

РГБ ОИ

21 ФЕВ 1999

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им. В.И. ВЕРНАДСКОГО  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ

УДК 541.49+547.979.733

ВАРЗАЦКИЙ ОЛЕГ АНАТОЛЬЕВИЧ



**НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЯ НЕСИММЕТРИЧНЫХ  
МАКРОБИЦИКЛИЧЕСКИХ ТРИС-ДИИМИНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ  
ЖЕЛЕЗА**

02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

КИЕВ-2000

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии и В.И. Вернадского Национальной Академии Наук Украины и в Государственном научном центре Российской Федерации «Научно-исследовательский институт физико-химических исследований им. Л.Я. Карпова»

*Научный руководитель:* доктор химических наук Малстин Ю.А.

*Научный консультант:* доктор химических наук Волошин Я.З.

*Официальные оппоненты:*

доктор химических наук проф. В.А. Калибачук (Национальный медицинский университет им. А.А. Богомольца)

доктор химических наук проф. Р.Д. Лампека (Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко)

*Ведущая организация:* Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского

Защита диссертации состоится 24 февраля 2000 г. в 12<sup>00</sup> часов на заседании специализированного ученого совета Д 26.218.01 в Институте общей неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной Академии Наук Украины по адресу 252 680, Киев-142, проспект Палладина 32/34 (конференц-зал)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей неорганической химии им. В.И. Вернадского

*Автореферат разослан* 18 января 2000 г.

Ученый секретарь Специализированного Ученого Совета

доктор химических наук



Э.В.Панс

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Макробициклические трис-двимиаты d-металлов, впервые синтезированные в конце шестидесятых годов нашего века, структурно близки к каркасным макрогетеробициклическим комплексам, таким как крипаты, азакрипаты, саркофагинаты, но фактически они относятся к особому типу чрезвычайно устойчивых и кинетически инертных полиядерных металлохелатов, образующихся в результате внутримолекулярной самоорганизации. Это делает их интересными объектами исследования для координационной и супрамолекулярной химии. Характерные свойства этих соединений - доступность, устойчивость, интенсивная окраска, низкая окислительность, склонность к обратимым редокс-процессам, способность к образованию упорядоченных молекулярных структур - дают основания предполагать их практическую ценность.

Большие успехи, достигнутые в химии криптанов, синтетических ионофоров и молекулярных рецепторов определяются наличием методов синтеза, позволяющих направленно менять их свойства и вводить функциональные группы. Напротив, отсутствие методов синтеза клатрохелатов заданной структуры, симметрии и функциональности обусловлено недостатком знаний о механизмах образования и реакционной способности этих соединений. В результате, клатрохелаты, открытые раньше криптанов, саркофагинатов и других систем с инкапсулированным ионом металла, не нашли до сих пор должного применения и остаются "лабораторной экзотикой".

**Цель работы:** разработать методы синтеза несимметричных клатрохелатов железа (II) заданной структуры; осуществить поиск новых сшивающих агентов для получения несимметричных клатрохелатов оксимгидразонатного типа, одержащих функциональные группы; реализовать синтез новых клатрохелатных соединений, изучить их реакционную способность, строение и физико-химические параметры.

**Научная новизна.** Определена стратегия конструирования ранее неизвестных несимметричных клатрохелатов железа (II), разработаны общие методы синтеза аксиально- и меридиально-несимметричных комплексов трис-диоксиматного типа, а также метод синтеза клатрохелатов оксимгидразонатного типа с неизвестным ранее барелановым каркасом, оказавшим возможность применения элементных матриц в качестве опохимической защитной группы для сборки клатрохелатов на поверхности; первые получены иммобилизованные на поверхности неорганических матриц макробициклические системы; синтезировано 23 новых соединения. Показана возможность стереохимического контроля металлохелатным скелетом образования соединений с геометрически изомерными макрокаркасами. С использованием рентгеноструктурного анализа и физико-химических методов исследования получены данные о строении, спектрах и свойствах синтезированных

соединений и их взаимосвязи, о влиянии природы лигандообразующих компонентов на образование, строение и устойчивость комплексов. Обнаружена неадекватность изменения спектральных и окислительно-восстановительных параметров в рядах парциально-замещенных клатрохелатов.

**Практическая ценность:** Разработаны методы синтеза ранее недоступны соединений, в практику синтеза введен новый сшивающий реагент позволяющий получить функционально-замещенные клатрохелаты, определены области применения карбонильных соединений в качестве сшивающих реагентов.

**Защищаемые положения:** Методы направленного синтеза несимметричных клатрохелатов :

- общий синтетический метод, приводящий к трис-диоксиматным аксиально-несимметричным макробициклам общего состава  $FeD_3YY'$  (где  $D^{2-}$  - дианион диоксима), содержащим различные сшивающие группы ( $Y, Y'$ ) исход из макробициклического фрагмента, химически иммобилизованного на поверхности оксидной матрицы, использующейся в качестве топохимической защитной группы;

- общий синтетический метод, приводящий к трис-диоксиматным меридианально-несимметричным макробициклам состава  $FeD_2D'Y$ , содержащим различные диоксиматные фрагменты путем пошагового конструирования из плоско-квадратного макроциклического прекурсора;

- новая реакция перегруппировки макробициклического комплекса, приводящая к превращению адамантанового каркаса в барелановый;

- получение макробициклов оксимгидразонатного типа с использованием в качестве новых сшивающих агентов триэтилортоформиата и его аналогов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на XI Международном симпозиуме по химии макроциклов (Юоренс, Канзас США, 1994), на XXI Международном симпозиуме по химии макроциклов (Монтекатини Терм, Италия, 1996), XXII Международном симпозиуме по химии макроциклов (Сеул, Корея, 1997), 32 Международной конференции по координационной химии (Сантьяго, Чили, 1997) и конференции молодых учёных Института общей и неорганической химии НАН Украины (1998).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 7 работ.

**Объём и структура работы.** Диссертация состоит из введения, четырёх разделов, выводов и библиографии. Диссертация изложена на 138 страницах машинописного текста, в том числе 17 таблиц и 29 рисунков. Список литературы включает 93 наименования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во *введении* обоснована актуальность темы и сформулирована цель исследования.

В *первой главе* проведен обзор литературных данных известных и применявшихся до настоящего времени методах синтеза макробициклических комплексов. Было отмечено, что в отличие от конформационно-лабильных макробициклов (криггатов, сепуликратов, саркофагинатов), макробициклические диоксиматы, оксимгидразонаты и дигидразонаты не могут быть получены металлизированием предварительно синтезированного каркасного лиганда, так как последний не существует вне комплекса.

