ХИМИЯ МАКРО-И МЕТАЛЛОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 54.057;546.05

РАСШИРЕНИЕ ИНКАПСУЛИРУЮЩЕГО МАКРОБИЦИКЛИЧЕСКОГО ЛИГАНДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПАЛЛАДИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМОЙ РЕАКЦИИ СУЗУКИ—МИЯУРА ДИИОДОКЛАТРОХЕЛАТНОГО *ТРИС*-ГЛИОКСИМАТА ЖЕЛЕЗА(II) С РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМИ АТОМАМИ ГАЛОГЕНА В АПИКАЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЯХ

© 2020 г. А. Ф. Асаченко^{*a*, *b*}, М. А. Топчий^{*a*}, Г. Е. Зелинский^{*b*, *c*}, И. П. Лимарёв^{*b*, *c*}, П. В. Дороватовский^{*d*}, А. В. Вологжанина^{*b*}, Я. З. Волошин^{*b*, *c*, *}

^аИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский пр-т, 29, Москва, 119991 Россия ^bИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия ^cИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия ^dНациональный исследовательский центр "Курчатовский институт",

лл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123098 Россия

*e-mail: voloshin@ineos.ac.ru Поступила в редакцию 25.04.2020 г. После доработки 28.05.2020 г. Принята к публикации 29.05.2020 г.

Изучена возможность расширения апикальных заместителей при макробициклическом *трис*-глиоксиматном остове при помощи C–C-кросс-сочетания Сузуки–Мияура, катализируемого палладием. Реакция дииодоклатрохелата железа(II) с фенилборной кислотой успешно проведена в толуоле с использованием каталитической системы Pd(CH₃COO)₂/SPhos и CsF в качестве неорганического основания. Кипячением реакционной смеси с обратным холодильником при 110°C получен макробициклический комплекс железа(II) с двумя апикальными бифенильными заместителями и исследован спектральными методами и с помощью PCA. Асимметричная ячейка его монокристалла содержит две независимые клатрохелатные молекулы A и B. Их координационные полиэдры FeN₆ высотой 2.37 Å с расстояниями Fe–N 1.903(3)–1.916(2) Å и хелатными углами (α) 78.4°–78.6° имеют искажениую тригонально-призматическую–тригонально-антипризматическую геометрию с углами искажения (ϕ) 18.5° и 18.0° соответственно; инкапсулированный ион железа(II) находится практически в их центрах. Кристаллическая упаковка определяется в основном межмолекулярными гидрофобными взаимодействиями H...H, H...С и С...С, а также водородными связями H...O и H...N.

Ключевые слова: макроциклические соединения, клеточные комплексы, клатрохелаты, реакционная способность лигандов, реакции кросс-сочетания, реакции Сузуки–Мияура, палладиевые катализаторы

