

На правах рукописи

Лебедь Екатерина Геннадьевна

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЯ НЕСИММЕТРИЧНЫХ
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КЛАТРОХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА(II)**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук



Москва-2005

Работа выполнена в Научно-исследовательском физико-химическом институте имени Л.Я. Карпова.

Научный руководитель

доктор химических наук,
Волошин Ян Зигфридович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Голубчиков Олег Александрович

кандидат химических наук
Жижин Константин Юрьевич

Ведущая организация

Московский государственный университет
им. М.В.Ломоносова,
Химический факультет

Защита диссертации состоится «05» декабря 2005 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета К 212.063.01 при Ивановском государственном химико-технологическом университете по адресу: 153000, г. Иваново, ул. Фридриха Энгельса, д. 7, ауд. Г 205.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ивановского государственного химико-технологического университета по адресу: 153000, г. Иваново, ул. Фридриха Энгельса, д. 10.

Автореферат разослан «05» ноября 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета



Е.В.Егорова

2006-4
19003

219,1446

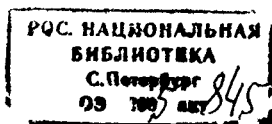
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Макробициклические комплексы с инкапсулированным ионом металла (клатрохелаты) – относительно новый класс веществ, обладающих необычными химическими, физическими и физико-химическими свойствами. Пристальное внимание специалистов в различных областях химии и биохимии эти соединения заслужили благодаря уникальным свойствам иона металла, инкапсулированного трехмерной полостью макрополициклического лиганда и в значительной мере изолированного от влияния внешних факторов. Направленный синтез клеточных комплексов различной симметрии и функциональности является одной из важнейших задач химии этих соединений.

Несомненный интерес как с точки зрения теоретической координационной химии, так и перспектив практического использования реберно-функционализированных клатрохелатов представляет синтез производных несимметричных α -диоксимов - комплексов с неэквивалентными оксимными фрагментами в α -диоксиматных циклах (т.е., клатрохелатов в молекулах которых отсутствует плоскость симметрии, проходящая через середины связей C–C в хелатных фрагментах), прежде всего, трехзамещенных комплексов с монофункционализацией всех диоксиматных фрагментов и монозамещенных клатрохелатов с единственным функционализирующим заместителем в одном из трех диоксиматных фрагментов, которые представляют особый интерес с точки зрения ковалентной иммобилизации комплексов на поверхность при использовании спейсорных заместителей.

Связь работы с научными программами, планами и темами. Работа выполнялась в рамках проектов Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты № 03-03-32531-а, 04-03-32206-а, 05-03-08092-офи-а, 05-03-33184-а).

Цель работы. Разработка методов синтеза несимметричных моно- и трифункционализированных клатрохелатов, изучение реакционной



способности этих соединений и установление особенностей строения полученных комплексов.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Разработать методы получения несимметричных моно- и трифункционализированных клатрохелатов заданной структуры, симметрии и функциональности;
- Синтезировать ряд соединений этого типа с инкапсулированным ионом железа(II);
- Изучить реакционную способность синтезированных комплексов;
- Определить их строение и физико-химические свойства.

Объекты исследования: несимметричные моно- и трифункционализированные клатрохелаты железа(II).

Предмет исследования: новые методы синтеза, особенности строения и физико-химических свойства полученных соединений.

Методы исследования: ЯМР-спектроскопия на ядрах ^{13}C и ^1H , ИК, электронная, мессбауэровская ^{57}Fe спектроскопия, плазменно-десорбционная и MALDI-TOF масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ.

Научная новизна полученных результатов.

- Впервые разработаны методы синтеза несимметричных моно- и трифункционализированных клатрохелатов; получено 27 новых соединений;
- Изучена реакционная способность ряда полученных комплексов;
- С использованием данных мессбауэровской ^{57}Fe и ЯМР-спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа, получены данные о строении и свойствах синтезированных соединений и их взаимосвязи, о влиянии природы заместителей в макробикиклическом лиганде на его реакционную способность;

- Впервые сформулированы основные закономерности образования несимметричных моно- и трифункционализированных клатрохелатов.

Практическое значение полученных результатов. Разработаны методы синтеза ранее не описанных несимметричных моно- и трифункционализированных клатрохелатов, которые могут быть использованы для ковалентной иммобилизации комплексов на поверхность с использованием спейсортных заместителей

Личный вклад исследователя в работы, выполненные в соавторстве, состоял в участии в общей постановке задачи в соответствии с развиваемым направлением, участии во всех экспериментальных и теоретических этапах исследований, обобщении, анализе и интерпретации их результатов.

Апробация результатов диссертации и публикации. Основные результаты работ докладывались на VII Научной школе-конференции по органической химии (Екатеринбург, 2004), XVI Украинской конференции по неорганической химии (Ужгород, 2004), XXXVI Международной конференции по координационной химии (Мексика, Мерида, 2004), XXIX Международном симпозиуме по химии макроциклов (Австралия, Кэрнс, 2004) и Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2005» (Москва, 2005). Основной материал диссертации изложен в двух статьях, опубликованных в международных научных изданиях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и библиографии. Диссертация изложена на 125 страницах машинописного текста, в том числе содержит 3 таблицы и 10 рисунков. Список литературы включает 73 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В **первой главе** проведен обзор литературных данных и даны общие представления о клатрохелатах. Описаны известные и применяемые методы синтеза симметричных алифатических и ароматических клатрохелатных трис-диоксиматов, клатрохелатов с неэквивалентными диоксиматными и сшивающими фрагментами.

