

УДК 547.753.241

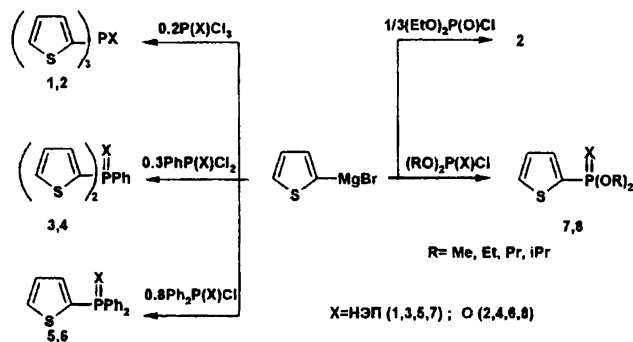
С. П. Ивонин

ФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ ТИОФЕНЫ

Обобщены методы синтеза, химические превращения и физические свойства фосфорилированных тиофенов, содержащих связи P—Het и P—CH₂—Het.

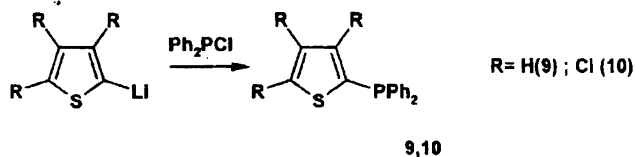
Опубликованный в 1971 году обзор Редмора [1] содержал практически всю информацию о фосфорилированных ароматических гетероциклах, известную к тому времени. Более поздние публикации посвящены фосфорилированным бензимидазолам [2], пиридинам [3] и фуранам [4]. Обобщенные данные о фосфорилированных тиофенах отсутствуют.

Фосфорилирование металлизированных тиофенов. Один из широко применяемых в настоящее время метод основан на взаимодействии металлизированных тиофенов с галогенангидридами кислот трех- и пятивалентного фосфора. В связи с относительно высокой доступностью в основном используется 2-тиенилмагнибромид.

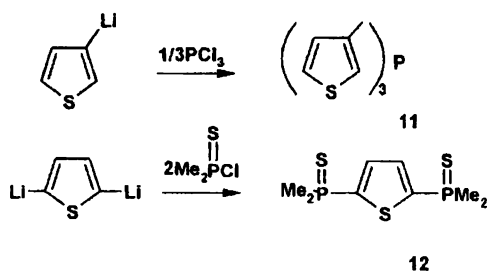


Интересно, что при использовании вместо P(O)Cl₃ диэтилхлорфосфата выход фосфиноксида 2 повышается с 42 до 75 % [5—11].

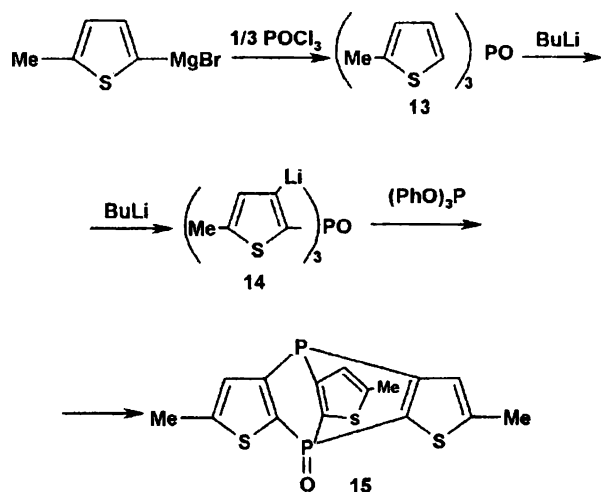
Наряду с 2-тиенилмагнибромидом используются Li-тиофены [12—17].



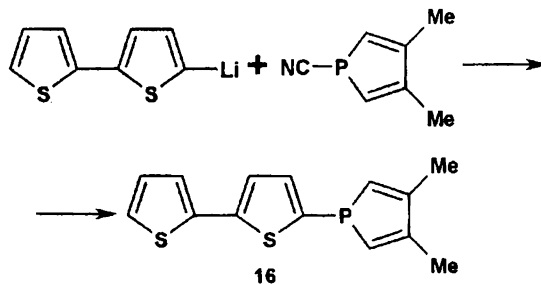
© С. П. Ивонин, 2000



В сообщении [18] описано постадийное фосфорилирование ядра тиофена с образованием фосфина 15



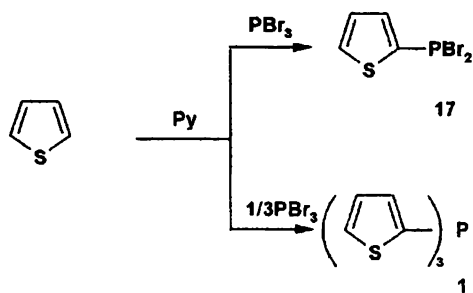
В реакцию с Li-тиофенами вступают также 1-цианфосфины [19]



