

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ  
ім. В.І. ВЕРНАДСЬКОГО



**ДЕНИСЕНКО ІРИНА МИКОЛАЇВНА**

УДК 541.49+547.979.733

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

02.00.01 – неорганічна хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**

Дисертація на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ 2020

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України

*Науковий керівник:* доктор хімічних наук, старший науковий співробітник  
**Варзацький Олег Анатолійович,**  
Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І. Вернадського НАН України

*Офіційні опоненти:* доктор хімічних наук, старший дослідник  
**Колотілов Сергій Володимирович,**  
Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН  
України, в.о. заступника директора з наукової роботи

кандидат хімічних наук  
**Павліщук Анна Віталіївна,**  
Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка МОН України, старший науковий  
співробітник, хімічний факультет

Захист відбудеться «1» жовтня 2020 р. о 10<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.218.01 в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України за адресою: 03142, Київ–142, просп. Палладіна, 32/34, конференц зал.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України за адресою: 03142, Київ–142, просп. Палладіна, 32/34 або на сайті Інституту за посиланням <http://www.igic.org.ua/ssc.html>

Автореферат розісланий «14» серпня 2020 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради,  
кандидат хімічних наук



Г.Г.Яремчук

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**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 електрокаталізатори 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 молекулярної 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 ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{1+}$  та  $\text{Ru}^{2+}$ ). Проте цей метод накладає низьку 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 унеможлиблює 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 – прекурсорі 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 проєктів 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, V, Br, F), мультіядерна ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{11}\text{B}$ ) 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 трифлуорометилування галогеноклатрохелатів заліза(II). Досліджено стабілізуючий вплив бідентантного ліганду, а саме, S,S-диметилетилendisульфїду, на купрум-органічний інтермедіат  $\text{CuCF}_3$ . Встановлено, що такий метод трифлуорометилування є ефективним для одержання електроннедефіцитних 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  $\text{CuC}_6\text{F}_5$  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  $\text{CuI} - \text{N}$ -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  $\alpha$ -фурилдіоксиматних клатрохелатів заліза(II). Реалізовано подальшу функціоналізацію дибромо- $\alpha$ -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.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** детально обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, визначено її мету, поставлено основні задачі дослідження, висвітлена наукова новизна та практичне значення одержаних результатів.

У **першому розділі** проведено аналіз літературних відомостей згідно з темою дисертаційної роботи. Наведено приклади макробіциклічних сполук різних типів, їх класифікацію та основні методи синтезу.

Макробіциклічні *трис*-діоксимати – комплекси з іоном металу, інкапсульованим у порожнині жорсткого тривимірного макробіциклічного ліганду, донорними атомами в якому є атоми азоту оксимних груп. Макробіциклічний ліганд, що не існує у вільному вигляді як індивідуальна сполука, складається з трьох хелатуючих діоксиматних фрагментів та двох апікальних зшиваючих груп. Характер зшиваючих груп та діоксиматних фрагментів визначає один з підходів до класифікації клатрохелатів *d*-металів за їх симетрією. Тому макробіциклічні *трис*-діімінатні комплекси класифікують на симетричні та несиметричні; несиметричні комплекси, в свою чергу, ділять на аксіально-несиметричні та меридіонально-несиметричні макробіциклічні структури.

Попри топологічну подібність всіх відомих макробіциклічних *трис*-діоксиматів *d*-металів стратегії, методи та методики отримання різних типів цих сполук значно відрізняються. Найбільш застосованими методами їх одержання є прямий темплатний і постадійний темплатний синтез з використанням йону металу як матриці. Перший можна розглядати як молекулярну самоорганізацію трьох однакових  $\alpha$ -діоксиматних лігандів та двох зшиваючих груп на йоні металу. Більшість відомих макробіциклічних *трис*-діоксиматів отримані саме цим методом. Однак, прямим темплатним синтезом не вдається задовільно отримати як апікально-так і реберно-несиметричні комплекси.

Направлений синтез використовується для одержання несиметричних і полядерних комплексів заздалегідь заданої будови. Його стратегія може бути реалізована або постадійною збіркою комплексу з більш простих лігандних синтонів, або модифікацією попередньо синтезованих реакційноздатних клатрохелатних прекурсорів методами сучасного органічного синтезу. З літератури відомо, що для синтезу клатрохелатів з несиметричними реберними фрагментами успішно використовували реакції нуклеофільного заміщення реакційноздатних атомів галогенів а також реакції електрофільного та вільно-радикального заміщення.

На основі аналізу літературних даних зроблено висновки про актуальність синтезу несиметричних клатрохелатів заліза(II) заданої структури з використанням метал-промотованих реакцій.

У **другому розділі** наведено перелік використаних в роботі речовин для синтезу клатрохелатних комплексів заліза(II), застосованих фізико-хімічних методів дослідження, подано експериментальні методики синтезу реберно-несиметричних комплексів з трифлуорометильними, перфлуорофенільними, гетероарильними замісниками.

**Третій розділ дисертації** присвячено розробці методів реберної функціоналізації галогенозаміщених клатрохелатів заліза(II) з використанням купрум-промотованих реакцій, дослідженню складу, будови та фізико-хімічних

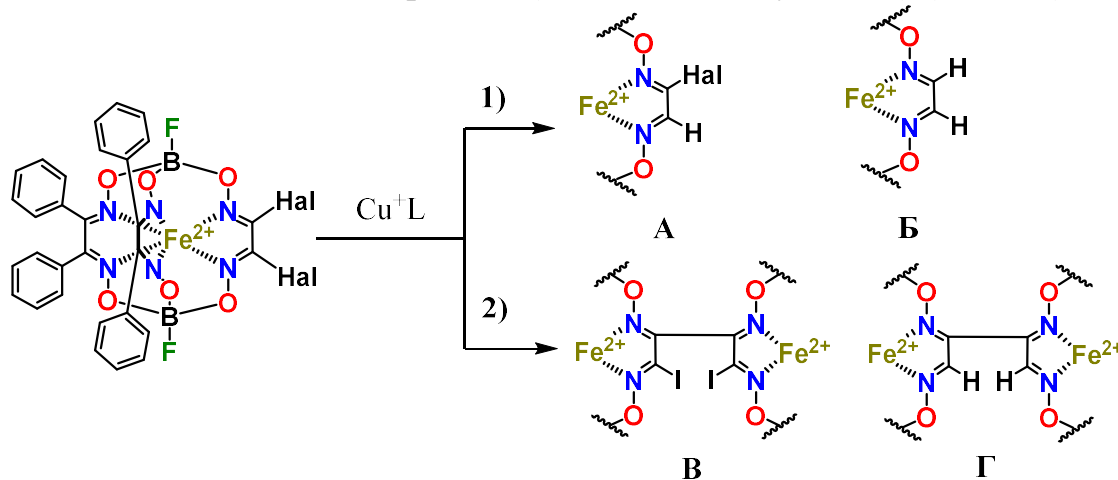
властивостей синтезованих сполук (структурні формули та умовні позначення наведені в табл. 1).