Во **второй главе** описаны общие пути синтеза моно- и трифункционализированных клатрохелатных трис-диоксиматов.

Установлено, что наиболее эффективными для синтеза моно- и трифункционализированных клатрохелатов железа(II) оказались пути, использующие в качестве исходного моногалогендиоксима (схема 1). При этом монохлорзамещенные клатрохелатные предшественники были получены исходя из предварительно синтезированного макроциклического бис- α -диоксимата железа(II) конденсацией с монохлордиоксимом, а трихлоридные – прямой темплатной сшивкой на матрице-ионе Fe^{2+} трех молекул моногалогендиоксима борсодержащей кислотой Льюиса (Схема 2).

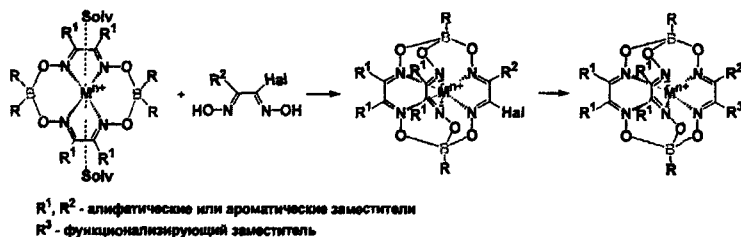


Схема 1

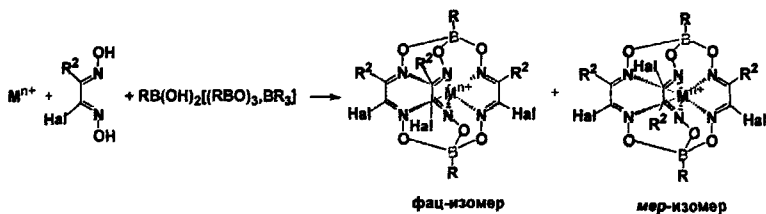


Схема 2

В случае несимметричных пространственно-незатрудненных α -диоксимов прямая темплатная реакция макробициклизации на матрице-ионе металла приводит к образованию смеси *фац*- и *мер*- изомеров клатрохелатных комплексов (схема 3), отличающихся расположением заместителей в α -

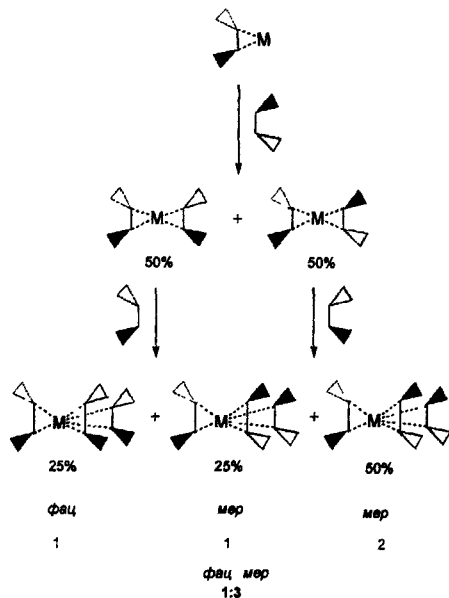


Схема 3

диоксиматных фрагментах по отношению к плоскости *l*, проходящей через середины связей C—C в хелатных циклах и инкапсулированный ион металла. В *фац*-изомере три одинаковых заместителя в диоксиматных фрагментах находятся по одну сторону от этой плоскости, а в *мер*-изомере два однотипных заместителя расположены по одну сторону этой плоскости, а третий заместитель этого типа — по другую. Чисто статистический

подход к образованию комплексов приводит к выводу о том, что соотношение между *мер*- и *фац*-изомерами в конечном продукте должно составлять 3:1.

В третьей главе описаны методы синтеза и реакции нуклеофильного замещения хлорметилглиоксиматных предшественников железа(II), физико-химическими методами и методом РСА охарактеризованы пространственное и электронное строение и структурные особенности получения клатрохелатов.

