

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 541.6;541.49;54.057;544.176

Публикация посвящена 50-летию чл.-корр. РАН К.Ю. Жижина

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ДИКАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ
ТРИС-ГЛИОКСИМАТОВ ЖЕЛЕЗА(II) С ЛИНЕЙНОЙ
И УГЛОВОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ ИХ МОЛЕКУЛ

© 2023 г. А. С. Чуприн^а, С. В. Дудкин^а, А. В. Вологжанина^а, Я. З. Волошин^{а, б, *, **, **}

^аИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, стр. 1, Москва, 119334 Россия

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: voloshin@ineos.ac.ru

**e-mail: voloshin@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 20.01.2023 г.

После доработки 20.02.2023 г.

Принята к публикации 22.02.2023 г.

Темплатной конденсацией хелатирующего α -диоксиматного лигандного синтона – глиоксима и подходящего сшивающего агента – монофункционализированной бороновой (3-карбоксифенилбороновой или 4-карбоксифенилбороновой) кислоты Льюиса в кипящем нитрометане как растворителя на матрице – ионе железа(II) были получены макробициклические дикарбоксилсодержащие *трис*-глиоксиматы железа(II) с функционализирующими *мета*- и *пара*-заместителями в их апикальных борсодержащих ароматических фрагментах. Состав и строение полученных комплексов установлены с использованием данных элементного анализа, ЭСП, ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектроскопии; их кристаллическая и молекулярная структуры были определены методом РСА. Элементарные ячейки их монокристаллов содержат помимо молекулы клатрохелата две молекулы соответствующего растворителя, которые образуют водородные связи с ее функционализирующими карбоксильными группами. Инкапсулированный ион железа(II) в этих молекулах находится в центре FeN_6 -координационного полиэдра. Геометрия этих полиэдров промежуточная между тригональной призмой (ТП, угол искажения $\varphi = 0^\circ$) и тригональной антипризмой (ТАП, $\varphi = 60^\circ$); величины угла φ в них составляют 17.1° и 18.9° соответственно. Расстояния Fe–N изменяются от 1.901(2) до 1.924(2) Å, что свидетельствует о низкоспиновом диамагнитном состоянии иона железа(II). Свободное вращение апикальных ароматических заместителей при сшивающих атомах бора клатрохелатных молекул относительно ординарных связей В–С определяет отсутствие их копланарности. Внутримолекулярные расстояния C...C между терминальными карбоксильными группами в их апикальных заместителях составляют 15.693(4) и 17.888(3) Å соответственно для клатрохелатных *мета*- и *пара*-изомеров. Вышеупомянутое вращение позволяет реализовать угловую геометрию *мета*-дикарбоксилсодержащего клатрохелата с образованием $\angle\text{C...Fe...C} \sim 145^\circ$ между его терминальными O-донорными карбоксильными группами. Этот комплекс может выступать как в качестве углового, так и линейного трехмерного лиганда, тогда как его *пара*-замещенный клатрохелатный изомер является перспективным линейным металлолигандом.

Ключевые слова: макроциклические соединения, клатрохелаты, клеточные комплексы, комплексы железа, карбоксилатные металлолиганды, биорелевантные группы

DOI: 10.31857/S0044457X23600093, EDN: UGGHCQ

ВВЕДЕНИЕ

Клатрохелатные моно- и биядерные комплексы *d*-металлов с терминальными реакционноспособными (донорными) группами в последние годы интенсивно использовали в качестве объемных трехмерных металлолигандов в синтезе различных

типов олигоклатрохелатных координационных ансамблей и капсул, а также их поликлеточных аналогов – координационных полимеров и металлоорганических каркасных структур (МОКС) [1]. В частности, для получения вышеупомянутых олиго- и полимерных соединений были использованы поликарбоксилсодержащие макробицикличе-

ские металлоцентрированные лиганды. Так, анионные гомобиядерные клатрохелатные комплексы кобальта(II) и цинка(II) с бинуклеирующими макробициклическими лигандами **1** и **2**, содержащими две терминальные карбоксильные группы, были синтезированы [2] темплатной конденсацией 4-карбоксифенилборной кислоты с соответствующими хелатирующими α -диоксиматными лигандными синтонами на матрице – ионе металла(II). Аналогичная стратегия синтеза была использована [2] для получения их аналога **3**, четыре терминальные карбоксильные группы которого непосредственно связаны с его апикальными арилборатными сшивающими фрагментами. Использование карбоксилсодержащего хелатирующего лигандного синтона позволило получить клеточные комплексы – производные лиганда **4**, содержащие три карбоксильные группы в их экваториальных позициях и два терминальных атома брома в их апикальных ароматических заместителях при сшивающих атомах бора. Темплатная конденсация этого же хелатирующего лигандного синтона с 4-карбоксифенилборной кислотой на соответствующем ионе металла(II) как матрице привела к клеточным комплексам пентафункционализованного инкапсулирующего макробицикла **5** (схема 1). Образованные таким образом поликарбоксилсодержащие металл(II)-центрированные трехмерные лиганды затем были использованы для получения клатрохелатсодержащих МОКС. В частности, сольвотермические реакции дитопных цинк(II)- и кобальт(II)-центрированных лигандов **2** и **6** с нитратом цинка(II) позволили получить [2] ряд соединений этого типа. Взаимодействие этой же соли цинка(II) с моноклатрохелатным *трис*- α -диоксиматным железо(II)-центрированным лигандом (схема 1, **7**) в ДМА как растворителе дало соответствующий двумерный координационный полимер, тогда как использование тритопного клатрохелата цинка(II), производного бинуклеирующего лиганда **4**, привело к образованию МОКС. Аналогичные реакции биядерных макробициклических комплексов кобальта(II), производных лигандов **2**, **4**, **5** и **6**, с $ZrCl_4$ в ДМФА как растворителе позволили получить [2] соответствующие цирконий(IV)-содержащие МОКС с высокими выходами. Преимущество карбоксилклатрохелатных лигандов [2, 3], по сравнению с их пиридилсодержащими аналогами [4–13], заключается в том, что первые могут легко претерпевать депротонирование, что обеспечивает компенсацию положительного заряда координирующих их катионов металлов, позволяя, таким образом, получать нейтральные координационные олиго- и полимерные ансамбли, а также МОКС.

