, Д.А. Оранский, О.А. Варзацкий // Укр. хім. журн. –2015.– Т. 81. – №9. – С.19. – 24. (Особистий внесок здобувача: синтез комплексів, інтерпретація спектральних та структурних даних, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

6. **I.N. Denisenko** Extension and functionalization of an encapsulating macrobicyclic ligand using palladium–catalyzed Suzuki–Miyaura and Sonogashira reactions of iron(II) dihalogenoclatrochelates with inherent halogen substituents / **I.N. Denisenko**, O.A. Varzatskii, R.A. Selin, A.S. Belov, E.G. Lebed, A.V. Vologzhanina, Y.V. Zubavichus, Y.Z. Voloshin // RSC Adv. – 2018.–8.–P.13578–13587. DOI: 10.1039/C8RA01819G. (Особистий внесок здобувача: синтез комплексів, інтерпретація спектральних та структурних даних, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

7. **И.Н. Денисенко** Применение медь–промотируемых реакций для синтеза макроциклических соединений с перфторированными заместителями / О.А. Варзацкий, **И.Н. Денисенко**, Д.А. Оранский, И.Г. Белая, Я.З. Волошин // 9–я Всероссийская конференция "Химия фтора"– Москва, Россия. –22–26 октября, 2012. – С.16.

8. **Denisenko I.N.** Metal–promoted carboranylation of quasi–aromatic boron–capped iron clathrochelates and their aromatic analogs / S.Svidlov, O.Varzatskii, Y.Voloshin, T.Potapova, I.Denisenko, Y.Bubnov // European Conference on Boron Chemistry .– Radziejowice, Poland. – September 8–13,– 2013.–P.133.

9. **Денисенко И.М.** Палладий–промотируемые реакции функционализации галогенклатрохелатов / Варзацкий О.А., Денисенко И.Н,

Волошин Я.З., Волков С.В // XIX– та Українська конференція з неорганічної хімії, Одеса, Україна. – 7–11 вересня, – 2014 р. – С. 17.

10. Денисенко И.Н. Особенности Pd–промотируемых реакций Сузуки и Соногашира в ряду дигалогенозамещенных клатрохелатов железа (II) Денисенко И.Н., Селин Р.А., Варзацкий О.А. // Наукова конференція молодих вчених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна. 17 – 18 листопада, – 2016.– С. 9– 10.

11. Денисенко И.Н. Использование Палладий–катализируемых реакций Сузуки–Мияура и Соногашира железа (II) для функционализации инкапсулирующих макробициклических лигандов / И.Н. Денисенко, О.А. Варзацкий, Д.А. Оранский, Я.З. Волошин // XX Українська конференція з неорганічної хімії до 100–річчя заснування Національної академії наук України за участю закордонних учених, Дніпро, Україна. – 17–20 вересня, 2018. – С. 36.

ДОДАТОК Б

Таблиця Б.1 Елементний аналіз синтезованих клатрохелатних комплексів заліза(II)