Таблиця 1 – Клатрохелати заліза(II), синтезовані з використанням Cu-промотованих реакцій та їх умовні позначення

Комплекс	Реберний замісник	Умовне позначення
	$R^1=R^2=I$	$FeBd_2(I_2Gm)(BF)_2$
	$R^1=R^2=CF_3$	$FeBd_2((CF_3)_2Gm)(BF)_2$
	$R^1=CF_3, R^2=I$	$FeBd_2((CF_3)GmI)(BF)_2$
	$R^1=R^2=C_6F_5$	$FeBd_2((C_6F_5)_2Gm)(BF)_2$
	$R^1=C_6F_5, R^2=I$	$FeBd_2((C_6F_5)GmI)(BF)_2$
	$R^1=I, R^2=Cl$	$FeBd_2(IGmCl)(BF)_2$
	$R=I$	$Fe(I_2Gm)_3(n-C_4H_9)_2$
	$R=C_6F_5$	$Fe((C_6F_5)_2Gm)_3(n-C_4H_9)_2$

Отримати  $\alpha$ -діоксими з перфлуороалкільними та перфлуороарильними групами є складною синтетичною задачею, яка досі не була реалізована. Тому для синтезу клатрохелатних комплексів заліза(II) з флуорованими замісниками було досліджено Cu-промотовані реакції нуклеофільного трифлуорометилування та флуороарилування.

Раніше було показано, що Cu-промотовані реакції нуклеофільного заміщення реакційноздатних віцинальних атомів галогенів клатрохелатів заліза(II) ускладнюються побічними процесами. В залежності від розчинника та типу сольватоконплексів Cu(I) реакція може йти за кількома напрямками з утворенням побічних продуктів відновлювального гідродегалогенування (комплекси типу А та Б) та відновлювальної димеризації (комплекси типу В та Г) (схема 1).



$L=DMF, GMFTA, N$ -метилпіролідон, ДМСО

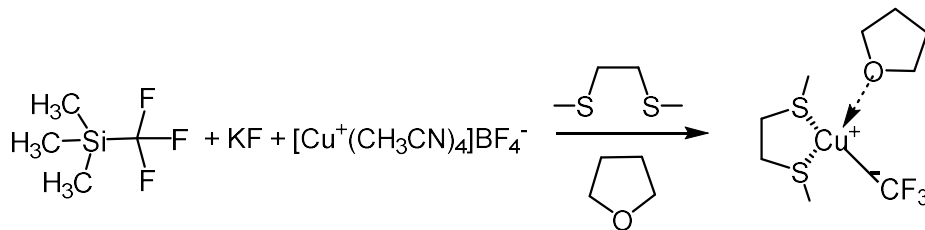
- 1) Відновлення: А-гідродегалогенування, Б-дигідродегалогенування
- 2) Димеризація: В-димеризація, Г-відновлювальна димеризація

(схема 1)



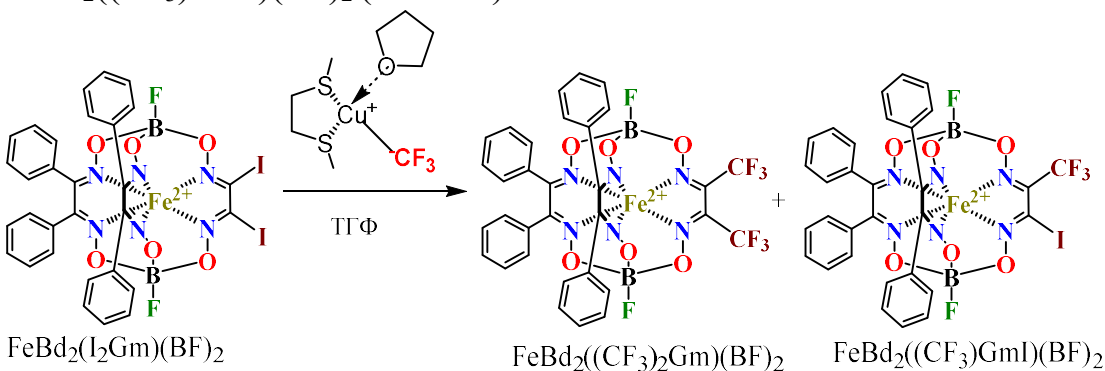
Селективність та направленість таких процесів визначається природою атому галогену, розчинника та протийоном у сольватокомплексі Cu(I) (схема 1).

При спробі провести трифлуорометилування дейодозаміщеного клатрохелату заліза(II) в класичних умовах з використанням CuI, трифлуорометилуючого реагенту Руперта–Пракаша та ДМФА (інтермедіатом реакції є металоорганічна сполука  $\text{CuCF}_3$ ), перед нами виникла проблема, а саме – були одержані лише побічні продукти відновлювального гідродегалогенування (комплекси типу А та Б, схема 1). Ми припустили, що зменшити активність  $\text{CuCF}_3$  можна шляхом використання слабодонорного ліганду, наприклад, S,S-диметилетилендисульфїду, адже для йонів купруму характерна більша спорідненість до донорних атомів сульфуру ніж, наприклад, до атомів нітрогену (схема 2).



(схема 2)

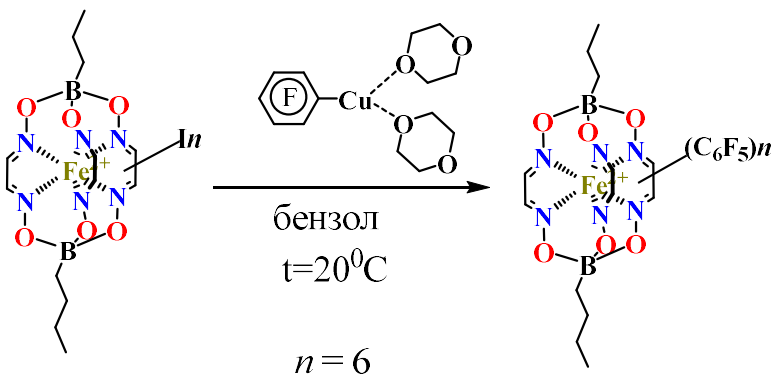
Цьому сульфідному ліганду притаманні низькі донорні властивості в порівнянні з такими співлігандами як, наприклад, фенантролін, тетрагідрофуран чи диметилформамід. Використання S,S-диметилетилендисульфїду дозволяє стабілізувати йони купруму(I) в їх низькому оксидативному стані, що в свою чергу, надало змогу провести реакцію трифлуорометилування дейодозаміщеного клатрохелату заліза(II) з високими виходами без побічних продуктів (схема 1). 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 сольватокомплексу трагідрофураном та, відповідно, утворенням менш активного купратного трифлуорометилуючого агента (схема 2). Таким чином, в такому координаційному металорганічному інтермедіаті (схема 2) бідентатний дисульфідний ліганд стабілізує йон купруму(I) в його низьковалентному стані, що дозволює м'яко, без ускладнень провести трифлуорометилування дигалогенідного реберного фрагменту дейодоклатрохелату  $\text{FeBd}_2(\text{I}_2\text{Gm})(\text{BF})_2$  та отримати біс- та монотрифлуорометильовані комплекси  $\text{FeBd}_2((\text{CF}_3)_2\text{Gm})(\text{BF})_2$  та  $\text{FeBd}_2((\text{CF}_3)\text{GmI})(\text{BF})_2$  (схема 3).