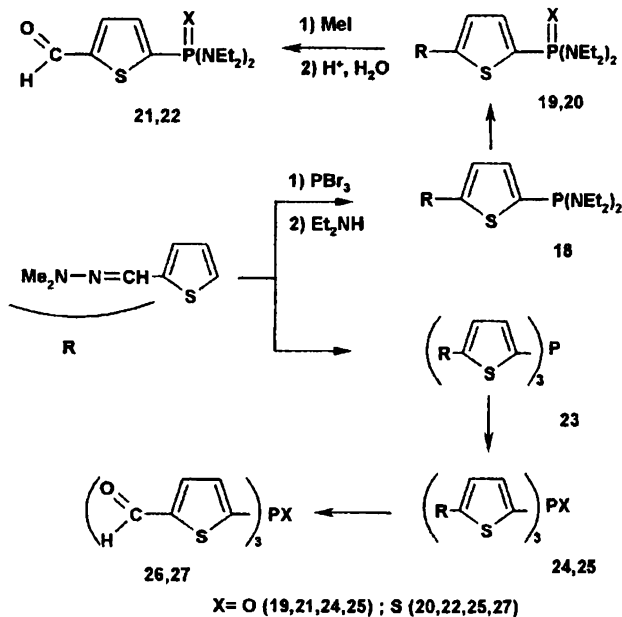
Фосфорилирование трехбромистым фосфором в основных средах. В последние годы нами разработан и широко применяется метод прямого фосфорилирования *п*-избыточных гетероциклов (фуранов, пирролов, индолов, индолизинов) галогенидами кислот трехвалентного фосфора в присутствии оснований (пиридина или триэтиламина). Метод исключительно прост, реакции как правило проходят без осложнений и с хорошими выходами [20, 21].

Для фосфорилирования тиофена применялся наиболее активный трехбромистый фосфор, в качестве основания (и одновременно растворителя) — пиридин.

Следует отметить, что данная реакция не идет в отсутствие оснований, а также если в качестве основания применяется 2,6-лутидин, что свидетельствует о нуклеофильном катализе в данной реакции.

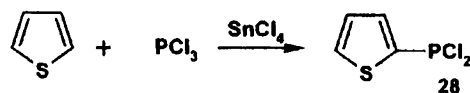


Фосфорилирование тиенилальдегида проходит исключительно легко, если для защиты альдегидной группы применять диметилгидразонную. Неожиданно обнаруженное сильное активирующее действие диметилгидразонной группы представляет большой интерес для химии тиофенальдегида.



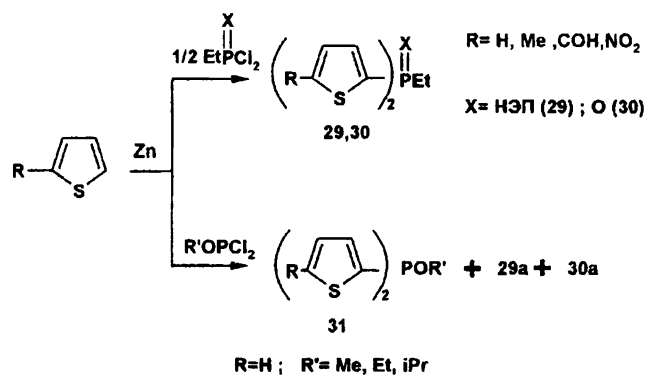
Реакция Фриделя-Крафца в классическом варианте (катализатор $AlCl_3$) и конденсация тиофена с треххлористым фосфором в газовой фазе для синтеза тиенилдихлорфосфина непригодны. В первом случае реакционная смесь полимеризуется, а во втором дихлорфосфин 28 образуется с выходом 5 % [22, 23].

Препаративный метод фосфорилирования тиофена треххлористым фосфором был разработан при использовании более мягкого катализатора — четыреххлористого олова [23].



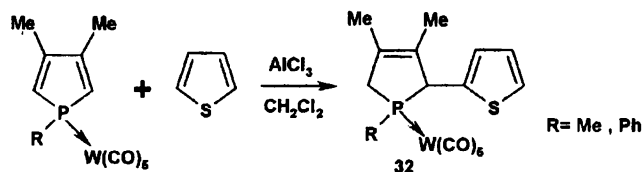
2-Хлортиофен реагирует в аналогичных условиях значительно медленнее, а 2,5-дихлортиофен не фосфорилируется вовсе [24]. Как известно, бензол и хлорбензол одинаково легко фосфорилируются треххлористым фосфором в присутствии треххлористого алюминия [25, 26]. Очевидно тиофеновое кольцо более чувствительно к влиянию заместителей, чем бензольное.

В качестве скрытой реакции Фриделя-Крафца можно рассматривать интересный метод синтеза 2-фосфорилированных тиофенов — взаимодействие тиофена с хлорангидридами кислот фосфора в присутствии цинковой пыли [27—29].

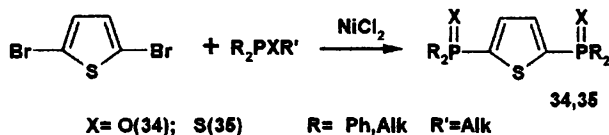
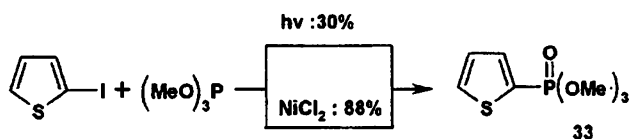


Авторы сообщений не обсуждают роль цинковой пыли. Возможно, катализатором является образующийся во время реакции двуххлористый цинк.