№	Брутто формула	Елемент, розраховано (знайдено), %					
		C	H	N	I	Br	F
5	$C_{32}H_{20}N_6O_6B_2F_8Fe$	47,17 (47,18)	2.46 (2.61)	10.32 (10,18)	—	—	18.67 (18.49)
6	$C_{31}H_{20}N_6O_6B_2F_5FeI$	42.71 (42.69)	2.31(2)42	9.64 (9.69)	—	—	—
7	$C_{14}H_{18}N_6B_2FeI_6O_6$	13,93 (13,78)	1,49 (1,37)	6,97 (7,13)	63,78 (63,98)	—	—
8	$C_{42}H_{20}N_6O_6B_2F_{12}Fe$	49.94 (49.78)	2.00 (1.95)	8.32 (8.22)	—	—	22.57 (22.30)
9	$C_{36}H_{20}N_6O_6B_2F_7FeI$	44.54 (44.67)	2.06 (2.10)	8.66 (8.56)	—	—	13.71 (13.78)
10	$C_{50}H_{18}N_6O_6B_2F_{30}Fe$	41.53 (41.50)	1.25 (1.31)	5.81 (5.85)	—	—	39.41 (39.47)
12	$C_{30}H_{20}N_6O_6B_2F_2FeICl$	42,99 (43,10)	2,40 (2,48)	10,02 (9,96)	—	—	—
20	$C_{54}H_{42}N_6B_2F_2O_8Fe$	63.69 (63.68)	4.16 (4.34)	8.25 (8.35)	—	—	—
21	$C_{42}H_{32}N_6B_2F_2O_7Fe$	59.47 (59.56)	3.80 (3.75)	9.91 (9.76)	—	—	—
22*	$C_{32}H_{32}N_6O_6B_{12}F_2Fe$	46.7 (46.57)	3.89 (4.09)	10.22 (10.08)	—	—	—
23	$C_{35}H_{30}N_6B_2F_2O_6SiFe$	54.30 (54.21)	3.91 (4.06)	10.86 (10.71)	—	—	—
24	$C_{40}H_{38}N_6B_2F_2O_6Si_2Fe$	55.20 (55.08)	4.40 (4.29)	9.66 (9.75)	—	—	—
25	$C_{38}H_{26}N_6O_8B_2F_2Fe$	56,34 (56,45)	3,24 (3,10)	10,37 (10,3)	—	—	—
26	$C_{38}H_{24}N_6O_8B_2Br_2F_2Fe$	47,15 (47,08)	2.50 (2,39)	8.68 (8,55)	—	16.51 (16,33)	—
27	$C_{47}H_{41}N_8FeB_2F_2BrO_{10}$	52.60 (52.49)	3.85 (4.00)	10.44 (10.32)	—	—	—
28	$C_{52}H_{34}N_6O_{12}B_2F_2Fe$	59.43 (59.35)	3.24 (3.33)	8.00 (7.87)	—	—	—
29	$C_{48}H_{42}N_6O_8B_2F_2FeSi_2$	57.49 (57.35)	4.19 (4.34)	8.38 (8.22)	—	—	—

ДОДАТОК В

Таблиця В.1 Максимальні значення $\lambda_{\text{макс}}$, нм., $\varepsilon \cdot 10^{-3}$, моль⁻¹ л см⁻¹ ЕСП спектрів для синтезованих комплексів

Комплекс	$\nu_1 (\varepsilon)_1$	$\nu_2 (\varepsilon)_2$	$\nu_3 (\varepsilon)_3$	$\nu_4 (\varepsilon)_4$	$\nu_5 (\varepsilon)_5$	$\nu_6 (\varepsilon)_6$	$\nu_7 (\varepsilon)_7$	$\nu_8 (\varepsilon)_8$	$\nu_9 (\varepsilon)_9$	$\nu_{10} (\varepsilon)_{10}$
6	262(22)	278(7.9)	288(12)	320(8.2)	381(5.2)	—	—	421(3.0)	460(23)	499(7.6)
5	261(23)	269(3.7)	292(5.0)	313(5.8)	330(2.6)	—	404(5.9)	454(15)	497(6.4)	—
7	264(6.3)	287(7.0)	—	—	397(3.6)	—	430(5.7)	464 (19)	496(5.4)	—
9	264(17)	284(9.4)	305(5.1)	326(2.8)	394(2.0)	—	449(3.6)	465(3.9)	477 (12)	—
8	245(15)	263 (29)	283 (22)	308 (11)	396(5.4)	—	454 (17)	484 (21)	—	—
10	265(29)	291(5.3)	325(4.2)	—	—	—	437(7.7)	458 (16)	—	—
12	247(23)	271(11)	285(7.7)	303(6.5)	377(3.2)	—	436(4.5)	461(8.8)	479(18)	—
22	257	—	306	—	—	—	409	448	476	539
20	237(82)	286(33)	328(14)	343(17)	375(7,6)	—	411(1,4)	479(29)	494(8,5)	—
21	235(60)	258(24)	281(33)	311(7.3)	338(7.7)	372(6.3)	470(18)	484(15)	—	—
24	263(28)	283(1.6)	296(8.5)	319(5.5)	341(3.4)	343(8.6)	478(10)	486(12)	523(10).	—
23	247(36)	264(3.7)	279(3.4)	295(12)	353(2.8)	384(1.0)	453(8.6)	477(23)	—	—
25	244(23)	266(30)	284(18)	299(15)	319(9.0)	348(3.4)	445(5.1)	481(22)	515(11)	—
26	266(35)	287(18)	303(16)	324(11)	381(4.6)	—	452 (11)	476(8.6)	505(29)	—
28	259(15)	290(13)	316(13)	343(11)	353(1.3)	382(6.7)	476(9.1)	503(10)	536(7.9)	563(2.5)
29	264(12)	281(20)	300(21)	323(8.5)	339(7.1)	393(4.8)	453(6.3)	481(12)	520(19)	—
27	253(24)	267(3.4)	284(27)	305(16)	340(15)	—	458(10)	487(16)	533(2.6)	546(17)