С другой стороны, функционализированные клатрохелаты железа(II) с квазиароматическими остовами и их полиэдрические борсодержащие аналоги являются жесткими трехмерными молекулярными платформами (скаффолдами), кото-

рые легко модифицировать и функционализировать. Известно, что они обладают уникальными химическими и физическими свойствами, а также разноплановой биологической активностью [1, 14–17]. При этом среди ранее описанных моноклатрохелатов железа(II) и их *бис*-клеточных аналогов наиболее перспективными биоэффektорами (включая “топологические лекарства” [18–22]) и молекулярными оптическими зондами [23–27] являются клеточные комплексы с терминальной(-ыми) биорелевантной(-ыми) группой(-ами). Они продемонстрировали наибольшую высокую ингибирующую активность в транскрипционных системах T7 РНК [18–21] и Taq ДНК [22] полимера, а также наибольшую антифибриллогенную активность [25]. По данным [23, 24], комплексы этого типа, содержащие две или шесть функционализирующих терминальных карбоксильных групп в их алкил- или арилсульфидных реберных заместителях, являются исходно ахиральными (соответственно, КД-неактивными), тогда как при их супрамолекулярном связывании с глобулярными белками наблюдалось возникновение сильного КД-отклика в видимом спектральном диапазоне. Эти результаты объяснены [23, 24] сильными межмолекулярными взаимодействиями терминальных полярных и Н-донорных групп таких макробициклических “гостей” с подходящими аминокислотными остатками макромолекулы белка как “хозяина” при их нековалентном связывании типа “хозяин–гость”.

С другой стороны, хелатирующие фрагменты известных [2–13] металлоцентрированных макробициклических лигандов в подавляющем большинстве случаев содержат объемные алифатические (ациклические и алициклические) или функционализирующие реберные заместители, которые занимают вакантные полости в образующихся координационных полимерах, капсулах или МОКС, что приводит как к существенному уменьшению их свободного объема (и, следовательно, сорбционной емкости), так и изменению селективности процесса связывания ими “гостевых” молекул или ионов. В ходе выполнения настоящей работы осуществлены синтез и структурная характеристика макробициклических комплексов железа(II) – производных простейшего α -диоксима (глиоксима), молекулы которых содержат две терминальные карбоксильные донорные группы в *мета*- и *пара*-положениях их апикальных ароматических заместителей при сшивающих атомах бора и не содержат объемных реберных заместителей. Полученные апикально-функционализированные клатрохелаты железа(II), содержащие биорелевантные карбоксильные группы, также представляются потенциальными биоэффекторами, способными к супрамолекулярному связыванию в качестве трехмерных “гостей” с макромолекулами глобулярных белков как “хозяевами”.

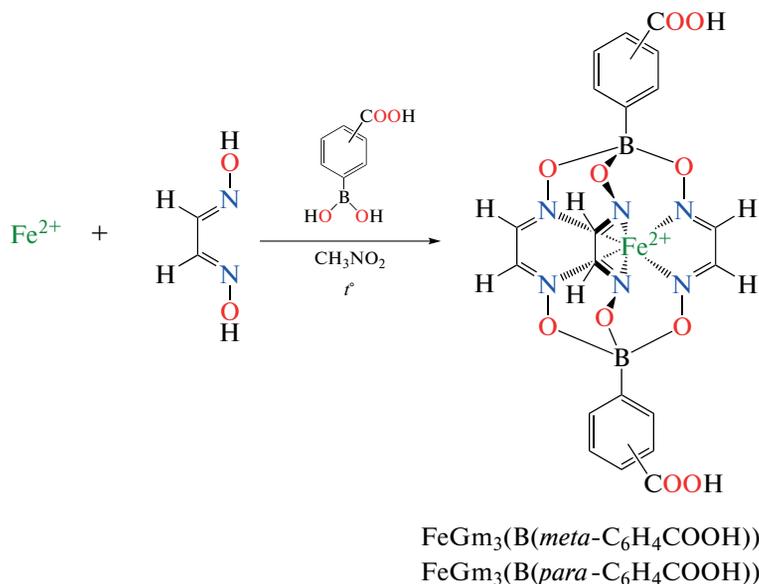


Схема 2. Получение дикарбоксилсодержащих *трис*-глиоксиматных клатрохелатов железа(II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Использовали коммерчески доступные реагенты (Acros) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 3- и 4-карбоксифенилбороновую кислоты, а также органические растворители. Глиоксим (H_2Gm) получали конденсацией глиоксаля с гидросиламином [28].