Применение в качестве фосфорилирующего реагента вольфрампентакарбонилфосфола позволяет осуществить синтез тиенофосфоленов 32 [30, 31].

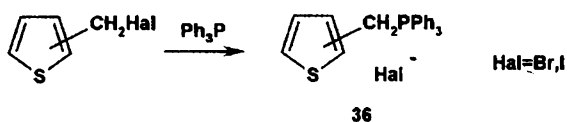


Осуществление реакции Арбузова с гетероароматическими системами возможно только с помощью облучения или применения катализаторов [32—34].



Рассматривая механизм каталитического влияния двуххлористого никеля в этой реакции авторы приходят к выводу о промежуточном образовании комплекса нульвалентного никеля с триалкилфосфитами [35].

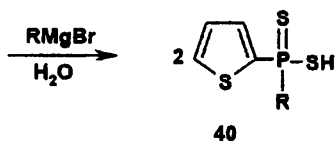
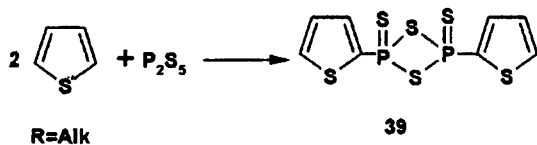
Кватернизация третичных фосфинов галоидтиофенами и галоидметилтиофенами. 2- и 3-Галоидметилтиофены легко дают четвертичные соли с трифенилфосфином [36, 37].



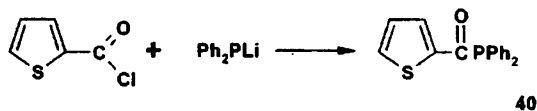
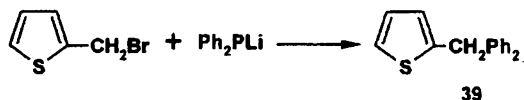
Под действием электроноакцепторных заместителей обретают относительную подвижность атомы галоида в ядре тиофена [38, 39].



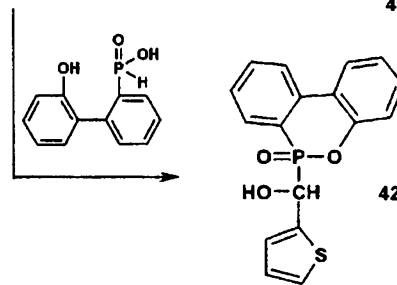
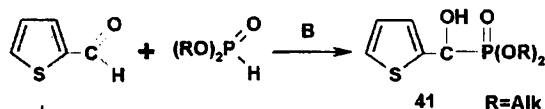
Тиофен является единственной гетероциклической системой, для которой известны производные типа реагента Лоусона, с его помощью получены тиенилдитиофосфиновые кислоты [40].



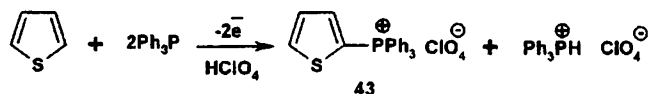
Взаимодействие дифенилфосфида лития с 2-бромметилтиофеном приводит к образованию фосфина 39, а с хлорангидридом тиофенкарбоновой кислоты — кетофосфоната 40 [37, 41].



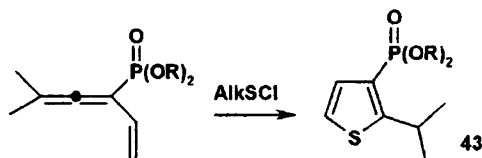
2-Тиофеновый альдегид в присутствии метилата натрия и триэтиламина присоединяет по карбонильной группе разнообразные фосфиты [42—44].



Электрохимическое окисление трифенилфосфина в присутствии тиофена приводит к образованию фосфониевой соли 43 [45].



Взаимодействие 5- и 3-фосфорилированных 1,3,4-гексатриенов с алкилсульфенхлоридами приводит к образованию фосфонатов 43, 44 [46, 47—54].

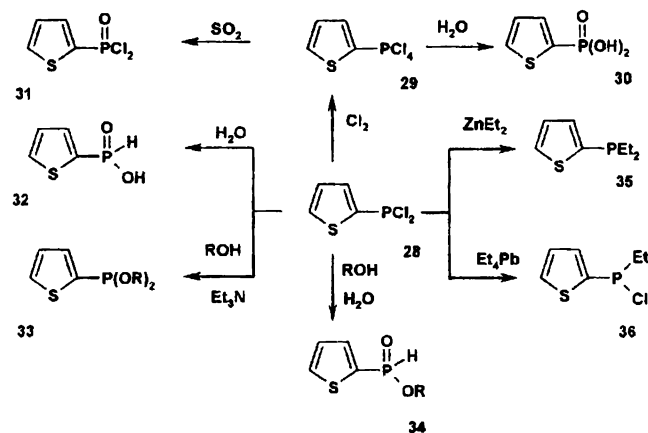


Это пока единственный пример синтеза фосфорилированных тиофенов с помощью гетероциклизации.

