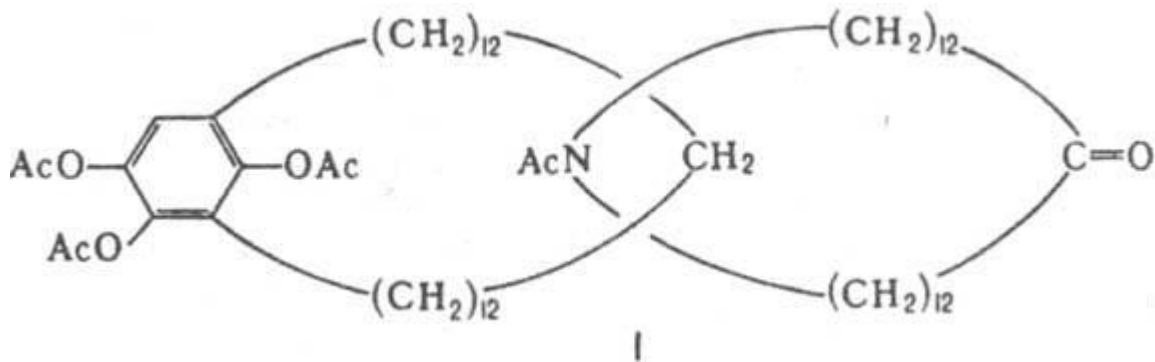


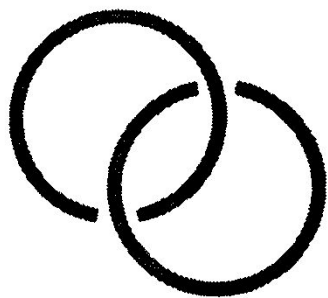
**Катенаны**  
**Ротаксаны**

**КАТЕНАНЫ** (от лат. catena - цепь), соединения, молекулы к-рых состоят из двух или более циклов, продетых один сквозь другой подобно звеньям цепи

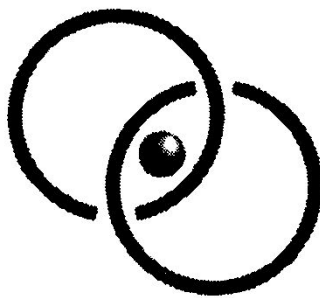


Циклы связаны между собой не химической, а т. наз. топологической (механической) связью.

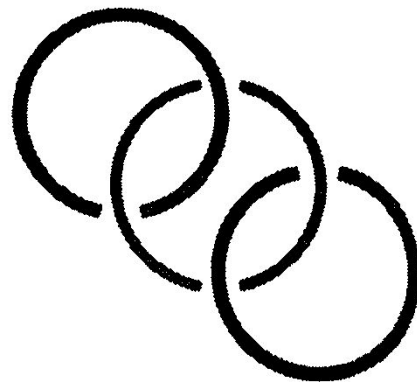
Известны катенаны с двумя и тремя циклами. [2] и [3] катенаны соответственно



[2]Катенан ([2]катенанд)



[2]Катенат



[3]Катенан ([3]катенанд)

[2]катенан состоит из двух таких колец. Окончание «АНЫ» придано их названию по аналогии с названием «АЛКАНЫ»; обычно катенан входит в состав

органического фрагмента, хотя изредка он состоит только из углеводородных частей.

Термины «**[X]-катенанд**» и «**[X]-катенат**» также используют по аналогии с терминами «криптант» и «криптаТ» в случаях, когда система сцепленных колец может выступать в качестве лиганда для металлического центра.

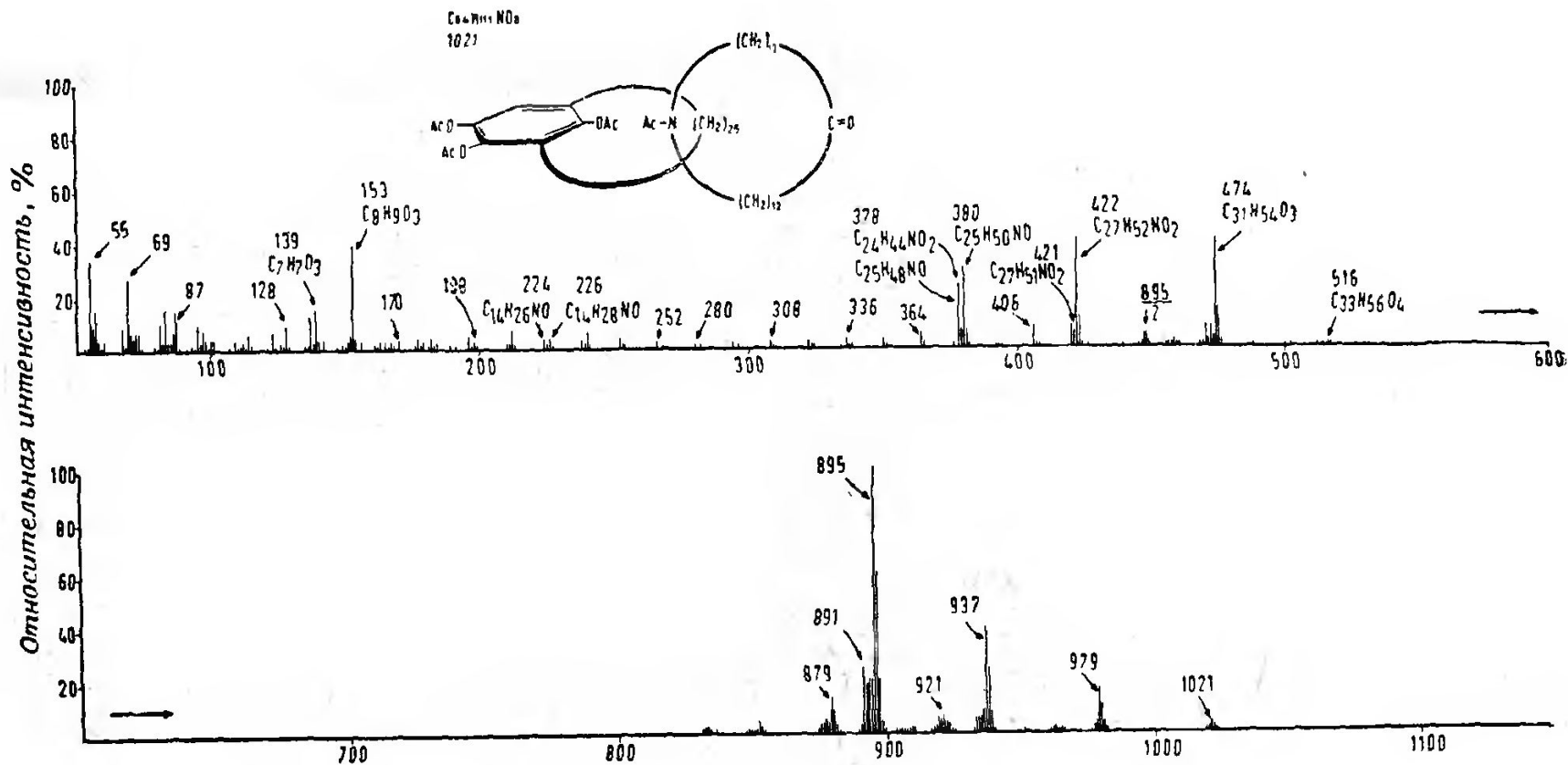
Синтезированные к настоящему времени катенаны содержат не менее 26 атомов в цикле. По хим. св-вам катенаны аналогичны образующим их циклам.

Идея получения катенанов давно привлекала химиков. Известный немецкий химик **Р. Вильштеттер** обсуждал возможность решения этой задачи на семинарах в период 1900–1912 гг. Российский химик академик **И. Л. Кнунянц** в 1929–1930 гг. предпринимал попытки получения катенанов, но размеры замыкаемых циклов были слишком малы (8–10 атомов углерода), что, как теперь понятно, не могло привести к успеху.

В феврале 1957 г. появилось сенсационное сообщение немецких химиков **А. Колера и Г. Дитриха** из г. Тюбингена, которые запатентовали получение катенана, содержащего циклы из 20 атомов углерода. Это сообщение вызвало очень большой интерес, но оказалось, что синтезированный катенан существовал только в воображении авторов работы. Синтез подтвердить не удалось, и патент был признан недействительным.

В 1960–1962 гг. попытку получить катенан предприняли американские химики **Э. Вассерман и Г. Фриш**. Они использовали длинные углеводородные молекулы (34 атома углерода), содержащие на концах реакционные группы. Их предположение строилось на том, что в процессе циклизации молекулы с определенной вероятностью могут перехлестнуться, образуя катенан. Таким образом, это был синтез не целенаправленный, а вероятностный, т. е. в расчете на то, что возникнет случайный удачный вариант. В результате после многократной очистки авторы получили несколько миллиграммов маслообразного продукта, но подтвердить его строение им не удалось. Постепенно исследователи пришли к мысли, что получить катенан можно только в результате тщательно спланированного целенаправленного синтеза.

Катенаны имеют характерные масс-спектры (отсутствие пиков в средней части спектра), что используется для их идентификации.

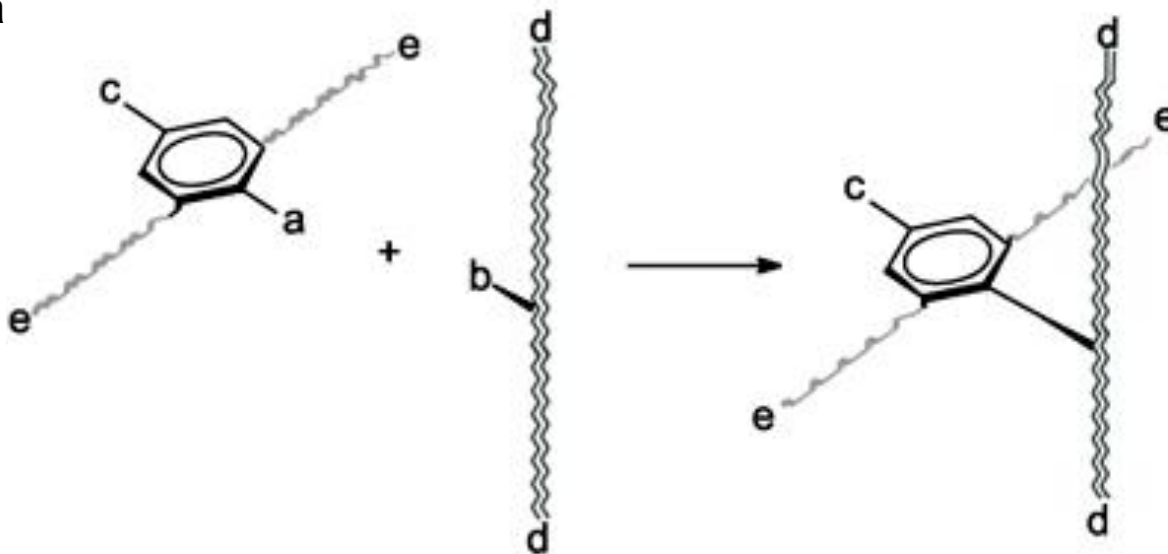


**Фриш, Мартин и Марк** – выдвинули предположение, объясняя аномальные физические свойства полисилоксанов тем, что полимеры содержат не только линейные участки, но и циклы, связанные подобно звеньям цепи, которые в свою очередь состоят из 50—100 мономерных единиц. Кроме того, предполагается наличие разнообразных циклов от очень больших до малых, которые могут охватывать линейную молекулу полисилоксана. Авторы полагают, что такие цепеподобные молекулы, строение которых еще предстоит доказать, действуют как пластификаторы, и этим объясняется тот факт, что, несмотря на высокий молекулярный вес — от ста тысяч до одного миллиона, полисилоксаны являются жидкими или воскообразными веществами.