Синтез и реакционная способность трис-хлорметилглиоксиматных клатрохелатов железа(II). Трихлоридные комплексы $\text{Fe}(\text{ClCH}_2\text{Gm})_3(\text{BC}_6\text{H}_5)_2$ и $\text{Fe}(\text{ClCH}_2\text{Gm})_3(\text{BF}_4)_2$ были получены прямой темплатной сшивкой на ионе железа(II) трех молекул хлорметилглиоксима фенолборной кислотой и эфиром трифторида бора, соответственно (схема 4). Полученные смеси *мер*- и *фац*-изомеров этих клатрохелатных предшественников претерпевают

нуклеофильное замещение трех реакционноспособных атомов хлора под действием тиолят-анионов (схема 5 и 6). Реакции с первичными пространственно-незатрудненными алифатическими аминами ($\text{Fe}(\text{ClCH}_2\text{Gm})_3(\text{BC}_6\text{H}_5)_2$ с *n*-бутиламином и $\text{Fe}(\text{ClCH}_2\text{Gm})_3(\text{BF})_2$ с циклогексиламином) привели к образованию продуктов парциального замещения — диаминных клатрохелатов $\text{Fe}(\text{ClCH}_2\text{Gm})(\text{CH}_2(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{NH})\text{Gm})_2(\text{BC}_6\text{H}_5)_2$ и $\text{Fe}(\text{ClCH}_2\text{Gm})(\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH})\text{Gm})_2(\text{BF})_2$.

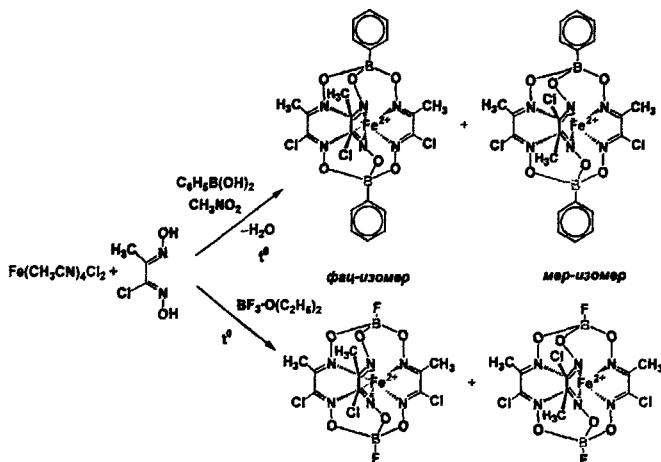


Схема 4

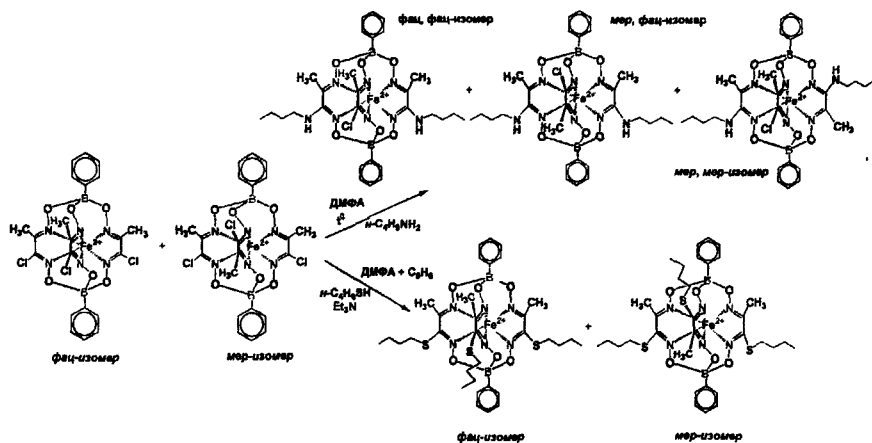


Схема 5

В отличие от его борфенильного аналога, основным продуктом реакции борфторидного трис-хлорметилглиоксиматного комплекса с *n*-бутиламином в ДМФА оказался триаминный клатрохелат с функционализирующими заместителями в трех диоксиматных фрагментах.