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

^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектры растворов в ДМСО- d_6 регистрировали на ЯМР-спектрометре Varian INOVA 400. Измерения проводили с использованием остаточных сигналов вышеупомянутого дейтерированного растворителя.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов комплексов в ДМСО регистрировали в диапазоне 250–800 нм на спектрофотометре Agilent Cary 60. Индивидуальные гауссовы компоненты этих спектров рассчитывали с использованием программы Fituk [27].

Синтез, аналитические и спектральные характеристики комплексов

$\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$. $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.049 г, 0.25 ммоль), глиоксим (0.065 г, 0.74 ммоль) и 3-карбоксифенилбороновую кислоту (0.074 г, 0.45 ммоль) растворяли/суспендировали в нитрометане (10 мл). Реакционную смесь кипятили 4 ч при 100°C в атмосфере аргона. Образовавшийся оранжево-красный осадок отфильтровывали, промывали метанолом (15 мл), хлористым метиленом (5 мл), диэтиловым эфиром (5 мл) и гексаном (5 мл), а затем высушивали в вакууме. Выход: 0.106 г

(81%). Вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{FeN}_6\text{O}_{10}$, %: С 41.57; Н 2.79; N 14.54. Найдено, %: С 41.66; Н 2.83; N 14.48. ^1H ЯМР-спектр (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 7.44 (т, 2H, 5-Ph), 7.78 (д, 2H, 4-Ph), 7.89 (д, 2H, 6-Ph), 8.19 (с, 2H, 2-Ph), 8.29 (с, 6H, HC=N), 12.82 (уш. с, 2H, OH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 127.44 (с, 5-Ph), 128.97 (с, 6-Ph), 129.44 (с, 3-Ph), 132.53 (с, 2-Ph), 135.97 (с, 4-Ph), 143.32 (с, C=N), 167.78 (с, COOH). ЭСП (ДМСО, гауссовы компоненты): ν_{max} , cm^{-1} ($\epsilon \times 10^{-3}$, $\text{mole}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$): 22650 (6.4), 23470 (6.4), 28440 (2.4), 34905 (3.6), 35920 (14).

$\text{FeGm}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$. Этот комплекс получали по аналогичной методике, используя $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.038 г, 0.19 ммоль), глиоксим (0.050 г, 0.57 ммоль) и 4-карбоксифенилбороновую кислоту (0.057 г, 0.35 ммоль) в качестве исходных реагентов. Выход: 0.079 г (79%). Вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{FeN}_6\text{O}_{10}$, %: С 41.57; Н 2.79; N 14.54. Найдено, %: С 41.69; Н 2.78; N 14.50. ^1H ЯМР-спектр (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 7.69 (д, 4H, *орто*-Ph), 7.89 (д, 4H, *мета*-Ph), 8.27 (с, 6H, HC=N), 12.83 (уш. с, 2H, OH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 128.09 (с, *мета*-Ph), 130.11 (с, *пара*-Ph), 131.56 (с, *орто*-Ph), 143.36 (с, C=N), 167.59 (с, COOH). ЭСП (ДМСО, гауссовы компоненты): ν_{max} , cm^{-1} ($\epsilon \times 10^{-3}$, $\text{mole}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$): 22700 (8.1), 24210 (5.1), 28920 (1.4), 35050 (4.2), 36650 (19).

Рентгеноструктурный анализ

Монокристаллы комплексов $\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2 \cdot 2\text{ДМФА}$ и $\text{FeGm}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2 \cdot 2\text{Ру}$, пригодные для экспериментов РСА, получены медленным упариванием насыщенных растворов соответствующих клатрохелатов железа(II) в

Таблица 1. Основные геометрические параметры макробициклических остовов молекул дикарбоксилсодержащих *трис*-глиоксиматов железа(II)

Параметр	FeGm ₃ (B3-C ₆ H ₄ COOH) ₂	FeGm ₃ (B4-C ₆ H ₄ COOH) ₂
Fe–N (Å)	1.901(2)–1.920(2)	1.915(2)–1.924(2)
B–O (Å)	1.490(3)–1.505(4) ср. 1.499	1.486(2)–1.515(2) ср. 1.496
N–O (Å)	1.365(3)–1.380(3) ср. 1.372	1.360(2)–1.375(2) ср. 1.368
C=N (Å)	1.300(3)–1.316(3) ср. 1.308	1.297(3)–1.303(3) ср. 1.300
C–C (Å)	1.419(4)–1.434(4) ср. 1.424	1.427(3)–1.431(3) ср. 1.428
N=C–C=N, град	5.6(3)–7.9(4) ср. 7.0	6.3(2)–7.1(2) ср. 6.6
φ, град	18.9	17.1
α, град	78.7	78.5
h, Å	2.37	2.39