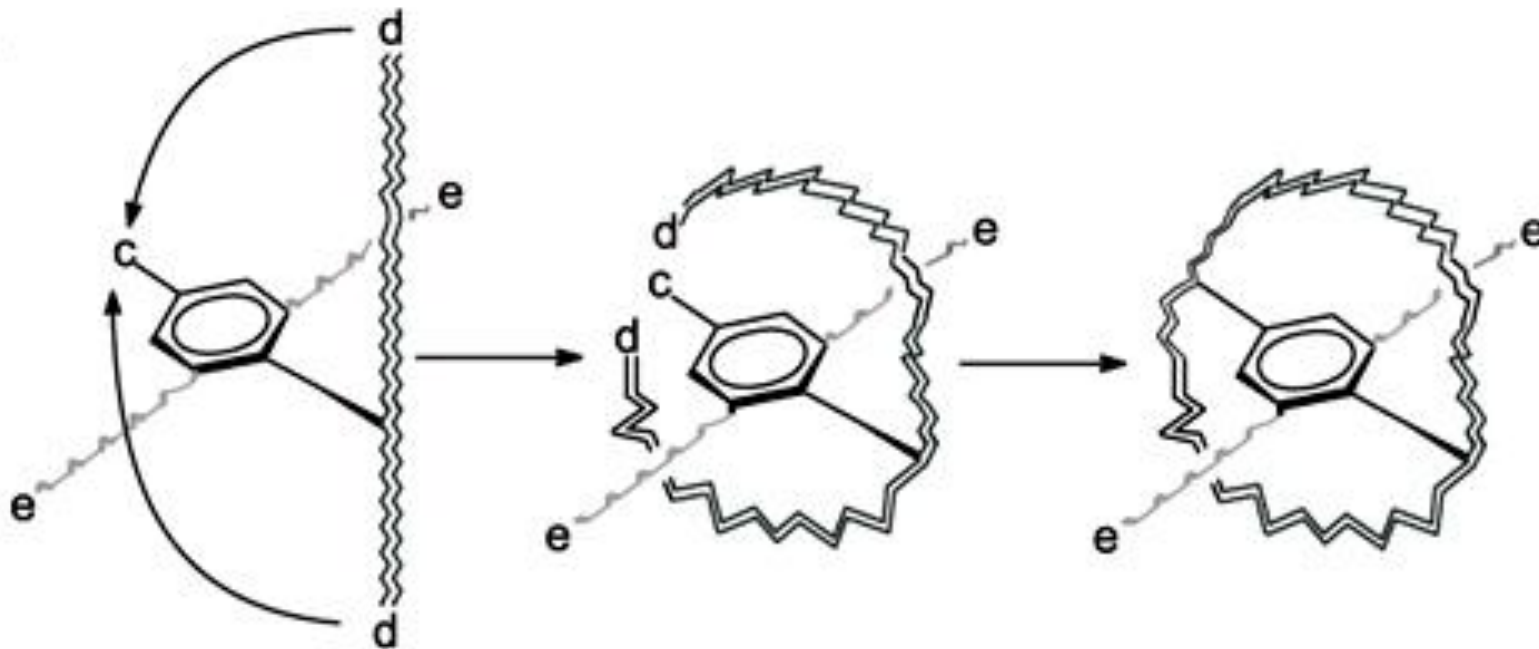
После нескольких лет интенсивных модельных исследований успешный направленный синтез катенана был осуществлен **Шиллом** в 1964 г. , а первое сообщение опубликовано **Шиллом и Люттрингхаузом** . Строение катенана было подтверждено масс-спектрометрически Веттером и Шиллом . После этого группа, возглавляемая Люттрингхаузом, работала над статистическими методами, а Шилл с сотрудниками продолжали исследование направленного синтеза катенанов.

Немецкие химики **Г.Шилл** и **А.Люттрингхаус** из г. Фрайбурга впервые достоверно получили катенаны. Авторы решили сформировать кольца на основе общего центра, а затем удалить перемычки. Вначале нужно было оценить минимальный размер циклов, для которых возможно такое взаимное замыкание. Расчет показал, что циклы должны содержать не менее 20 углеродных атомов, иначе они будут «очень тесные», и кольца не смогут свободно перемещаться.

На первом этапе был создан центр, вокруг которого началось «строительство» катенана, – бензольный цикл с двумя реакционными группами **a** и **c**. Кроме них к циклу присоединены два длинных углеводородных «хвоста» с другими реакционными группами – **e**. Второй реагент – протяженная углеводородная молекула с реакционной группой **b** в середине цепи и двумя группами **d** по концам. Химическая природа всех реакционных групп была заранее тщательно продумана, и весь синтез был очень четко спланирован. Вначале реагируют только группы **a** и **b**. Протяженная молекула присоединяется к бензольному ядру. При этом было предусмотрено, чтобы она расположила



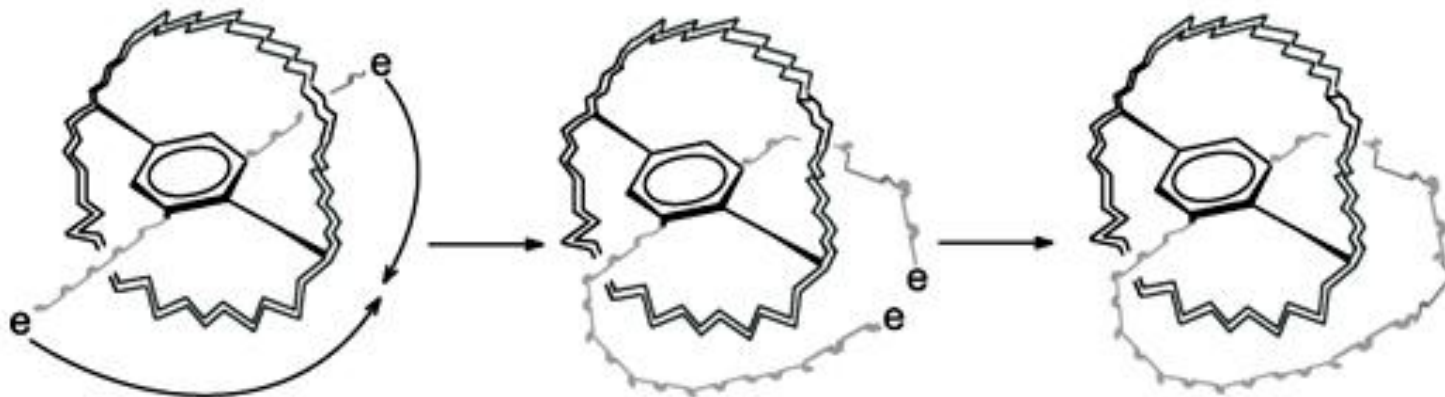
В полученном соединении группа **c** была заранее выбрана такая, чтобы на следующем этапе она могла прореагировать одновременно с двумя группами **d** (благодаря этому оба конца **d** стягиваются в одну точку, образуя первый цикл будущего катенана)



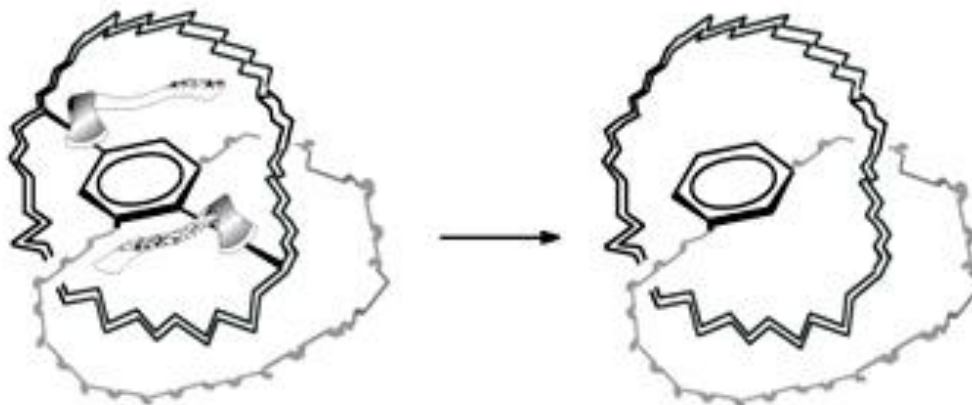
Эта стадия наиболее изящна по замыслу. Как можно стянуть в одну заранее намеченную точку два длинных углеводородных «хвоста», оставив два других длинных углеводородных «хвоста» незадействованными? Авторы нашли простое химическое решение: группа **c** – это аминогруппа ( $\text{NH}_2$ ), связанная с бензольным ядром, а группы **d** – атомы хлора на концах углеводородной цепочки.



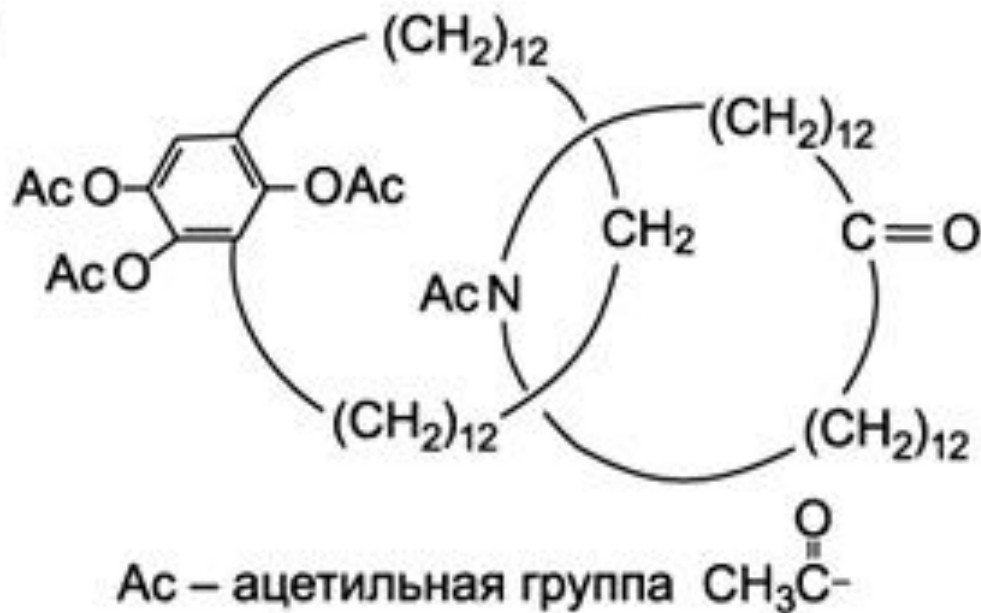
На следующем этапе происходит взаимодействие двух групп  $e$ , которые находятся на концах двух других удлиненных цепей – «ветвей», присоединенных к бензольному кольцу. «Ветви» имеют такую длину, чтобы реагирующие группы  $e$  могли «дотянуться» друг до друга. В итоге образуется вто



Однако полученные кольца не свободны, они соединены двумя перемычками, которые следует удалить. В итоге получается катенан – два сплетенных кольца, химически не связанных друг с другом.