ДОДАТОК Г

Таблиця Г.1 Кристалографічні дані та параметри експериментів для кристалів комплексів 3 трифлуорометильними замісниками $\text{FeBd}_2((\text{CF}_3)\text{GmI})(\text{BF})_2 \cdot \text{FeBd}_2((\text{CF}_3)_2\text{Gm})(\text{BF})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ (**5*6**) та $\text{FeBd}_2((\text{CF}_3)_2\text{Gm})(\text{BF})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ (**5**)

Параметри	$\text{FeBd}_2((\text{CF}_3)\text{GmI})(\text{BF})_2 \cdot \text{FeBd}_2((\text{CF}_3)_2\text{Gm})(\text{BF})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ 4	$\text{FeBd}_2((\text{CF}_3)_2\text{Gm})(\text{BF})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ 4
Емпірична формула	$\text{C}_{69}\text{H}_{54}\text{B}_4\text{F}_{13}\text{Fe}_2\text{IN}_{12}\text{O}_{12}$	$\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_6\text{O}_6$
Молекулярна маса	1772.08	900.18
Колір, форма	червона, призма	червона, призма
Розмір кристалу (мм ³)	$0.38 \times 0.18 \times 0.17$	$0.24 \times 0.18 \times 0.13$
a (Å)	14.001 (1)	13.9556 (6)
b (Å)	17.365 (1)	17.3797 (7)
c (Å)	22.712 (2)	22.8941 (9)
β (°)	135.005 (2)	134.895 (1)
V (Å ³)	3904.1 (5)	3933.6 (3)
Z	2	4
Сингонія	моноклінна	моноклінна
Просторові групи	$P 2_1/c$	$P 2_1/c$
$D_{\text{обрх.}}$ (г·см ⁻³)	1.507	1.520
μ (мм ⁻¹)	0.864	0.477
$2\theta_{\text{max}}$ (°)	52	52
Число незалежних відображень (R_{int})	7671 (0.038)	7704 (0.021)
Число відображень з $I > 2\sigma(I)$ /обмежений/параметрів	6440 / 11 / 492	7077 / 9 / 532
R_{a} % [$I > 2\sigma(I)$]	0.090	0.071
R_{w} %	0.200	0.164
$F(000)$	1780	1840
GOF ^c	0.99	1.01

$$^a R = \sum | |F_o| - |F_c| | / \sum |F_o|, \quad ^b R_w = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (w(F_o^2))]^{1/2},$$

$$^c \text{GOF} = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (N_{\text{obs}} - N_{\text{param}})]^{1/2}$$

Таблиця Г.2 Кристалографічні дані та параметри експериментів для кристалів комплексу **8**

Параметри	$\text{FeBd}_2((\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Gm})(\text{BF})_2 \cdot 1.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (8)
Емпірична формула	$\text{C}_{43.5}\text{H}_{23}\text{B}_2\text{Cl}_3\text{F}_{12}\text{FeN}_6\text{O}_6$
Молекулярна маса	1137.50
Колір, форма	Червоно-коричнева призма
Розмір кристалів (мм^3)	$0.48 \times 0.18 \times 0.16$
a (Å)	16.1855 (16)
b (Å)	12.1786 (13)
c (Å)	23.728 (3)
α (°)	90
β (°)	90.307 (3)
γ (°)	90
V (Å ³)	4677.1 (9)
Z	4
Сингонія	моноклінна
Просторові групи	$P 2_1/c$
$D_{\text{обрах.}}$ ($\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$)	1.615
μ (мм^{-1})	0.597
$2\theta_{\text{max}}$ (°)	52
Число незалежних відображень (R_{int})	9130 (0.040)
Число відображень з $I > 2\sigma(I)$ /обмежений/ параметрів	7233 / 0 / 691
$R,^a \%$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.048
$R_w,^b \%$	0.113
$F(000)$	2276
GOF ^c	0.99

Таблиця Г.3 Кристалографічні дані та параметри експериментів для кристалів комплексів **7** та **10**