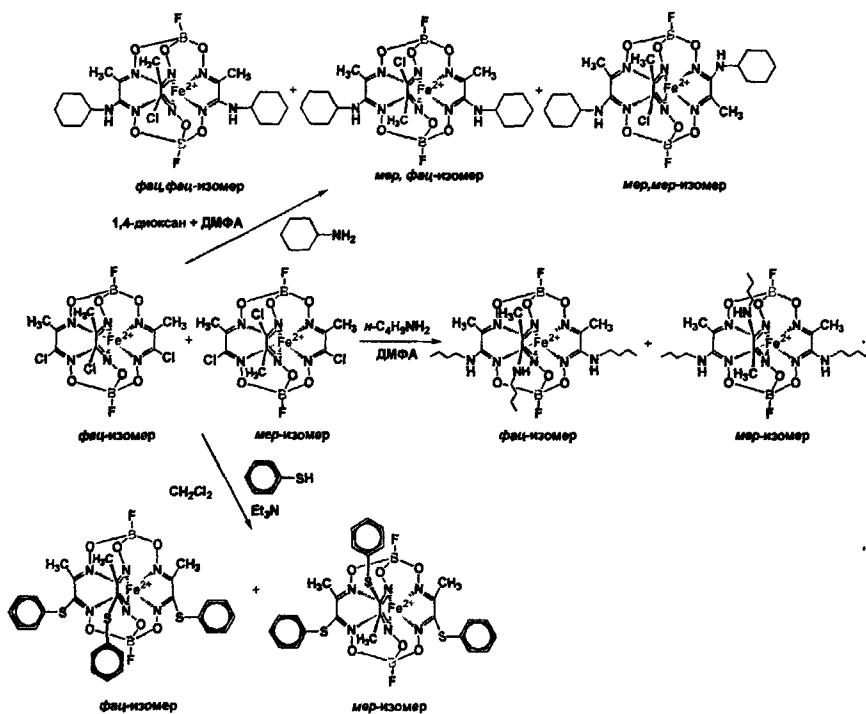


Схема 6

Синтез и реакционная способность монохлорметилглиоксиматного предшественника. Для получения монохлоридного клатрохелата $\text{FeBd}_2(\text{ClCH}_3\text{Gm})(\text{BF})_2$ была использована конденсация предварительно синтезированного макроциклического бис- α -бензилдиоксимата железа(II) с хлорметилглиоксимом (схема 7). Реакции нуклеофильного замещения реакционноспособного атома хлора приводят к образованию монофункционализированных аминных, алкил- и арилсульфидных, спейсер-содержащих реберно-функционализированных клатрохелатов (схема 7).

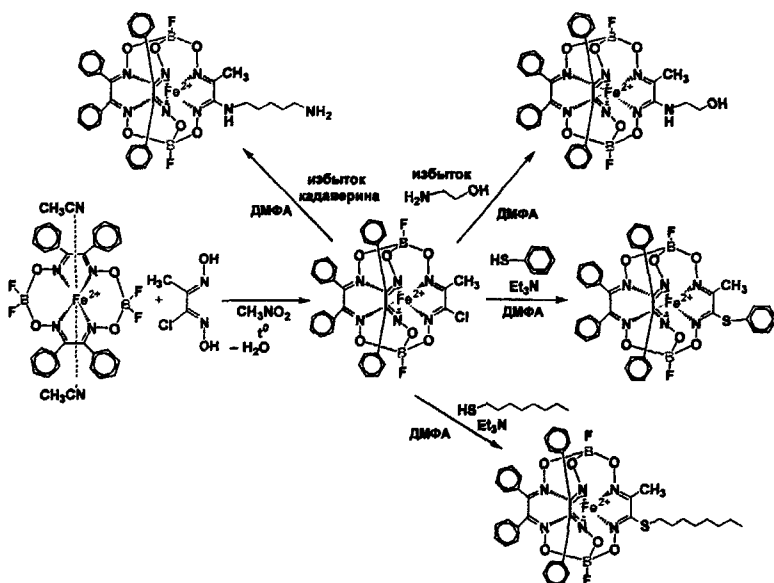


Схема 7

Строение и спектры хлорметилглиоксиматного предшественников и их производных. ^1H и ^{13}C (с подавлением и без подавления спин-спинового взаимодействия ^1H и ^{13}C) ЯМР спектры клатрохелатных предшественников и их функционализированных производных были использованы для подтверждения состава, степени функционализации и индентификации изомеров синтезированных комплексов. Наибольшая информация была получена из соотношений интегральных интенсивностей сигналов метильных и фенильных заместителей в диоксиматных фрагментах, а также фенильного заместителя при атоме бора и интенсивностей сигналов функционализирующих заместителей в ^1H ЯМР спектрах и из числа сигналов различных типов азометиновых фрагментов $\text{C}=\text{N}$ в ^{13}C ЯМР спектрах (сигналы этих фрагментов оказались наиболее чувствительны к неэквивалентности различных типов оксимных групп и отсутствию тех или иных элементов симметрии в молекулах полученных комплексов).

Клатрохелатные молекулы (рис.1-2) всех изученных методом РСА комплексов статистически разупорядочены в кристаллах в двух позициях с равной

заселенностью. Было также обнаружено дополнительное разупорядочение макробициклического остова и апикальных заместителей.

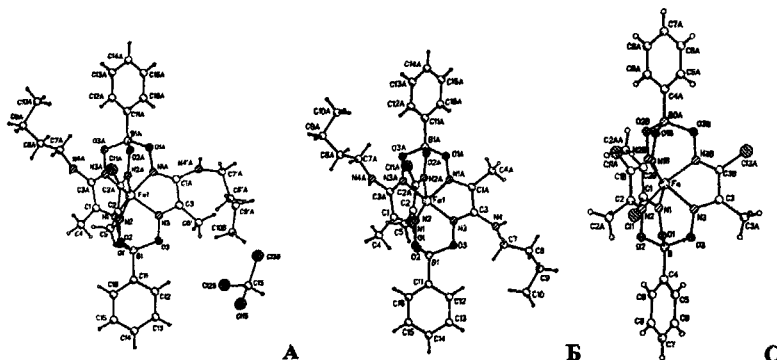


Рис. 1. Молекулярные структуры двух изомеров (*фац*, *фац* (А) и *мер*, *мер* (Б)) диаминного клатрохелата $\text{Fe}(\text{ClCH}_2\text{Gm})(\text{CH}_3(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH})\text{Gm})_2(\text{BC}_6\text{H}_5)_2$ и трис-хлорметилглиоксиматного клатрохелата $\text{Fe}(\text{ClCH}_2\text{Gm})_3(\text{BC}_6\text{H}_5)_2$ (С).