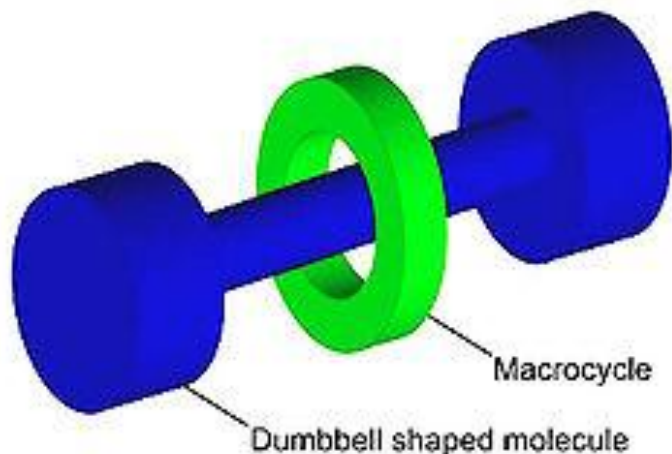
Весь синтез, включая получение исходных продуктов, состоит из более чем 20 стадий. По описанной схеме было получено несколько катенанов. Структура соединения, которое было синтезировано первым (этот синтез Г. Шиллу и А.Люттрингхаусу удалось осуществить в 1964 г.)



Основная часть колец первого катенана набрана из 24 углеродных атомов (группы  $\text{CH}_2$ ). К бензольному кольцу присоединены ацетокси-группы, оставшиеся после расщепления перемычек, соединявших кольца на промежуточном этапе.

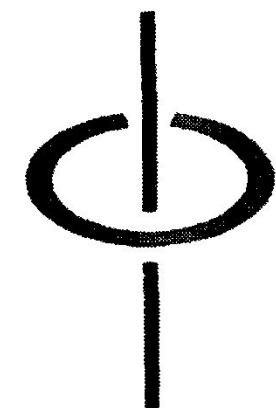
Практически одновременно с синтезом катенана Шиллу удалось осуществить получение еще одного соединения, названного **ротаксаном** (от лат. *rotate* – вращать). Это кольцевая молекула, насаженная на «ось» – линейную молекулу, снабженную на концах объемистыми «заглушками».

**РОТАКСАНЫ**, соединения, молекулы к-рых состоят из цикла и открытой цепи, продетой сквозь цикл. Из-за пространств. препятствий, создаваемых объемистыми группами X [напр.,  $(C_6H_5)_3C$ ], разъединить такую композицию без разрыва хим. связи невозможно. Поэтому ротаксаны ведут себя подобно обладающим топологич. связью катенанам. По хим. св-вам ротаксаны аналогичны составляющим их молекулам. В редких случаях, при размере цикла  $C_{27}$ - $C_{29}$ , удается наблюдать равновесие между ротаксаном и парой составляющих его молекул. Получают ротаксаны действием реагента с объемистыми заместителями на соедин., молекулы к-рого представляют собой открытую цепь с функц. группами (напр.,  $OH$ ) на концах в присут макроциклич. соединений.

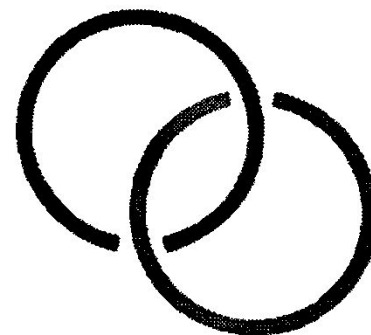


Ротаксаны без объемных барьеров, в которых «нитка» может выскользывать из «иголки», называют **псевдоротаксанами**.

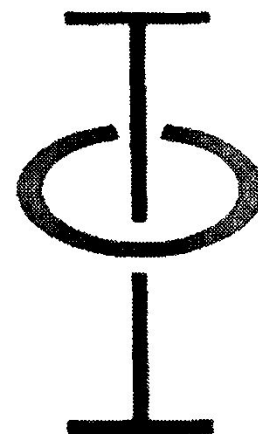
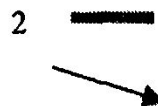
Псевдоротаксаны зачастую являются исходными соединениями для получения и ротаксанов, и катенанов. Типичные синтетические процедуры включают темплатную самосборку псевдоротаксана при участии иона металла, электростатических сил или водородных связей и последующее образование цикла (катенаны) или прививку к одному или обоим концам объемистых концевых групп (ротаксаны).



[2]Псевдоротаксан



[2]Катенан

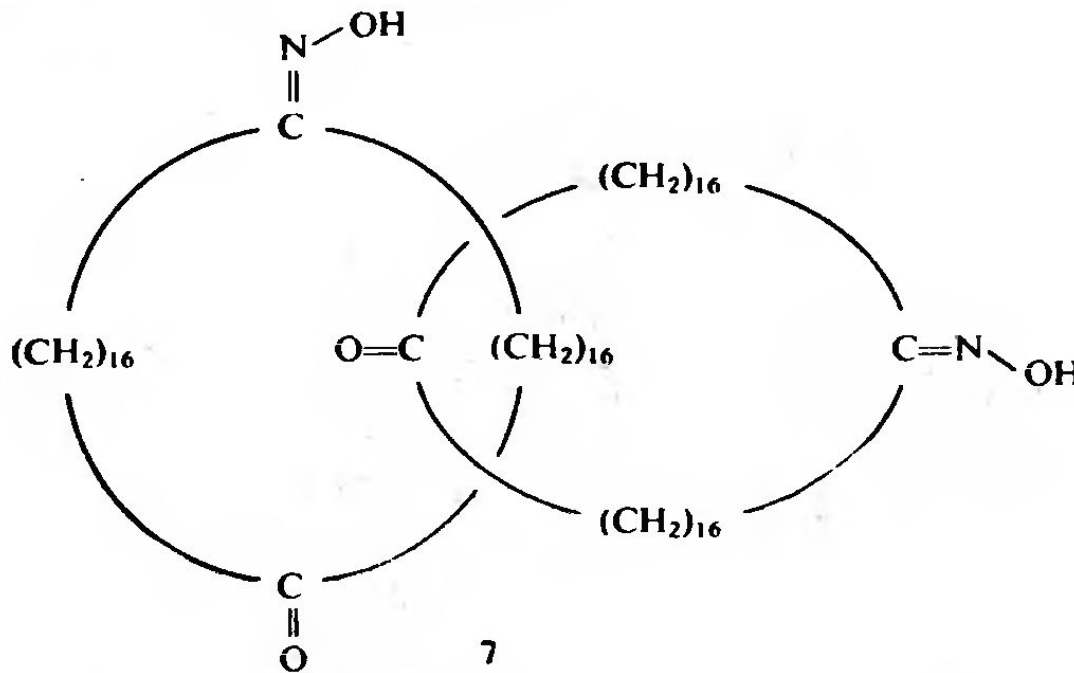


[2]Ротаксан

## Номенклатур

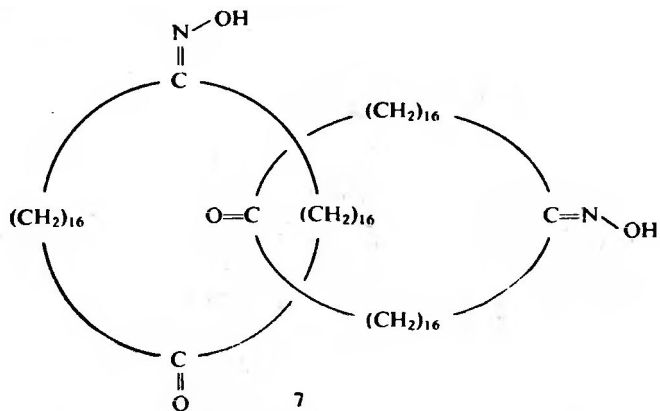
а

До настоящего времени не было предложено достаточно четкой и подробной номенклатуры для катенанов и ротаксанов. Фриш и Вассерман назвали соединение, состоящее из двух 34-членных макроциклов, [34,34]-катенан. Аналогичной терминологией пользовался Таубер; в статье, посвященной абсолютной конфигурации и химической топологии, он назвал соединение **7** [34,34]-катенан-1,18,1',18'-тетраон-1,1'-диоксим, однако такое обозначение легко приводит к путанице.



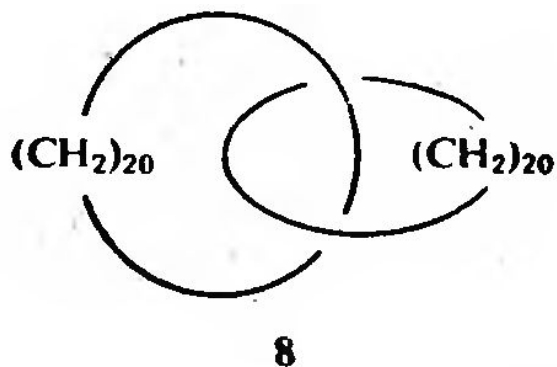
Колер и Дитрих в работе, которая не получила экспериментального подтверждения, предложили вводить между названиями индивидуальных компонентов катенана латинский предлог *cum*, соответствующий *with* или русскому «с». Катенан 7 в таком случае должен быть назван циклотетратриаконтан-1,18-дион-1-оксим *cum* циклотетратриаконтан-1,18-дион-1-оксим. Согласно обозначению, до сих пор использовавшемуся Шиллом, соединение 7 называли «катенан из циклотетратриаконтан-1,18-дион-1-оксима и циклотетратриаконтан-1,18-дион-1-оксима».

Слово «катенан» или «ротаксан» ставится в конце названия обозначаемого соединения. В начале названия в квадратных скобках указывается число молекулярных составляющих. Таким образом, простейший катенан будет назван [2]-катенан. После скобок следуют названия молекулярных составляющих, которые также заключены в квадратные скобки. Циклы катенана нумеруются по аналогии с нормальными или разветвленными парафинами; номер каждого цикла помещается перед его названием.



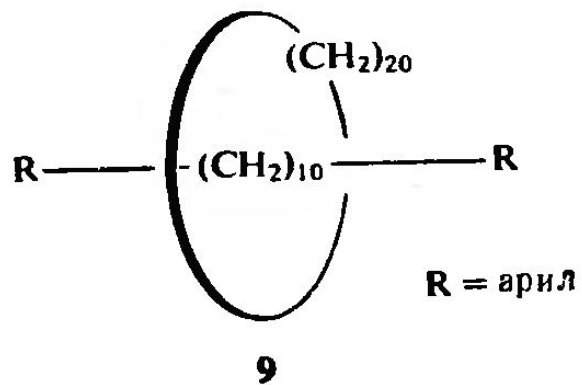
Для катенанов и ротаксанов, в которых имеется несколько витков, необходимо указать их число **альфа**.