(схема 3)

При цьому утворення продуктів відновлювального гідрогалогенування, комплексів типу А та Б, які зображені, на схемі 1, не відбувається.

Нуклеофільним заміщенням двох та шести реакційноздатних атомів йоду відповідних галогеноклатрохелатних прекурсорів в присутності



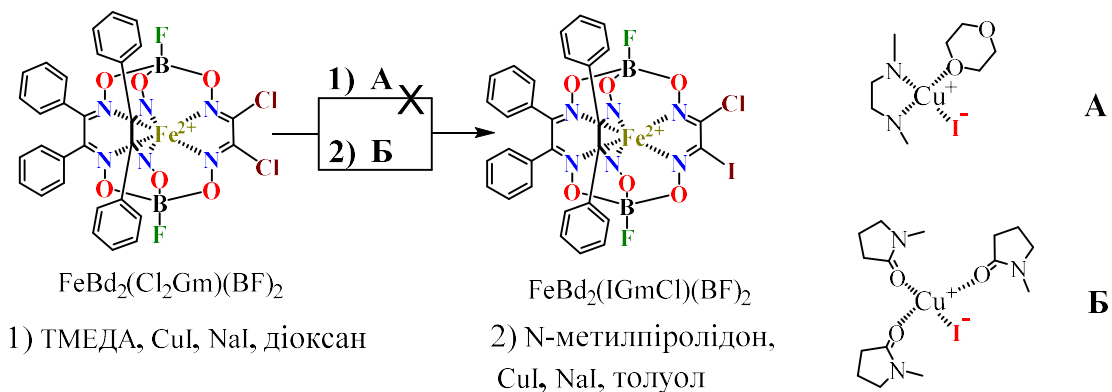
перфлуорофенілкупруму нам вдалося отримати нові моно– $(\text{FeBd}_2((\text{C}_6\text{F}_5)\text{GmI})(\text{BF})_2)$ , біс– $(\text{FeBd}_2((\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Gm})(\text{BF})_2)$  та гексазаміщені  $(\text{Fe}((\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Gm})_3(n-\text{C}_4\text{H}_9)_2)$  клатрохелати заліза(II) з перфлуорофенільними замісниками (схема 4). Пізніше реберно–функціоналізовані

(схема 4) *трис*–діоксимати заліза та кобальту (II) цього типу були

отримані іншими дослідниками з використанням зустрічного синтезу виходячи з важкодоступного *ди*–перфлуорофеніл– $\alpha$ –діоксиму.

Для синтезу різногалогенідного клатрохелатного комплексу заліза(II) нами була вдосконалена класична купрум–промотована реакція Фількінштейна, модифікована Бухвальдом–Клапарсом.

Оскільки за цією реакцією обмін атому галогену в арилогалогенідах відбувається за участю координованого аніон–радикального інтермедіату з утворенням великої кількості побічних продуктів (схема 5, реакція А), ми припустили, що для електронodefіцитних квазіароматичних систем (таких як *віц*–дигалогеноклатрохелати) необхідно використовувати менш електронозбагачені сольваток комплекси галогенідів купруму(I) як каталізатори та реагенти.



(схема 5)

Було показано, що система  $\text{CuI} - \text{N}$ –метилпіролідон є найефективнішою для обміну атомів хлору в дихлороклатрохелаті заліза(II). Реакцію обміну проводили в інертній атмосфері, з двома еквівалентами йодиду купруму(I), використовуючи *N*-метилпіролідон як розчинник та співліганд (схема 5, реакція Б).

В результаті модифікації умов класичної реакції Бухвальда–Клапарса нам вдалося синтезувати новий змішаногалогенідний клатрохелатний комплекс заліза(II), який є ефективним макробіциклічним прекурсором для подальшої модифікації. Було

показано, що застосування системи CuI – N–метилпіролідон може бути використано для отримання різногалогенідних електронодефіцитних систем цього типу.

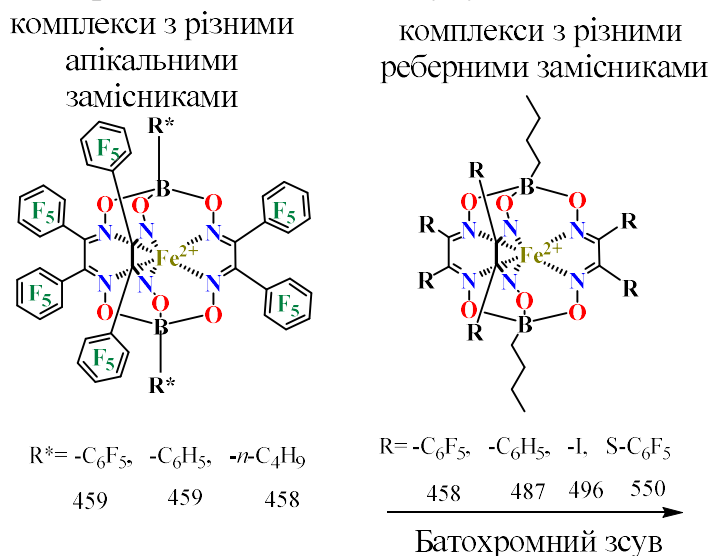
$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{11}\text{B}$  та  $^{19}\text{F}$  ЯМР–спектри розчинів синтезованих клатрохелатів заліза(II) підтвердили їх склад та будову: в  $^1\text{H}$  ЯМР–спектрах спостерігаються сигнали 20–ти протонів чотирьох фенільних замісників в слабкому полі (7.24–7.30 м.ч.); в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ди– та моно–заміщених комплексів спостерігається характерне щеплення сигналів атомів вуглецю обох типів азометинових  $\alpha$ –діоксиматних фрагментів (табл. 2). В  $^{11}\text{B}$  ЯМР–спектрах монозаміщених комплексів спостерігаються два дублетних сигнали атомів бору зшиваючих груп  $\text{O}_3\text{BF}$ . Таке щеплення обумовлено спін–спіноювою взаємодією  $^{11}\text{B}$ – $^{19}\text{F}$  в нееквівалентних апікальних групах, на відміну від  $^{11}\text{B}$  ЯМР–спектрів дифункціоналізованих  $\text{C}_2$ .симетричних комплексів, для яких спостерігається один дублетний сигнал атому бору. Подібне щеплення в  $^{19}\text{F}$  ЯМР–спектрах спостерігається і для атомів флуору зшиваючих груп  $\text{O}_3\text{BF}$ . В  $^{19}\text{F}$  ЯМР–спектрах модифікованих комплексів з’являються характерні сигнали флуорованих замісників в хелатуючих  $\alpha$ –діоксиматних фрагментах: сигнали трифлуорометильних груп проявляються у вигляді синглетів при аномальних – 2.3 м.ч. (6F) (для комплексу  $\text{FeVd}_2((\text{CF}_3)_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ ) та – 0.94 м.ч. (3F) (для комплексу  $\text{FeVd}_2((\text{CF}_3)\text{Gml})(\text{BF})_2$ ); сигнали перфлуороарильних замісників спостерігаються також в більш слабкому полі, а саме в діапазоні від –70 до –100 м.ч., порівнянно з іншими поліфлуороароматичними сполуками, наприклад, перфлуоробенzenом (–164.9 м.ч.), та мають складний характер щеплення, який обумовлений спін–спіноювою взаємодією  $^{19}\text{F}$  –  $^{19}\text{F}$  (табл. 2).