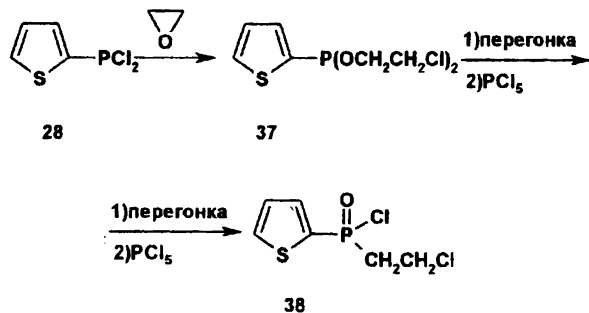
Синтезы на основе тиенилдихлорфосфина. Фосфорилированным тиофенам присущи те же химические превращения, что и ароматическим фосфорорганическим соединениям. Особенности отдельных реакций, обусловленные электронной природой ядра тиофена, весьма незначительны и, как правило, остаются незамеченными. О некоторых превращениях фосфорилированных тиофенов уже сообщалось выше.

Наиболее подробно изучен тиенилдихлорфосфин. Первые реакции выполнены сразу после его получения [22], систематические исследования начались после разработки препаративного метода синтеза [23].

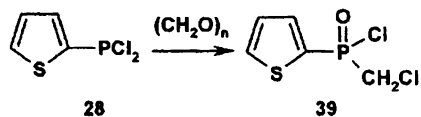
Простейшие реакции 2-тиенилдихлорфосфина, не требующие комментариев, приведены на схеме:



При действии на дихлорфосфин 28 окиси этилена в результате экзотермической реакции получается бис- β -хлорэтиловый эфир тиенил-2-фосфонистой кислоты 37. При перегонке он в значительной степени претерпевает перегруппировку Арбузова с образованием фосфината и олигомерного продукта, обработка которого пятихлористым фосфором приводит к конечному продукту реакции — хлорангидриду 38 [55]:

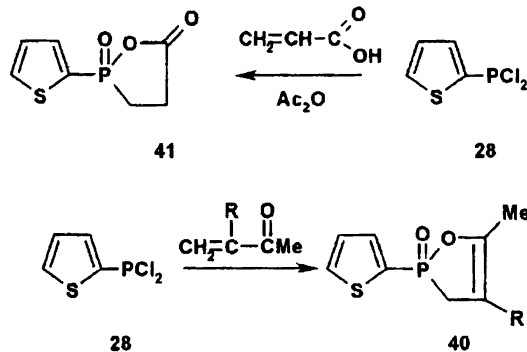


Взаимодействие дихлорфосфина 28 с параформальдегидом приводит к хлорангидриду тиенил-2-хлорметилфосфоновой кислоты 39 [56–58]:



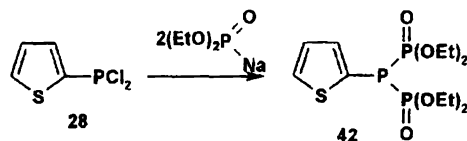
Авторы исследования пришли к выводу, что реакция протекает, минуя стадию образования эфиров трехвалентного фосфора.

Реакция дихлорфосфина 28 с α,β -непредельными кетонами и непредельными карбоновыми кислотами приводит соответственно к оксофосфолу 40 и оксифосфолану 41 [50, 51]:



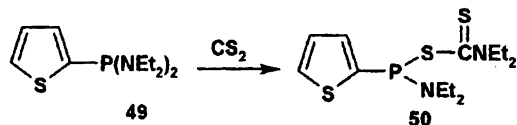
Акриловая кислота реагирует с 2-тиенилдихлорфосфином 28 более сложно, чем с фенил- и этилдихлорфосфинами. Но если проводить реакцию в уксусном ангидриде, выход оксифосфолана 41 достигает 58%. С амидами акриловой и метакриловой кислот реакция с дихлорфосфином 28 идет без осложнений [52–54].

Дихлорфосфин 28 реагирует с двумя молями натриядиэтилфосфита с образованием соединения 42 [61]:

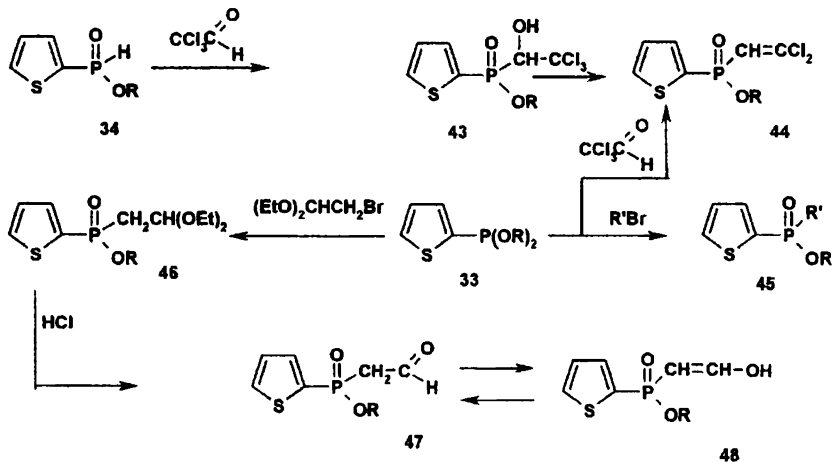


Фосфониты вступают в характерные для этого типа соединений реакции Арбузова, Перкова и Кабачника—Филдса [8, 17, 23] (рис. 1).