ДМФА и пиридине соответственно. Интенсивности отражений кристалла FeGm₃(B3-C₆H₄COOH)₂ · 2ДМФА зарегистрированы на дифрактометре Bruker Quest, оснащенный двухкоординатным детектором Photon, с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Данные для кристалла FeGm₃(B4-C₆H₄COOH)₂ · 2Ру измерены при 100 К на четырехкружном дифрактометре Rigaku Synergy S, оснащенный двухкоординатным детектором NuPIX6000HE, с использованием монохроматического CuK α -излучения. Структуры решены с использованием программы SHELXT [28] и уточнены по F² с помощью SHELXL-2018 [29] и OLEX2 [30]. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Координаты атомов Н(С) рассчитывали геометрически, а атомы Н(О) обнаружены на картах разностной электронной плотности. Атомы водорода уточнены в изотропном приближении по модели “наездника”.

Параметры рентгеноструктурного эксперимента и окончательные величины факторов недостоверности для вышеупомянутых кристаллов приведены в табл. S1 (Дополнительная информация), основные длины связей и углы в их клеточных остовках суммированы в табл. 1. Координаты атомов и величины температурных параметров депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номерами CCDC 2236950 и 2236951; они могут быть получены по электронному адресу <http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее оптимальный способ получения целевых клатрохелатных комплексов с реакционно-способными (донорными) терминальными группами в их апикальных заместителях при сшивающих атомах бора основан на темплатной конденсации хелатирующего α -диоксиматного лигандного синтона – глиоксима – и подходящего сшивающего агента – монофункционализированной бороновой (3-карбоксифенилбороновой или 4-карбоксифенилбороновой) кислоты Льюиса – в кипящем нитрометане как растворителе на матрице – ионе железа(II). Мелкокристаллические продукты оранжево-красного цвета выделялись из реакционной смеси в виде осадков с относительно высоким выходом.

Состав и строение макробициклических комплексов FeGm₃(B3-C₆H₄COOH)₂ и FeGm₃(B4-C₆H₄COOH)₂ установлены с использованием данных элементного анализа, ЭСП, ¹H и ¹³C{¹H} ЯМР-спектроскопии, а также методом РСА.

Число и положение сигналов в ¹H и ¹³C{¹H} ЯМР-спектрах растворов полученных диамагнитных макробициклических комплексов железа(II) (в частности, протонов апикальных ароматических заместителей и метиновых групп хелатирующих α -глиоксиматных фрагментов), а также соотношение интегральных интенсивностей их сигналов в ¹H ЯМР-спектрах (рис. S1 и S3) подтвердили состав и C₃-псевдосимметрию молекул FeGm₃(B3-C₆H₄COOH)₂ и FeGm₃(B4-C₆H₄COOH)₂. В частности, число сигналов в ¹³C{¹H} ЯМР-спектрах (рис. S2 и S4) указывает на эквивалентность апикальных сшивающих и реберных хелатирую-