Величина **a** обозначает, таким образом, сколько раз один макроцикл обвивается вокруг другого. Катенаны, образующие замкнутую цепь, как в случае 14, называются циклокатенанами. Для пояснения предлагаемой номенклатуры ниже приведено несколько названий соединений (8—14).

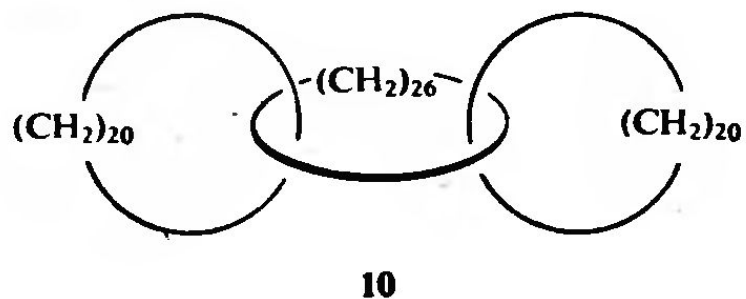


**8**  
**[2]-[Циклоэйкозан]-[циклоэйкозан]-катенаң**

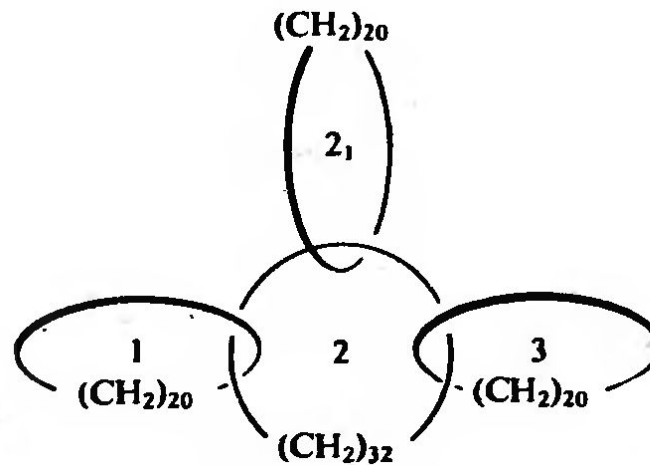




[2]-[1,10-Диарилдекан]-[циклоэйкозан]-ротаксан

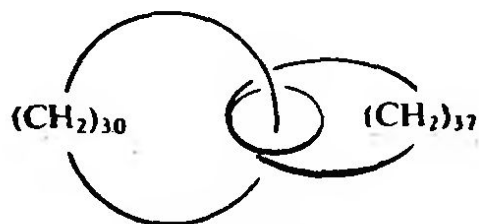


[3]-[Циклоэйкозан]-[циклогексакозан]-[циклоэйкозан]-  
катенан



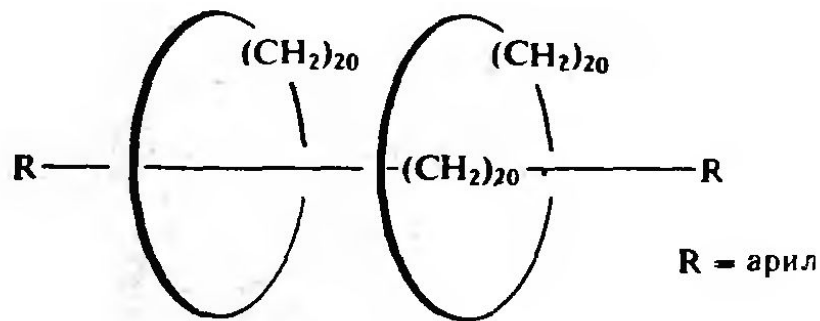
11

[4]-1-[Циклоэйкозан]-2-[циклотриаконтан-2<sub>1</sub>-циклоэйкозан]-3-[циклоэйкозан]-катенан



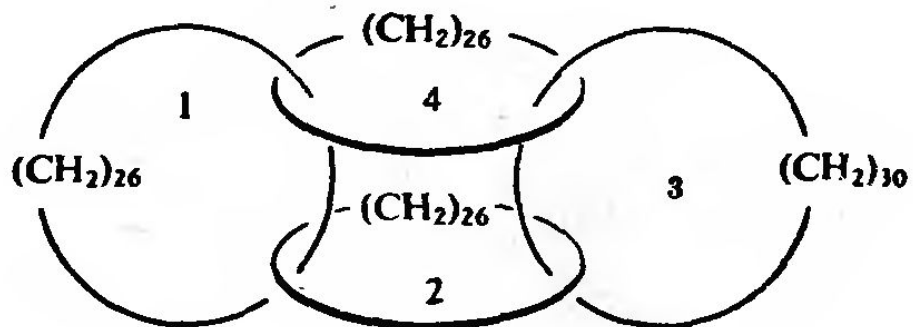
12

[2]-[Циклотриаконтан]-[циклогептатриаконтан]-катенан ( $\alpha = 2$ )



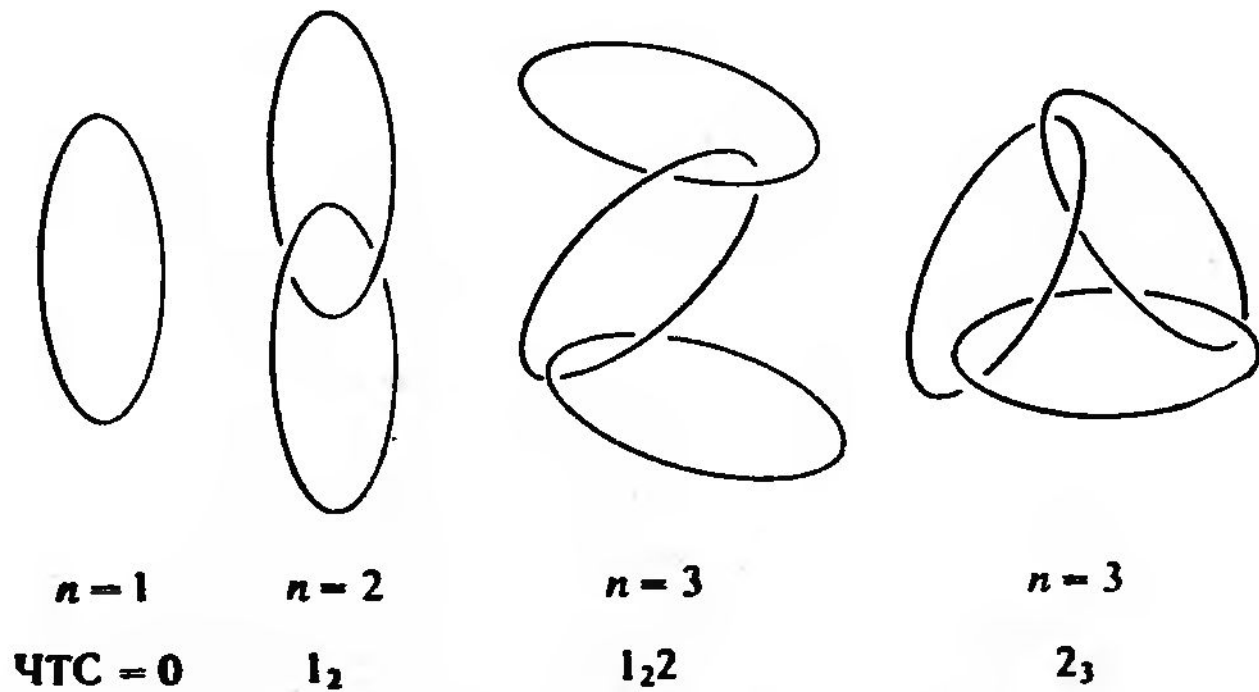
13

[3]-[1,20-Диарилэйкозан]-[циклоэйкозан]-[циклоэйкозан]-ротаксан

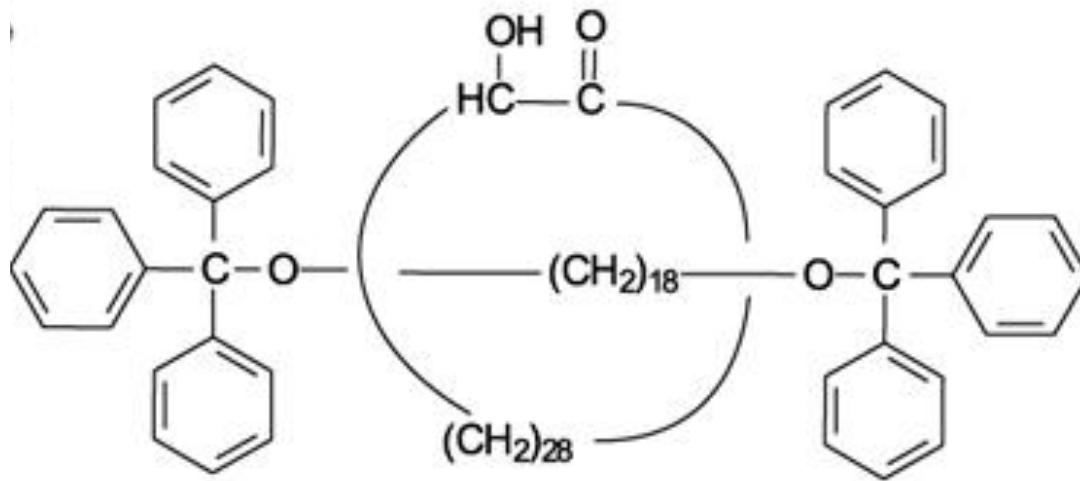


14

[4]-1-[Циклогексакозан]-2-[циклогексакозан]-3-[циклотриаконтан]-4-[циклогексакозан]-циклокатенан



Р и с. 3. Число топологических связей (ЧТС).  
 Подстрочные цифры означают число циклов ( $n$ )  
 в соответствующем катенане с данным ЧТС (по  
 Хадсону и Винограду [23]).



Это соединение было синтезировано Шиллом в числе первых ротаксанов. Предложите название.