Диамид 49 конденсируется с сероуглеродом только по одной связи P—N, что, по мнению авторов сообщения [59–62], связано с экранированием ядра атома фосфора тиенильным радикалом:



Реакции третичных тиенилфосфинов. Третичные фосфины, содержащие один и более остатков тиофена, окисляются перекисью водорода, перман-



ганатом калия, серой и селеном до соответствующих окисей, сульфидов и селенидов [8, 48], алкилирование их галоидными алкилами приводит к соответствующим фосфониевым солям [37, 63].

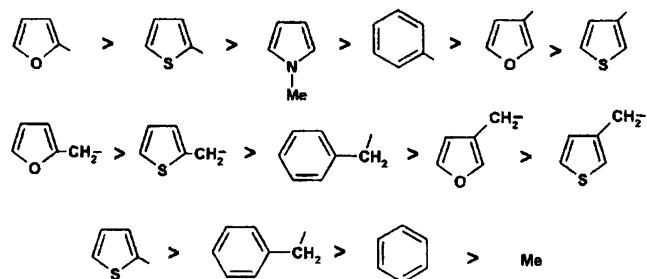
При исследовании кватернизации гетероарилфосфинов HetPPh_2 α -бромацетофеноном установлено, что 2-фурил и 2-тиенилдифенилфосфины реагируют медленнее трифенилфосфина (в 8 и 3 раза соответственно), в то время как 2-пирролилдифенилфосфин — в два раза быстрее [11].

Авторы считают, что по отношению к фосфору 2-фурил и 2-тиенильный радикалы действуют как акцепторы электронов, а 2-пирролил — как донор. Они располагают заместители в следующий ряд в зависимости от их электроноакцепторной способности: 2-фурил > 2-тиенил > фенил > 2-пирролил.

Примечательно, что в такой же последовательности влияют гетероарильные остатки на стереоспецифичность реакции Виттига с илидами, генерированными из четвертичных солей типа $\text{R}_3\text{P}^+-\text{C}$. Соотношение цис-, транс-изомеров продуктов реакции резко падает в этом же ряду [78, 80–82].

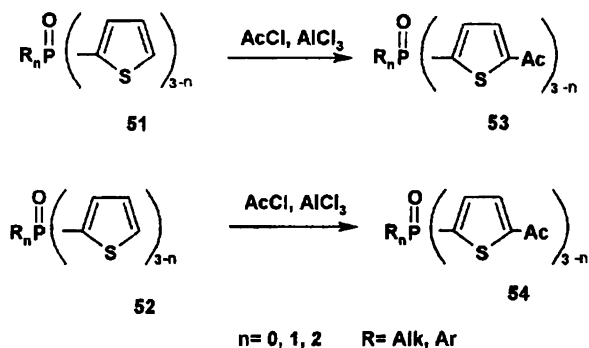
Гидролиз связи $\text{C}-\text{P}$ в гетерилзамещенных соединениях пятивалентного фосфора. Изучение щелочного гидролиза связи $\text{C}-\text{P}$ в *трис*(тиенил-2) фосфиноксиде показало, что связь $\text{Het}-\text{P}$ менее устойчива, чем $\text{Ar}-\text{P}$ [72]. При щелочном гидролизе соединений с различными заместителями наиболее легко уходит группа, структура которой благоприятствует стабилизации промежуточно образующегося карбоаниона. Поэтому гидролиз проходит, как правило, с отщеплением гетерильных остатков с их подвижной π -электронной системой. Изучая кинетику щелочного гидролиза фосфониевых солей, фосфонатов и фосфиноксидов, авторы пришли к выводу, что по способности к стабилизации карбоаниона π -избыточные гетероциклы и их метильные

производные располагаются в ряд [10, 36, 37, 62–64, 72–78]:



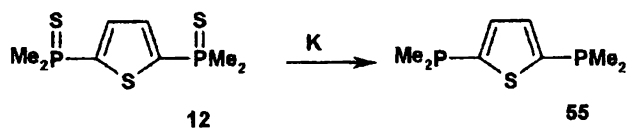
В этой же последовательности изменяется и скорость гидролиза.

Окиси тиенилфосфинов 51, 52 в условиях реакции Фриделя—Крафтса ацилируются в гетерокольцо:

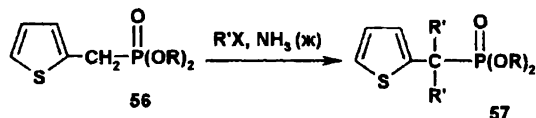


Продукты ацилирования 53, 54 в мягких условиях были окислены до соответствующих карбоновых кислот [83].

Бистиоокись 12 восстанавливается металлическим калием в соответствующий фосфин 55 по радикальному механизму [12]:



Фосфониты 56 алкилируются по активной метиленовой группе в жидком аммиаке:



R, R' = Alk.