DOI: 10.31857/S0044457X20100025

ВВЕДЕНИЕ

Рациональный дизайн и эффективный синтез жестких макробициклических комплексов с инкапсулированным ионом металла — клатрохелатов [1, 2], молекулы которых содержат терминальные полиароматические или донорные группы в апикальных заместителях, а также заместители с пиридильными терминальными группами [3-6], позволяют получать различные типы клатрохелатных интеркаляторов ДНК и других биоэффекторов [1, 2], а также производные клатрохелатных лигандных синтонов: полиядерные комплексы и металломакроциклы [4-7], координационные капсулы, металлоорганические каркасные соединения (МОКСы) и координационные полимеры [4, 8–11]. Так, макробициклический *mpuc*-глиоксимат железа(II) с 3-пиридильными терминальными группами, молекула которого содержит два апикальных N-донорных заместителя, был успешно использован в [9] в качестве металлокомплексного лигандного синтона для получения уникальной тетраэдрической Pd₄L₈-координационной капсулы, содержащей восемь макробициклических синтонов этого типа. Одним из наиболее подходящих синтетических подходов для получения этих клеточных комплексов является использование металл-катализируемых реакций кросс-сочетания, в том числе гомогенного палладий-катализируемого кросс-сочетания Сузуки-Мияура — эффективного и мощного метода современной органической химии, реализованного ранее для синтеза ароматических соединений. В частности, реакции кросс-сочетания Сузуки арилгалогенидов с фенилборными кислотами использовались в [12-14] для образования новой связи САрил-САрилЭтот подход реализован на промышленном уровне и позволяет получать широкий круг фармацевтических и высокотехнологичных органических соединений. В то же время в литературе сообщается об очень ограниченном числе металл-катализируемых превращений координированных лигандов, поскольку процессы их гомо- и кросс-сочетания осложнены побочными реакциями как лигандов, так и координирующих ионов металлов металлокомплексов как субстратов с компонентами каталитической системы. Таким образом, в качестве подходящих субстратов могут быть использованы только координационные соединения с высокой кинетической и термодинамической устойчивостью в жестких условиях вышеуказанных гомогенных реакций сочетания. Инкапсулированный ион металла в клеточных комплексах изолирован от влияния внешних факторов, таких как эффекты растворителя, и побочных процессов координации лигандов. Поэтому полиазометиновые клатрохелаты переходных металлов имеют высокую химическую устойчивость и широкий круг реакционноспособных комплексов этого типа (прежде всего галогеноклатрохелатные прелшественники) И подходят для их дальнейшей функционализации с использованием наиболее распространенных реакций современной органической химии. Ранее осуществленные превращения их реберного хелатирующего фрагмента, катализируемые палладием, представлены на схеме 1. Более того, реакции кросс-сочетания Соногашира. катализируемые палладием (схема 2), были успешно использованы в [3] для синтеза бис- и трис-клатрохелатов железа(II) с жесткой стержнеобразной геометрией и функционализирующими апикальными заместителями при сшивающих атомах бора, которые содержат терминальные 4-пиридильные группы. В [15] нами был получен показанный на схеме 1 5-бром-2-фурилсодержащий макробициклический предшественник с двумя терминальными атомами галогена в реберных ароматических заместителях и была проведена его реакция кросс-сочетания Сузуки-Мияура с 4карбоксилфенилборной кислотой, которая привела к образованию реберно-функционализированных клатрохелатов железа(II) с присущими функционализирующими группами. В [16] было показано, что дииодоклатрохелат железа(II) с присущими атомами галогена в одном из трех его реберных хелатирующих фрагментов, также показанный на схеме 1, претерпевает палладий-катализируемые кросс-сочетания Сузуки-Мияура и Соногашира в "классических" условиях. Их результатом явилось целевое расширение и функционализация инкапсулируюшего макробициклического лиганда. Фенилборная кислота, 4-карбоксифенилборная и 6-этокси-2нафтилборная кислоты и диэтиловый эфир 4-(этоксикарбонил) фенилборной кислоты были изучены в [16] в качестве борсодержащих компонентов реакций Сузуки-Мияура вышеуказанного дииодоклатрохелатного субстрата в ДМФА и ТГФ как растворителях. Целевые клатрохелатные продукты были выделены [16] с наиболее высокими выходами в ДМФА, в то время как наибольшая активация борсодержащих компонентов наблюдалась при использовании водного раствора Na₂CO₃.



ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 65 № 10 2020



Схема 2.

Попытка провести кросс-сочетание Сузуки-Мияура вышеупомянутого дииодоклатрохелатного предшественника с фенилборной кислотой в указанных условиях реакции привела к полному разрушению клеточного остова, давая также макробициклические продукты гидродегалогенирования и реакции тандемного гидродегалогенирования — замещения (схема 1) с низкими выходами. Обнаружено [16] наличие только следовых количеств целевого диарилзамещенного клатрохелатного продукта двойного кросс-сочетания Сузуки-Мияура. Напротив, использование 6-этокси-2нафтилборной кислоты, молекула которой содержит электронодонорный заместитель, в качестве борсодержащего компонента позволило получить [16] целевые клатрохелатные продукты моно- и бис-кросс-сочетания Сузуки-Мияура с умеренным выходом. Полученные моно- и дифункционализированные клеточные комплексы являются продуктами тандемной реакции гидродеиодинирования — С-С-кросс-сочетания и двойного С-С-кросссочетания соответственно. Установлено, что наличие электронодонорного заместителя в молекуле соответствующей борной кислоты существенно влияет на протекание ее реакции (реакций) Сузуки-Мияура, увеличивая реакционную способность соответствующего органопалладиевого интермедиата.

