

95. *Jakobsen H. J., Bundgaard T., Hansen R. S.* // *Mol. Physics.* -1972. -23. -P. 197—201.
96. *Allen D. W., Taylor B. F.* // *J. Chem. Soc. Dalton Tr.* -1982. -P. 51—54.
97. *Allen D. W., Bell N. A., Fond T. S.* // *J. Inorg. Chim. Acta.* -1985. -99. -P. 157—163.
98. *Allen D. W., March L. A., Nowel I. W.* // *Z. Naturforsch.* -1983. -38. -S. 465—469.
99. *Hazell R. G., Hazell A. C., Pawby G. S.* // *Acta Crystallogr.* -1977. -33. -P. 1105—1108.
100. *Hazell R. G., Hazell A. C., Rawby G. S.* // *Ibid.* -1977. -33. -F. 1102—1105.
101. *Allen D. W., Nowel I. W., Taylor B. F.* // *J. Chem. Soc. Dalton Tr.* -1985. -P. 2505—2508.
102. *Griffin C. E., Polsky R. A.* // *J. Org. Chem.* -1961. -26. -P. 4772—4773.
103. *Penkovsky Y. V.* // *Phosphorus.* -1974. -3. -P. 247—249.
104. *Шайдулин С. А., Наумов В. А.* // *Журн. структур. химии.* -1979. -20. -С. 728—732.
105. *Аришнова Р. П., Вульфсон С. Г.* // *Там же.* -1979. -20. -С. 862—867.

Днепропетровский государственный университет

Поступила 27.11.98

УДК 548.736.737

Ю. А. Симонов

СТРОЕНИЕ МАКРОЦИКЛОВ И КОМПЛЕКСОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Рассмотрены основные направления инициированных А. В. Богатским структурных исследований макроциклов. На основании данных рентгеноструктурного анализа обнаружена связь структуры и конформации ряда полифункциональных макроциклов с невалентными внутримолекулярными взаимодействиями в них. Исследованы молекулярные и ионные комплексы типа “хозяин—гость” с органическими и неорганическими гостевыми молекулами. Отмечены специфические случаи селективного комплексообразования.

Открытие нового класса химических соединений — краун-эфиров сыграло принципиальную роль в дальнейшем развитии химии [1, 2]. Тридцать лет назад трудно было представить, что это открытие будет положено в основу нескольких разделов химии и послужит основой нового направления в науке — супрамолекулярной химии. Ж.-М. Лен определял ее “как структурную организацию и функциональную интеграцию химических систем, построенную на супрамолекулярной архитектуре” [3].

Ю. А. Овчинников и его сотрудники в эти же годы методами рентгеновской кристаллографии и спектроскопии ЯМР установили структуру ряда природных циклических пептидов и депсипептидов, выявили механизмы транспорта или каналов через биологические мембраны [4]. С середины 70-х годов в СССР создается специальная Программа по исследованию макроциклов и комплексов на их основе. Руководителем Программы с момента ее основания до конца своей жизни, являлся Алексей Всеволодович Богатский [5—7]. Можно выделить несколько основных ее направлений:

- синтез новых макроциклов, в том числе функционализированных;
- комплексообразование макроциклов с катионами металлов и нейтральными протонодонорными молекулами;
- широкий круг исследования свойств и строения макроциклов;

- вопросы практического применения новых соединений.

В программу привлечены ученые системы Академии наук, высших учебных заведений и промышленных (отраслевых) НИИ. География такой кооперации также широка: Москва, Одесса, Киев, Кишинев, Новосибирск, Тула, Владивосток и т.д. Лаборатория рентгеноструктурного анализа Института прикладной физики АН Республики Молдовы с конца 70-х годов включилась в рамках программы А. В. Богатского в работы по определению строения макроциклов разной природы и комплексов на их основе методом структурной кристаллографии. При этом можно выделить несколько направлений исследований, инициированных А. В. Богатским: (I) изучение специфики полифункциональных макроциклов и криптанов на основе янтарной, гликолевой, яблочной кислот, мочевины и тиомочевины; (II) выявление особенностей формирования комплексов типа “хозяин—гость” с нейтральными протонодонорными молекулами; (III) комплексы катионов металлов с классическими краун-эфирами; (IV) более сложные макроциклические системы: каликсарены, циклодекстрины и их молекулярные комплексы. Хотелось бы подчеркнуть, что энергия и целеустремленность А. В. Богатского способствовали координации отдельных центров на решение крупной фундаментально-прикладной задачи.