До настоящего времени был развит и активно использовался на практике прямой темплатный синтез, позволяющий получать комплексы с одинаковыми диоксимными фрагментами и швивающими группами (Рис.1). Несмотря на то, что несимметричные комплексы формально могут быть получены прямым статистическим синтезом, этот метод нельзя считать общим ввиду того, что в случае близких по природе швивающих реагентов или диоксимов образуется смесь из трех или четырех трудноразделимых продуктов. При проведении реакции с существенно различающимися по природе диоксимами или швивающими реагентами успех синтеза еще менее вероятен, так как равновесие сдвигается в сторону образования симметричных продуктов по причине их большей термодинамической устойчивости и выведения симметричных комплексов из реакции в результате их меньшей растворимости. Неравновесные условия (апротонные растворители, наличие акцепторов протонов в реакционной среде, легко уходящие группы), не гарантируют успех статистического синтеза, так как большие различия в значениях констант устойчивости трис-комплексов для различных диоксимов не способствуют образованию смешанных комплексов. Сильно различающиеся скорости реакций капсулирования для разных швивающих реагентов и трис-комплексов

уменьшают и без того низкую вероятность образования несимметричных клатрохелатов аксиального типа.

Следует отметить, что в жестких макробициклах требования к соответствию размера полости, каркаса и иона металла, а также требования к комплементарному соответствию фрагментов каркаса выше, чем в конформационно-лабильных макробициклических системах, что резко ограничивает возможности прямого синтеза.

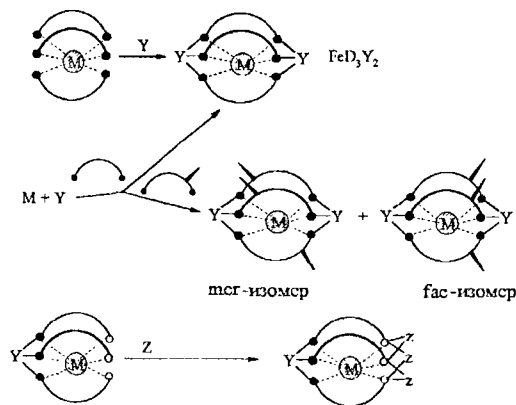


Рис.1. Стратегия прямого синтеза.

Во второй главе приведены методики синтеза несимметричных макробициклических трис-диниматных комплексов железа(II) и физико-химических исследований методами полядерной ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) ЯМР, ( $^{57}\text{Fe}$ ) ЯГР, электронной, ИК спектроскопии, циклической вольтамперометрии и масс-спектрографии в варианте бомбардировки быстрыми атомами.

В третьей и четвертой главах приведены результаты экспериментальных исследований и их обсуждение.

**Объекты и методы исследования.** Основными объектами исследования являются макробициклические трис-диоксиматы железа (II) типов  $\text{FeD}_3\text{Y}_2$ ,  $\text{FeD}_2\text{D}'\text{Y}_2$ ,  $\text{FeD}_3\text{YY}'$ , дигидразонаты типа  $\text{FeHz}_3(\text{X})_6$ , а также оксимгидразонаты типов  $\text{FeOh}_3\text{Y}(\text{X})_3$  и  $\text{FeOh}_3\text{Y}(\text{CH})$ , где D, D' - фрагменты диоксимов Oh - фрагменты оксим гидразонов (Табл.1), Y - BF,  $\text{BC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{B-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{SnCl}_3$ ,  $\text{SnBr}_3$ , X -  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}(\text{COC}_2\text{H}_5)$ ,  $\text{CHCl}_3$ .

Описанные в работе новые соединения выделены в индивидуальном виде.

Таблица 1. Фрагменты макрокаркасов.

|  |                  |  |                   |
|--|------------------|--|-------------------|
|  | GmH <sub>2</sub> |  | DXOH              |
|  | DmH <sub>2</sub> |  | Hz                |
|  | NxH <sub>2</sub> |  | CXOH              |
|  | BdH <sub>2</sub> |  | PhmH <sub>2</sub> |

Состав всех полученных соединений подтвержден элементным анализом. Строение и свойства синтезированных соединений определялись с помощью  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  ЯМР, ИК, электрошной,  $^{57}\text{Fe}$  ЯГР спектроскопии и ББА масс-спектрометрии, циклической вольтамперометрии (ЦВА) на платиновом ультрамикрорезультроде и рентгеноструктурным анализом

монокристаллических образцов. Однородность и чистота образцов контролировалась методом ТСХ в слое  $\text{SiO}_2$ . Для четырех соединений:  $\text{FeBd}_3(\text{BF})(\text{B-C}_4\text{H}_9)\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{-}1/2\text{C}_8\text{H}_{16}$ ,  $[\text{FeDXO}_3(\text{HCOOC}_2\text{H}_5)_3(\text{BC}_6\text{H}_5)](\text{BF}_4)$ , *mer*- $[\text{FePhm}_3(\text{BC}_6\text{H}_5)_2]\text{-BF}_3$ ,  $[\text{FeCXO}_3(\text{HCOOC}_2\text{H}_5)_3(\text{BC}_6\text{H}_5)](\text{BF}_4)\text{-}1/2\text{C}_6\text{H}_6$  удалось получить монокристаллы, произвести рентгеноструктурный анализ и решить структуру.

### Синтез и физико-химия несимметричных кватрохелатов.

Для синтеза соединений этого типа пригодны два подхода:

- макромолекулярная самоорганизация на ионе металла (прямой темплатный синтез) (Рис.1),

- направленное конструирование путём поэтапной сборки из топологически более простых предшественников либо путём модификации или перегруппировки комплексов, полученных прямым синтезом (Рис.2).