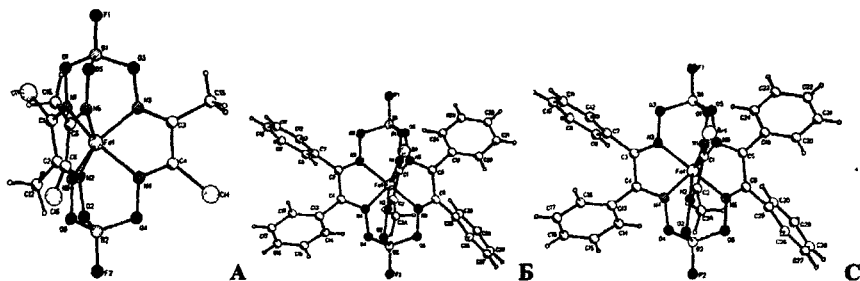


Рис. 2. Молекулярные структуры борфторидного трис-хлорметилглиоксимата $\text{Fe}(\text{ClCH}_2\text{Gm})_3(\text{BF})_2$ (А), монохлорметилглиоксимата $\text{FeBd}_2(\text{ClCH}_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ (Б) и монобромметилглиоксимата $\text{FeBd}_2(\text{BrCH}_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ (С).

По данным PCA эти комплексы имеют искаженную тригонально призматическую геометрию, которая приближается к промежуточной между тригональной призмой (ТП, $\varphi = 0^\circ$) и тригональной антипризмой (ТАП, $\varphi = 60^\circ$), но не достигает значения $\varphi = 30^\circ$. При этом расстояние Fe–N во всех комплексах остается постоянным. Сохранение расстояния Fe–N при изменении угла искажения φ достигается путем соответствующего изменения расстояния h

между основаниями координационного полиэдра: изменение геометрии последнего можно описать как вращательно-поступательное сжатие (удлинение) вдоль псевдооси симметрии C_3 молекулы, которая проходит через сшивающие атомы бора и инкапсулированный ион железа(II).

Несмотря на отсутствие элементов симметрии в молекулах полученных комплексов, ЭСП их растворов содержат единственную высокоинтенсивную ($\epsilon \sim 1+3 \times 10^4$ моль⁻¹ л см⁻¹) полосу переноса заряда (ППЗ) $Fed \rightarrow L\pi^*$ в видимой области, максимум которой близок к максимумам ППЗ соответствующих симметричных клатрохелатных аналогов.

Параметры мессбауэровских ^{57}Fe спектров клатрохелатов этого типа характерны для низкоспиновых комплексов железа(II). Наблюдаемые величины квадрупольного расщепления (КР), с учетом положительного знака этого расщепления в случае борсодержащих макробициклических трис-диоксиматов железа(II), соответствуют углам искажения $\phi \sim 20+30^\circ$ и совпадают с данными прямого рентгеноструктурного эксперимента.

В четвертой главе описаны методы синтеза и реакции нуклеофильного замещения трис-хлорглиоксиматных предшественников железа(II) и их производных, физико-химическими методами и методом РСА охарактеризованы пространственное и электронное строение и структурные особенности комплексов.

Синтез и реакционная способность трис-хлорглиоксиматных предшественников железа(II). Трихлоридные комплексы $\text{Fe}(\text{ClGm})_3(\text{BC}_6\text{H}_5)_2$, $\text{Fe}(\text{ClGm})_3(\text{BF})_2$ и $\text{Fe}(\text{ClGm})_3(\text{Bn}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$ были получены прямой темплатной сшивкой на ионе железа(II) трех молекул хлорглиоксима фенилборной кислотой, эфиром трифторида бора и *n*-бутилборной кислотой, соответственно.

Выходы трихлорглиоксиматных клатрохелатов полученных прямой темплатной реакцией на ионе Fe^{2+} (схема 8 и 9) практически не отличаются от выходов производных хлорметилглиоксима, а реакционная способность первых

оказалась заметно выше последних. Преобладающим продуктом реакции комплекса $(мер + фая)-Fe(ClHgm)_3(BC_6H_5)_3$ с *n*-бутиламином (схема 8), также как и в случае его борфторидного аналога (схема 9), является триаминный клатрохелат. В случае циклогексиламина основным продуктом реакции является смесь изомеров диаминного клатрохелата.