Использование клатрохелатных *трис*-глиоксиматных лигандных синтонов или соответствующих ДНК-интеркаляторов позволяет избежать стерических затруднений в их полиядерных производных, а также в супрамолекулярных гибридных системах с биомакромолекулами, координационных и супрамолекулярных капсулах, координационных полимерах и МОКСах на их основе. В настоящей работе мы установили возможность расширения апикальных заместителей при макробициклическом *трис*-глиоксиматном остове с использованием палладий-катализируемой реакции кросс-сочетания Сузуки–Мияуры терминальных атомов иода в соответствующем клатрохелатном предшественнике.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Использовали коммерчески доступные реагенты (Sigma–Aldrich \circledast) FeCl₂ · 4H₂O, триэтиламин, 4-иодофенилборную кислоту, безводный K₃PO₄, CsF, Pd(CH₃COO)₂, комплексы палладия(II) с лигандами dppf и SPhos (их структуры приведены на схеме 2), сорбенты и органические растворители. Глиоксим получали конденсацией глиоксаля с гидроксиламином согласно [17], дииодомакробициклический предшественник FeGm₃(B4I-Ph)₂ – аналогично другим клатрохелатным *трис*-глиоксиматам железа(II) [18, 19].

Элементный анализ на содержание С, Н и N выполняли на приборе Carlo Erba 1106 в Лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН.

Масс-спектры MALDI-TOF в положительной и отрицательной областях регистрировали на масс-спектрометре MALDI-TOF-MS Bruker Autoflex II (Bruker Daltonics) в режиме reflecto-mol. Ионизацию проводили УФ-лазером с длиной волны 337 нм. Образец помещали на никелевую пластину, в качестве матрицы использовали 2,5-дигидроксибензойную кислоту. Точность измерений составляла 0.1%.

Спектры ЯМР ¹Н и ¹³С{¹H} регистрировали для раствора в ДМСО- d_6 на спектрометре Bruker Avance 600. Измерения проводили с использованием остаточных сигналов этого дейтерированного растворителя.

ЭСП раствора комплекса в ДМСО записывали в диапазоне 250–800 нм на спектрофотометре Varian Cary 100. Разложение спектра на индивидуальные гауссовы компоненты проводили с использованием программы Fityk [20].

ИК-спектр твердого образца (таблетка KBr) в диапазоне 400-4000 см⁻¹ регистрировали на спектрометре Perkin Elmer FT-IR Spectrum BX II.

Синтез

FeGm₃(B4-biPh)₂. Комплекс $FeGm_3(B4I-Ph)_2$ (0.185 г, 0.25 ммоль), фенилборную кислоту (0.122 г, 1 ммоль), соль палладия(II) $Pd(CH_3COO)_2$ (0.023 г, 4 мол. %), лиганд SPhos (0.082 г, 8 мол. %) и безводный CsF (0.152 г, 1 ммоль) растворяли/суспендировали в сухом толуоле (40 мл) в атмосфере аргона. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 24 ч, а затем охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали толуолом (несколько порций), ТГФ и экстрагировали дихлорметаном (100 мл). Экстракт упаривали досуха в вакууме, получили желто-оранжевый мелкокристаллический продукт. Выход 0.71 г (44%).

	С	Н	Ν
Найдено, %:	41.45;	3.18;	8.67.
Для $C_{30}H_{24}B_2FeN_6O_6$			
вычислено, %:	41.25;	3.27;	8.49.

Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 7.36 (т, $J1_{H-}1_{H} = 7.3 \Gamma II, 2H, biPh$), 7.47 (т, $J1_{H-}1_{H} = 7.6 \Gamma II,$ 4H, biPh), 7.62 (д, $J1_{H-}1_{H} = 7.9 \Gamma II, 4H, biPh$), 7.72– 7.64 (м, 8H, biPh), 8.27 (с, 6H, Gm). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 125.38, 125.97, 127.06, 129.37 (все уш. синглеты, biPh), 132.57 (с, Gm). ИК-спектр (КВг), v, см⁻¹: 1555 v(C=N), 902, 960, 974, 1009 v(N–O), 1137 м v(B–O). ЭСП (ДМСО): λ_{max} , HM ($\epsilon \times 10^{-3}$ моль⁻¹ л см⁻¹) 245 (44), 257 (12), 287 (13), 302 (8.4), 322 (2.2), 410 (3.6), 438 (6.8).