## ИЗОМЕРИЯ КАТЕНАНОВ И РОТАКСАНОВ

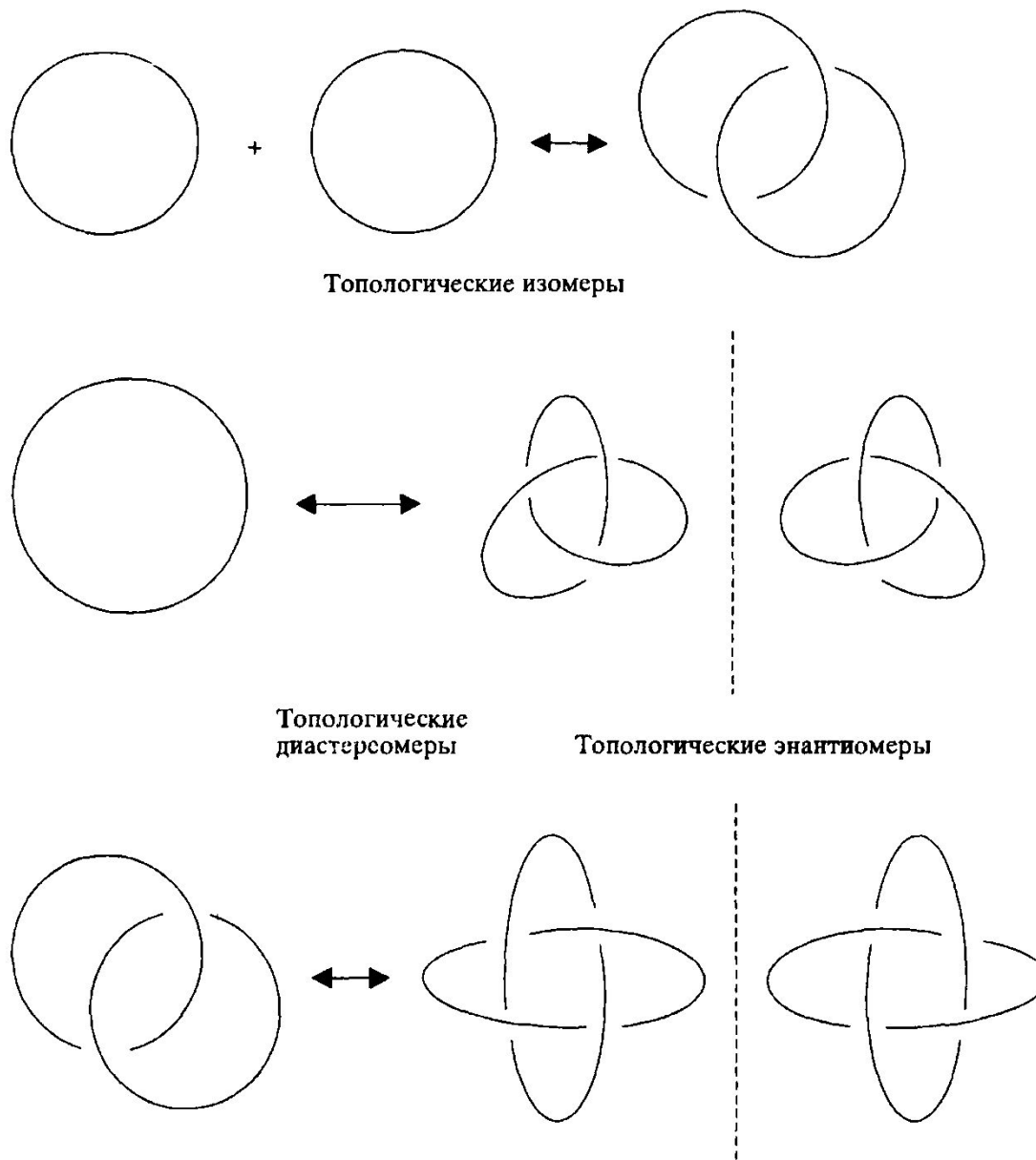
Химический состав катенана или ротаксана идентичен составу двух (или более) отдельных компонентов, но продевание одного компонента сквозь другой имеет важные последствия для физических и химических свойств образующегося агрегата. Прежде всего, у таких сцепленных или продетых молекул существует особая форма изомерии (отличная от традиционной химической изомерии, такой, как цис-/транс-).

**Катенаны являются топологическими изомерами их отдельных циклических**

**Компонент**

В этом контексте топология агрегата определяется количеством и типом точек

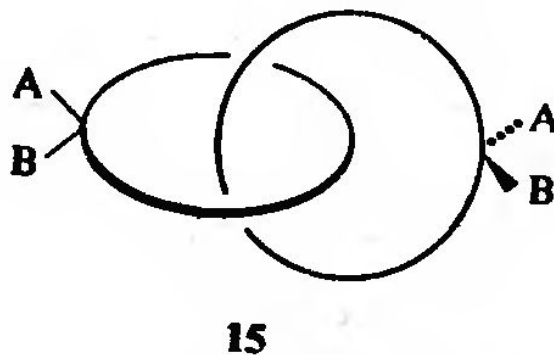
пересечения, если структура нарисована на плоскости (например, на куске бумаги). Мы не можем нарисовать [2]катенан без, по крайней мере, двух точек пересечения, тогда как два отдельных макроцикла не имеют ни одной точки пересечения. Эти два топологических изомера являются, таким образом, принципиально различными.



**Рис. 7.37.** Топологическая изомерия, диастереомерия и хиральность [2]катенана, тройно-го узла и дважды сцепленного [2]катенана

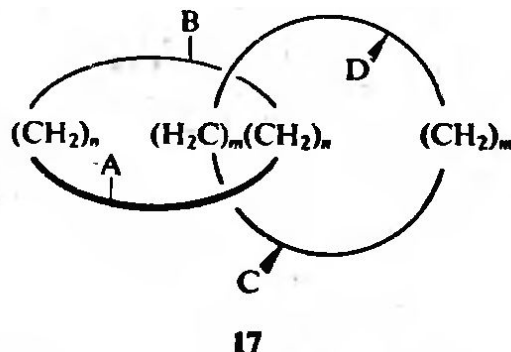
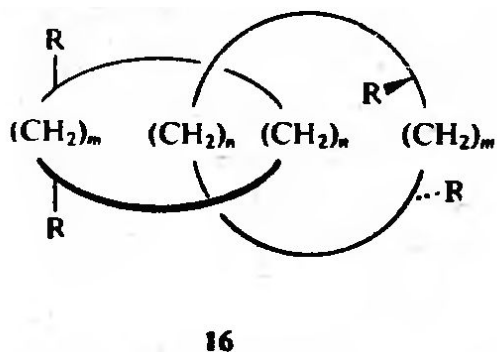
**По стереохимическим признакам для простых карбоциклических [2]-катенанов можно сформулировать следующие положения:**

1. Незамещенные катенаны не могут существовать в виде антиподов.
2. Катенаны, замещенные только в одном из двух циклов, по стереохимии сходны с соответствующими некатенановыми макроциклами.
3. Катенаны, в которых каждый цикл содержит два заместителя у одного и того же атома, стереохимически относятся к алленам и спиросоединениям. Если каждый цикл имеет два заместителя А и В, как в соединении 15, то необходимым и достаточным условием существования энантиомеров является **А не равно В** [39].

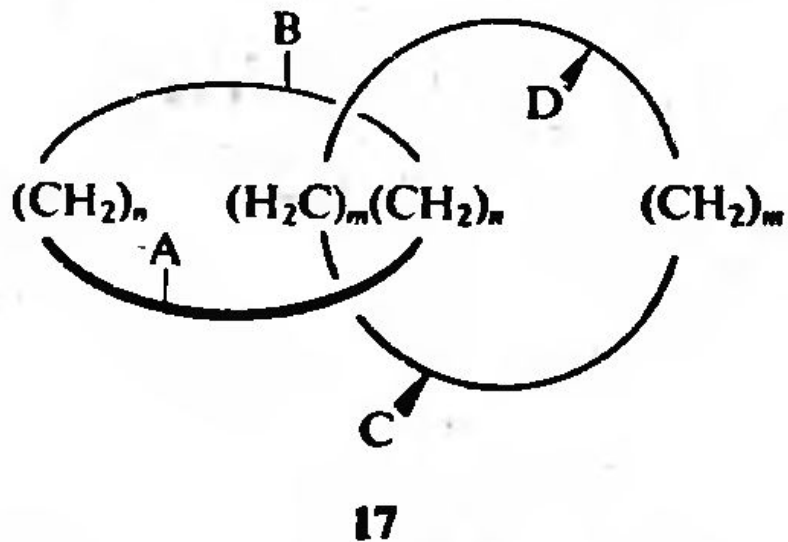




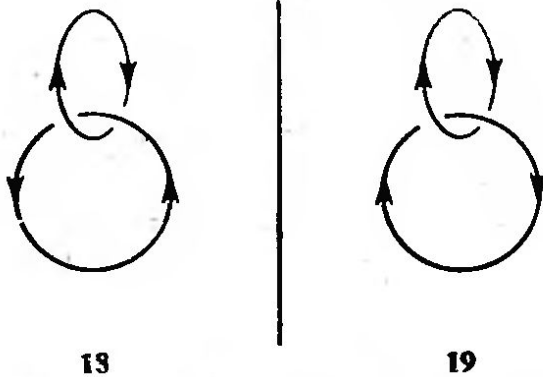
4. Катенаны, в которых каждая молекулярная составляющая имеет два заместителя при разных атомах цикла, как правило, существуют в виде энантиомерных пар. Однако отмечено, что наличие двух заместителей в катенанах не всегда приводит к появлению энантиомеров. Примером тому служит катенан 16, в котором каждое кольцо имеет два одинаковых заместителя при разных атомах. Сегменты индивидуальных циклов катенана ( $n$  не равно  $m$ ) и конфигурация заместителей таковы, что молекула имеет альтернантную (зермаколь-поворотную) ось симметрии четвертого порядка. Такой катенан не является хиральным, хотя составляющие его циклы диссимметричны.



Однако в других особых случаях, когда каждый цикл катенана имеет плоскость симметрии, катенан в целом может быть хиральным. Так, в соединении 17 один цикл имеет заместители А и В, а другой — С и D, причем А не равно В и С не равно D. Характер циклов ( $n$  равно  $m$  или  $n$  не равно  $m$ ) и заместителей таков, что каждый из них обладает плоскостью симметрии. Поскольку плоскости симметрии двух циклов пересекаются, катенан хирален.

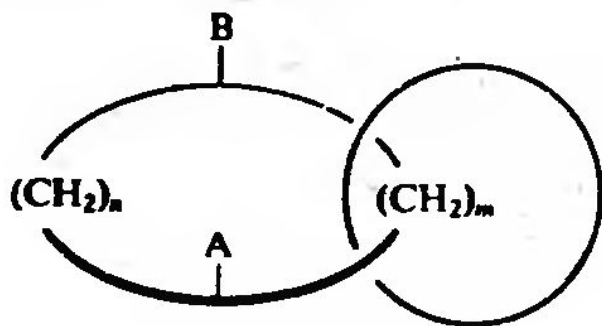


5. Тип энантиомерии, к которому относятся изомеры катенана 15, был впервые отмечен Клоссоном [40] и в более общем виде рассмотрен Прелогом и сотр. [40a], а позднее Крусом [41]. Катенаны 18 и 19 отличаются только обратной последовательностью сегментов в одном из циклов. Это различие делает их циклоэнантиомерами. Для того чтобы такая разница имела место, каждое кольцо катнана должно состоять по крайней мере из трех различных сегментов, если даже каждый из сегментов присутствует в обоих циклах.



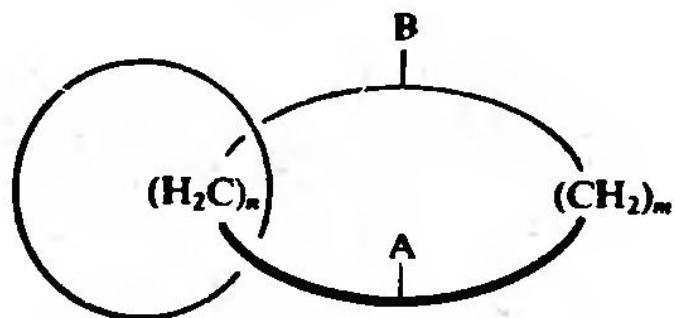
6. Особые случаи возникают, когда один из двух циклов катенана настолько мал или его заместители настолько велики, что свободное вращение одного цикла внутри другого затруднено [38]. Так, катенан **20** может существовать в виде энантиомеров, если объемные заместители **A** и **B** препятствуют свободному внутреннему вращению циклов.