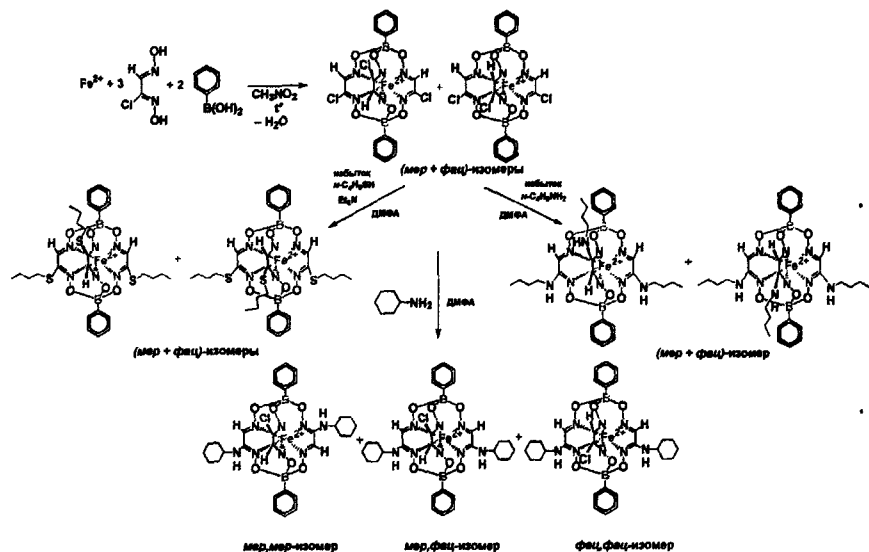


Схема 8

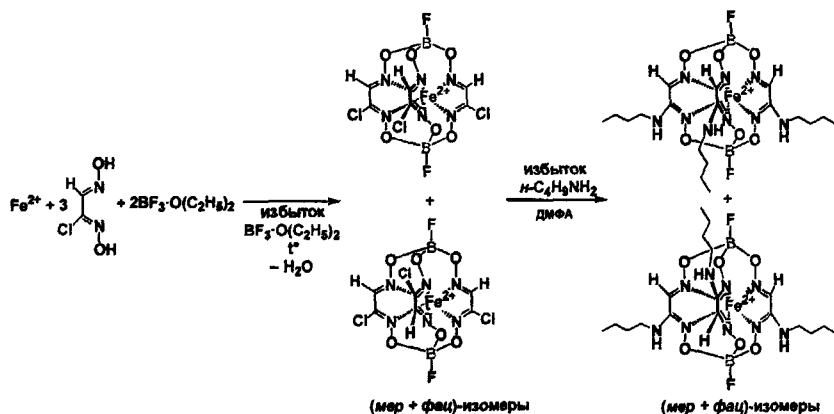


Схема 9

Реакции трис-хлорглиоксиматных комплексов с алкил- и арилтиолами в присутствии триэтиламина протекают легко и с высокими выходами, приводя к трисульфидным клатрохелатам (схема 8 - 10).

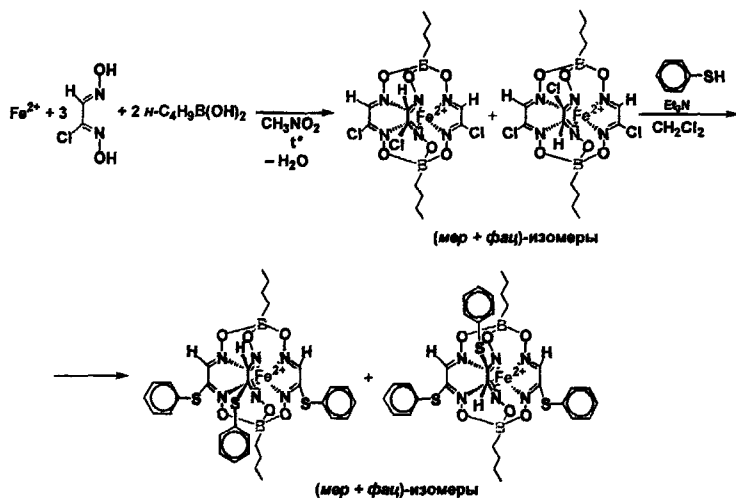


Схема 10

Синтез и реакционная способность монохлорглиоксиматного предшественника. Монохлоридный клатрохелат $\text{FeBd}_2(\text{ClHGm})_3(\text{BF})_2$ был получен конденсацией макроциклического бис- α -бензилдиоксимата $[\text{FeBd}_2(\text{BF}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ с хлорглиоксимом. Этот предшественник легко вступает в реакции нуклеофильного замещения с amino- и тиол-содержащими функционализирующими агентами. В результате были получены клатрохелатные комплексы, содержащие реакционноспособные концевые HO -, H_2N - и HS -группы. Неожиданный результат был получен при попытке получить бис-клатрохелат исходя из монотиольного комплекса $\text{FeBd}_2(\text{H}(\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{S})\text{Gm})(\text{BF})_2$ и предшественника $\text{FeBd}_2(\text{ClHGm})(\text{BF})_2$; основным новым продуктом реакции оказался клатрохелат с тиольным заместителем в диоксиматном фрагменте, который был проалкилирован CH_3I в ДМФА (схема 11).

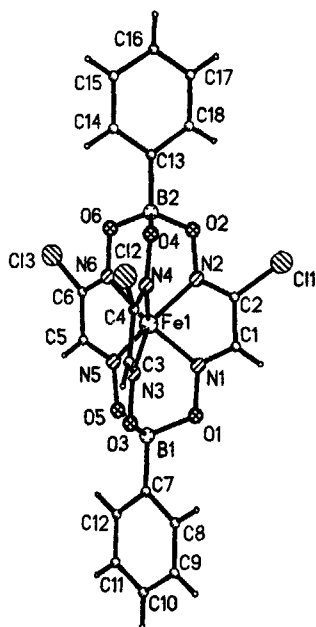


Рис.3. Молекулярная структура
клатрохелата
 $\text{fac-Fe}(\text{ClHGm})_3(\text{BC}_6\text{H}_5)_2$

Упаковка молекул в кристалле $\text{fac-Fe}(\text{ClHGm})_3(\text{BC}_6\text{H}_5)_2$ определяется, в основном, водородными связями $\text{Cl3}\dots\text{H12}-\text{C12}$, образование которых приводит к возникновению цепочек, вытянутых вдоль кристаллографической оси b (рис.4). Для остальных хлоридных заместителей никаких сокращенных контактов с атомами водорода не обнаружено.