Рентгеноструктурный анализ

Интенсивности отражений кристалла FeGm₃(B4-biPh)₂ были зарегистрированы с помощью пучка К4.4 "Белок" в Курчатовском центре синхротронного излучения (ГНЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия) при длине волны 0.79313 Å с использованием детектора Rayonix ССD 165. Сбор данных осуществляли при температуре 100 К на оборудовании Oxford CryoJet (Oxford Cryosystems). Интегрирование изображения проводили с использованием программы iMosflm [21]. Интегрированные интенсивности были эмпирически скорректированы на поглощение с использованием программы Scala [22]. Параметры кристалла FeGm₃(B4-biPh)₂ при 100.0(2) К: $C_{30}H_{24}B_2FeN_6O_6$, M = 642.02, триклинная сингония, пр. гр. $P\overline{1}$, a = 12.160(2), b = 14.420(3), c == 17.670(4) Å, $\alpha = 101.22(3)^{\circ}$, $\beta = 109.03(3)^{\circ}$, $\gamma =$ $= 102.42(3)^{\circ}, V = 2740.4(11) \text{ Å}^3, Z = 4, \rho_{\text{выч}} =$ = 1.556 г/см³, μ = 0.822 мм⁻¹, 9534 независимых отражения ($R_{int} = 0.0457$), 7464 наблюдаемых отражения, окончательные параметры сходимости: $R_1[I > 2\sigma(I)] = 0.049, wR(F^2) = 0.131, GOF = 1.024.$ Структура решена прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов относительно F^2 . Неводородные атомы уточнены анизотропно, вычислены положения атомов водорода и все атомы водорода включены в уточнение по модели "наездника" с $U_{\mu_{30}}(H) =$ $= 1.2 U_{3KB}$ (X). Все вычисления проводили с использованием программных пакетов SHELXL2014 [23] и OLEX2 [24]. Координаты атомов, величины тепловых параметров и список всех отражений депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1982029; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/ data request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Модельные палладий-катализируемые реакции Сузуки–Мияура дииодоклатрохелатного предшественника FeGm₃(B4I-Ph)₂ с фенилборной кислотой проводили в условиях, позволявших использовать борсодержащие арилгалогениды в качестве реакционноспособных арилирующих

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 65 № 10 2020

компонентов такого С–С-кросс-сочетания [25, 26]. Попытки провести реакции этого клатрохелатного предшественника с фенилборной кислотой в $T\Gamma\Phi$ в качестве растворителя в присутствии 8 мол. % Pd(dppf)Cl₂, K₃PO₄ и воды (10 эквивалентов) при комнатной температуре и при 60°С привели не к получению целевых клатрохелатных продуктов, а лишь к гидродегалогенированию комплекса FeGm₃(B4I-Ph)₂. Этот процесс является характерным металл-катализируемым превращением галогенокатрохелатных квазиароматических *трис*-диоксиматов металлов с присущими атомами галогена в реберных хелатирующих фрагментах [2] и основной побочной реакцией в случае их превра-

щений. Стараясь избежать этого нежелательного процесса, мы провели модельное C–C-кросс-сочетание в сухом толуоле как растворителе, используя каталитическую систему Pd(CH₃COO)₂/SPhos [27] и CsF в качестве неорганического основания. Образование клатрохелатных продуктов арилирования макробициклического предшественника FeGm₃(B4I-Ph)₂ при комнатной температуре не наблюдалось, в то время как кипячение реакционной смеси с обратным холодильником при 110°C привело к образованию целевого продукта двойного C–C-кросс-сочетания – клатрохелата FeGm₃(B4-biPh)₂ (схема 3).





Комплекс $FeGm_3(B4-biPh)_2$ был изучен методами элементного анализа, MALDI-TOF массспектрометрии, ЭСП, ЯМР ¹Н и ¹³C{¹H}, ИКспектроскопии и РСА.

Наиболее интенсивный пик в положительном диапазоне MALDI-TOF масс-спектра этого клатрохелата железа(II) относится к его молекулярному иону.