Таблиця 2 – Дані  $^{11}\text{B}$ ,  $^{19}\text{F}$  та  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР–спектрів для клатрохелатів заліза(II) з трифлуорометильними/перфлуороарильними замісниками в їх  $\alpha$ –діоксиматних фрагментах

Комплекс	Зшиваючий фрагмент B–F ( $\text{O}_3\text{BF}$ ), м.ч.		Азометиновий фрагмент C = N ( $\text{PhC}=\text{N}$ ), м.ч.
	$^{11}\text{B}$	$^{19}\text{F}$	$^{13}\text{C}$
$\text{FeVd}_2((\text{CF}_3)_2\text{Gm})(\text{BF})_2$	3.79 (д)	–110.8 (м, 2F)	160.62 (с)
$\text{FeVd}_2((\text{CF}_3)\text{Gml})(\text{BF})_2$	3.60 (д)	–110.5 (м, F, $\text{O}_3\text{B}^1\text{F}$ ),	159.57 (с),
	3.80 (д)	–109.8 (м, F, $\text{O}_3\text{B}^2\text{F}$ )	160.10(с)
$\text{FeVd}_2((\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Gm})(\text{BF})_2$	3.85 (д)	–109.6 (м, 2F, $\text{O}_3\text{BF}$ )	157.57 (с)
$\text{FeVd}_2((\text{C}_6\text{F}_5)\text{Gml})(\text{BF})_2$	3.81 (д)	–109.6 (м, F, $\text{O}_3\text{B}^1\text{F}$ ),	159.54(с),
	3.74 (д)	–109.9 (м, F, $\text{O}_3\text{B}^2\text{F}$ )	159.30 (с)

Аналіз електронних спектрів поглинання розчинів отриманих клатрохелатних комплексів показав наявність у видимій області широких безструктурних смуг поглинання з максимумами в області 700–500 нм в залежності від комплексу, що відповідають смугам переносу заряду (СПЗ) метал – ліганд  $\text{Fe } d \rightarrow \text{L } \pi^*$ . Присутність електроно–акцепторних замісників в реберних хелатуючих фрагментах цих сполук призводить до помітного зсуву положення  $\lambda_{\text{max}}$  СПЗ в довгохвильову область, що свідчить про значний перерозподіл електронної густини у високосупраженій

квазіароматичній структурі. Проте, в ЕСП розчинів клатрохелатних комплексів заліза(II) з однаковими функціоналізуючими реберними замісниками, наприклад перфлуороарильними, та різними зшиваючими апікальними фрагментами не спостерігається значного зсуву таких СПЗ метал – ліганд (рис. 1).



Цей факт ще раз підтверджує значний вплив на квазіароматичну систему саме реберних функціоналізуючих замісників. Смуги поглинання в УФ-області 260–400 нм зумовлені  $\pi-\pi^*$ -переходами в азометинових *трис-* $\alpha$ -діоксиматних фрагментах клатрохелатного ліганду. В ЕСП розчинів трифлуорометильованих та перфлуороарильованих клатрохелатів заліза(II) наявні високоінтенсивні смуги поглинання  $\pi-\pi^*$ -переходів в області 264–400 нм, значення  $\lambda_{\text{max}}$  яких зростають зі збільшенням кількості трифлуорометильних чи

перфлуороарильних замісників в  $\alpha$ -діоксиматних фрагментах макробіциклічної молекули.

Електрохімічні характеристики синтезованих клатрохелатів заліза(II) було досліджено з використанням методу циклічної вольтамперометрії (ЦВА). Потенціали окиснення та відновлення клатрохелатних прекурсорів та функціоналізованих макробіциклічних комплексів заліза (II) наведено в таблиці 3.

Таблиця 3 – Потенціали окиснення ( $E_{\text{ок}}$ ) та відновлення ( $E_{\text{від}}$ ) клатрохелатних прекурсорів, функціоналізованих клатрохелатів заліза(II) та їх макробіциклічних аналогів

Комплекс	Окиснення, $E_{\text{ок}}$ , мВ			Відновлення, $E_{\text{від}}$ , мВ
	$E_{\text{аноду}}$	$E_{\text{катод}}$	$\Delta E$	$E_{\text{катод}}$
FeBd <sub>2</sub> (I <sub>2</sub> Gm)(BF) <sub>2</sub>	1430			-1100
FeBd <sub>2</sub> ((CF <sub>3</sub> )GmI)(BF) <sub>2</sub>	1770			-860
FeBd <sub>2</sub> ((CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Gm)(BF) <sub>2</sub>	1930			-630
FeBd <sub>2</sub> ((C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Gm)(BF) <sub>2</sub>	1760	1670	90	-1030
FeBd <sub>2</sub> ((C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )GmI)(BF) <sub>2</sub>	1610	1530	80	-1130
Fe(I <sub>2</sub> Gm) <sub>3</sub> ( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	1550	1450	100	-1200
Fe((C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Gm) <sub>3</sub> ( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	1910	1800	110	-880
FeBd <sub>3</sub> ( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	1340	1260	80	-1170

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 залежить від природи замісників в реберних фрагментах макробіциклічного ліганду. Було встановлено зміну величини 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  $Fe^{2+/3+}$  – повної деструкції клатрохелатів заліза(II) не спостерігалось (табл. 3). Такий результат можна пояснити відмінністю в електрометричному ефекті перфлуороарильних груп: перфлуороарильні замісники характеризуються меншим індуктивним, але більшим мезомерним ефектом ніж їх трифлуорометильні аналоги, які взагалі не мають останнього ефекту.