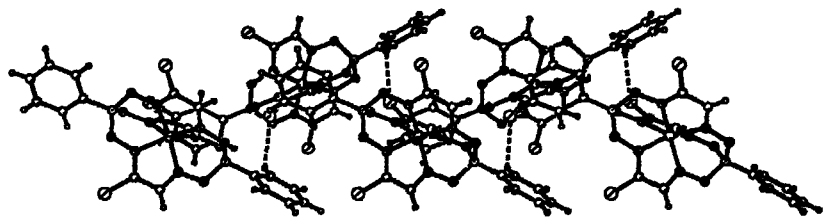


Рис. 4. Кристаллическая структура комплекса $\text{fac-Fe}(\text{ClHGm})_3(\text{BC}_6\text{H}_5)_2$

Молекулярная структура клатрохелата $\text{FeBd}_2(\text{H}(\text{CH}_3\text{S})\text{Gm})(\text{BF})_2$ показана на рис.5. Искажение ТП координационного полиэдра инкапсулированного иона

Таким образом, молекула является *fac*-изомером. N_6 -координационный полиэдр инкапсулированного иона железа(II) имеет искаженную ТП геометрию.

Неэквивалентность фрагментов клатрохелатного остова относительно плоскости l позволяла ожидать отличий в геометрических параметрах «замещенного» и «незамещенного» фрагментов. Однако эти различия выражены очень слабо и несистематично.

Единственное существенное различие двух фрагментов клатрохелатного остова в молекуле $\text{fac-Fe}(\text{ClHGm})_3(\text{BC}_6\text{H}_5)_2$ обусловлено смещением инкапсулированного иона железа(II) из центра полости макробициклического лиганда.

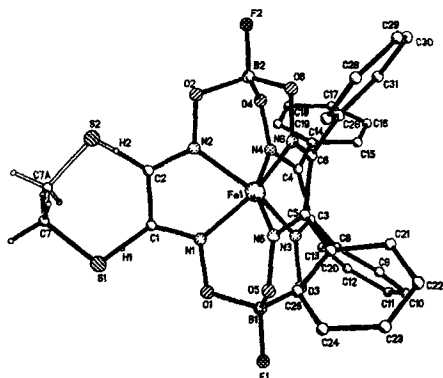


Рис. 5. Молекулярная структура клатрохелата $\text{FeBd}_2(\text{H}(\text{CH}_3\text{S})\text{Gm})_3(\text{BF})_2$

железа(II) в этой молекуле ($\phi = 24.7^\circ$) значительно больше по сравнению с $\phi_{\text{ac}}\text{-Fe}(\text{ClHGm})_3(\text{BC}_6\text{H}_5)_2$ ($\phi = 11.7^\circ$), а средние длины связей в остовах Fe–N (1.91 Å) этой молекулы близки к длинам связей Fe–N (1.903(5) Å) в $\phi_{\text{ac}}\text{-Fe}(\text{ClHGm})_3(\text{BC}_6\text{H}_5)_2$.

В кристалле клатрохелатные молекулы $\text{FeBd}_2(\text{H}(\text{CH}_3\text{S})\text{Gm})_3(\text{BF})_2$ образуют ленты вытянутые вдоль кристаллографической оси a за счет слабых водородных связей $\text{F} \cdots \text{H}-\text{C}$.

Внешняя гидрофобная поверхность этих лент образована фенильными заместителями и сольватными молекулами бензола.

Величины ИС в мессбауэровских ^{57}Fe спектрах полученных хлорглиоксиматных клатрохелатов и их производных характеризуют их как комплексы низкоспинового железа(II), в то время как значительная величина КР в этих спектрах свидетельствует о существенном ТП искажении координационного полиэдра инкапсулированного иона железа(II).

ЭСП этих несимметричных клатрохелатов содержат интенсивные полосы внутрелигандных $\pi-\pi^*$ переходов в УФ-области обусловленные, в основном, переносом электрона в жестких π -сопряженных α -диоксиматных фрагментах. Несмотря на неэквивалентность оксимных групп в клатрохелатных остовах синтезированных соединений выделить индивидуальные компоненты относящиеся к тому или иному типу этих групп не удалось. Наблюдаются лишь суперпозиционные полосы, обусловленные общим сопряжением в жестких макробициклических полиеновых лигандах. Аналогичное явление обнаружено и в случае доминирующих в видимой области ППЗ $\text{Fed} \rightarrow \text{L}\pi^*$. Для большинства исследованных комплексов ЭСП содержат единственную высокоинтенсивную полосу ($\epsilon \sim 2 \cdot 10^4$ моль $^{-1}$ л см $^{-1}$) в этой области, что

свидетельствует о высокой степени сопряжения в клатрохелатном лиганде и наличии обобществленных π^* -уровней. Лишь в случае аминных клатрохелатов в видимой области были обнаружены две ППЗ близкой интенсивности. Такое же явление наблюдалось и в случае аминных производных хлорметилглиоксимных клатрохелатов.