Исследование строения полуфункциональных макрогетероциклов. А. В. Богатский и его сотруд-

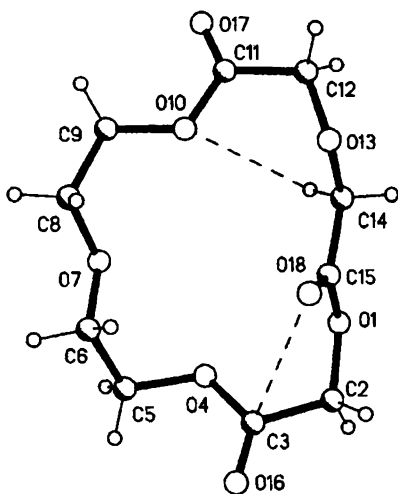


Рис. 1. Молекулярная структура 1,4,7,10,13-пентаоксациклопентадекан-3,11,15-триона. Здесь и на рис. 2 штрихами показаны внутримолекулярные невалентные взаимодействия.

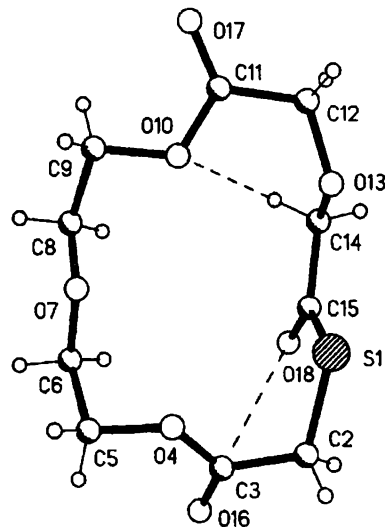
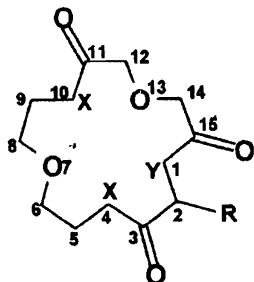


Рис. 2. Молекулярная структура 4,7,10,13-тетраокса-1-тиоциклопентадекан-3,11,15-триона.

ники [7] выдвинули положение, что одним из основных путей поиска комплексонов с новыми разнообразными ион-селективными и комплексообразующими свойствами является создание синтетических полифункциональных макрогетероциклов — аналогов краун-эфиров. Они могут содержать в основе цикла или заместителях различные гетероатомы или функциональные группы. К 80-м годам пространственное строение таких циклов и их конформационные характеристики практически изучены не были. В то же время известно, что геометрические и конформационные параметры макроциклов в совокупности с природой донорных атомов существенно влияют на комплексообразование и физико-химические свойства молекул.

Конформация макроциклов в твердом состоянии и растворе зависит от специфических невалентных взаимодействий внутри молекулы. Это могут быть водородные связи, С—Н...О, диполь-дипольные и диполь-монопольные взаимодействия и т.д. Для классических краун-эфиров педерсеновского типа (схема)



- I - X=Y=O, R=H;
- II - X=NH, R=H;
- III - X=O, R=H;
Y=S
- IV - X=Y=O, R=Bz

такие взаимодействия носят С—Н...О характер. Их специфика и связь с конформацией краун-эфиров

рассмотрены в [8]. Однако для более сложных систем эти вопросы изучались нами по предложению А. В. Богатского.