Если в катенане **20** не только  $A \neq B$ , но и  $n \neq m$ , возникает другой вид стереоизомерии: оба стереоизомера **21** и **22** могут быть разделены на антиподы.



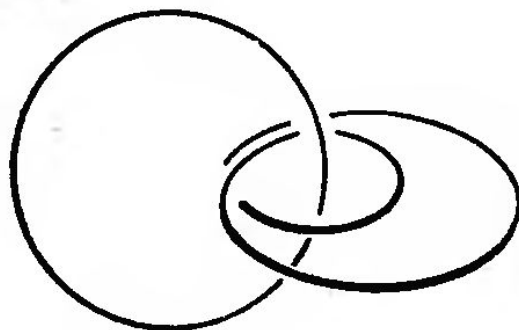
**20:**  $n = m; A \neq B$

**21:**  $n \neq m; A \neq B$



**22:**  $n \neq m; A \neq B$

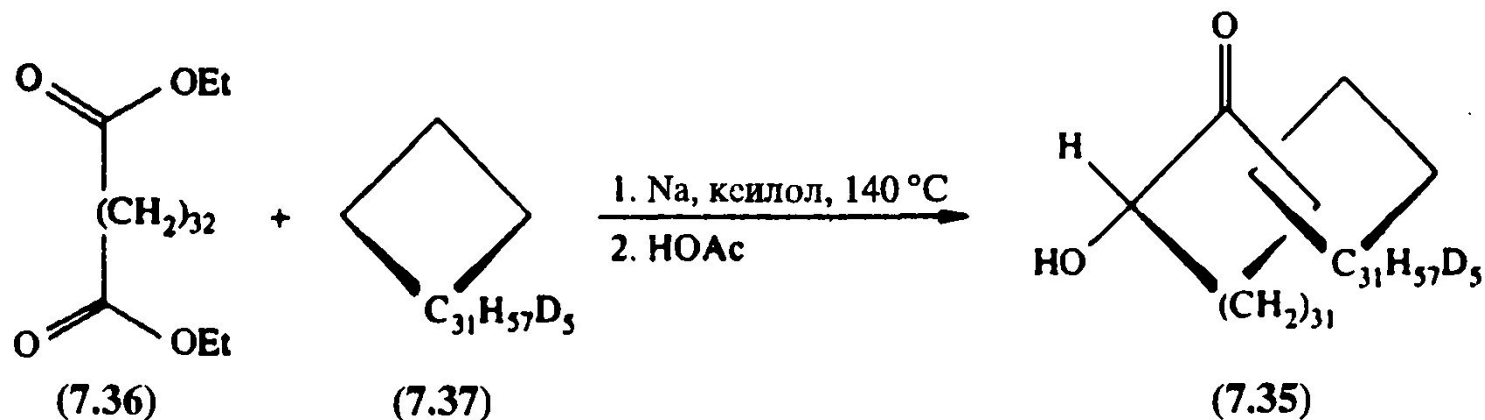
7. [2]-Катенан **6**, имеющий число витков  $\alpha = 2$ , не идентичен своему зеркальному изображению и поэтому должен быть оптически активным. Такой вид изомерии соответствует соотношению зеркальных изображений  $\alpha$ - и  $\beta$ -спирали.



**6**

## СИНТЕЗ

### 1) СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД

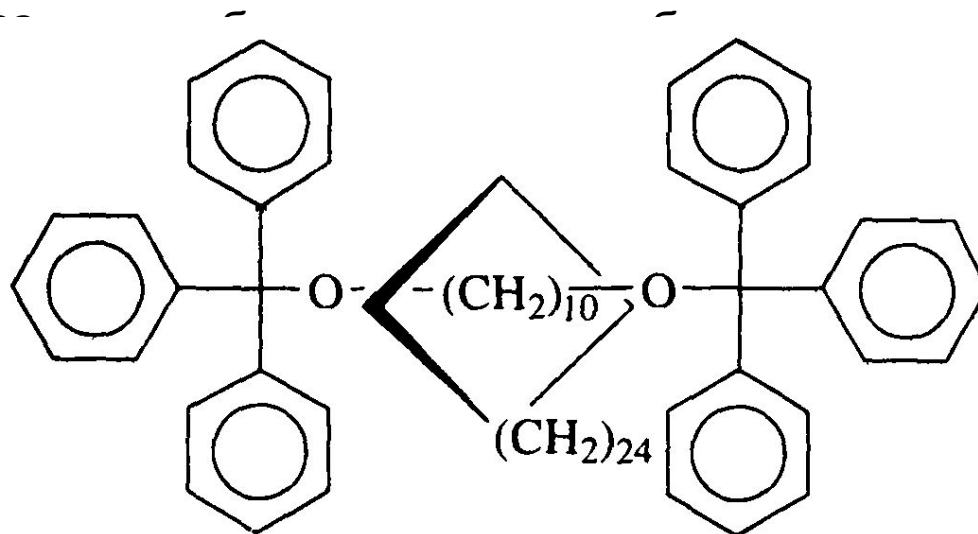


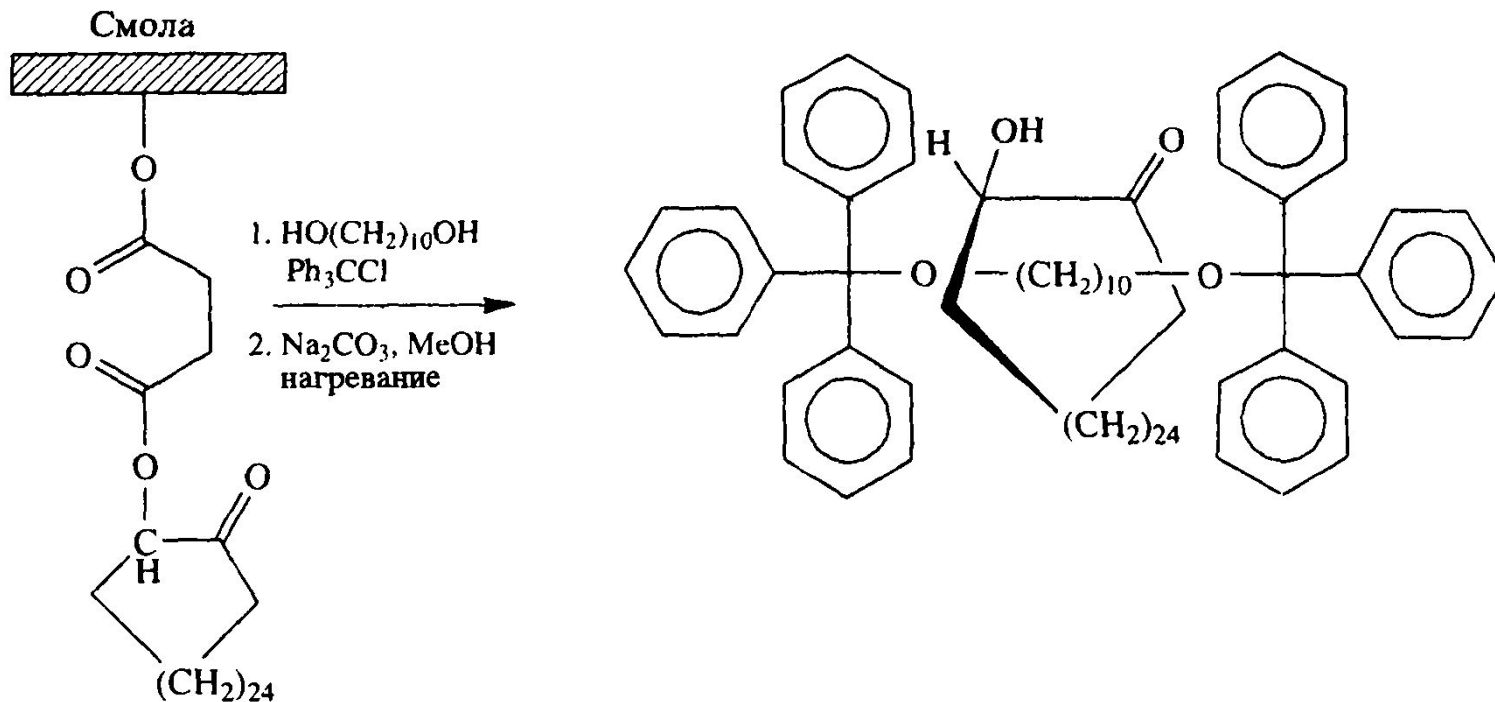
Статистический подход впервые был использован при синтезе [2]катенана циклизацией длинноцепочечного диэфира, протетого сквозь цикл дейтерированного циклоалкана (E. Wasserman, 1960). Хотя общий выход реакции менее 1%, существование катенана было четко доказано. Сравнительно полярное соединение — [2]катенан — вместе с другими полярными продуктами макроциклизации и исходными веществами отделили от свободного циклоалкана. Затем разорвали цикл ацилоина и собрали неполярную фракцию.

**Статистический подход** использовали также и в синтезе ротаксанов.

Ротаксаны

и псевдоротаксаны получили кипячением при **120 °С** большого числа циклических углеводородов, содержащих **11-39 групп  $-\text{CH}_2-$** , с линейным углеводородом, содержащим концевые **трифенилметильные** запирающие группы. Обнаружили, что при такой температуре циклы больших размеров случайным образом «проскальзывают» через концевые трифенилметильные группы. При охлаждении в этой смеси образуется небольшое количество (менее 2%) ротаксана. Было найдено, что при комнатной температуре ротаксаны, содержащие макроциклы менее **C<sub>29</sub>**, стабильны и не распадаются на компоненты, тогда как макроциклы C<sub>29</sub> и более крупные не образуют ротаксаны.





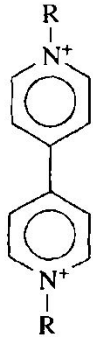
Чтобы увеличить статистические выходы, проводили повторяющиеся реакции с циклическим компонентом, иммобилизованным на твердой подложке. Так, макроцикл **C28** был ковалентно закреплен на поверхности смолы и обработан **70 раз** гантелевидным линенным компонентом, получаемым из декандиола-1,10 и тритилхлорида. Образовавшийся стабильный ротаксан отделяли от смолы и очищали от примесей, выход составил 6%. Это соединение было исследовано ИК-спектроскопией и другими методами, основанными на деструкции вещества.