Будова декількох синтезованих клатрохелатних комплексів заліза(II) була підтвержена методом рентгеноструктурного аналізу. Молекули цих макробіциклічних *трис- $\alpha$ -діоксиматів* заліза(II) подібні за будовою їх  $FeN_6$  координаційних поліедрів: геометрія поліедру  $FeN_6$  проміжна між тригональною призмою (ТП,  $\varphi=0$ ) та тригональною антипризмою (ТАП,  $\varphi=60$ ), середні величини кута викривлення  $\varphi$  становлять приблизно  $26^{\circ}$ , висоти  $h$  цих поліедрів становлять 2.31 Å та довжини зв'язків Fe – N близькі до 1,91 Å (рис. 2). Через наявність замісників різної природи при макробіциклічних остовах ці сполуки кристалізуються у різних кристалічних ґратках. Нетиповою виявилась будова молекули гексайодозаміщеного комплексу  $Fe(I_2Gm)_3(n-C_4H_9)_2$  (рис. 2), геометрія координаційного поліедру якого є близькою до ТП зі значенням кута викривлення  $\varphi$  приблизно  $4.5^{\circ}$ , тут молекула має найвищу висоту  $h$   $FeN_6$  координаційного поліедру зі значенням 2.4 Å та найкоротшу середню довжину зв'язку Fe – N (1.89 Å).

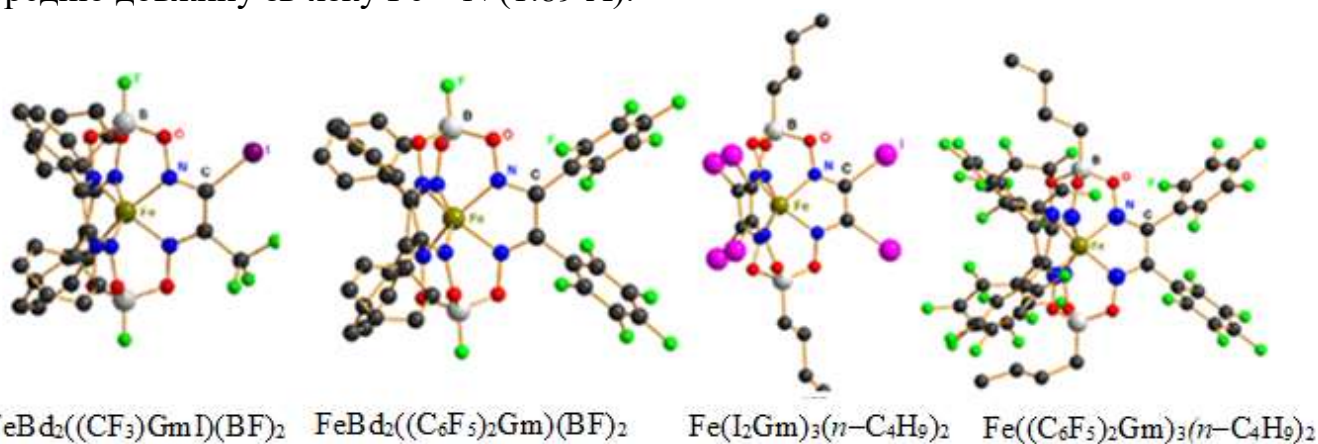
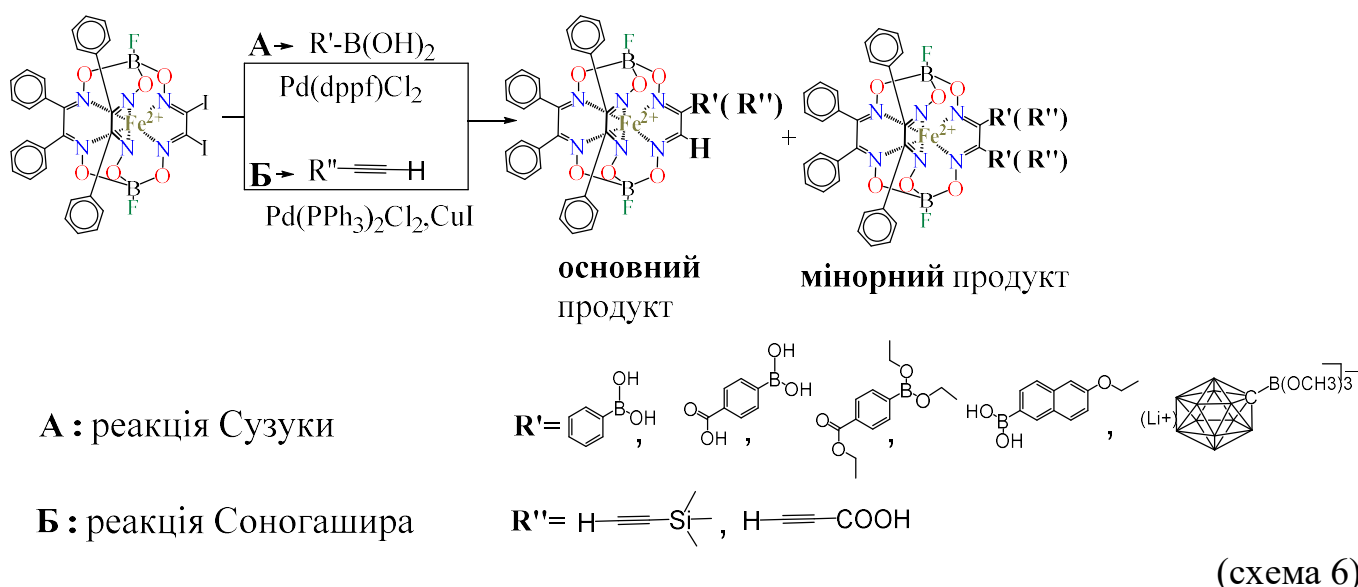


Рисунок 2 – Молекулярні структури отриманих клатрохелатних комплексів заліза(II) з трифлуорометильними та перфлуороарильними реберними замісниками.

Цей факт свідчить про значний вплив саме замісників в хелатуючих  $\alpha$ -діоксиматних фрагментах на геометрію координаційного поліедру цих клатрохелатів заліза(II).