Параметри	$\text{Fe}(\text{I}_2\text{Gm})_3(\text{ВнC}_4\text{H}_9)_2$ (7)	$\text{Fe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Gm})_3(\text{В } n\text{-C}_4\text{H}_9)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ (10)
Емпірична формула	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{B}_2\text{FeI}_6\text{N}_6\text{O}_6$	$\text{C}_{56}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{F}_{30}\text{FeN}_6\text{O}_6$
Молекулярна маса	1205.21	1532.35
Колір, форма	Темно-червона, призма	Темно-червона, призма
Розмір кристалів (мм^3)	$0.12 \times 0.09 \times 0.08$	$0.32 \times 0.29 \times 0.08$
a (Å)	14.728 (17)	13.504 (3)
b (Å)	8.482 (8)	13.964 (3)
c (Å)	25.14 (2)	19.702 (4)
α (°)	90	71.151 (4)
β (°)	100.81 (3)	80.421 (4)
γ (°)	90	62.081 (3)
V (Å ³)	3085 (5)	3106 (1)
Z	4	2
Сингонія	моноклінна	триклінна
Просторові групи	$C 2/c$	$P -1$
$D_{\text{обрах.}}$ ($\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$)	2.595	1.638
μ (мм^{-1})	6.530	0.388
$2\theta_{\text{max}}$ (°)	51	52
Число незалежних відображень (R_{int})	2837 (0.126)	12180 (0.047)
Число відображень з $I > 2\sigma(I)$ /обмежений/параметрів	1495 / 70 / 168	7653 / 7 / 851
$R,^a \%$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.092	0.060
$R_w,^b \%$	0.209	0.136
$F(000)$	2184	1528
GOF^c	1.09	1.01

Таблиця Г.4 Кристалографічні дані та параметри експериментів для кристалів комплексу **12**

Параметри	FeBd ₂ (IGmCl)(BF) ₂ *CH ₂ Cl ₂ (12)
Емпірична формула	C ₃₀ H ₂₀ N ₆ O ₆ B ₂ F ₂ FeICl
Молекулярна маса	923.27
Колір, форма	Темно-червона, призма
Розмір кристалів (мм ³)	0.12 × 0.09 × 0.08
<i>a</i> (Å)	12.7615(9)
<i>b</i> (Å)	12.0387(9)
<i>c</i> (Å)	22.5830(16)
α (°)	90
β (°)	96.875°
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	3444.5(4)
<i>Z</i>	4
Сингонія	моноклінна
Просторові групи	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>D</i> _{обрах.} (г·см ⁻³)	1.780
μ (мм ⁻¹)	1.63
2 θ max (°)	51
Число незалежних відображень (<i>R</i> _{int})	2837 (0.126)
Число відображень з <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)/обмежений/параметрів	1495 / 70 / 168
<i>R</i> , ^a % [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.092
<i>R</i> _w , ^b %	0.209
<i>F</i> (000)	2184
GOF ^c	1.09

Таблиця Г.5 Кристалографічні дані та параметри експериментів для кристалів комплексу **20**

Параметри	FeBd ₂ ((EtONapht) ₂ Gm)(BF) ₂ * 3CH ₂ Cl ₂ (20)	FeBd ₂ ((EtONapht) ₂ Gm)(BF)) ₂ (20)
Емпірична формула	C ₅₇ H ₄₈ B ₂ Cl ₆ F ₂ FeN ₆ O ₈	C ₅₄ H ₄₂ B ₂ F ₂ FeN ₆ O ₈
Молекулярна маса	1273.18	1018.40
T (K)	120	100
<i>a</i> (Å)	17.9086(17)	20.219(4)
<i>b</i> (Å)	15.6856(13)	14.037(3)
<i>c</i> (Å)	31.456(3)	18.998(4)
β (°)	139.855(2)	103.87(3)
<i>V</i> (Å ³)	5696.9(9)	5234.8(19)
<i>Z</i>	4	4
Сингонія	моноклінна	моноклінна
Просторові групи	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>D</i> _{обрах.} (г·см ⁻³)	1.484	1.292
μ (мм ⁻¹)	0.613	0.812
2θ max (°)	59.2	76.8
Число незалежних відображень (<i>R</i> _{int})	15863 (0.112)	5377 (0.079)
Число відображень з <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)/обмежений/параметрів	7849 / 6 / 741	3229 / 0 / 279
Залишкова густина <i>e</i> (e·Å ⁻³) (<i>d</i> _{min} / <i>d</i> _{max})	0.72 / -0.73	0.46 / -0.32
<i>R</i> _s ^a % [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0638	0.0881
<i>R</i> _w ^b %	0.1174	0.2262
<i>F</i> (000)	2608	2104
GOF ^c	1.004	1.025