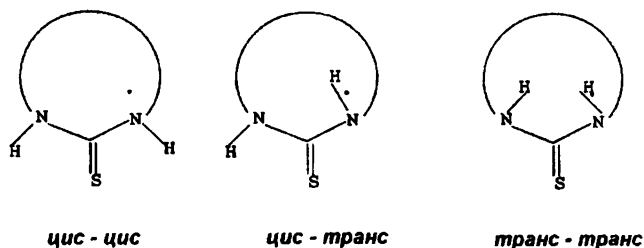
В качестве примера приведем исследование краун-эфиров-трионов, представленных на схеме. Молекула соединения 15-краун-5-триона (I) имеет треугольную [3 5 7] конформацию [8], в которой сложноэфирная группа C₁₄—C₁₅(=O₁₈)—O₁—C₂ расположена приблизительно перпендикулярно средней плоскости макроцикла. В этом положении она фиксирована диполь-дипольным взаимодействием между карбонильными группами C₁₅=O₁₈ и C₃=O₁₆ и специфическим невалентным взаимодействием C₁₄—H₃₂...O₁₀ (нумерация атомов везде соответствует рис. 1 и 2).

Замена атома кислорода в первом положении на атом серы (соединение III) не вызывает изменения [3 5 7] конформации цикла. Единственное отличие от I состоит в том, что соседняя к аксиальной карбонильной группе связь C₁₄—C₁₅ имеет не *транс*-, а *цис*-конформацию. Причиной этого, на наш взгляд, является π (*p-d*) взаимодействие между атомами S₁ и O₁₃, расстояние между которыми (2.794) существенно меньше суммы вандер-ваальсовских радиусов (рис. 1, 2).

В соединении II полифункциональную часть составляют амиды дигликолевой и гликолевой кислот. Развернутая внутрь макроциклической полости карбонильная группа C₁₅=O₁₈ участвует во внутримолекулярной водородной связи N₁₀—H...O₁₈, что приводит к изменению конформации цикла до четырехугольной [1 4 3 7]. Вторая амидная группа образует межмолекулярную H-связь.

В макроциклическом сложном эфире IV атом водорода при C₂ замещен бензильным радикалом. В четырехугольной конформации [3 4 4 4] обе сложноэфирные группы фрагмента дигликолевой кислоты ориентированы перпендикулярно средней плоскости цикла, а их карбонилы антипараллельны. Цикл стабилизирован как диполь-дипольным притяжением C₁₅=O₁₈...C₃=O₁₆, так и двумя 1,4-взаимодействиями: C₁₁=O₁₇...H—C₁₄ и C₁₅=O₁₈...H—C₁₂. Бензильный радикал имеет псевдоэкваториальную *транс,гош*⁺-конформацию. Общей чертой 15-членных макроциклов является псевдоаксиальное строение сложноэфирной группы C₁₄—C₁₅(=O₁₈)—O₁—C₂ (в II-тиозфирной). Неизменность этого в условиях различных кристаллических упаковок соединений I—IV безусловно указывает на внутримолекулярные причины такой конформации. Что касается причин разворота группы O₁₀—C₁₁(=O₁₇)—C₁₂ перпендикулярно циклу в IV, то структурная информация не позволяет выявить их. Основные данные о строении краун-эфиров трионов были опубликованы в работах [9—11].

Другим специфическим объектом являлись макроциклы и криптанды, содержащие структурно-жесткий фрагмент — мочевины или тиомочевины. Включение его в макроцикл определяет конформацию подвижности и комплексообразующие способности макроцикла. В то же время, величина цикла, донорные и акцепторные группы в нем определяют конфигурацию тиомочевинного (мочевинного) фрагмента. На схеме представлены возможные конформации этих фрагментов:



В работе [12] показана цисоидная форма тиомочевинного фрагмента в 14-членном макроцикле. В 11-членном макроцикле [13] уже осуществляется *транс-цис* конфигурация этого фрагмента. В меньших — 7—9 — реализована *транс-транс*-конформация. Изучены также причины конформационной жесткости макрогетероциклов, содержащих остаток фталевой кислоты и ее амидов, внутримолекулярные причины, определяющие конформацию бициклических систем, криптантов, содержащих хиральные центры и т.д.

Комплексы типа “хозяин—гость”. Макроциклические молекулы служат модельными системами

для изучения взаимодействия малой (гостевой) молекулы с рецепторами [6,14]. На комплексах типа “хозяин—гость”, где хозяин — макроцикл, изучаются слабые межмолекулярные взаимодействия. Особый интерес представляет избирательное (селективное) комплексообразование в таких системах, как основа разделения изомеров. В работе [6] отмечено, как пример стабилизации в таких комплексах, взаимодействие реактива Гриньяра с макроциклами. Начатые по инициативе А.В. Богатского исследования переросли в самостоятельный раздел супрамолекулярной химии.