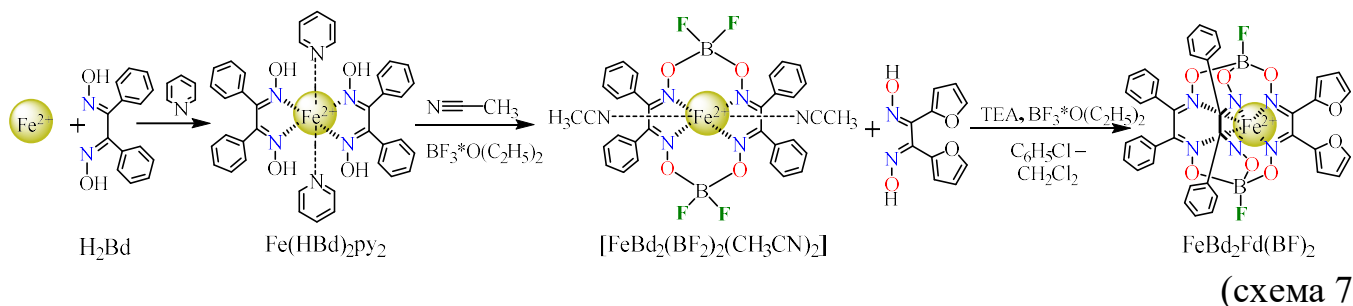
(рис.3, А) в паладій–промотованих реакціях крос–сполучення типу Сузуки як боровмісні компоненти було протестовано широкий спектр органоборних сполук (схема 6): 4–карбоксіфенілборну кислоту, діетиловий естер 4–(етоксикарбоніл)борної кислоти, 6–етокси– 2–нафталінборну кислоту та (1–*орто*–карбораніл)триметоксиборат літію; у разі паладій–купрум промотованих реакцій типу Соногашира – їх етинільні компоненти: триметилсилілацетилен та ацетиленкарбонову кислоту (схема 6).



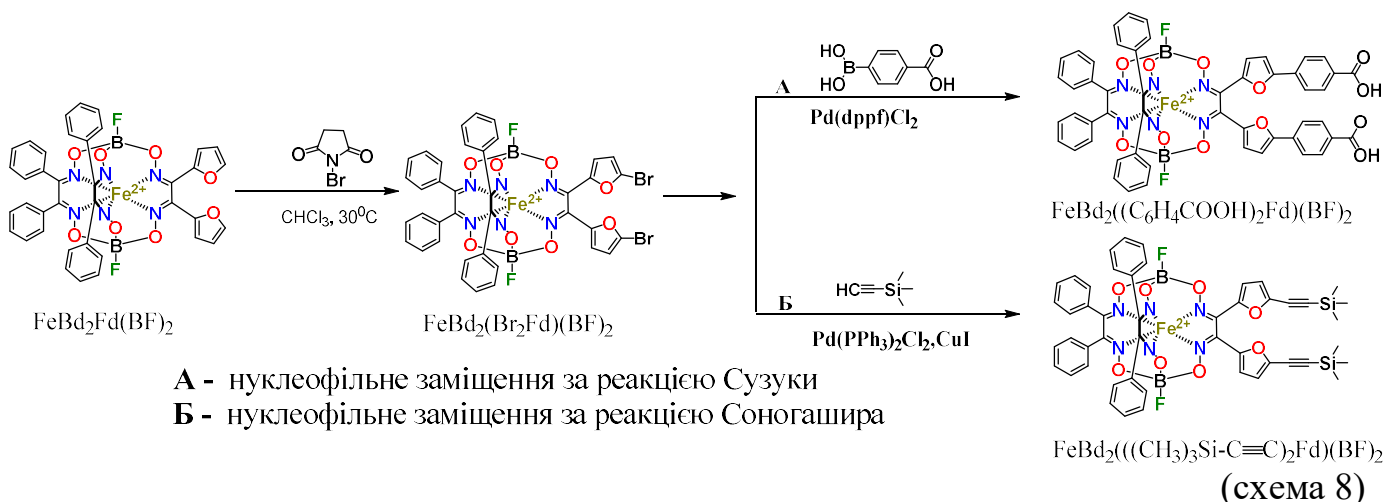
Встановлено наступні особливості паладій– та паладій/купрум–промотованих реакцій галогеноклатрохелатних прекурсорів типу А (рис.3): *віц*–хлоро– та *віц*–бромозаміщені клатрохелати заліза(II) неактивні в реакціях крос–сполучення, тоді як їх *віц*–йодозаміщений аналог в реакціях з арил–, карборанілборними кислотами та з термінальними ацетиленами утворює переважно продукти монозаміщення (схема 6). Реакції утворення С–С зв'язку супроводжуються побічними процесами гідрогалогенування та руйнуванням клатрохелатного макробіциклу, а в лужних умовах в присутності комплексів паладію(II) відбувається відновлювальне гідродейодування дийодоклатрохелатного прекурсора. Таким чином електронна будова хелатуючої системи комплексу та реакційна здатність атомів галогенів клатрохелатних прекурсорів визначає особливості підбору специфічних каталізаторів та субстратів в модифікуючих реакціях утворення С–С зв'язку.

Описані вище процеси відносяться до реакцій заміщення атомів галогену які безпосередньо зв'язані з клатрохелатним остовом. Вважалось також важливим дослідити поведінку атомів галогенів, які були б відділені від квазіароматичної системи, наприклад, гетероарильним фрагментом (рис. 3, Б). Як модель нами був обраний фармакофорний фурановий замісник, який, не зважаючи на свою синтетичну вибагливість, є перспективним для подальшої модифікації. Постадійним темплатним синтезом був отриманий несиметричний клатрохелатний комплекс з нееквівалентними ароматичними реберними замісниками  $FeVd_2Fd(BF)_2$ . На першій

стадії синтезу було отримано біс- $\alpha$ -біарилдіоксимат заліза(II)  $\text{FeBd}_2(\text{BF}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  (макроциклічний комплекс), який у подальшому був трансформований реакцією конденсації з  $\alpha$ -фурилдіоксимом в макробіциклічний комплекс  $\text{FeBd}_2\text{Fd}(\text{BF})_2$  (схема 7).



Було проведено селективне бромовання комплексу  $\text{FeBd}_2\text{Fd}(\text{BF})_2$  в альфа положення фуранового фрагменту з утворенням відповідного дибромозаміщеного прекурсорю  $\text{FeBd}_2(\text{Br}_2\text{Fd})(\text{BF})_2$ . Реакційну здатність термінальних атомів бромодосліджено в паладій- та паладій/купрум-прототованих реакціях.