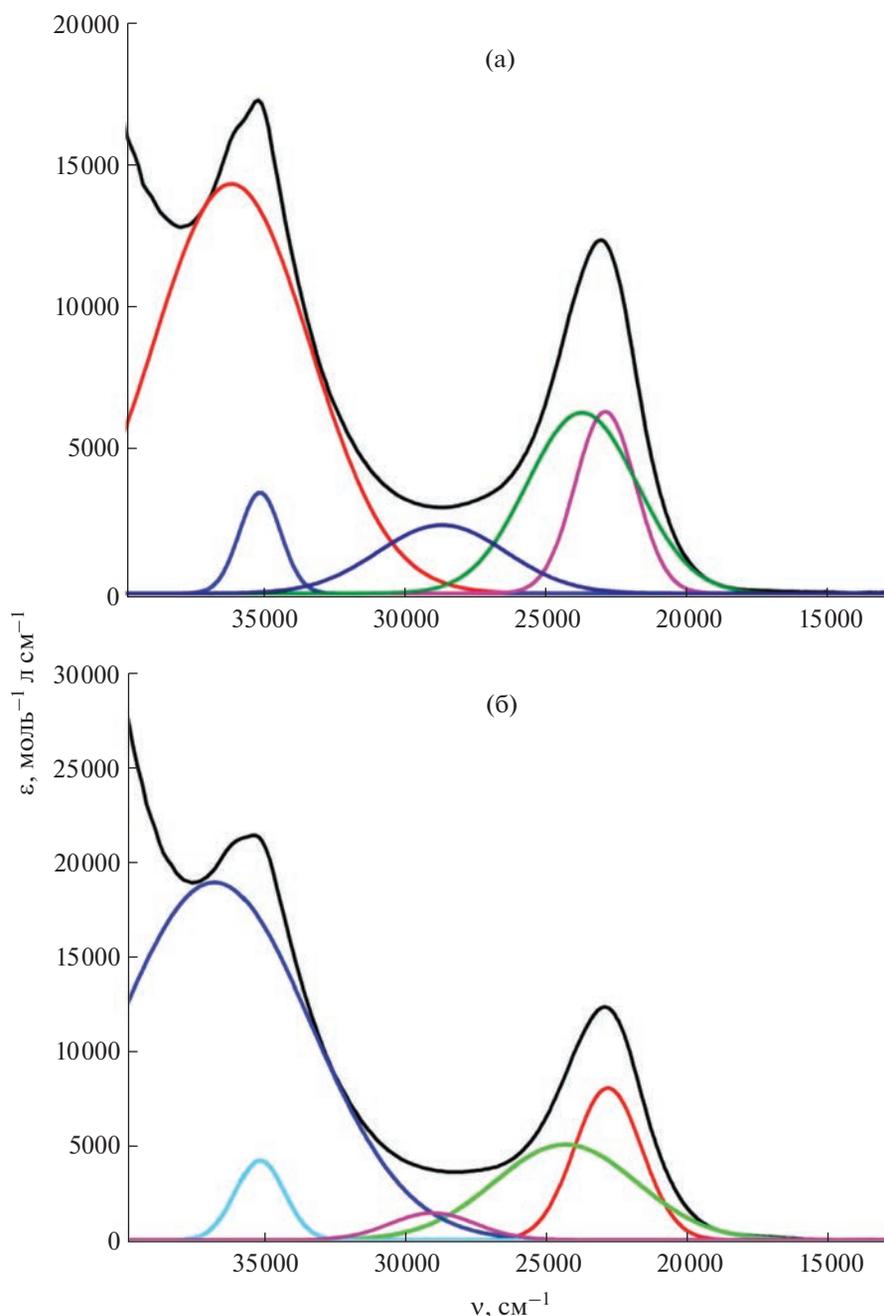


Рис. 1. ЭСП растворов клатрохелатов $\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ (а) и $\text{FeGm}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ (б) и их разложение на гауссовы компоненты.

щих фрагментов инкапсулирующих лигандов в этих молекулах.

ЭСП растворов полученных макробициклических *трис*-глиоксиматов железа(II), представленные на рис. 1, практически совпадают. Они содержат в видимой и УФ-областях по одной высокоинтенсивной ($\epsilon \sim 1-2 \times 10^4$ моль⁻¹ л см⁻¹), существенно асимметричной, полосе поглощения. Их разложение на гауссовы компоненты позволило выделить две полосы поглощения в види-

мой области, отнесенные к переносу заряда металл–лиганд $\text{Fed} \rightarrow \text{L}\pi^*$, тогда как три полосы в УФ-области обусловлены внутрелигандными $\pi-\pi^*$ -переходами в квазиароматическом *трис*- α -диоксиматном макробициклическом остове и в апикальных ароматических заместителях при его сшивающих атомах бора. Наблюдаемые незначительные изменения в этой области в спектрах клатрохелатов $\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ и $\text{FeGm}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ объяснены их структур-

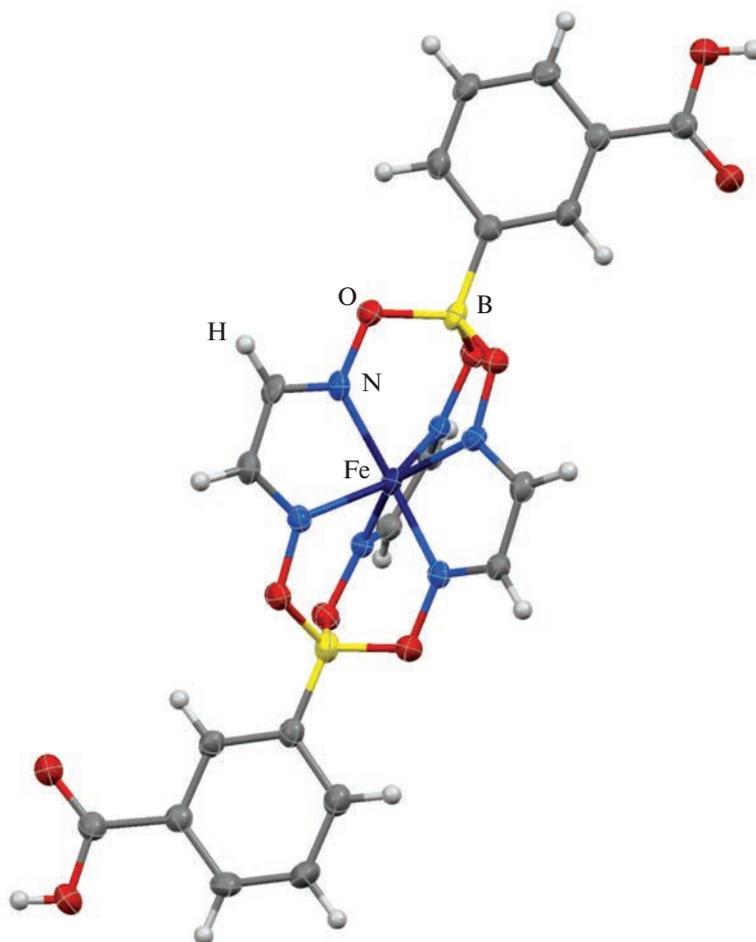


Рис. 2. Молекулярная структура клатрохелата $\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ в представлении его атомов в виде тепловых эллипсоидов ($p = 50\%$).

ной изомерией (*мета*- и *пара*-положениями терминальных карбоксилатных групп).