Число и положение сигналов в спектрах ЯМР 1 Н и ${}^{13}C{}^{1}$ Н его раствора, в частности сигналов

протонов апикальных бифенильных заместителей и метиновых протонов хелатирующих глиоксиматных фрагментов, а также соотношение их интегральных интенсивностей в спектре $\rm MMP$ ¹H подтвердили состав и C_3 -симметрию молекулы FeGm₃(B4-biPh)₂. Число линий в спектре $\rm MMP$ ¹³C{¹H} указывает на эквивалентность реберных хелатирующих фрагментов этой молекулы.

ИК-спектр FeGm₃(B4-biPh)₂ содержит валентные колебания связей C=N, N–O и B–O, харак-



Рис. 1. Общий фронтальный вид двух независимых клатрохелатных молекул FeGm₃(B4-biPh)₂ (вверху) в представлении атомов как тепловых эллипсоидов (p = 50%) и вид этих молекул вдоль молекулярных C_3 -псевдоосей симметрии (скелетная модель, внизу).

терные для борсодержащих *трис*-диоксиматных клатрохелатов [1]. В то же время характеристические колебания v(C=N) глиоксиматных реберных фрагментов наблюдаются около 1550 см⁻¹ и существенно (на ~30 см⁻¹) смещены в низкоча-

стотную область по сравнению с таковыми в спектрах его алифатических и ароматических макробициклических аналогов.

Разложение ЭСП полученного *трис*-глиоксиматного клатрохелата железа(II) FeGm₃(B4-biPh)₂



Рис. 2. Различие в конформациях двух независимых клатрохелатных молекул FeGm₃(B4-biPh)₂ типов **A** и **B**, визуализированное путем наложения их неводородных скелетов/атомов (атомы водорода опущены для ясности).

на гауссовы компоненты позволило выделить в видимой области две интенсивные полосы переноса заряда металл—лиганд *Fed* $\rightarrow L \pi^* c$ максимумами в диапазоне 420—440 нм. Этот спектр в УФ-диапазоне содержит также ряд более интенсивных полос, отнесенных к $\pi - \pi^*$ -переходам в полиазометиновом квазиароматическом остове, а также к таковым в его апикальных бифенильных заместителях.

По данным РСА, асимметричная ячейка кристалла FeGm₃(B4-biPh)₂ содержит две симметрично-независимые клатрохелатные молекулы А и В (рис. 1); основные геометрические параметры их макробициклических остовов приведены в табл. 1. Координационные полиэдры FeN₆ этих клеточных молекул имеют искаженную тригонально-призматическую (ТП)-тригонально-антипризматическую (ТАП) геометрию с углами искажения $\phi = 18.5^{\circ}$ и 18.0° соответственно ($\phi = 0^{\circ}$ в случае идеальной ТП и $\phi = 60^{\circ}$ в случае идеальной ТАП). Расстояния Fe–N в молекулах FeGm₃(B4-biPh)₂ типов А и В изменяются от 1.903(3) до 1.916(2) Å, а инкапсулированный ион железа(II) находится практически в центре их макробициклических остовов. Высота h этих ТП–ТАП полиэдров равна 2.37 Å, а хелатные углы α находятся в диапазоне 78.4°-78.6°. Все основные длины и углы связей в их клеточных остовах аналогичны таковым для других борсодержащих глиоксиматов железа(II) с известными рентгеновскими структурами [9, 18, 19 и 28]. Следует отметить, что хелатные связи С-С в макробициклических *трис*-глиоксиматных лигандах двух вышеуказанных независимых молекул FeGm₃(B4-biPh)₂ (1.418(6)–1.427(5) Å, табл. 1) значительно меньше, чем в молекулах их ребернофункционализированных алифатических и ароматических борсодержащих клатрохелатных аналогов с инкапсулированным ионом железа(II) (ср. 1.44 Å) [1, 2]. В то же время отсутствие сильных меж- и внутримолекулярных взаимодействий в изученном методом РСА кристалле $FeGm_3(B4-biPh)_2$ и наличие в его молекуле ординарных связей В-С и С-С обусловливают относительно свободное вращение бифенильных апикальных заместителей при клатрохелатном остове. Как видно из рис. 1 (снизу слева), в молекуле