В последние 15 лет уделяется большое внимание изучению комплексов тяжелых металлов с гетерилфосфинами, в том числе с тиенилфосфинами. В частности, получены комплексы солей Co^{II} и Pt^{II} с фосфинами T_2PR (T = 2-тиенил, R = Ph, Et) состава La_2MX_2 (X — галлоид). Определена их термическая устойчивость, изучены электронные спектры [60, 68, 69, 85—90]. Известны также комплексы с карбонилами металлов группы VI A состава $\text{M}(\text{CO})_6\text{L}$ (L = T_3P , M = Cr, Mo, W). Все они имеют транс-конфигурацию, а комплексы $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ — цис-конфигурацию. Изучение свойств этих комплексов показало, что как лиганд *трис*(тиенил-2) фосфин менее сильный донор, чем трифенилфосфин [85].

В то же время в комплексах состава L_2MX_2 (L = T_3P и T_2PPH ; M = Co, Ni; X = NaI, NCS) тиенильный остаток более сильный донор, чем фенил. Это обусловлено значительным вкладом π — $d\pi$ взаимодействия тиенильного остатка с атомом фосфора, что в конечном итоге влияет на донорные свойства лиганда [86].

Для установления структуры фосфорилированных гетероциклов важное значение имеет спектроскопия ЯМР ^1H и ^{13}C . Так, исследование спектров ПМР фосфинов с остатками фурана и тиофена, а также их производных P(V) [91—95] позволило точно соотнести все сигналы протонов и константы спин-спинового взаимодействия. Авторы отмечают, что КССВ резко возрастают при переходе P(III) → P(V) и объясняют этот факт влиянием электроноакцепторного эффекта групп P=O, P=S, P⁺—CH₃. Исследование спектров ЯМР ^{13}C этих соединений также показывает, что $^1J(^{13}\text{C} - ^{31}\text{P})$ в фосфинах значительно меньше, чем в соединениях четырехкоординированного атома фосфора [94]. Это различие объяснено изменением гибридизации атома фосфора.

Исследование спектров ЯМР ^{31}P комплексов различных гетероарил-фосфинов с платиной (II) показало, что по мере увеличения электроноакцепторной способности гетероарильных групп наблюдается возрастание КССВ $^1J(\text{P} - \text{P})$. Авторы также

отмечают, что по мере замещения фенильных групп на гетероарильные в трифенилфосфине возрастает экранирование атома фосфора [96].

На основании рентгеноструктурных исследований комплексов фосфинов с Ni(II), Co(II) и Hg(II) делается вывод, что во всех случаях связь M—L более ковалентная и соответственно более прочная, чем в случае трифенилфосфина [97].

Для фосфинов с остатками фурана, тиофена и их селенидов отмечена статистическая неупорядоченность гетероциклических лигандов [99—102].

Исследование *трис*-гетерилфосфиноксидов фурана, тиофена и пиррола показало, что bathochromный сдвиг за счет P=O группы больше, чем карбоксильной [102, 103].

Можно было бы ожидать, что для 2-тиенилдихлорфосфина будет реализовываться структура, в которой угол φ между направлением НЭП (P) и связью C=C будет равен нулю. Экспериментальные данные тем не менее свидетельствуют о том, что в этой молекуле одна из связей P—Cl заслонена связью C—S и угол $\varphi = 47.9^\circ$. В этой конформации торсионные углы S—C—P—Cl равны 0 и 98.9° [104]. Такая конформация может быть стабилизирована кулоновским взаимодействием атома хлора и серы. К аналогичному выводу о строении этой молекулы пришли и авторы работы [105].

РЕЗЮМЕ. Узагальнено методи синтезу, хімічні перетворення та фізичні властивості фосфорильованих тиофенів, що містять зв'язки P—Het та P—CH₂—Het.

SUMMARY. The methods of synthesis, chemical transformations and physical properties of phosphorylated thiophenes, containing bond P—Het and P—CH₂—Het, are generalized.

1. Redmore D. // Chem. Rev. -1971. -71. -P. 315—337.
2. Матевосян Г. Л., Завлин П. М. // Журн. общ. химии. -1982. -52. -С. 1441—1454.
3. Толмачев А. А., Козлов Э. С. // Химия гетероцикл. соединений. -1986. -С. 1587—1602.
4. Лукевич Э., Пудова О. А. // Там же. -1996. -С. 579—632.
5. Horner L., Roder J. // Phosphorus. -1976. -6. -P. 147—150.
6. Issleib K., Brak A. // Z. Anorg Allgem Chem. -1957. -292. -S. 245—249.
7. Красильникова Е. А., Разумов А. И., Невзорова О. Л. // Журн. общ. химии. -1977. -47. -С. 1193—1194.
8. Разумов А. И., Красильникова Е. А., Зыкова Т. В. // Там же. -1979. -49. -С. 537—541.
9. Griffin C. E., Poller R. P., Martin K. R. // J. Org. Chem. -1965. -30. -P. 97—101.
10. Burger A., Dawson N. D. // Ibid. -1951. -16. -P. 1250—1254.
11. Allen D. W., Hutley B. G., Mellor M. T. // J. Chem. Soc. Perkin II Tr. -1972. -P. 63—67.
12. Allen D. W., Charlton J. R., Hutley B. G. // Phosphorus. -1976. -6. -P. 191—194.
13. Kaim W., Hanel P., Bock H. // Chem. Ber. -1982. -115. -P. 1265—1277.
14. Allen D. W., Ashford D. F. // J. Inorg. Nuclear Chem. -38. -P. 1953—1956.
15. Allen D. W., Ashford D. F. // Acta Chem. Scand. -1969. -23. -P. 1070—1071.