Несмотря на то, что направленный синтез осуществляется в несколько стадий и принуждает экспериментатора отказаться от простых и красивых

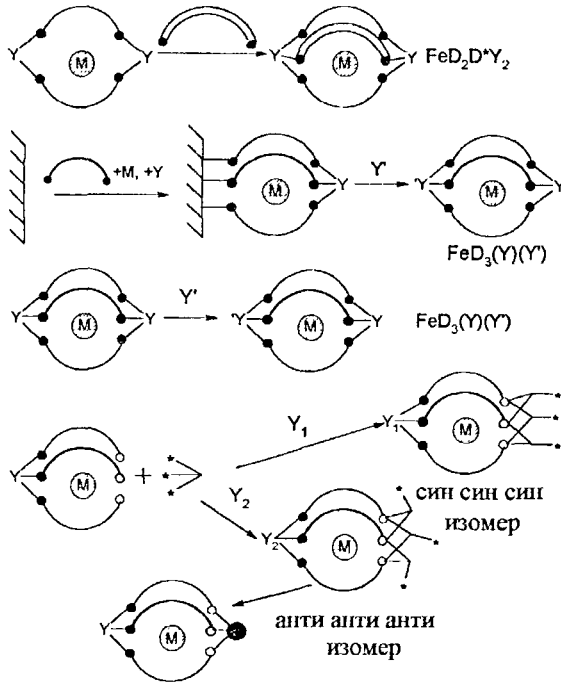


Рис.2. Стратегия направленного синтеза клатрохелатов.

решений, присущих прямому темплатному синтезу, его использование целесообразно, как с целью получения веществ заданного строения, которые не могут быть получены простыми методами, так и для приобретения знаний о механизмах реакций молекулярной организации.

Стратегия направленного синтеза (Рис.2) и общие синтетические методы были нами разработаны и реализованы для меридианально- и аксиально- несимметричных клатрохелатов (Рис.3 и 4, соответственно).

### Синтез и физико-химия меридианально- и аксиально- несимметричных комплексов.

Метод синтеза меридианально-несимметричных комплексов основан на найденной нами реакции макробициклизации плоско-квадратного макроциклического прекурсора  $\alpha$ -диоксимо под действием  $(BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O)$  и  $iso-C_3H_7)_2N(C_2H_5)$ , играющего роль реагента и активатора, обеспечивающего одновременную активацию В-Ф связи в субстрате (специфический кислотный катализ) и повышение донорных и нуклеофильных свойств диоксима (общий основной катализ) (Рис.3). Реакция была осуществлена с рядом  $\alpha$ -диоксимо различающихся строением: способностью к координации, кислотностью ОН-групп и стерическими факторами. Это говорит об общем характере метода. Предполагаемый механизм реакции не противоречит возможности получения клатрохелатов с другими (боралкильными, борарильными,

оловогалогенидными) капсулирующими фрагментами при использовании подходящего прекурсора.

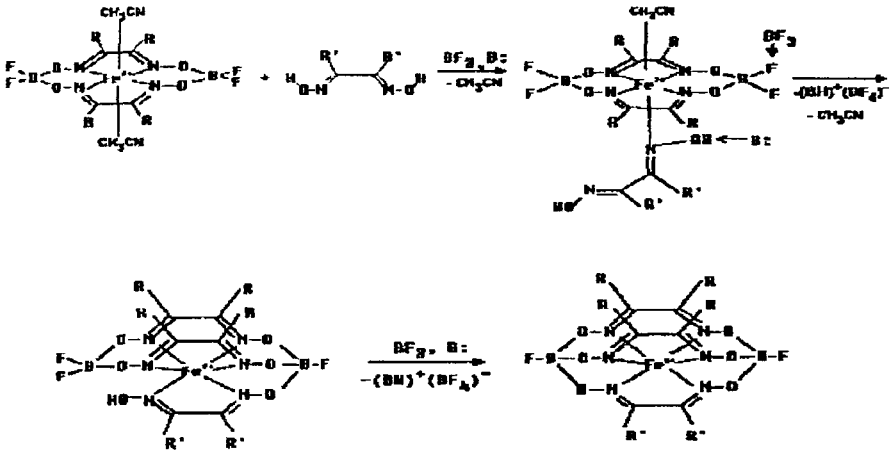


Рис.3. Метод синтеза меридианально несимметричных клатрохелатов.

Для получения аксиально-нссимметричных комплексов применен твердофазный синтез (Рис.4). Его особенность заключается в том, что элементоксидная матрица является одновременно топохимической защитной группой и твердофазной подложкой для сборки клатрохелатного фрагмента на поверхности одностадийной процедурой. Свободный клатрохелат получают

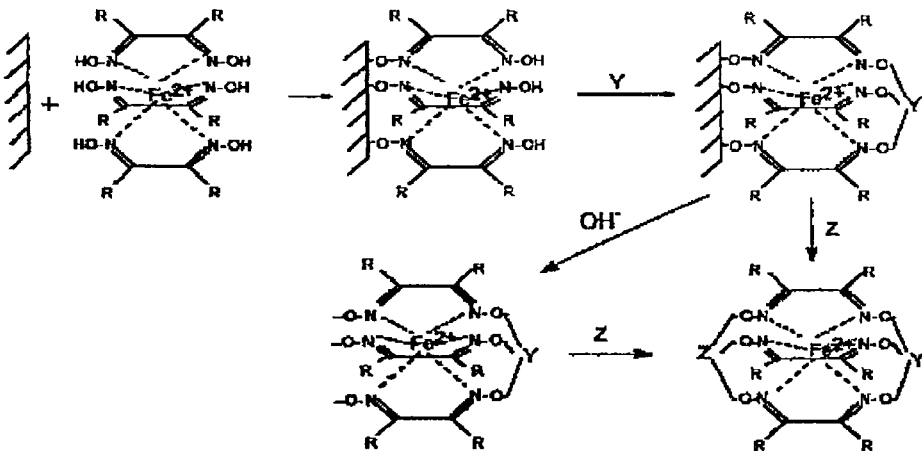


Рис.4. Метод синтеза аксиально несимметричных клатрохелатов.



также одностадийной процедурой депротектированием и макроциклизацией иммобилизованного клатрохелата. В реакцию были введены значительно различающиеся по реакционной способности и стерическим параметрам  $\alpha$ -диоксими и различные по химической природе капсулирующие реагенты, что позволяет предположить сё общий характер.

Химической модификацией симметричного клатрохелата получен аксиально-несимметричный клатрохелат  $\text{FeN}_3(\text{BC}_6\text{H}_5)(\text{BF})$  (Рис.5). Реакция идёт под действием триэтилоксоний борфторида в мягких условиях и является реакцией транс-борирования. Ранее описанные реакции модификации клатрохелатов распространены только на соединения капсулированные пабильными группами с гидроксильными и алкоксильными заместителями при атоме бора. При этом не было выделено несимметричных продуктов неполного замещения. Для комплексов с инертными капсулирующими группами разрыв связи С-В и замещение при атоме бора маловероятно вследствие инертности этой связи к электрофильной атаке. Предложен другой механизм реакции: трёхстадийная рециклизация клатрохелата трёхфтористым бором, промотируемая оксониевой солью (Рис.5).