Таблиця Г.6 Кристалографічні дані та параметри експериментів для кристалів комплексу **23**

Параметри	$\text{FeBd}_2((\text{Me}_3\text{Si})\text{C}\equiv\text{CGmH})(\text{BF})_2$ (23)	$\text{FeBd}_2(\text{HGm}(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}))(\text{BF})_2$ (22)
Емпірична форму	$\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{F}_2\text{FeN}_6\text{O}_6\text{Si}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{B}_{12}\text{F}_2\text{FeN}_6\text{O}_6 \cdot \text{C}_8\text{H}_{18}$
Молекулярна маса	774.21	934.43
T (K)	100	
<i>a</i> (Å)	12.652(3)	17.8304(4)
<i>b</i> (Å)	10.702(2)	10.5025(4)
<i>c</i> (Å)	13.227(3)	30.1234(7)
β (°)	90.42(3)	132.153(2)
<i>V</i> (Å ³)	1790.9(6)	4182.0(2)
<i>Z</i>	2	4
Сингонія	моноклінна	моноклінна
Просторові групи	<i>P</i> 2 ₁	2 ₁ / <i>c</i>
<i>D</i> _{обрах.} (г·см ⁻³)	1.436	1.484
μ (мм ⁻¹)	1.222	3.442
2 θ max (°)	76.9	
Число незалежних відображень (<i>R</i> _{int})	6974 (0.100)	7030 (0.046)
Число відображень з <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)/обмежений/параметрів	5090 / 1 / 482	5331
Залишкова густина <i>e</i> (e·Å ⁻³) (<i>d</i> _{min} / <i>d</i> _{max})	0.89 / -0.85	
<i>R</i> _a % [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0595	0.110
<i>R</i> _w %	0.1578	
<i>F</i> (000)	796	
GOF ^c	1.005	0.99

Таблиця Г.7 Кристалографічні дані та параметри експериментів для кристалів комплексів **25** та **26**

Параметри	FeBd ₂ Fd(BF) ₂ *1.5CH ₂ Cl ₂ (25)	FeBd ₂ (Br ₂ Fd)(BF) ₂ *2CH ₂ Cl ₂ (26)
Емпірична формула	C ₃₈ H ₂₆ B ₂ F ₂ FeN ₆ O ₈ *1.5CH ₂ Cl ₂	C ₃₈ H ₂₄ B ₂ Br ₂ F ₂ FeN ₆ O ₈ *2CH ₂ Cl ₂
Молекулярна маса	937.51	1137.77
Колір, форма	Фіолетовий, пластинка	Червоний, пластинка
Розмір кристалів (мм ³)	0.36 × 0.32 × 0.06	0.35 × 0.28 × 0.07
<i>a</i> (Å)	11.3636(2)	21.499(4)
<i>b</i> (Å)	16.3028(7)	11.442(2)
<i>c</i> (Å)	25.5540(6)	18.548(4)
β (°)	96.074(2)	103.852(5)
<i>V</i> (Å ³)	4707.5(2)	4430.1(14)
<i>Z</i>	4	4
Сингонія	моноклінна	моноклінна
Просторові групи	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>D</i> _{обрах.} (г·см ⁻³)	1.323	1.706
μ (мм ⁻¹)	4.660	2.454
2θ _{max} (°)	130	52
Число незалежних відображень (<i>R</i> _{int})	7902 (0.071)	4320 (0.040)
Число відображень з <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)/обмежений/параметрів	6179 / 0 / 569	2895 / 1 / 293
<i>R</i> _a % [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.097	0.054
<i>R</i> _w , ^b %	0.208	0.130
<i>F</i> (000)	1908	2264
GOF ^c	1.02	1.01

Таблиця Г.8 Кристалографічні дані та параметри експериментів для кристалів комплексу **27**