16. Rausth M. D., Griswell T. R., Jynatowicz A. K. // J. Organomet. Chem. -1968. -133. -P. 419—423.
17. Невзорова О. Л., Красильникова Е. А., Разумов А. И. // Журн. общ. химии. -1980. -50. -С. 224—225.
18. Ishii A., Yoshika R., Nakayama J. // Tetrahedron Lett. -1993. -34. -P. 9259—9262.
19. Mercier F., Ricard L., Mathey F. // Angew Chem. -1990. -102. -S. 672—675.
20. Толмачев А. А., Ивонин С. П., Харченко А. В. // Журн. общ. химии. -1991. -61. -С. 859—863.
21. Tolmachev A. A., Ivonin S. P., Pinchuk A. M. // Heteroatom Chem. -1995. -6. -P. 407—412.
22. Sachs H. // Chem. Ber. -1892. -25. -S. 1514—1518.
23. Bentov M., David L., Bergman E. // J. Chem. Soc. -1964. -P. 4750—4752.
24. Хайрулин В. К., Нестеренко Л. И., Савушина В. И., Чернышев Е. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1974. -№ 8. -С. 1846—1849.
25. Гедтер Е. Л. // Журн. общ. химии. -1958. -28. -С. 1338—1340.
26. Vucher B., Lokhart L. B. // J. Amer. Chem. Soc. -1951. -73. -P. 755—756.
27. Красильникова Е. А., Разумов А. И., Шарафиева Э. С. // Журн. общ. химии. -1982. -52. -С. 925—926.
28. Красильникова Е. А., Разумов А. И., Шарафиева Э. С. // Там же. -1982. -52. -С. 2638—2639.
29. Красильникова Е. А., Разумов А. И., Шарафиева Э. С. // Там же. -1982. -52. -С. 2793—2794.
30. Deshamp E., Mathey F. // J. Org. Chem. -1990. -55. -P. 2494—2498.
31. Deshamp E., Mathey F. // J. Organomet. Chem. -1987. -332. -P. 141.
32. Obyki R., Griffin C. E. // J. Org. Chem. -1968. -33. -P. 632—636.
33. Tavs -P. // Chem. Ber. -1973. -103. -P. 2428—2436.
34. Красильникова Е. А., Разумов А. И., Сентемов В. В. // Журн. общ. химии. -1985. -55. -С. 1283—1287.
35. Сентемов В. В., Красильникова Е. А., Бердник И. В. // Там же. -1989. -59. -С. 1769—1773.
36. Allen D. W., Hutley B. G. // J. Chem. Soc. Perkin Tr. II. -1972. -P. 67—70.
37. Allen D. W., Grayson S. J., Hutley B. G. // Ibid. -1973. -P. 1912—1915.
38. Буканчук О. М., Мегера И. В., Шевчук Н. И. // Журн. общ. химии. -1980. -50. -С. 1730—1732.
39. Шевчук Н. И., Буканчук О. М. // Там же. -1982. -52. -С. 830—832.
40. Пат. Япония 1806105, МКИ 4 С07 С 67/10 / Н. Најите, У. Нюгосуке. -Publ. 22.05.69.
41. Issleib K., Lory O. // Z. Anorg. Allgem. Chem. -346. -S. 241—254.
42. Абрамов В. С., Капустина А. С. // Журн. общ. химии. -1957. -27. -С. 173—176.
43. Auria M. D., Donafrio F., Sciaroni F. // Synth. Commun. -1992. -22. -P. 699—727.
44. Yamada Y., Yasuda H. // J. Heterocyclic Chem. -1990. -27. -P. 845—850.
45. Kargin Y. M., Nikitin E. V., Papakin O. V. et al. // Phosphorus and Sulfur. -1980. -8. -P. 55—58.
46. Angelov C. M., Kirilov M., Vashkov K. V. // Tetrahedron Lett. -1980. -21. -P. 3507—3508.
47. Angelov C. M., Vashkov K. V. // Ibid. -1981. -22. -P. 2517—2520.
48. Хайрулин В. К., Алиев Р. З. // Журн. общ. химии. -1973. -43. -С. 1921—1925.
49. Vucher B., Lokhart L. B. // J. Amer. Chem. Soc. -1951. -73. -P. 755—756.
50. Алиев Р. З., Хайрулин В. К. // Изв. АН СССР Сер. хим. -1973. -С. 2785—2786.
51. Толмачев А. А., Ивонин С. П., Харченко А. В., Козлов Э. С. // Журн. общ. химии. -1991. -61. -С. 852—859.
52. Хайрулин В. К., Алиев Р. З. // Там же. -1974. -44. -С. 1683—1688.
53. Пудовик А. Н., Дмитриева В. Г., Аношина Н. П., Хайрулин В. К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1972. -С. 1159—1164.
54. Хайрулин В. К., Алиев Р. З. // Журн. общ. химии. -1974. -44. -С. 2120—2125.
55. Хайрулин В. К., Алиев Р. З. // Там же. -1976. -46. -С. 58—64.
56. Хайрулин В. К., Алиев Р. З. // Там же. -1976. -46. -С. 266—272.