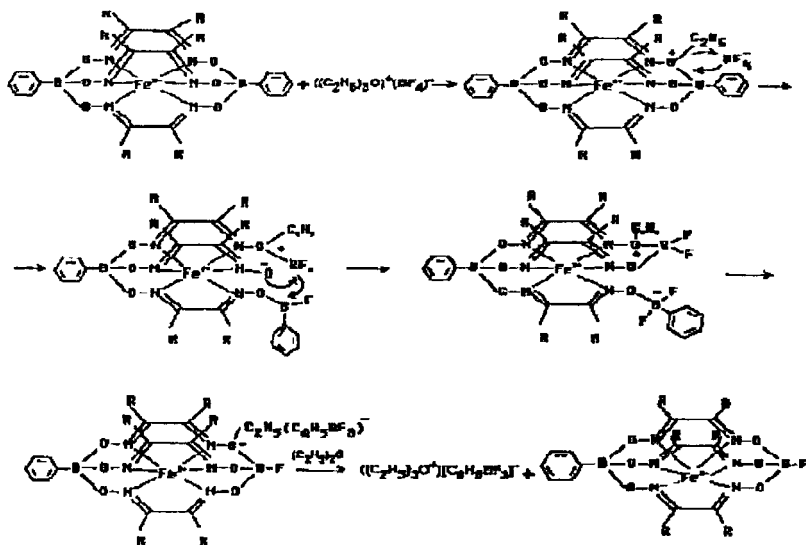


Рис.5. Схема модификации симметричного клатрохелата.

Величины изомерных сдвигов в  $^{57}\text{Fe}$  ЯГР спектрах клатрохелатов характерны для низкоспиновых комплексов железа (II). Их значение существенно ниже, чем ИС в случае аналогичных нематроциклических триоксиматов («макроциклический эффект»). Квадрольное расщепление (КР), которое определяется градиентом электрического поля на ядрах железа, характеризует угол искажения  $\varphi$  координационного полиэдра, который является

промежуточным между тригональной призмой (ТП,  $\varphi=0^\circ$ ,  $KP \approx +1$  мм/с) и тригональной антипризмой (ТАП,  $\varphi=60^\circ$ ,  $KP \approx -0.3$  мм/с).

Поскольку все бор-содержащие макробициклические трис-диоксиматы с известной структурой имеют ТП строение и, соответственно, положительное значение  $KP$ , для синтезируемых соединений можно предположить значения  $\varphi$ , представленные в Таблице 2. Меридианально-несимметричные клатрохелаты имеют значение  $KP$  промежуточное между значениями для соответствующих симметричных комплексов с известной структурой. Обращает на себя внимание нулевое значение  $KP$  в смешанном бор-олово-содержащем клатрохелате. Для тригонально-призматического бор-содержащего комплекса  $FeNx_3(BC_6H_5)_2$   $KP$  имеет положительный знак, а соответствующий тригонально-антипризматический олово-содержащий клатрохелат, характеризуется отрицательным значением  $KP$ . Суперпозиция этих двух вкладов при угле искажения  $\varphi$  близкому к  $30^\circ$  приводит к нулевой величине расщепления.

Таблица 2.

Месбауэровские параметры и потенциалы полуволны окисления некоторых синтезированных комплексов.

| Соединение                                 | ИС   | KP    | $\varphi$ (угол искажения) | $E_{1/2}$ , V | $\Delta E$ , mV |
|--|------|-------|----------------------------|---------------|-----------------|
| $FeNx_3(BC_6H_5)(BF)$                      | 0.32 | 0.78  | 12-17                      | 0.710         | 85              |
| $(N(n-C_4H_9)_4)[FeNx_3(BC_6H_5)(SnCl_3)]$ | 0.33 | 0.0   | 27-32                      | 0.385         | 65              |
| $FeBd_3(BF)(B-C_4H_9)$                     | 0.32 | 0.28  | $17.9^a$                   | 0.880         | 70              |
| $FeDm_2Bd(BF)_2$                           | 0.34 | 0.47  | 20-25                      | 0.850         | 70              |
| $FeBd_2Dm(BF)_2$                           | 0.31 | 0.37  | 22-27                      | 0.900         | 70              |
| $FeNx_3(BF)_2$                             | 0.33 | 0.68  | 14-19                      | 0.745         | 80              |
| $FeNx_3(BC_6H_5)_2$                        | 0.29 | 0.61  | 17-22                      | 0.635         | 60              |
| $(HDEA)_2[FeNx_3(SnCl_3)_2]$               | 0.37 | -0.20 | 37.5                       | 0.240         | 120             |
| $FeDm_3(BF)_2$                             | 0.31 | 0.90  | 13.3                       | 0.785         | 60              |
| $FeBd_3(BF)_2$                             | 0.32 | 0.25  | 29.3                       | 0.940         | 70              |
| $FeBd_3(B-C_4H_9)_2$                       | 0.29 | 0.28  | 27-33                      | 0.760         | 60              |

$E_{1/2}$ -потенциал полуволны окисления относительно  $Fe/Fe^+$ .

Электронные спектры поглощения растворов синтезированных меридианально-несимметричных соединений отражают более сложную природу хромофорной системы в них, по сравнению с симметричными клатрохелатами. Спектры бор-содержащих аксиально-несимметричных соединений практически не отличаются от таковых для соответствующих симметричных соединений. Спектр смешанного бор-олово-содержащего клатрохелата  $((C_4H_9)_4N)[FeNx_3(BC_6H_5)(SnCl_3)]$  существенно отличается от спектра комплекса  $FeNx_3(BC_6H_5)_2$ : помимо синглетной полосы в области 460 нм, характерной для бор-содержащих соединений, наблюдается более интенсивная полоса в области 500 нм, обнаруживаемая в электронном спектре трис-диоксиматного дианиона  $[FeNx_3(SnCl_3)_2]^{2-}$ . При этом происходит перераспределение их интенсивностей относительно суперпозиции спектров