Нами изучено комплексообразование амидо-сульфо-кислоты NH₃SO₃ с макроциклами разного размера, выявлена специфика взаимодействия малеинового ангидрида, *пара*-аминобензойной кислоты, 4-нитрозоанилина, 4-аминобензосульфида, 2,4-динитроанилина, гипотиозида, 3,4-диаминафуразана и других C—H, O—H и N—H протонодонорных молекул с краун-эфирами разной природы. Установлены некоторые закономерности:

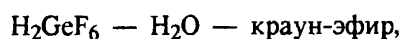
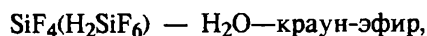
— соблюдение принципа топологического соответствия (комплементарности) для триподных гостевых молекул и 18-членных краун-эфиров;

— специфика образования межмолекулярных C—H...X, O—H...X и N—H...X взаимодействий в комплексах;

— найдены примеры разделения изомеров на основе комплементарности молекул хозяина и гостя. В [15] была показана принципиальная возможность разделения изомеров 3-хлоро-6-метилбензосульфида и 6-хлоро-3-метилбензосульфида путем комплексообразования с изомером *цис-анти-цис* дициклогексил-18-краун-6;

— показана роль топологии протонодонорных групп и сольватных молекул в формировании кристаллической структуры определенного типа: полимерной, слоистой или каркасной. Основные результаты по строению комплексов такого типа суммированы в работах [16—17].

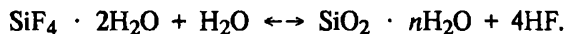
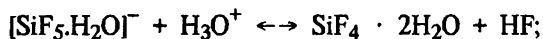
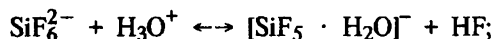
Стабилизация неорганических фторидов. Известно, что фториды ряда элементов образуют крайне неустойчивые соединения. Вопрос об их стабилизации является важной фундаментальной и прикладной задачей (охрана окружающей среды, очистка газов и воды, экстракция и т.д.). Нами при сотрудничестве с группой химиков из Одесского университета исследованы системы:



В качестве макроциклов, кроме классических краун-эфиров, использовались диаза-18-краун-6, моноаза-18-краун-6 и некоторые другие.

Гость (Г)	Хозяин (Х)	Комплекс
H ₂ SiF ₆	18-краун-6	[18K6 <i>транс</i> SiF ₄ ·2H ₂ O]·2H ₂ O
H ₂ SiF ₆	Моноаза 18K6	[HMA18K6·H ₂ O] [SiF ₅ ·H ₂ O]·H ₂ O
H ₂ SiF ₆	Диаза 18K6	[H ₂ DA18K6·(SiF ₅ ·H ₂ O) ₂]
H ₂ SiF ₆	Диаза 15K5	[H ₂ DA15K5·(SiF ₆)]

Приведем в качестве примера первую из систем, которая характеризуется следующими уравнениями равновесия:



При этом из данных ЯМР на ядрах F¹⁹ показано при φ (соотношение между атомами F и Si), примерно равном 5, что неорганические комплексы в растворе находятся в виде SiF₆²⁻ (30—40 %), [SiF₅·H₂O] (60—70 %) и SiF₄·H₂O (5 %). Отметим, что гидратированные формы комплексов — моноаниона и нейтрального — ранее в кристаллах никто не фиксировал. В результате установлено, что в зависимости от природы краун-эфира в комплексе (молекулярном или ионном) неорганическая часть находится в разном состоянии. В таблице суммированы некоторые результаты исследования этой системы.

Стабилизирующим фактором формирования подобных структур, как и в органических комплексах, являются водородные связи [18]. При этом они могут образоваться как непосредственно между неорганическим гостем и эфирными атомами кислорода, так и через мостиковые молекулы H₂O. Вовлечение в рассмотрение азосодержащих краун-эфиров существенно расширяет возможность комплексообразования. Это происходит за счет двух факторов — возможности формирования ионных структур и возникновения донорных групп для H-связывания у молекул хозяев.