57. Хайрулин В. К., Нестеренко Л. И. // Там же. -1976. -46. -С. 795—800.
58. Хайрулин В. К., Алиев Р. З. // Там же. -1973. -43. -С. 2165—2169.
59. Пудовик М. А., Кибардина Л. К. // Там же. -1981. -51. -С. 530—538.
60. Bauer S., Marinetti A., Mathey F. // Heteroatom Chem. -1991. -2. -P. 277—281.
61. Kemp R. H., Thomas W. A., Gordon M., Griffin C. E. // J. Chem. Soc. (B) -1969. -P. 527—530.
62. Allen D. W., Hutley B. G., Mellor T. M. // J. Chem. Soc. Perkin Tr. II. -1974. -P. 1690—1694.
63. Allen D. W. // J. Chem. Soc. (B). -1970. -P. 1490—1493.
64. Alcarar G., Pignet V., Vaceiredo A. // J. Amer. Chem. Soc. -1996. -118. -P. 1060—1065.
65. Константинов П. А., Дергунов В. В., Латышева Л. А. // Координац. химия. -1976. -2. -С. 627—631.
66. Rauseh M. D., Griwell T. R., Jynatowicz A. K. // Inorg. Chem. Acta. -1985. -199. -P. 157—163.
67. Половняк В. К., Шарафиева Э. С., Слободина В. Ш. // Журн. общ. химии. -1983. -53. -С. 2148—2149.
68. Deeming A. J., Jayasuria S. N., Arce A. J., Sanctis Y. D. // Organometallic. -1996. -15. -P. 786—793.
69. Moore S. S., Whitesides G. M. // J. Org. Chem. -1982. -47. -P. 1489—1493.
70. Allen D. W., Achford D. F. // J. Inorg. Nuclear Chem. -1976. -38. -P. 1953—1956.
71. Martin K. R., Griffin C. E. // J. Heterocycl. Chem. -1966. -3. -P. 92—96.
72. Allen D. W., Hutley B. G., Mellor T. M. // J. Chem. Soc. Perkin Tr. II. -1977. -P. 789—795.
73. Allen D. W., Charlton J. R., Hutley B. G. // Phosphorus and Sulfur. -1976. -6. -P. 191—194.
74. Allen D. W., Achford D. F. // J. Inorg. Nuclear Chem. -1976. -38. -P. 1953—1956.
75. Allen D. W., Hutley B. G., Mellor T. M. // J. Chem. Soc. Perkin Tr. II. -1977. -P. 1705—1708.
76. Allen D. W., Hutley B. G. // J. Chem. Soc. Perkin Tr. I. -1978. -P. 675—677.
77. Allen D. W., Ebdou L. // Phosphorus and Sulfur. -1979. -7. -P. 161—165.
78. Allen D. W., Ward H. // Z. Naturforsch. -1980. -35, № 6. -P. 754—757.
79. Allen D. W., Brain T. F. // J. Chem. Soc. Dalton Tr. -1982. -P. 51—54.
80. Allen D. W., Heatley -P., Hutley B. G., Mellor T. M. // Tetrahedron Lett. -1974. -P. 1787—1790.
81. Allen D. W., Heatey -P., Hutley B. G., Mellor T. M. // J. Chem. Soc. Perkin Tr. I. -1976. -P. 2529—2533.
82. Allen D. W., Hutley B. G. // J. Chem. Soc. Perkin Tr. II. -1973. -P. 820—822.
83. Пат. Франция 224 2398 МКИ 4 С07 С91/511 // D. Billand, A. Herold. -Publ. 9.10.92.
84. Lachlova V., Kirilov M. // Ann. -1974. -S. 496—503.
85. Константинов П. А., Дерунов В. В., Латышева Л. А. // Координац. химия. -1976. -2. -С. 627—631.
86. Allen D. W., Achford D. F. // J. Inorg. Nuclear Chem. -1976. -38, № II. -P. 1953—1956.
87. Rauseh M. D., Griswell T. R., Jynatowicz A. K. // Inorg. Chim. Acta. -1985. -199. -P. 157—163.
88. Половняк В. К., Шарапов Э. С., Слободина В. Ш. // Журн. общ. химии. -1981. -53. -С. 2148—2149.
89. A. c. 110 7374, СССР № 3569853 123-04 / В. К. Половня, Э. С. Шарапов, В. Ш. Слободина.
90. Atwood M. R., Raynham T. M., Smyth D. G., Stephenson G. R. // Tetrahedron Lett. -1996. -37(16). -P. 2731—2734.
91. Jakobsen H. J., Nielson J. A. // J. Mol. Spectroscopy. -1969. -31. -P. 230—236.
92. Jakobsen H. J., Nielson J. A. // Ibid. -1970. -33. -P. 474—486.
93. Jakobsen H. J., Bergtrup M. B. // Ibid. -1971. -33. -P. 276—301.
94. Jakobsen H. J., Mansher O. // Acta Chem. Scand. -1971. -25. -P. 680—690.

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. -P. 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-