Кристаллическая и молекулярная структуры комплексов $\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2 \cdot 2\text{ДМФА}$ и $\text{FeGm}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2 \cdot 2\text{Ру}$ установлены методом РСА. Элементарные ячейки их монокристаллов содержат помимо молекулы клатрохелата две молекулы соответствующего растворителя, которые образуют водородные связи с ее функционализирующими карбоксильными группами. Длины связей C-O в этих терминальных группах и возможность локализации атомов водорода на картах разностной электронной плотности однозначно свидетельствуют о том, что при образовании таких ассоциатов не происходит депротонирование макробициклического комплекса и его внутрикомплексные молекулы остаются нейтральными. Молекулярные структуры полученных клеточных комплексов железа(II) представлены на рис. 2 и 3. Инкапсулированный ион железа(II) в их молекулах находится в центре образованного

им FeN_6 -координационного полиэдра. Расстояния Fe-N в нем изменяются от 1.901(2) до 1.924(2) Å (табл. 1), что свидетельствует о низкоспиновом диамагнитном состоянии инкапсулированного иона железа(II). Длины связей B-O и N-O в макробициклических лигандах характерны для борсодержащих *трис*-диоксиматных клатрохелатов *d*-металлов [1]. Вместе с тем, в молекулах полученных макробициклических производных глиоксима связи C=N в донорных оксимных группах укорочены, а связи C-C в хелатирующих глиоксиматных фрагментах увеличены по сравнению с их алифатическими аналогами, в частности, производными шестичленного алициклического α -диоксима – ниоксима (H_2Nx). Так, в молекулах $\text{FeNx}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ и $\text{FeNx}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ длины связей C-C в их α -диоксиматных фрагментах изменяются от 1.446 до 1.460 Å [2], тогда как в *трис*-глиоксиматных комплексах $\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ и $\text{FeGm}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ они находятся в пределах 1.419–1.434 Å. Геомет-

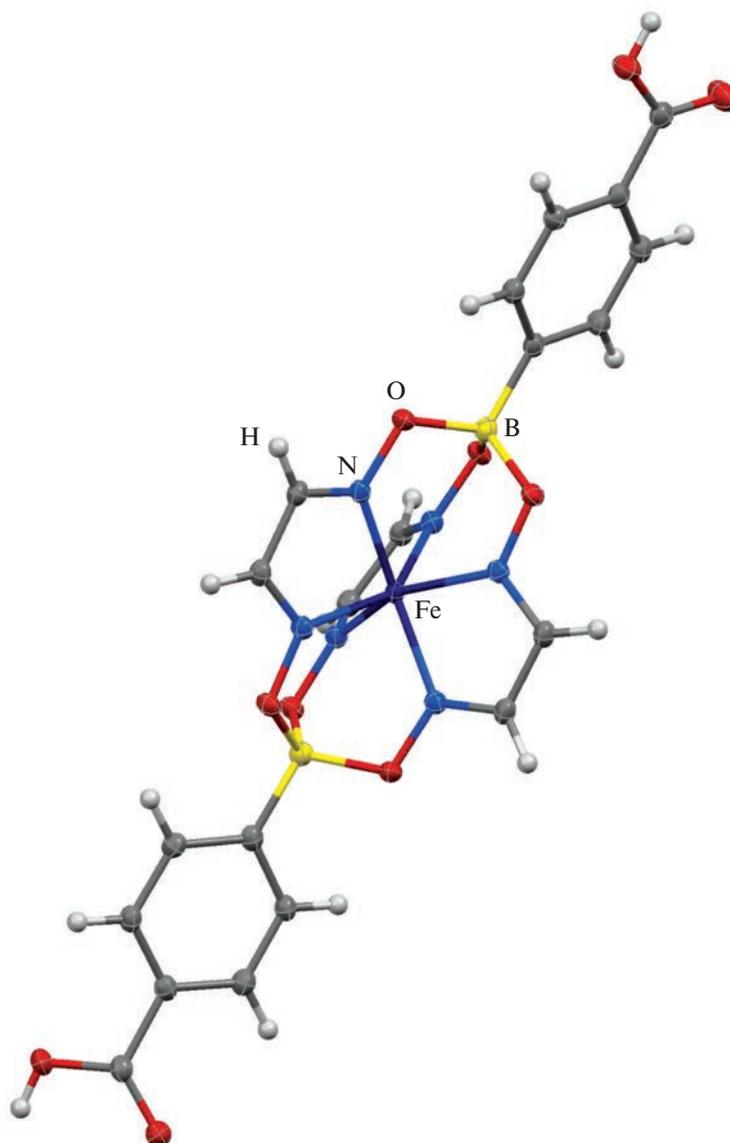


Рис. 3. Молекулярная структура клатрохелата $\text{FeGm}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ в представлении его атомов в виде тепловых эллипсоидов ($p = 50\%$).

рия их FeN_6 -координационных полиэдров промежуточная между тригональной призмой (ТП, угол искажения $\varphi = 0^\circ$) и тригональной антипризмой (ТАП, $\varphi = 60^\circ$); величины угла φ в них составляют 17.1° и 18.9° соответственно, что практически не отличается от таковых (18.8° – 22.2°) для борсодержащих *трис*-ниоксиматов железа(II) с аналогичными апикальными заместителями.