Доказано, что для соответствующих соединений германия образуется ряд комплексов, изоструктурных кремнию [18].

Настоящее сообщение носит историко-научный характер и не претендует на роль обзора кристаллохимии полифункциональных макроциклов и

комплексов типа “хозяин—гость” с органическими и неорганическими гостями. Мы старались показать роль идей А. В. Богатского в развитие стереохимии макроциклов и их комплексов.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто основні напрямки ініційованих О. В. Богатським структурних досліджень макроциклів. На основі даних рентгеноструктурного аналізу виявлено зв'язок структури і конформації ряду поліфункціональних макроциклів з невалентними внутрішньомолекулярними взаємодіями в них (водневі зв'язки C—H...X, C=O...C=O, π-π взаємодія). Досліджено молекулярні та іонні комплекси типу “хазяїн—гість” з органічними і неорганічними гістевими молекулами. Відмічено специфічні випадки селективного комплексоутворення.

SUMMARY. Prof. A. V. Bogatsky has initiated the study of the several new branches devoted to the stereochemistry of macrocycles. On the base of X-ray data the relationship between the structure and conformation of the series of polyfunctional macrocycles with non-valent intramolecular interactions such as hydrogen bondings, C—H...X, C=O...C=O and π-π interactions has been elucidated. Molecular and ionic host-guest complexes with organic and inorganic guest molecules have been studied. The interesting examples of selective complex formation have been shown.

1. Pederson C. J. // J. Amer. Chem. Soc. -1967. -89. -P. 7017—7036.
2. Педерсен К. Д., Френсдорф Х. И. // Успехи химии. -1974. -42, № 3. -С. 492—510.
3. Tsoucaris G., Atwood J. L., Lipkowski J. NATO ASI Series (C. Vol. 480. -Crystallography of Supramolecular Compounds / Dordrecht; Boston; London: Kluwer Acad. Publ., 1996. -P. 513.
4. Овчинников Ю. А., Иванов В. Т., Шкроб А. М. Мембранно-активные комплексоны. -М.: Наука, 1978.
5. Богатский А. В., Лукьяненко Н. Г. XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Пленарные доклады). -М.: Наука, 1984. -С. 218—233.
6. Богатский А. В. Мезо- и макрогетероциклы. Избранные труды. -К.: Наук. думка, 1986.
7. Лукьяненко Н. Г., Богатский А. В., Кириченко Т. И. // Журн. Всесоюз. хим. общ.-ва им. Д. И. Менделеева. -1985. -30. -С. 571—583.
8. Dale J. // Israel. J. Chem. -1980. -20, № 1. -P. 3—11.
9. Гангин Ю. Г., Лукьяненко Н. Г., Дворкин А. А. и др. // Докл. АН СССР. -1981. -258, № 3. -С. 648—649.
10. Гангин Ю. Г., Симонов Ю. А., Лукьяненко Н. Г. и др. // Кристаллография. -1982. -27, № 5. -С. 916—922.
11. Гангин Ю. Г., Соболев А. Н., Бельский В. К. // Там же. -1984. -29, № 4. -С. 66—70.
12. Лукьяненко Н. Г., Кириченко Т. И., Симонов Ю. А. и др. // Журн. общ. хим. -1990. -60, № 2. -С. 405—410.
13. Малиновский С. Т., Кириченко Т. И., Симонов Ю. А. и др. // Докл. АН СССР. -1981. -256, № 4. -С. 867—870.
14. Химия комплексов “гость—хозяин”. Синтез, структуры и применения / Под ред. Ф. Фехтле, Э. Вебера. -М.: Мир, 1988.
15. Vocelli G., Cantoni A., Simonov Yu. A. et al. // J. Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry. -1995. -20. -P. 105—114.
16. Симонов Ю. А., Фонарь М. С., Дворкин А. А., Малиновский Т. И. Структурная кристаллография. -М.: Наука, 1992. -С. 221—250.
17. Симонов Ю. А. // Изв. АН РМ. Сер. физика и техника. -1998. -№ 1. -С. 63—67.
18. Simonov Yu. A., Fonari M. S., Lipkowski J. et al. // J. Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry. -1996. -24. -P. 149—161.