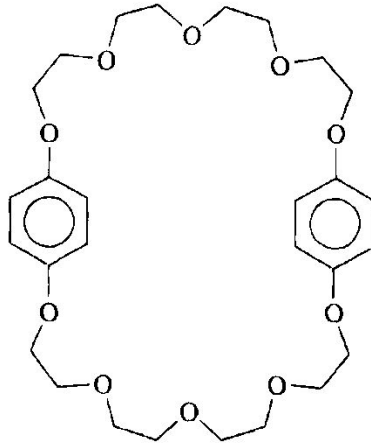
## УПРАВЛЯЕМЫЙ (НАПРАВЛЕННЫЙ) СИНТЕЗ

Очевидная стратегия направленного синтеза катенана и ротаксана - стимулирование процесса продевания (ассоциация) реагентов перед реакциями циклизации или запираения, которые ковалентно фиксируют весь ансамбль. Если реагенты предварительно ассоциированы в растворе в виде самособранного комплекса хозяин—гость (константа связывания сравнительно велика), то высока вероятность того, что и во время реакции они будут предорганизованы желаемым способом. Обычно этот предреакционный комплекс хозяин—гость является псевдоротаксаном и представляет собой самособранный темплат для ковалентного синтеза собственно ротаксанов и катенанов.

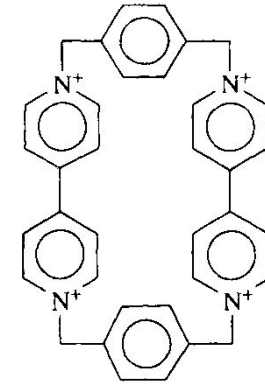
## УПРАВЛЯЕМЫЙ СИНТЕЗ



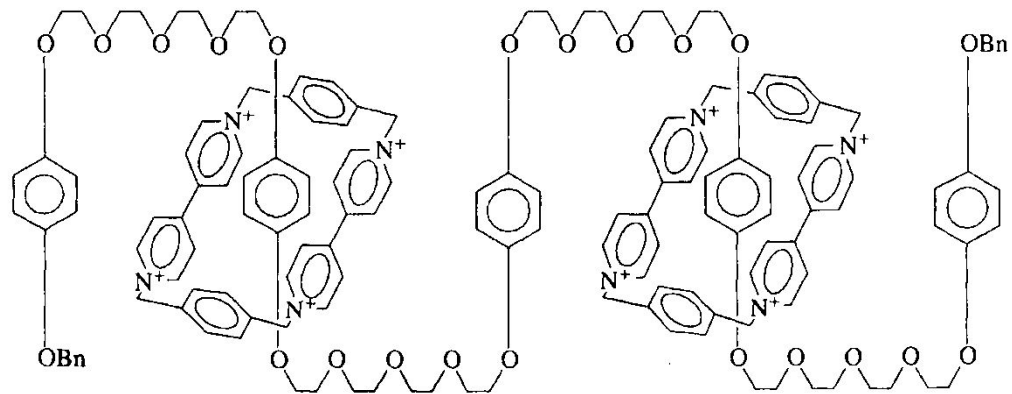
Паракват (R = Me)  
(3.92)



(3.95)



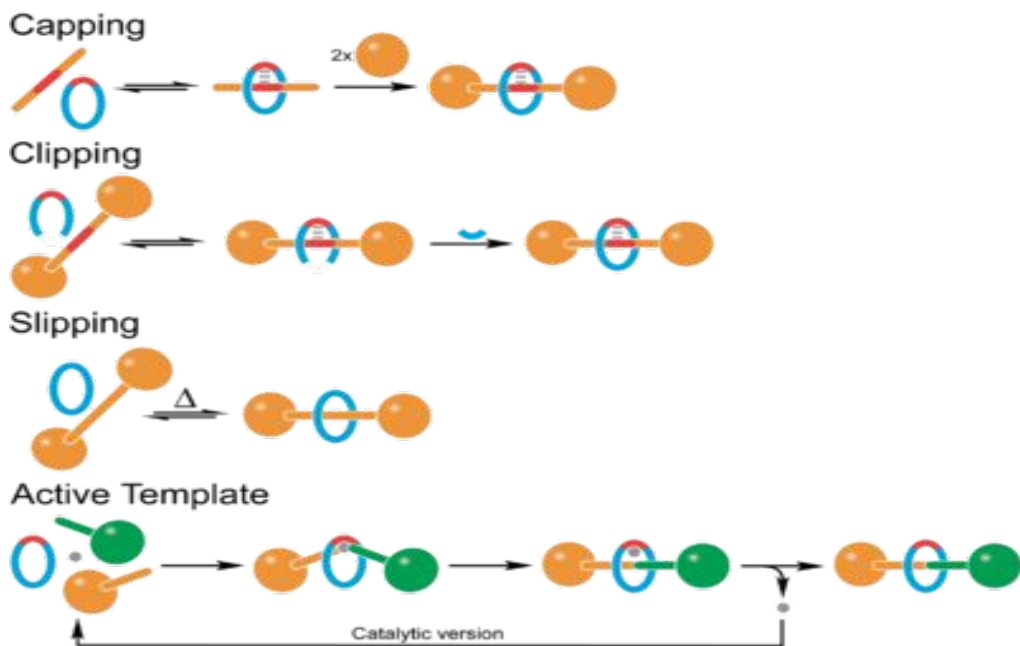
R = Me константа связывания  $K(\text{Me}_2\text{CO}) = 17 \text{ M}^{-1}$ , тогда как для R =  $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3$   $K(\text{Me}_2\text{CO}) = 2520 \text{ M}^{-1}$



(7.42)



**Рис. 7.39.** Способы синтеза ротаксанов путем самосборки электроноизбыточных и электронодефицитных арильных фрагментов. (Воспроизведено с разрешения *Arwood J.L., Davies J.E.D., MacNicol D.D. and Vögtle F. Comprehensive supramolecular chemistry. Oxford: Pergamon, 1996. Vol. 9. P. 93*)



## Закупорочный метод (Продевание)

Синтез ротаксанов может осуществляться с помощью

«закупоривания» гантелевидной молекулы с продетым циклом.

## Циклизация (Защелкивание)

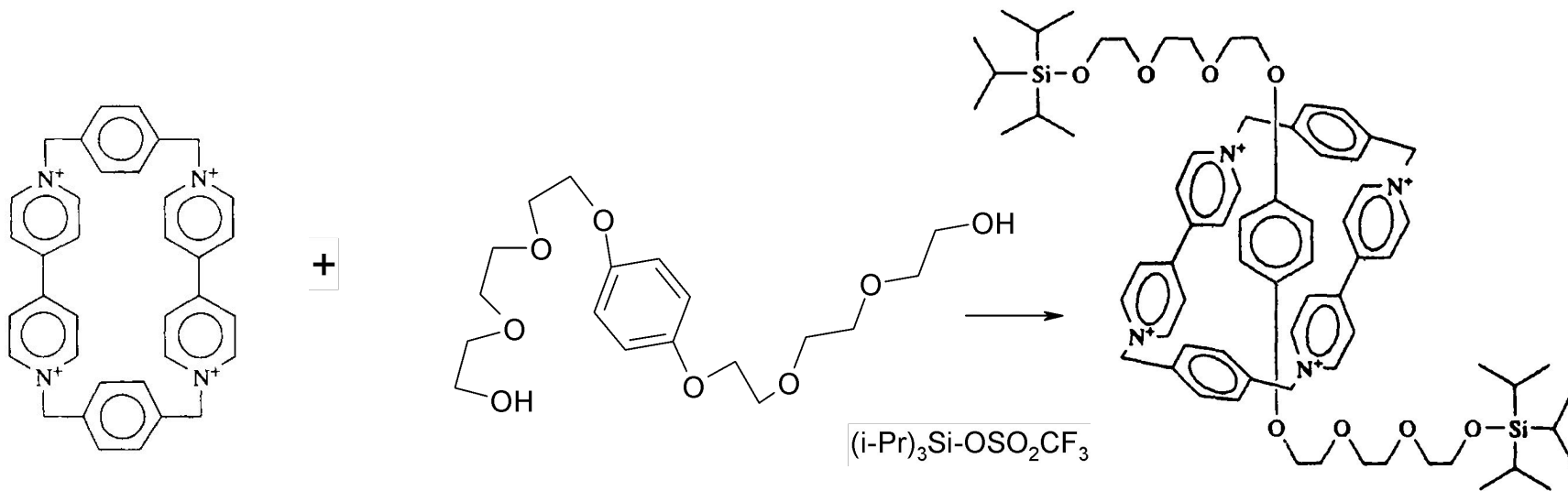
Этот метод заключается в циклизации молекулы-кольца вокруг основной молекулы.

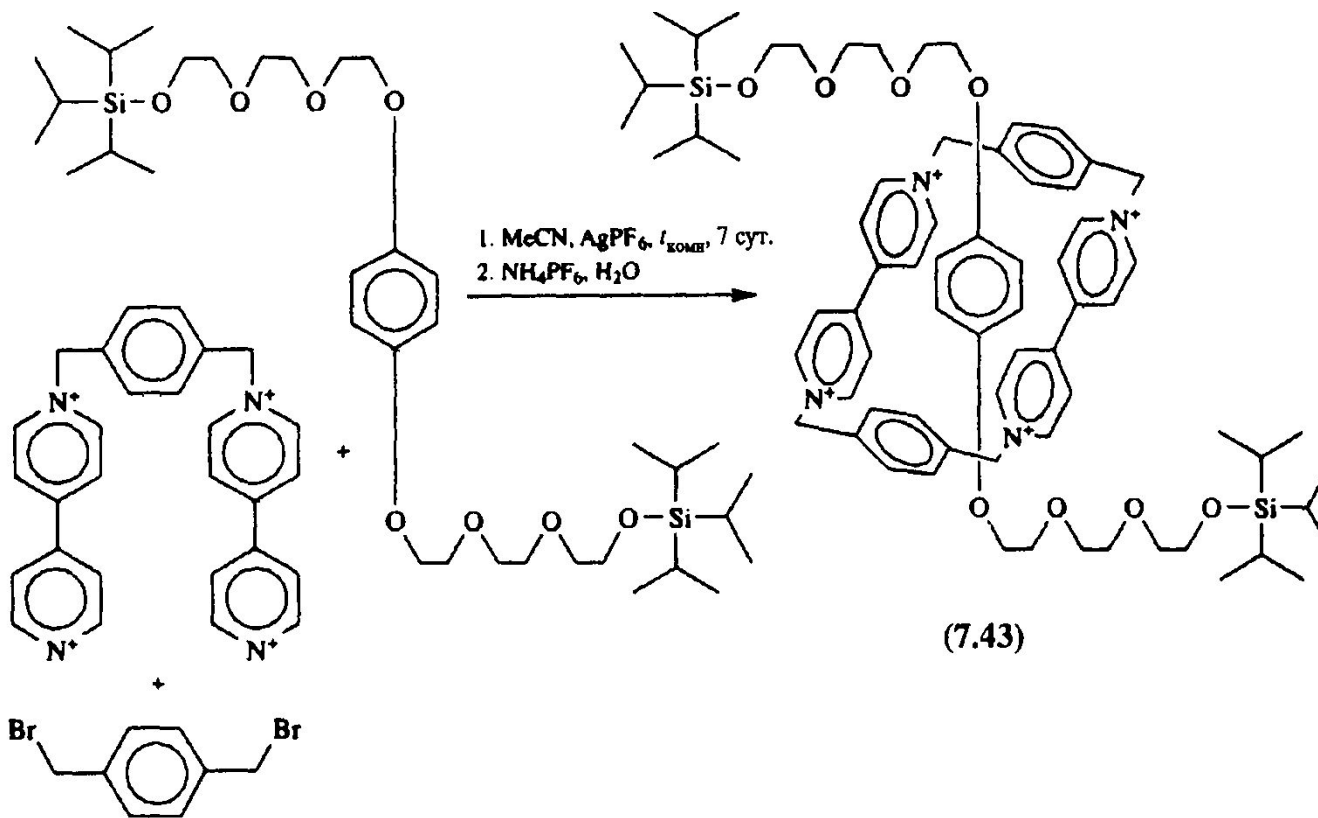
## Проскальзывание

Метод использует кинетическую устойчивость ротаксана. При повышенной температуре макроцикл может пройти через ограничительные части гантелевидной молекулы и остаться там после