Свободное вращение таких апикальных ароматических заместителей при сшивающих атомах бора в молекулах $\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ и $\text{FeGm}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ относительно одинарных связей В–С определяет отсутствие их копланарности. Внутримолекулярные расстояния С...С между терминальными карбоксильными груп-

пами в апикальных сшивающих фрагментах $\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ и $\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ этих молекул составляют $15.693(4)$ и $17.888(3)$ Å соответственно. Несмотря на то, что в кристалле $\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2 \cdot 2\text{ДМФА}$ такие функционализирующие группы имеют противоположную ориентацию ($\angle\text{C}\dots\text{Fe}\dots\text{C}$ составляет $175.2(1)^\circ$), вращение вышеупомянутых апикальных заместителей при квазиароматическом клатрохелатном остове относительно связей В–С позволяет реализовать угловую геометрию соответствующего потенциального дикарбоксилсодержащего клатрохелатного лиганда с образованием $\angle\text{C}\dots\text{Fe}\dots\text{C} \sim 145^\circ$ между ними. Таким образом, комплекс $\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ может выступать как в ка-

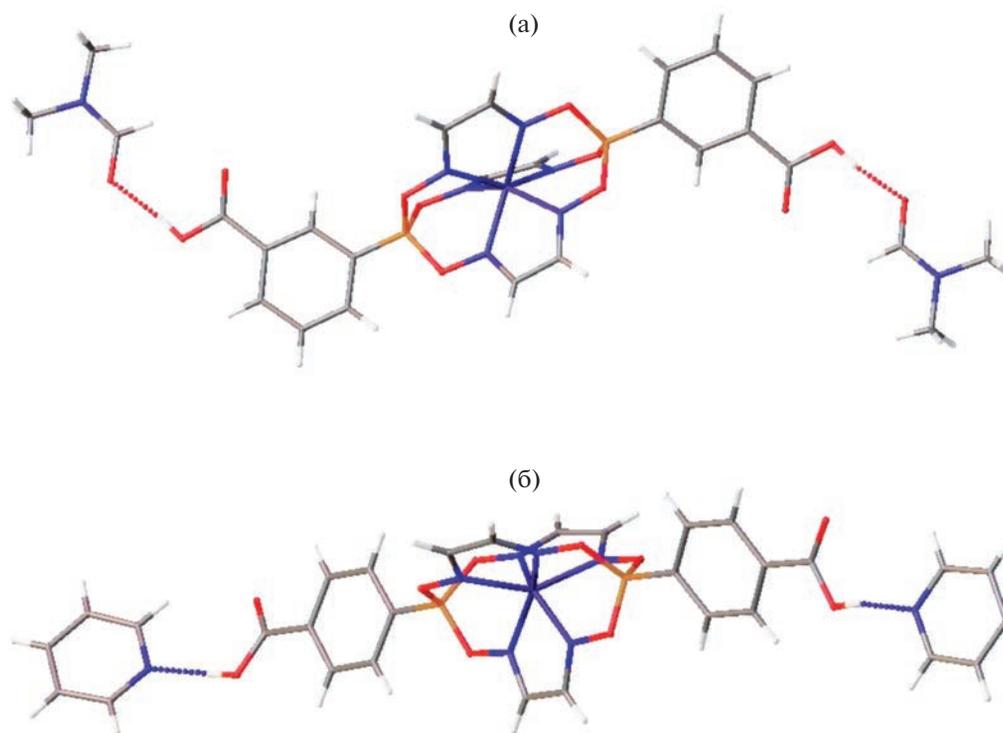


Рис. 4. Фрагменты Н-связанных клатрохелатных ассоциатов в кристаллах $\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2 \cdot 2\text{DMFA}$ (а) и $\text{FeGm}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2 \cdot 2\text{Py}$ (б).

честве углового, так и линейного трехмерного лиганда, тогда как клатрохелат $\text{FeGm}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ представляется перспективным линейным металлолигандом. Следовательно, они способны образовывать соответствующие клатрохелатсодержащие Н-связанные МОКП, координационные полимеры и капсулы, а также олигоклатрохелатные поляядерные комплексы (в том числе, магнитно-активные системы [31]). Действительно, клатрохелатные частицы в кристаллах $\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2 \cdot 2\text{DMFA}$ и $\text{FeGm}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2 \cdot 2\text{Py}$ образуют Н-связанные тримеры (рис. 4) за счет водородных связей типа $\text{O-H}\dots\text{O}$ и $\text{O-H}\dots\text{N}$ с сольватными молекулами ДМФА и пиридина соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осуществлены синтез и структурная характеристика макробициклических комплексов – производных простейшего α -диоксима (глиоксима), молекулы которых содержат две терминальные карбоксильные О-донорные группы в *meta*- и *para*-положениях их апикальных ароматических заместителей при сшивающих атомах бора и не содержат объемные реберные заместители. Полученные апикально-функционализованные клатрохелаты железа(II), содержащие биорелевантные карбоксильные группы, также пред-

ставляются потенциальными биоэфекторами, способными к супрамолекулярному связыванию в качестве трехмерных “гостей” с макромолекулами глобулярных белков как “хозяевами”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Синтез клеточных комплексов выполнен при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00765). Спектральные измерения выполнены в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований. Эксперименты РСА выполнены с использованием оборудования Центра исследований строения молекул ИНЭОС РАН и Отдела структурных исследований ИОХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Рис. S1. ^1H ЯМР-спектр раствора клатрохелата $\text{FeGm}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ в $\text{DMCO-}d_6$.