симметричных комплексов. В спектрах меридианально-несимметричных клатрохелатов  $\text{FeBd}_2\text{Dm}(\text{BF})_2$ ,  $\text{FeBdDm}_2(\text{BF})_2$ ,  $\text{FeBd}_2\text{Nx}(\text{BF})_2$  интенсивные ПЗ  $\text{Md} \rightarrow \text{L}\pi^*$  в электронных спектрах представляют собой суперпозицию двух полос с максимумами, незначительно смещенными в длинноволновую область по сравнению с соответствующими симметричными комплексами  $\text{FeDm}_3(\text{BF})_2$ ,  $\text{FeBd}_3(\text{BF})_2$  и  $\text{FeNx}_3(\text{BF})_2$ , но перераспределенным соотношением интенсивностей этих полос относительно парциальных вкладов хромофоров. В случае комплекса  $\text{FeBd}_2\text{Gm}(\text{BF})_2$  наблюдается максимальное сопряжение  $\pi$ -систем различных диоксиматных фрагментов и, вместо ожидаемых двух полос около 440 и 480 нм, наблюдается только одна с промежуточным значением  $\lambda_{\text{max}} = 464$  нм. В ИК спектрах наиболее информативными являются валентные колебания связей C=N и N-O диоксиматных фрагментов. В меридианально-несимметричных клатрохелатах и смешанном бор-олово-содержащем аксиально-несимметричном комплексе эти колебания удваиваются и могут быть отнесены к соответствующим диоксиматным группам или их фрагментам, связанным с определенным видом спивающей группы. Проявляются также интенсивные характеристические полосы валентных колебаний обоих типов спивающих фрагментов ( $\nu_{\text{B-O}} = 1200$  и  $\nu_{\text{Sn-Cl}} = 320 \text{ см}^{-1}$ ). Для ТАП-искаженного х-бензидиоксимата  $\text{FeBd}_3(\text{BF})_2$  полосы валентных колебаний связей B-O наблюдаются при более высокой частоте ( $\nu_{\text{B-O}} = 1212 \text{ см}^{-1}$ ), чем в его меридианально-несимметричных аналогах (для комплексов  $\text{FeBd}_2\text{Dm}(\text{BF})_2$  и  $\text{FeDm}_2\text{Bd}(\text{BF})_2$   $\nu_{\text{B-O}}$  обнаружено при 1197 и 1196  $\text{см}^{-1}$ , соответственно), имеющих строение более близкое к ТП и мало отличается от клатрохелата  $\text{FeDm}_3(\text{BF})_2$  ( $\nu_{\text{B-O}} = 1194 \text{ см}^{-1}$ ).

Применение поляридерной ЯМР спектроскопии позволило подтвердить состав полученных несимметричных клатрохелатов. В спектрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР аксиально-несимметричных клатрохелатов наглядно проявлялась неэквивалентность метильных заместителей. В  $^{11}\text{B}$  ЯМР спектрах этих комплексов (за исключением смешанного боролово-содержащего) наблюдались сигналы обоих бор-содержащих спивающих группировок: уширенный синглет алкил- или арилборатной апикальной группы и дублет борфторидного  $\text{O}_3\text{BF}$  тетраэдрического (исходя из значения  $\delta_{11\text{B}}$ ) фрагмента. Величина константы дипи-спинового взаимодействия ( $J_{11\text{B},19\text{F}} \sim 15$  Гц) свидетельствует о высокой симметрии этого фрагмента, характерной также и для меридианально-несимметричных клатрохелатов. Октаэдрический  $\text{SnO}_3\text{Cl}_3$  фрагмент в  $^{119}\text{Sn}$  ЯМР спектре раствора смешанного соединения проявляется в виде синглета с химическим сдвигом  $\delta_{119\text{Sn}} = -660$  м.д., незначительно отличающимся от значения для симметричного дианиона  $[\text{FeNx}_3(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$  ( $\delta_{119\text{Sn}} = -640$  м.д.).

В  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах меридианально-несимметричных комплексов с  $\alpha$ -бензидиоксимом и диметилглиоксимом отчетливо прослеживается уже отмеченный выше факт неаддитивности влияния замены  $\alpha$ -диметилглиоксиматных фрагментов бензидиоксиматными: введение первого такого фрагмента вызывает увеличение химических сдвигов метильных

протонов на  $\sim 0.2$  м.д., в то время как появление второго бензидиоксимного фрагмента приводит к сдвигу лишь на 0.06 м.д.

В вольтамперограммах трис-диоксиматных клатрохелатов железа (II) в анодной области наблюдаются квазиобратимые волны окисления. Положение и форма волны зависят от заместителей в диоксиматных фрагментах и капсулирующих групп. Потенциал окисления при увеличении числа  $\alpha$ -бензидиоксиматных фрагментов в комплексе уменьшается, но проявляется неаддитивность его изменения. Эффект наблюдается также в результатах измерений  $^{57}\text{Fe}$  Мёссбауэровской, электронной и ЯМР спектроскопии и свидетельствует о наибольших структурных изменениях в комплексе при введении первого стерически затрудненного  $\alpha$ -бензидиоксиматного фрагмента (Таблица 2). При вольтамперометрическом исследовании аксиально-несимметричных клатрохелатов наблюдалось отчетливое увеличение потенциала  $E_{1/2}$ , симбатное росту значения индуктивной константы Тафта  $\delta_i$  заместителя при атоме бора. При этом введение первого заместителя с +I-эффектом вызывает существенно большее влияние на величину  $E_{1/2}$ , чем второго (Таблица 2).

При попытке осуществить реакцию обмена апикальных групп в несимметричном фенилглиоксимате  $[\text{FePhm}_3(\text{BC}_6\text{H}_5)]$  под действием  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  были получены монокристаллы геометрического *mer* изомера этого клатрохелата  $[\text{FePhm}_3(\text{BC}_6\text{H}_5)_2] \cdot \text{BF}_3$ . При обычном (прямом) методе синтеза (Рис.1) образуется статистическая смесь геометрических изомеров  $[\text{FePhm}_3(\text{BC}_6\text{H}_5)_2]$ , которые не разделяются кристаллизацией и не способна образовывать монокристаллы. Полученный нами *mer* изомер можно рассматривать как меридианально несимметричный клатрохелат, образованный несимметричным диоксимом. Рентгеноструктурный анализ показал, что в элементарной ячейке находятся *mer* изомеры двух типов с различной ориентацией фенильного заместителя в диоксимном фрагменте. Координационная сфера в обоих типах молекулы практически одинакова: координационный многогранник, промежуточный между ТП и ТАП, имеет угол искажения  $\varphi = 21.8^\circ$ . Расстояние Fe - N и угол захвата  $\alpha$  ( $1.91 \text{ \AA}$  и  $39.2^\circ$ ) в молекуле  $\text{FePhm}_3(\text{BC}_6\text{H}_5)_2$  типичны для трис-диоксиматных клатрохелатов. Расстояние между основаниями тригонально-призматического полиэдра ( $2.34 \text{ \AA}$ ) соответствует данному значению  $\varphi$ .