В пятой главе приведены методики синтеза несимметричных клатрохелатов железа(II), их спектральные и аналитические характеристики. Охарактеризованы также физические и физико-химические методы исследования, применявшиеся при изучении полученных комплексов.

ВЫВОДЫ

1. Впервые предложены методы синтеза несимметричных моно- и трифункционализированных клатрохелатов железа(II) и их моно- и тригалогенидных предшественников.
2. Впервые синтезированы ряды клатрохелатных комплексов железа(II) – производных моногалогендиоксимов, получено 27 новых соединений.. Состав и симметрия молекул синтезированных клатрохелатов подтверждены данными элементного анализа, плазменно-десорбционной и MALDI-TOF масс-спектрометрии, ИК и поляридной ЯМР спектроскопии.
3. С использованием мессбауэровской ^{57}Fe спектроскопии показано, что синтезированные клатрохелаты являются низкоспиновыми комплексами железа(II) с геометрией промежуточной между тригональной призмой и тригональной антипризмой.
4. Методом PCA определена молекулярная и кристаллическая структура 9 из полученных комплексов, в том числе, впервые расшифрована структура *фац*-изомера клатрохелата.
5. Впервые обнаружено влияние природы апикального заместителя при сшивающем атоме бора на реакционную способность и степень

нуклеофильного замещения в галогенидных клатрохелатных предшественниках.

6. Впервые обнаружено влияние электроно-донорных алифатических заместителей в диоксиматных фрагментах на реакционную способность клатрохелатного остова.
7. Обнаружена реакция внутримолекулярного элиминирования фрагмента тиол-содержащего клатрохелата под действием основания.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В ПУБЛИКАЦИЯХ

1. Е.Г. Лебедь, Я.З. Волошин, О.А. Варзацкий, А.В. Пальчик, И.И. Воронцов, М.Ю. Антипин, А.С. Белов, А.Ю. Лебедев. Новый тип функционализированных клеточных комплексов: моно- и трифункционализированные клатрохелаты железа // VII Научн.школа-конф. по орг.хим., Тезисы докладов, Екатеринбург (Россия). – 2004. – С. 346.
2. А.В. Пальчик, Я.З. Волошин, Е.Г. Лебедь, В.Н. Беляков. Темплатный синтез функционализированных клатрохелатов железа(II) // XVI Укр. конф. по неорг. хим., Тезисы докладов, Ужгород (Киев). – 2004. – С. 43-44.
3. Y.Z.Voloshin, O.A.Varzatskii, A.V.Palchik, I.I.Vorontsov, M.Yu.Antipin, E.G.Lebed, A.S.Belov, A.Yu. Lebedev. - New type of functionalized cage complexes: mono- and trifunctionalized iron(II) clathrochelates. // XXXVI-th Intern. Conf. on Coord. Chem., Merida (Mexico). – 2004. – P. 523.
4. Y.Z.Voloshin, O.A.Varzatskii, A.V.Palchik, I.I.Vorontsov, M.Yu.Antipin, E.G.Lebed, A.S.Belov, A.Yu. Lebedev. New type of functionalized cage complexes: mono- and trifunctionalized iron(II) clathrochelates. // XXIX-th Intern. Symp. on Macrocyclic Chem., Cairns (Australia). – 2004. - MP58.
5. Y.Z.Voloshin, O.A.Varzatskii, A.V.Palchik, I.I.Vorontsov, M.Yu.Antipin and E.G.Lebed. Template synthesis and structure of mono- and trisubstituted

- ribbed-functionalized iron(II) clathrochelates // *Inorg. Chim. Acta.* – 2005. – 358, №1. – P. 131-146.
6. Е.Г. Лебедь. Новый тип клеточных комплексов: моно- и трифункционализированные клатрохелаты. // Междунар. конф. студ. и аспирантов по фундам. наукам «Ломоносов-2005». Секция Химия, Москва (Россия). – 2005. – С. 163.
7. Y.Z. Voloshin, O.A. Varzatskii, A.V. Palchik, Z.A. Starikova, M.Yu. Antipin, E.G. Lebed and Y.N. Bubnov. Mono- and trichloride iron(II) clathrochelates, chloroglyoxime derivatives, and their functionalization: effect of the nature of substituents in the clathrochelate framework on the reactivity of chlorine-containing fragments in reactions of nucleophilic substitution // *Inorg. Chim. Acta.* – 2005. – 358, № 15. – P. 4417-4433.

Принято к исполнению 03/11/2005
Исполнено 03/11/2005

Заказ № 1180
Тираж: 100 экз.

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Варшавское ш., 36
(095) 975-78-56
(095) 747-64-70
www.autoreferat.ru

№ 21117

РНБ Русский фонд

2006-4
19003