В результаті реакцій крос-сполучення були одержані лише продукти дизаміщеного арилування та етинілування дибромозаміщеного прекурсорю  $\text{FeBd}_2(\text{Br}_2\text{Fd})(\text{BF})_2$  (схема 8), що демонструє поведінку термінальних атомів бромодослідженого типу для активних арилгалогенідних сполук. Метод дає змогу отримувати несиметричні клатрохелати заліза(II) з різноманітними функціональними групами.

Склад та будову синтезованих клатрохелатних комплексів заліза(II) підтверджено сукупністю фізичних та фізико-хімічних методів аналізу. 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 цих молекул знаходяться в очікуваних областях, їх щеплення, обумовлене спин-спіновою взаємодією, є характерним для *трис*- $\alpha$ -діоксиматів заліза(II) з флуороборатним апікальними фрагментами  $\text{O}_3\text{BF}$ .

Для більшості сполук методом РСА було встановлено їх молекулярну та



кристалічну будову (рис. 4). Координаційне оточення центрального йону заліза(II) у всіх випадках є подібним:  $FeN_6$  координаційні поліедри є проміжними між ТП та ТАП, інкапсульований йон металу розташований майже в центрі координаційного поліедру. Середні довжини зв'язків Fe–N становлять 1,91 Å, а висоти  $h$  ТП–ТАП поліедрів дорівнюють рівна – 2.31 Å, зі значенням кутів викривлення  $\phi$  близькими до  $25.4^\circ$ . Ці величини є притаманними для макробіциклічних *трис*- $\alpha$ -діоксиматів заліза(II) з флуороборними апікальними групами, що засвідчує сталість геометрії  $FeN_6$  координаційного поліедру клатрохелатних комплексів заліза(II).

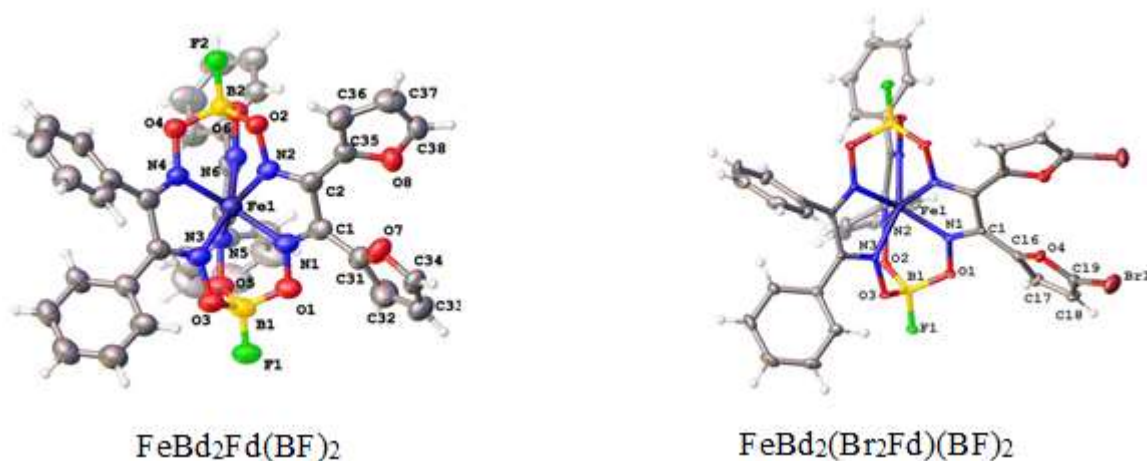


Рисунок 4 – Молекулярні структури отриманих клатрохелатних комплексів заліза(II) з  $\alpha$ -фурилдіоксиматними реберними замісниками.

Потрібно відмітити, що в молекулах клатрохелатів заліза(II) з  $\alpha$ -фурилдіоксиматними замісниками, які знаходяться в *віц*-положенні одного ребра, атоми кисню фуранового кільця дещо повернуті один до одного (рис. 4), при цьому, відстань між ними  $r_i$  (O...O) збільшується від 2,60 (R=H) до 2,76 (R=Br), що, можливо, пов'язане з ефектами пакування в кристалі.

## 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 PCA:

– геометрія  $FeN_6$  координаційного поліедру усіх синтезованих комплексів є проміжною між тригональною призмою та тригональною антипризмою з величинами кута викривлення  $\phi$  в межах  $23.0$ – $26.5^\circ$  та довжинами зв'язків Fe–N в діапазоні 1.902-1.917 Å. Нетиповою виявилась геометрія  $FeN_6$  координаційного поліедру гексайодозаміщеного клатрохелату заліза(II), яка є майже тригональнопризматичною

з величиною кута викривлення  $\varphi = 4.5^\circ$  та середньою довжиною зв'язку Fe–N 1.890 Å;

– в молекулах клатрохелатних комплексів заліза(II) з  $\alpha$ -фурилдіоксиматними хелатуючими групами в *vic*-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  $\pi$ -системами цих ароматичних замісників.

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

– реалізовано купрум–промотоване трифлуорометилування *vic*-дійодоклатрохелату заліза(II). Встановлено, що у разі використання стандартного трифлуорометилуючого реагенту Руперта–Пракаша домінують реакції відновлювального гідрогалогенування та відновлювальної димеризації макробіциклічного прекурсора без утворення цільових продуктів. Показано що використання S,S-диметилетилendisulfіду, як додаткового стабілізуючого ліганду для  $\text{CuCF}_3$  в реакціях трифлуорометилування електрондефіцитних систем клатрохелатів заліза(II) дозволяє отримати цільові трифлуорометилклатрохелати заліза(II);

– продемонстровано ефективність застосування купратного металорганічного реагенту  $\text{CuC}_6\text{F}_5$  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 Fe  $d \rightarrow L \pi^*$  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 дихлороклатрохелату заліза(II). Встановлено, що в умовах реакції Фількінштейна за відсутності купратного каталізу обмін атомів хлору макробіциклічного прекурсору не відбувається. Знайдено, що система  $\text{CuI} - \text{N}$ -метилпіролідон є ефективним реагентом в реакціях міжгалогенного обміну в електрондефіцитних 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 дійодоклатрохелат заліза(II) в тандемних реакціях крос–сполучення–гідрогалогенування реагує з утворенням відповідних монозаміщених дегалогенованих продуктів арилування та етинілування.

6. Вперше синтезовано несиметричні клатрохелати заліза(II), молекули яких включають один  $\alpha$ -фурилдіоксиматний хелатуючий фрагмент. Встановлено, що в умовах реакцій Pd-промотованого арилування/етинілування термінальних бромпохідних утворюються відповідні *bis*-функціоналізовані клатрохелати заліза(II) з арильними або етинільними групами.

## 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 І.М. Палладій–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 макробіциклических 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.