### Синтез, свойства и реакционная способность оксимгидразонатных клатрохелатов.

Ряд новых несимметричных оксимгидразонатных макробициклов был получен с использованием новых бифункциональных сшивающих реагентов. Трифункциональный реагент триэтилортоформат (ТОФ) ведёт себя как бифункциональный, образуя макробициклические комплексы со спирибарелано-адамантановым скелетом (Рис.6). Для проведения стерически контролируемого синтеза нами были использованы лакунарные комплексы оксимгидразонатного типа, геометрия которых может быть изменена в широких

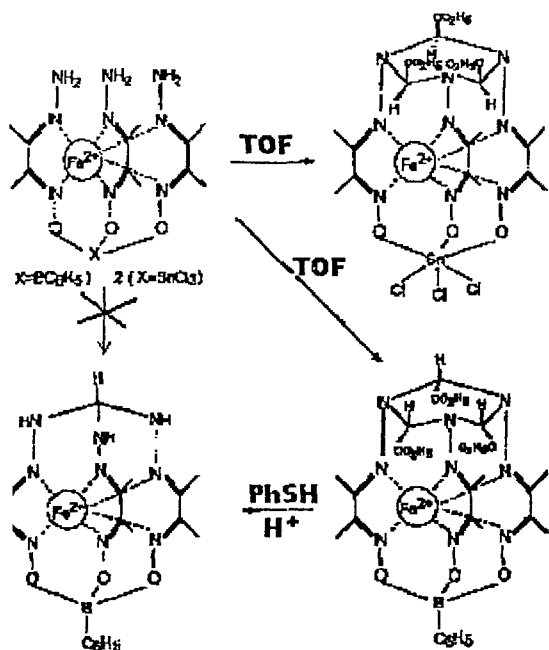


Рис.6. Стерически контролируемый синтез геометрических изомеров клатрохелатов.

зница в химических сдвигах на ядре  $^{13}C$  для метиновых атомов углерода достигает  $\sim 60$  м.д., а в  $^1H$  ЯМР спектрах для метиновых протонов это различие составляет 1.5 м.д (Рис.7).

$^{119}Sn$  ЯМР спектры синтезированных олово-содержащих комплексов содержат синглетный сигнал октаэдрического апикального фрагмента  $SnO_3Hal_3$  области  $-654 \div -662$  м.д. для оловохлоридных и в области  $-995 \div -1030$  м.д. для иодобромидных соединений (относительно  $Sn(CH_3)_4$ ). Это подтверждает дитивность влияния галогенидных заместителей на значение  $\delta^{119}$  для иодогалогенидов: замещение одного хлоридного заместителя на бромидный приводит к сдвигу  $\sim 120$  м.д. и, соответственно,  $\sim 360$  м.д. для трех галогенидных атомов. В  $^{11}B$  ЯМР спектрах полученных бор-содержащих комплексов наблюдались как сигнал аниона  $BF_4^-$ , так и упиренный синглет тетраэдрического апикального фрагмента.

Для двух типов клатрохелатов существенно отличается также положение ПЗ  $Md \rightarrow L\pi^*$  и вид электронного спектра поглощения: асимметричная синглетная полоса характерна для бор-содержащих комплексов, в то время как

предслах от ПП до ТАП путем изменения апикального фрагмента, в частности, при переходе от бор-содержащей к олово-содержащей апикальной группе. Реагируя с ТОФ комплексы  $[FeDXO_3(SnCl_3)]$  и  $[FeDXO_3(BC_6H_5)](BF_4)$  образуют клатрохелаты, содержащие 1,3,5-триазациклогексановые фрагменты с разным геометрическим расположением (син, син, син) и (анти, анти, анти) - заместителей соответственно (Рис.6), о чем свидетельствуют ЯМР спектры на ядрах  $^1H$ ,  $^{13}C$  (с подавлением или без подавления спин-спинового взаимодействия  $^1H-^{13}C$ ): и данные РСА для бор-содержащего комплекса. Полученные бор- и олово-содержащие клатрохелаты являются различными изомерами, поскольку