FeGm₃(B4-biPh)₂ типа A оба фениленовых фрагмента при сшивающих атомах бора практически параллельны друг другу, а также одному из трех реберных хелатирующих фрагментов. Напротив, в молекуле FeGm₃(B4-biPh)₂ типа В средние плоскости первых упомянутых ароматических фрагментов образуют двугранный угол 38.1°, и только один из этих фениленовых остатков практически параллелен соответствующему глиоксиматному фрагменту этой молекулы (рис. 1. снизу справа). Двугранные углы между средними плоскостями фениленовых и фенильных фрагментов их бифенильных апикальных заместителей при сшивающих атомах бора близки к 40° (42.8(1)° и 44.1(1)° в молекуле FeGm₃(B4-biPh)₂ типа А и $36.4(1)^{\circ}$ и 44.8° в молекуле типа **В**). Двугранные углы между средними плоскостями терминальных фенильных групп одного и того же макробициклического лиганда составляют 117.9° и 29.8° в клатрохелатных молекулах FeGm₃(B4-biPh)₂ типов А и В соответственно (рис. 2).

Кристаллическая упаковка этих двух типов клатрохелатных молекул определяется в основном их гидрофобными взаимодействиями, как это было оценено с использованием пакета программ CrystalExplorer17 [29], основываясь на их молекулярных поверхностях Хиршфельда [30], которые показаны на рис. 3. Вклады взаимодействий Н...Н, Н...С и С...С в эти поверхности Хиршфельда составляют соответственно 44.6, 26.8 и 4.8% для молекулы FeGm₃(B4-biPh)₂ типа А и 42.9, 30.8 и 3.8% для молекулы типа **В**. Обнаружено, что среди других межмолекулярных взаимодействий важную роль играют водородные связи Н...О и Н...N. Их вклад в поверхности Хиршфельда составляет 13.7-14.7 и 4.3-4.5% соответственно, в то время как вклад других межмолекулярных контактов не превышает 2.1%. Как видно из рис. 3, водородные связи С-Н...О являются наиболее короткими взаимодействиями этого типа. Красные пятна на вышеуказанных молекулярных поверхностях Хиршфельда, которые нанесены при помощи d_{ρ} (точки поверхностей, наиболее близких к внешним атомам), от-

Параметр	Тип А	Тип В
Fe–N, Å	1.907(3)-1.913(3) cp. 1.909	1.903(3)-1.916(2) cp. 1.908
B–O, Å	1.491(4)-1.499(4) cp. 1.496	1.487(5)-1.505(3) cp. 1.493
N-О, Å	1.366(4)-1.377(4) cp. 1.372	1.369(4)-1.377(4) cp. 1.374
C=N, Å	1.296(5)-1.306(5) cp. 1.302	1.299(4)-1.302(5) cp. 1.300
C–C, Å	1.418(6)-1.419(6) cp. 1.418	1.418(6)-1.427(5) cp. 1.421
N=C-C=N, град	5.7(5)-7.3(5) cp. 6.4	6.4(5)-7.0(4) cp. 6.7
ф, град	18.5	18.0
α, град	78.6	78.4
h, Å	2.37	2.37

Таблица 1. Основные геометрические параметры клеточных остовов двух независимых клатрохелатных молекул в кристалле FeGm₃(B4-biPh)₂

носятся в основном к этим водородным связям, в то время как оранжевые пятна указывают на относительно короткие С–Н... π -взаимодействия. Следует отметить, что увеличение числа ароматических гидрофобных фрагментов на молекулу клатрохелата в случае комплекса FeGm₃(B4-biPh)₂ приводит к более плотной упаковке кристалла. Это свидетельствует о слабых супрамолекулярных взаимодействиях между его клеточным остовом и апикальными полиароматическими заместителями соседних клатрохелатных молекул. В кристаллах других борсодержащих *трис*-глиоксиматов железа(II), изученных ранее методом PCA, было обнаружено тесное межмолекулярное связывание



Рис. 3. Молекулярные поверхности Хиршфельда двух независимых клатрохелатных молекул типов A и B, нанесенные с использованием d_e , и их наиболее короткие межмолекулярные контакты в кристалле FeGm₃(B4-biPh)₂.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 65 № 10 2020