#### АНОТАЦІЯ

**Денисенко І.М. Функціоналізація клатрохелатів заліза(II) Cu– та Pd– промотованими реакціями – Рукопис.**

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) з використанням метал–промотованих реакцій та дослідженню нових типів макробіциклічних *трис-α*-діоксиматів. Синтезовано та охарактеризовано 17 нових макробіциклічних клатрохелатних комплексів заліза(II).

Проведено систематичне дослідження реакцій трифлуороалкілювання, перфлуороарилування а також парціального обміну реакційноздатних атомів галогенів з використанням Cu–промотованих реакцій. Вперше синтезовано клатрохелати заліза(II) з трифлуорометильними та перфлуороарильними реберними замісниками безпосередньо зв'язаними з макробіциклічним остовом. Встановлено, що селективність цих реакцій трифлуорометилування та парціального обміну атомів галогену галогенклатрохелатного прекурсора залежить від природи розчинника та

співліганда, які спільно формують реакційноздатний координаційний металорганічний інтермедіат. Встановлено ефективність застосування купратного металорганічного реагенту  $\text{CuC}_6\text{F}_5$  для модифікації електронодефіцитних координаційних сполук заліза(II). Розроблено метод отримання змішаногалогенідного клатрохелату заліза(II) з використанням  $\text{Cu}$ -промотованої реакції обміну одного атому галогену в його галогенідному прекурсорі.

Розроблено та реалізовано  $\text{Pd}$ - та  $\text{Pd/Cu}$ -промотовані реакції арилювання (реакція Сузуки) та етинілювання (реакція Соногашира) галогеноклатрохелатів заліза(II), встановлено шляхи перебігу реакцій, визначено умови утворення зв'язку  $\text{C-C}$  між молекулами клатрохелатних прекурсорів заліза(II) та синтонами відповідних карбаніонів.

Визначено умови селективного бромовання  $\alpha$ -фурилдіоксиматних реберних груп моно- $\alpha$ -фурилдіоксиматного клатрохелату заліза(II). Досліджено хімічну поведінку реакційноздатних термінальних атомів броду отриманого дигалогеноклатрохелатного комплексу заліза(II) в метал-промотованих реакціях нуклеофільного заміщення.

Отримано дані про хімічний склад, електронну та просторову будову синтезованих сполук методами елементного аналізу, мультіядерною ЯМР-спектроскопією, ІЧ-спектроскопією, електронною спектроскопією поглинання, циклічною вольтамперометрією, мас-спектрометрією та РСА.

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

## АННОТАЦІЯ

**Денисенко І.Н. Функціоналізація клатрохелатів заліза (II)  $\text{Cu}$ - і  $\text{Pd}$ -промотируемими реакціями.** – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. – Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, 2020.

Диссертационная работа посвящена разработке методов функционализации галогенозамещенных клатрохелатов железа(II) с использованием металл-промотируемых реакций а также исследованию новых типов макробіциклических *трис*-діоксиматов. Получены и охарактеризованы 17 новых макробіциклических комплексов железа (II).

Проведено систематическое исследование условий реакций трифторалкилирования, перфторариллирования а также парциального обмена реакционно-способных атомов галогенов с использованием  $\text{Cu}$ -промотируемых реакций. Впервые получены клатрохелатные комплексы железа (II) с трифторметильными и перфторарильными заместителями, связанными с клатрохелатным остовом. Было установлено, что селективность реакции трифторалкилирования и парциального обмена атомов галогена зависит от природы растворителя и солиганда, которые совместно формируют реакционноспособный координационный металлоганический интермедіат. Была установлена эффективность использования медного металлоганического соединения  $\text{CuC}_6\text{F}_5$  для модификации электронодефіцитных комплексных соединений железа (II).

Разработан метод получения смешаногалогенидного клатрохелата железа (II) с использованием медь–промотируемой реакции обмена одного атома галоген в его галогенозамещенном прекурсор.

Разработаны и реализованы Pd– и Pd/Cu промотируемые реакции арилирования (реакция Сузуки) и этилирования (реакция Соногашира) галогенозамещенных клатрохелатов железа (II), установлены пути протекания реакций, определены условия образования C–C связи между молекулами клатрохелатных прекурсоров железа(II) и синтонамисоответствующих карбанионов.

Определены условия селективного бромирования  $\alpha$ -фурилдиоксиматных реберных групп моно- $\alpha$ -фурилдиоксиматного клатрохелата железа (II). Изучено поведение реакционноспособных терминальных атомов брома дигалогенозамещенного клатрохелата железа(II) в металл–промотируемых реакциях нуклеофильного замещения.

Получены данные про химический состав, электронное и пространственное строение синтезированных соединений с использованием методов элементного анализа, мультаядерной ЯМР–спектроскопии, ИК–спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения, циклической вольтамперометрии, масс–спектрометрии а также РСА.

*Ключевые слова:* металл–промотируемые реакции, темплатный синтез, макробициклические соединения, клатрохелатные комплексы железа(II), макробициклические *трис*–диоксиматные комплексы, реакционная способность лигандов.

## 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, specialty 02.00.01 – Inorganic chemistry. – V.I.Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, 2020.

This dissertation is dedicated to developing methods of functionalization of halogen–substituted iron (II) clathrochelates with metal–promoted reactions and studying new types of macrobicyclic tris–dioximates. Seventeen new macrobicyclic clathrochelate iron (II) complexes have been synthesized and described.

A systematic study of the conditions for trifluoroalkylation, perfluoroarylation, and partial exchange of reactive halogen atoms with Cu–promoted reactions has been conducted. Iron (II) clathrochelate complexes with trifluoromethyl and perfluoroaryl ribbed substituents directly linked to the clathrochelate backbone by a carbon–carbon bond have been synthesized for the first time. Selectivity of trifluoroalkylation reaction and partial exchange of halogen atoms has been determined to depend on the nature of the solvent and co–ligand which form the coordination reactive organometallic compound. The efficiency of using copper organometallic compound  $\text{CuC}_6\text{F}_5$  for modification of electron–deficient iron (II) complex compounds has been demonstrated. A method for synthesizing mixed–halide iron (II) clathrochelate based on copper–promoted reactions of halogen atom exchange has been examined.

Pd– and Pd/Cu–promoted reactions of arylation (Suzuki reaction) and ethynylation (Sonogashira reaction) of halogen–substituted iron (II) clathrochelates have been studied,

reaction paths have been determined, and conditions for carbon–carbon bond formation between clathrochelate and carbanion synthons have been determined.

Conditions for selective bromination of  $\alpha$ -furyl dioximate ribbed fragments of iron (II) clathrochelates have been determined. Chemical behavior of reactive halogen atoms in metal–promoted nucleophilic substitution reactions has been studied. Data about composition and structure of the synthesized compounds have been obtained by means of elemental analysis, NMR, IR, electron spectroscopy, cyclic voltammetry, mass spectrometry and X–ray.

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