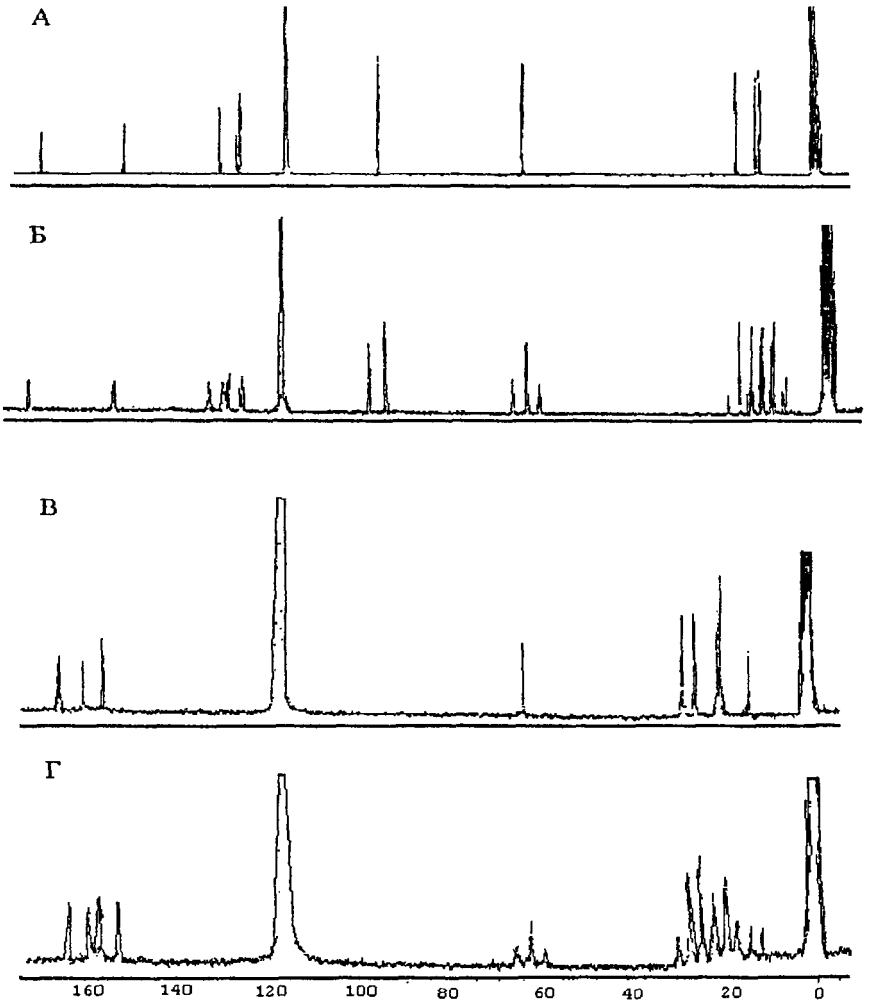


Рис.7. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  клатрохелатов с геометрично изомерными макрокаркасами:  $[\text{FeDXO}_3(\text{BPh})(\text{HCOEt})](\text{BF}_4)$  с протонным подавлением (А); и без (Б);  $[\text{FeDXO}_3(\text{SnCl}_3)(\text{HCOEt})]$  с протонным подавлением (В); и без (Г);

спектры олово-содержащих соединений в видимой области содержат две перекрывающиеся полосы близкой интенсивности.

Величины ИС в  $^{57}\text{Fe}$  ЯГР спектрах синтезированных комплексов уменьшаются при переходе от немакроциклических к лакунарным и далее к макробициклическим соединениям, что свидетельствуют об увеличении силы поля лиганда в результате сшивки.

В циклических вольтамперограммах полученных соединений наблюдается волна окисления в анодной области. Одноэлектронный перенос

обратим или квазиобратим. Комплексы железа (III) стабильны в шкале времени циклической вольтамперометрии, тем не менее попытки выделить такой комплекс электролизом при контролируемом потенциале не привели к успеху в результате деструкции клатрохелата. Сшивка оксимгидразонатных комплексов типа  $[\text{Fe}(\text{OhH})_3(\text{BF}_4)_2]$  вызывает катодный сдвиг волны окисления на 0.24В (в олово-содержащих) и 0.1В (в бор-содержащих). Макроциклизация полученных лакунарных комплексов анодный сдвиг порядка (0.1-0.2)В.

Для комплексов  $[\text{FeDXO}_3(\text{BC}_6\text{H}_5)(\text{HCOC}_2\text{H}_5)_3](\text{BF}_4)$  и  $[\text{FeCXO}_3(\text{BC}_6\text{H}_5)(\text{HCOC}_2\text{H}_5)_3](\text{BF}_4) \cdot 1/2\text{C}_6\text{H}_6$  рентгеноструктурным анализом определена молекулярная структура. Ион железа (II) имеет искаженное ТП окружение (углы искажения  $\varphi=18.2$  и  $9.0^\circ$  соответственно). Расстояние Fe-N -1.91Å и углы захвата  $\alpha$  (38.8 и  $38.5^\circ$ , соответственно) типичны для диоксиматных клатрохелатов. 1,3,5-триаминоциклогексановый фрагмент имеет конформацию «кресло» и (анти,анти,анти) конфигурацию этокси- заместителей.

В тригонально-призматических борсодержащих комплексах этокси-группы располагаются между “лепестками”, образованными тремя плоскими оксимгидразонатными хелатными фрагментами. При этом C—C связи в хелатных цепях ориентированы параллельно оси симметрии  $\text{C}_3$  клатрохелата (“1el”-конформация) и заместители при этих атомах не испытывают стерических препятствий в пространстве между “лепестками”. В тригонально-антипризматических олово-содержащих комплексах C—C связи в хелатных цепях ориентированы перекрестно по отношению к оси  $\text{C}_3$  (“ob”-конформация) и заместители в оксимгидразонатных фрагментах испытывают стерические затруднения в пространстве между “лепестками” клатрохелатного лиганда. В результате, при реакции оловосодержащих комплексов образуются только син,син,син) изомер. Так становятся понятными неудачи наших попыток получить клатрохелаты этого типа с использованием активных, но стерически затрудненных карбонильных соединений, например, гексафторацетона. В реакции как с бор-, так и олово-содержащими оксимгидразонатами он образует только продукты деструкции. Менее стерически затрудненный трихлорацетальдегид образует клатрохелаты (син,син,син)-конфигурации при реакции с оловосодержащими комплексами и разрушает бор-содержащие соединения.

Очевидно, что капсулирующая группа, находящаяся на расстоянии  $>5\text{Å}$  от сакционного центра (амино-групп) полностью и однозначно определяет терохимию и структурную направленность процесса.

Барелановые оксимгидразонатные клатрохелаты, содержащие триподную стиную группу в апикальном положении (Рис.6), прямым синтезом получить не удалось, но эти соединения были получены нами путём реакции реструктурирования комплексов адамантанового типа. Перегруппировка происходит в специфических условиях в результате дезалкилирования шивающих групп под действием фенил тиола при кислотном катализе (по уш-пульному механизму), что приводит к лабильности капсулирующих фрагментов. Последующие стадии частичного деацилирования и рециклизации

приводят к термодинамически предпочтительному барелановому каркасу. В  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах этого продукта не обнаружены сигналы этокси-группы зато проявляется характерная линия метинового фрагмента.

### Выводы

1. Разработан общий метод синтеза меридианально-несимметричных трис-диоксиматных клатрохелатов железа (II) состава  $\text{FeD}_2\text{D}'(\text{BF})_2$ , получено 8 новых соединений. Меридианально несимметричные комплексы этого типа в литературе не описаны.

2. Разработан общий метод синтеза аксиально-несимметричных клатрохелатов состава  $\text{FeD}_3\text{Y}_2\text{Y}'$ , получено 4 новых соединения. Показана возможность твердофазного синтеза с использованием элементоксидной матрицы, выступающей одновременно в качестве топохимической защитной группы и твердофазной подложки. Разработан метод химической иммобилизации элементоксидных материалов макробициклическими трис-диоксимами сборкой на поверхности в одну или две стадии. Полученные материалы были использованы в качестве прекурсора для синтеза аксиально несимметричных клатрохелатов. Осуществлена реакция химической модификации симметричного клатрохелата, приводящая к аксиально несимметричному клатрохелату. Таким образом произведен встречный синтез ранее не описанных несимметричных клатрохелатов. Определена кристаллическая и молекулярная структура для комплекса  $[\text{FeD}_3(\text{BF})(\text{BBu})]$ .