двух и более макробициклических молекул посредством их реберных глиоксиматных хелатирующих фрагментов [9, 18, 19, 28].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оптимизированы условия палладий-катализируемой реакции Сузуки-Мияура дииодоклатрохелатного *трис*-глиоксимата железа(II) с реакционноспособными атомами галогена в апикальных заместителях путем выбора подходящего палладийсодержащего катализатора, температуры и растворителя. Это позволило получить с умеренным выходом целевой клатрохелатный продукт с расширенными полиароматическими апикальными заместителями. Проведенная модельная реакция С-С-кросс-сочетания может быть распространена на синтез других апикально-функционализированных клеточных комплексов этого типа с терминальными реакционноспособными/полиароматическими группами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Синтез клеточных комплексов поллержан Российским научным фондом (проект № 19-73-00300). Г.Е. Зелинский и Я.З. Волошин благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку (гранты № 18-03-00675 и 19-33-60047). Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы", № 05.619.21.0015, проект соглашение RFME-FI61919X0015. Использовано оборудование Курчатовского источника синхротронного излучения в НИШ "Курчатовский институт". Спектральные измерения выполнены в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований. М.А. Топчий и А.Ф. Асаченко изучали реакции кросс-сочетания в рамках государственной программы ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Voloshin Y.Z., Belaya I.G., Krämer R. Cage metal complexes: clathrochelates revisited. Springer, 2017. [Волоиин Я.З., Белая И.Г., Кремер Р. Клеточные комплексы металлов: клатрохелаты возвращаются. М.: Граница, 2019].

- 2. Voloshin Y.Z., Kostromina N.A., Kraemer R. // Clathrochelates: synthesis structure and properties. Elsevier, 2002.
- 3. *Lebed E.G., Belov A.S., Dolganov A.V. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2013. V. 33. P. 57.
- Wise M.D., Ruggi A., Pascu M. et al. // Chem. Sci. 2013. V. 4. P. 1658.
- 5. *Pascu M., Marmier M., Schouwey C. et al.* // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. P. 5592.
- *Zhang Y.Y., Lin Y.J., Jin G.X.* // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 2327.
- 7. Ardavan A., Bowen A.M., Fernandez A. et al. // Quant Inform. 2015. V. 1. P. 15012.
- Wise M.D., Holstein J.J., Pattison P. et al. // Chem. Sci. 2015. V. 6. P. 1004.
- Jansze S., Cecot G., Wise M.D. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. P. 2046.
- 10. Janze S.M., Wise M.D., Vologzhanina A.V. et al. // Chem. Sci. 2017. V. 8. P. 1901.
- 11. *Cecot G., Marmier M., Germia S. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 8371.
- Barder T.E., Walker S.D., Martinelli J.R., Buchwald S.L. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 4685.
- Alonso F., Beletskaya I.P., Yus M. // Tetrahedron. 2008. V. 64. P. 3047.
- Schneider F., Stolle A., Ondruschka B., Hopf H. // Org. Process Res. Dev. 2009. V. 13. P. 44.
- 15. Varzatskii O.A., Denisenko I.N., Belov A.S. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2014. V. 44. P. 134.
- Denisenko I.N., Varzatskii O.A., Selin R.A. et al. // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 13578.
- 17. *Park D.J., Stern A.G., Wilier R.L.* // Synth. Commun. 1990. V. 20. P. 2901.
- Zelinskii G.E., Chuprin A.S., Belov A.S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2016. V. 453. P. 210.
- 19. Zelinskii G.E., Belov A.S., Vologzhanina A.V. et al. // Polyhedron 2019. V. 160. P. 108.
- 20. Wojdyr M. // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. P. 1126.
- 21. Battye T.G.G., Kontogiannis L., Johnson O. et al. // Acta Crystallogr., Sect D 2011. V. 67. P. 271.
- 22. Evans Ph. // Acta Crystallogr., Sect D. 2006. V. 62. P. 72.
- 23. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2015. V. A71. P. 3.
- 24. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
- 25. Lee S.J., Gray K.C., Paek J.S., Burke M.D. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 466.
- *Fyfe J.W.B., Valverde E., Seath C.P. et al.* // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 8951.
- 27. Barder T.E., Walker S.D., Martinelli J.R., Buchwald S.L. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 4685.
- 28. Voloshin Y.Z., Lebedev A.Y., Novikov V.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2013. V. 399. P. 67.
- 29. *Wolff S.K., Grimwood J.J., McKinnon J.J. et al.* // CrystalExplorer (University of Western Australia, 2012).
- Spackman M.A., Jayatilaka D. // Cryst. Eng. Comm. 2009. V. 11. P. 19.