Параметри	$\text{FeBd}_2(\text{Br}(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OOCppz})\text{Fd})(\text{BF})_2 \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{C}_8\text{H}_{18}$ (27)
Емпірична формула	$\text{C}_{47}\text{H}_{41}\text{B}_2\text{BrF}_2\text{FeN}_8\text{O}_{10} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{C}_8\text{H}_{18}$
Молекулярна маса	1226.53
Колір, форма	Фіолетовий, пластинка
Розмір кристалів (мм^3)	$0.24 \times 0.16 \times 0.06$
a (Å)	20.3755(4)
b (Å)	12.1488(2)
c (Å)	25.2245(5)
β (°)	93.434(1)
V (Å ³)	6232.8(2)
Z	4
Сингонія	моноклінна
Просторові групи	$P 2_1/c$
$D_{\text{обрах.}}$ (г·см ⁻³)	1.307
μ (мм ⁻¹)	3.245
$2\theta_{\text{max}}$ (°)	144
Число незалежних відображень (R_{int})	11695 (0.070)
Число відображень з $I > 2\sigma(I)$ /обмежений/параметрів	8324 / 6 / 662
$R,^a\%$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.086
$R_w,^b\%$	0.266
$F(000)$	2540
GOF ^c	1.00

ДОДАТОК Д

Таблиця Д.1. Найбільш інтенсивні сигнали нефрагментованих йонів за даними MALDI MS.

Комплекс	Позитивна область	Негативна область
$\text{FeBd}_2((\text{CF}_3)\text{GmI})(\text{BF})_2$	872(100) [M] ⁺ 895 (10) [M + Na ⁺] ⁺	–872 [M] [–]
$\text{FeBd}_2((\text{CF}_3)_2\text{Gm})(\text{BF})_2$	814 (100) [M] ⁺ 837 (5) [M + Na ⁺] ⁺	–814 [M] [–]
$\text{FeBd}_2((\text{C}_6\text{F}_5)\text{GmI})(\text{BF})_2$	970 [M] ⁺	
$\text{FeBd}_2((\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Gm})(\text{BF})_2$	1010 [M] ⁺	
$\text{Fe}(\text{I}_2\text{Gm})_3(\text{B-n-C}_4\text{H}_9)_2$	1206 [M] ⁺	
$\text{Fe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Gm})_3(\text{B-n-C}_4\text{H}_9)_2$	m/z (%) = 1427 (100) [M – F] ⁺ ·, 1389 (90) [M – 3F] ⁺ ·, 1351 (75) [M – 5F] ⁺ ·.	
$\text{FeBd}_2(\text{IGmCl})(\text{BF})_2$	838(100) [M] ⁺ 861(25) [M + Na ⁺] ⁺ 877(30) [M + K ⁺] ⁺	– 838(100) [M] [–]

Продовження таблиці Д.1.

Комплекс	Позитивна область	Негативна область
$\text{FeBd}_2((\text{EtONapht})_2\text{Gm})(\text{BF})_2$	1018 $[\text{M}]^+$	
$\text{FeBd}_2(\text{EtONaphtGmH})(\text{BF})_2$	848 $[\text{M}]^+$	
$\text{FeBd}_2(((\text{Me}_3\text{Si})\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Gm})(\text{BF})_2$	870 $[\text{M}]^+$	
$\text{FeBd}_2((\text{Me}_3\text{Si})\text{C}\equiv\text{CGmH})(\text{BF})_2$	774 $[\text{M}]^+$	
$\text{FeBd}_2(\text{HGm}(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}))(\text{BF})_2$		
$\text{FeBd}_2\text{Fd}(\text{BF})_2$	810 (100) $[\text{M}]^{+*}$, 833 (90) $[\text{M}+\text{Na}^+]^{+*}$, 849 (50) $[\text{M}+\text{K}^+]^+$	
$\text{FeBd}_2(\text{Br}_2\text{Fd})(\text{BF})_2$	970 (100) $[\text{M}]^{+*}$, 993 (85) $[\text{M}+\text{Na}^+]^{+*}$, 1009 (10) $[\text{M}+\text{K}^+]^+$	
$\text{FeBd}_2((\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2\text{Fd})(\text{BF})_2$	1050 $[\text{M}]^+$.	
$\text{FeBd}_2(((\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Fd})(\text{BF})_2$	m/z 1002 (100) $[\text{M}]^{+*}$, 1025 (50) $[\text{M} + \text{Na}^+]^+$	
$\text{FeBd}_2(\text{Br}(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OOCppz})\text{Fd})(\text{BF})_2$	1073 (100) $[\text{M}]^+$, 1096 (50) $[\text{M} + \text{Na}^+]^+$, 1112 (35) $[\text{M} + \text{K}^+]^+$	