Рис. S2. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр раствора клатрохелата $\text{FeGm}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ в $\text{DMCO-}d_6$.

Рис. S3. ^1H ЯМР-спектр раствора клатрохелата $\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ в $\text{DMCO-}d_6$.

Рис. S4. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр раствора клатрохелата $\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ в DMCO-d_6 .

Табл. S1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения для кристаллов $\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2 \cdot 2\text{DMFA}$ и $\text{FeGm}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2 \cdot 2\text{Py}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Voloshin Y.Z., Belaya I., Kramer R.* Cage Metal Complexes: Clathrochelates Revisited, Springer, 2017. [Волошин Я.З., Белая И.Г., Кример Р. Клеточные комплексы металлов: клатрохелаты возвращаются. М., 2019.]
2. *Marmier M., Wise M.D., Holstein J.J. et al.* // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 4006. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00276>
3. *Planes O.M., Jansze S.M., Scopelliti R. et al.* // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. P. 14544. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02358>
4. *Lebed E.G., Belov A.S., Dolganov A.V. et al.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2013. V. 33. P. 57. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2013.04.021>
5. *Pascu M., Marmier M., Schouwey C. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2014. V. 20. P. 5592. <https://doi.org/10.1002/chem.201400285>
6. *Wise M.D., Holstein J.J., Pattison P. et al.* // *Chem. Sci.* 2015. V. 6. P. 1004. <https://doi.org/10.1039/c4sc03046j>
7. *Jansze S., Cecot G., Wise M.D. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. P. 2046. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b13190>
8. *Cecot G., Marmier M., Geremia S. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 8371. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b04861>
9. *Jansze S.M., Wise M.D., Vologzhanina A.V. et al.* // *Chem. Sci.* 2017. V. 8. P. 1901. <https://doi.org/10.1039/C6SC04732G>
10. *Jansze S.M., Ortiz D., Fadaei T.F. et al.* // *Chem. Commun.* 2018. V. 54. P. 9529. <https://doi.org/10.1039/C8CC04870C>
11. *Bila J.L., Marmier M., Zhurov K.O. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 26. P. 3118. <https://doi.org/10.1002/ejic.201800045>
12. *Cecot G., Doll M.T., Planes O.M. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. P. 2972. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900483>
13. *Dudkin S.V., Chuprin A.S., Belova S.A. et al.* // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2022. V. 26. <https://doi.org/10.1142/s1088424622500924>
14. *Lesnikowski Z.J.* // *J. Med. Chem.* 2016. V. 59. P. 7738. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.5b01932>
15. *Stockmann P., Gozzi M., Kuhnert R. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2019. V. 48. P. 3497. <https://doi.org/10.1039/C9CS00197B>
16. *Avdeeva V.V., Garaev T.M., Breslav N.V. et al.* // *J. Biol. Inorg. Chem.* 2022. V. 27. P. 421. <https://doi.org/10.1007/s00775-022-01937-4>
17. *Voloshin Y., Novikov V., Nelyubina Y.* // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 72621. <https://doi.org/10.1039/C5RA10949C>
18. *Novikov V.V., Varzatskii O.A., Negrutskaya V.V. et al.* // *J. Inorg. Biochem.* 2013. V. 124. P. 42. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.03.005>
19. *Varzatskii O.A., Novikov V.V., Shulga S.V. et al.* // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 3166. <https://doi.org/10.1039/C3CC47018K>
20. *Varzatskii O.A., Shul'ga S.V., Belov A.S. et al.* // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. P. 17934. <https://doi.org/10.1039/C4DT01557F>
21. *Belov A., Vologzhanina A., Novikov V. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2014. V. 421. P. 300. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.06.016>
22. *Varzatskii O.A., Vologzhanina A.V., Novikov V.V. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. V. 482. P. 90. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.06.004>
23. *Kovalska V.B., Vakarov S.V., Kuperman M.V. et al.* // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. P. 1036. <https://doi.org/10.1039/C7DT03731G>
24. *Kovalska V., Vakarov S., Chornenka N. et al.* // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. P. 1513. <https://doi.org/10.1134/S0036023620100137>
25. *Kovalska V.B., Losytskyy M.Y., Varzatskii O.A. et al.* // *Bioorg. Med. Chem.* 2014. V. 22. P. 1883. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2014.01.048>
26. *Park D.J., Stern A.G., Wilier R.L.* // *Synth. Commun.* 1990. V. 20. P. 2901. <https://doi.org/10.1080/00397919008051503>
27. *Wojdyr M.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2010. V. 43. P. 1126. <https://doi.org/10.1107/S0021889810030499>
28. *Sheldrick G.M.* // *Acta Cryst.* 2015. V. A71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
29. *Sheldrick G.M.* // *Acta Cryst.* 2015. V. C71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
30. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
31. *Belova S.A., Belov A.S., Efimov N.N. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 1151. <https://doi.org/10.1134/S0036023622080034>