3. Впервые выделен в индивидуальном состоянии геометрический (II) изомер несимметричного фенилглиоксиматного клатрохелата железа (II) и определена его кристаллическая и молекулярная структура.

4. Осуществлен стерически-контролируемый синтез клатрохелатов с геометрически-изомерными металло-адамантановыми скелетами. Показано, что сшивающая группа, находящаяся на расстоянии  $>5\text{\AA}$  от реакционного центра определяет стереохимию и структурную направленность процесса. Используя различные бифункциональные сшивающие реагенты, были получены 10 новых несимметричных оксимгидразонатных макробициклов с каркасом адамтанового типа. Введен в практику новый сшивающий реагент триэтоксиметан, образующий макробициклические комплексы с этокси замещенным 1,3,5-триазациклогексановым фрагментом (спиро-барелано адамтановый скелет). Решена кристаллическая и молекулярная структура двух из полученных соединений.

5. Обнаружена реакция реструктурирования спиро-адамтанового бареланового скелета в спиро-дибарелановый, который не может быть получен прямым синтезом.

6. Для рядов меридианально-несимметричных комплексов обнаружена неаддитивность влияния диоксиматных групп на изменения спектральных и электрохимических параметров при замещении.



## ПУБЛІКАЦІЇ

1. Zavodnik V.E., Belsky V.K., Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A. Macrobicyclic d-metal tris-dioximates obtained by cross-linking with p-block elements. Part X. The first crystal and molecular structure of clathrochelate tris-dioximates with non-symmetrical dioximes: *mer*-isomers of an iron (II) complex with a macrobicyclic phenylboron phenylglyoximate ligand // *J. Coord. Chem.* - 1993. - V. 28. - P. 97-103.
2. Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Tkachenko E.Y. Non symmetrical clathrochelate complexes: New strategy of Synthesis// *Intern. Symp. on Macrocyclic Chem. XIX Lourense(Kansas, USA)*. - 1994. - St3.
3. Voloshin Y.Z., Stash A.I., Belsky V.K., Varzatskii O.A. Trifunctional compounds as new capping agents in syntheses of clathrochelates// *Intern. Symp. on Macrocyclic Chem. XXII*. - Seoul (Korea). - 1997. - P.39.
4. Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Palchik O.A., Maletin Y.A. Syntheses of asymmetrical macrobicyclic iron(II) complexes derivatives from semiclathrochelate compounds // *Intern. Symp. on Macrocyclic Chem. XXI*. - Montecatini Terme (Italy). - 1996. - P. 105.
5. Voloshin Y.Z., Stash A.I., Varzatskii O.A. Trifunctional compounds as new capping agents in syntheses of clathrochelates// *Int. Conf. on Coord. Chem. 32*. - Santiago (Chili). - 1997. - P. 4014.
5. Voloshin Y.Z., Stash A.I., Varzatskii O.A., Belsky V.K., Maletin Y.A., Strizhakova N.G. New capping agents for oximehydrazonate clathrochelates: sterically controlled synthesis, structural characterization and intramolecular reactions // *Inorg. Chim. Acta*. - 1999. - V. 284/2. - P. 180-190.
7. 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. - V. 17, №25/26. - P. 4315-4326.

Зарзацкий О.А. Направленный синтез и физико-химия несимметричных макробиметаллических трис-дииминатных комплексов железа (II). Рукопись. Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия. Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, 2000.

Определена стратегия конструирования ранее неизвестных типов несимметричных клатрохелатов железа (II), показана возможность применения элементоксидных матриц в качестве топохимической защитной группы для сборки клатрохелатов на поверхности, обнаружен стерический контроль металлохелатным скелетом образования соединений с геометрически-изомерными макрокаркасами; впервые получены иммобилизованные на поверхности неорганических матриц макробиметаллические системы; синтезировано 23 новых соединения. С использованием рентгеноструктурного

анализа и физико-химических методов исследования получены данные о структуре, спектральных и электрохимических свойствах синтезированных соединений.

Ключевые слова: несимметричные клатрохелаты, макробіциклічні системи, трис-діоксимати, твердофазний синтез, рентгеноструктурний аналіз

Varzatskii O.A. The directed synthesis and physical-chemistry of asymmetrical macrobicyclic tris-diiminates iron complexes. Manuscript.

Thesis for a Candidate's degree by speciality 02.00.01- inorganic chemistry. - V.I Vernadsky Institute of General and Inorganic chemistry of Ukrainian National Academy of Science, Kiev, 2000.

Synthesis strategy of designing iron (II) asymmetrical clathrochelates of the different types earlier unknown was determined, the possibility of elementoxid matrixes application as topochemical protective group for clathrochelates assembly on the surface and sterical of the metalochelate control by a skeleton of connection formation with vectorially isomeric macrocarcases is shown; macrobicyclic systems immobilized on a surface of inorganic matrixes were received for the first time; 23 new compounds were synthesized. Using structure and molecular analysis and physical chemistry methods the data on a structure, spectra and properties of the synthesized compounds were researched.

Key words: asymmetrical clathrochelates, macrobicyclic systems, tris-dioximates solid phase synthesis, X-ray structure.

Варзацький О.А. Направлений синтез і фізико-хімія несиметричних макробіциклічних трис-діімінатних комплексів заліза (II). Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за фахом 02.00.01-неорганічна хімія. Інститут загальної і неорганічної хімії ім. В.І Вернадського НАН України, Київ, 2000.

Визначено стратегію конструювання раніше невідомих типів несиметричних клатрохелатів заліза (II), показана можливість застосування елементоксидних матриць у якості топохімічної захисної групи для складання клатрохелатів на поверхні, виявлений стеричний контроль металохелатним скелетом утворення сполук із геометрично-ізомерними макрокаркасами; вперше отримані іммобілізовані на поверхні неорганічних матриць макробіциклічні системи; синтезовано 23 нові сполуки. З використанням рентгеноструктурного аналізу і фізико-хімічних методів дослідження отримані дані про структуру спектральні і електрохімічні властивості синтезованих сполук.

Ключові слова: несиметричні клатрохелати, макробіциклічні системи, трис-діоксимати, твердофазний синтез, рентгеноструктурний аналіз.