## Метод «продевания»

Реакция [2]псевдоротакасанов, образованных диолом и бипиридиновым рецептором, с три(изопропил)силилтрифторметансульфонатом в присутствии лутидина (диметилпиридин) приводит к соответствующим триизопропилсилилированному [2]ротаксану с выходом 21% (Стоддард)



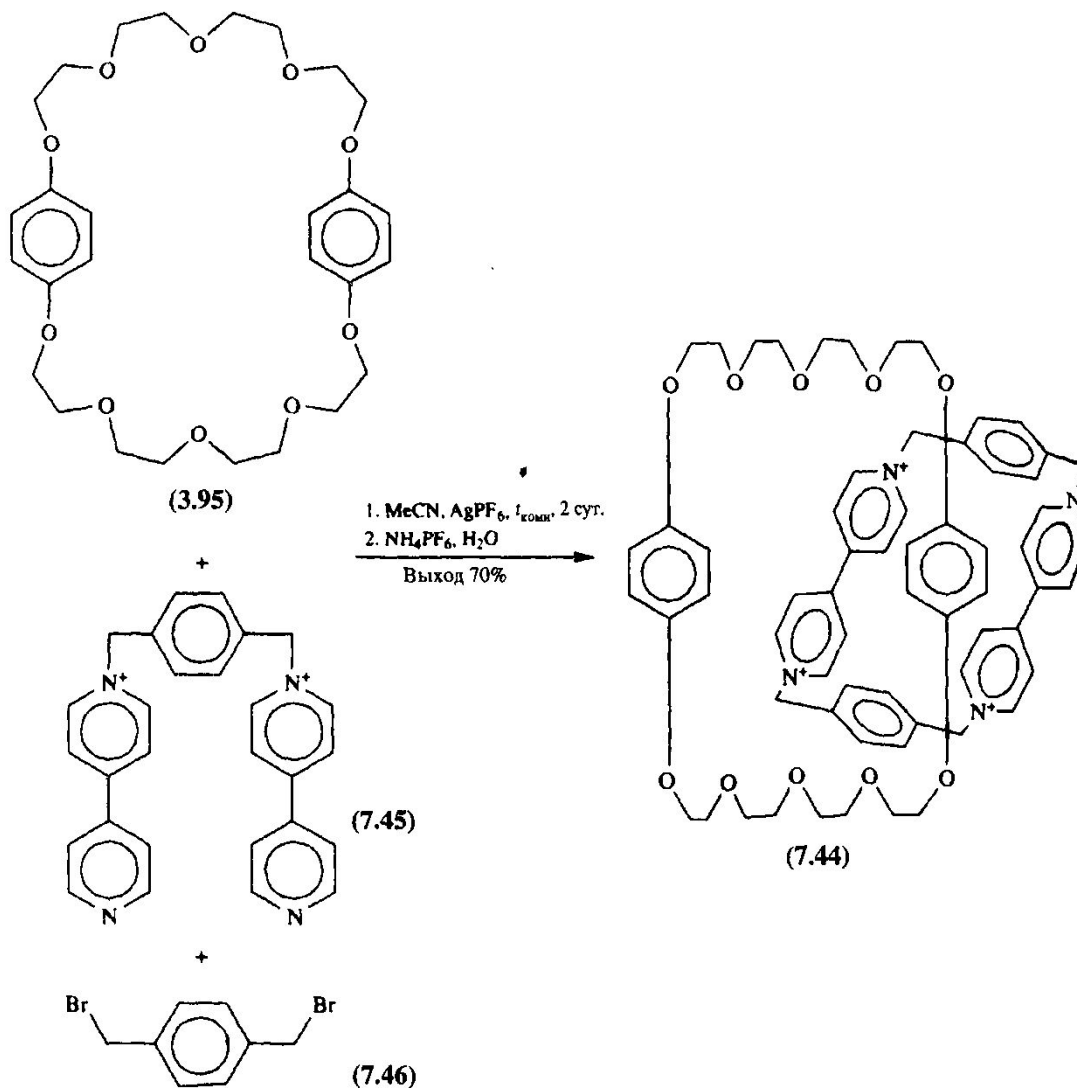


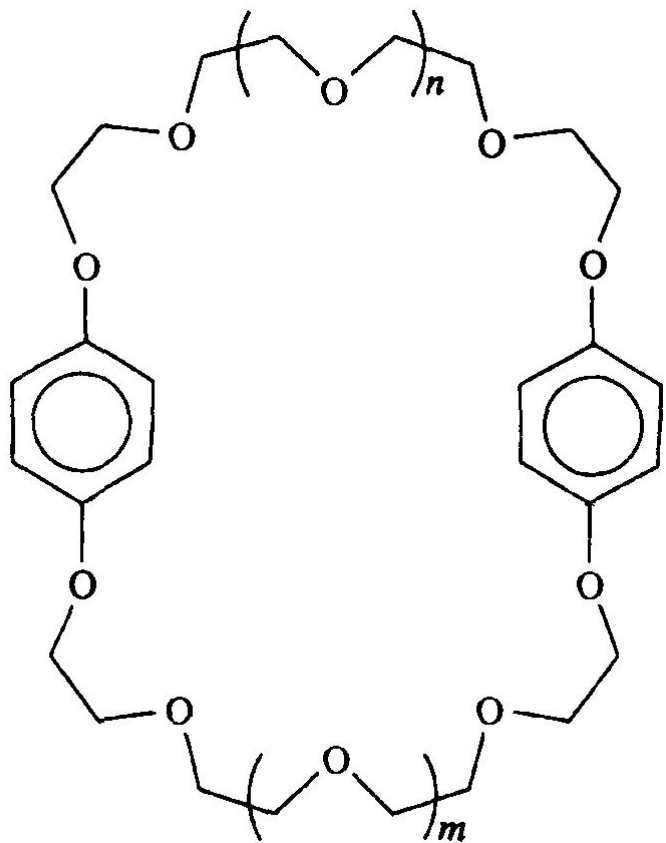
Это же соединение с выходом 14% было  
 получено методом «защелкивания», в  
 котором использована  
 триизопропилсилилированная нить

# Темплатный синтез [2]катенана методом защелкивания

70% -three component mode

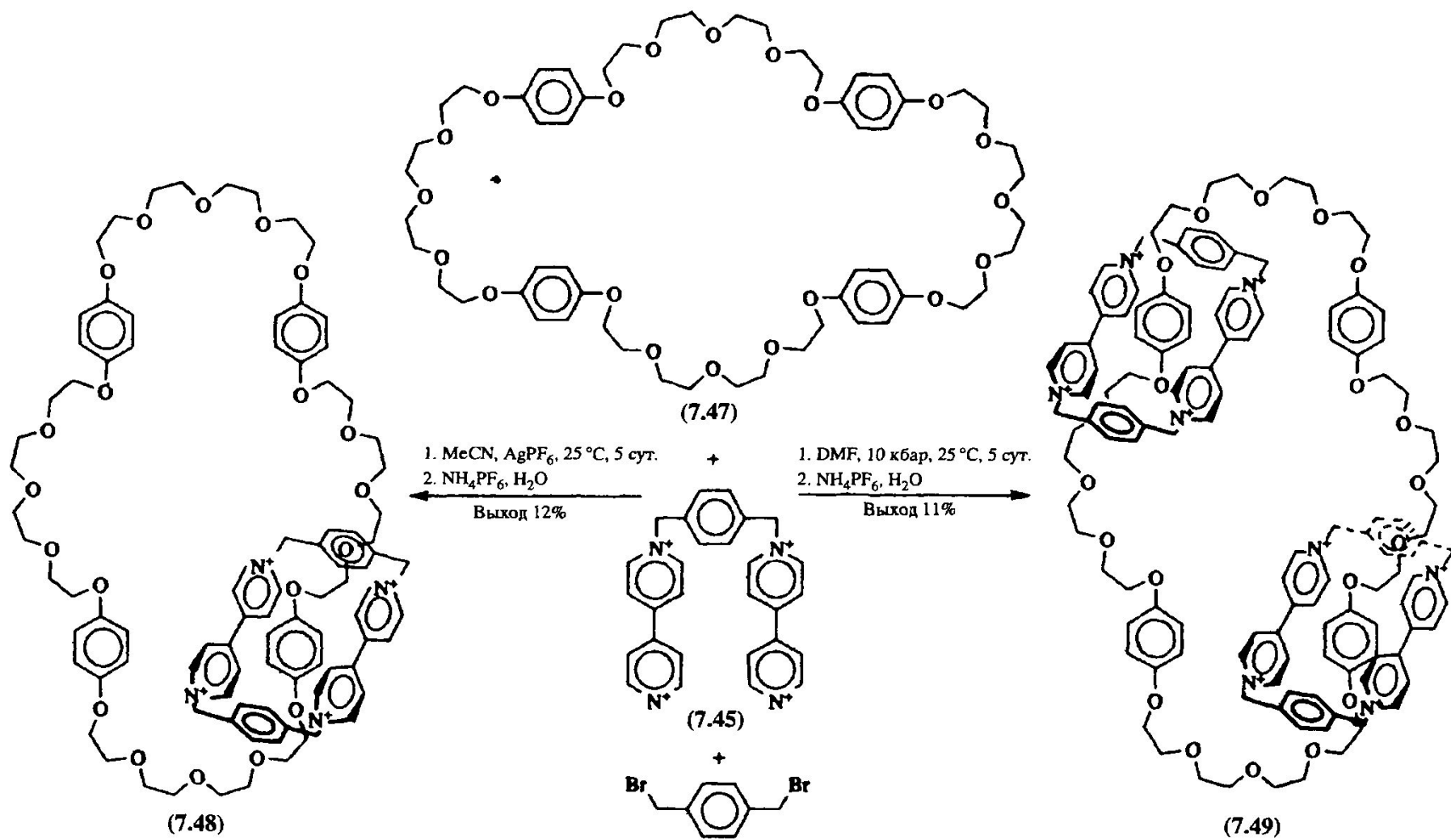
42% - five component mode; NMR  $\delta$  5.7; 3.45; 6.16



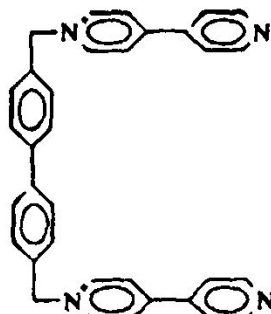
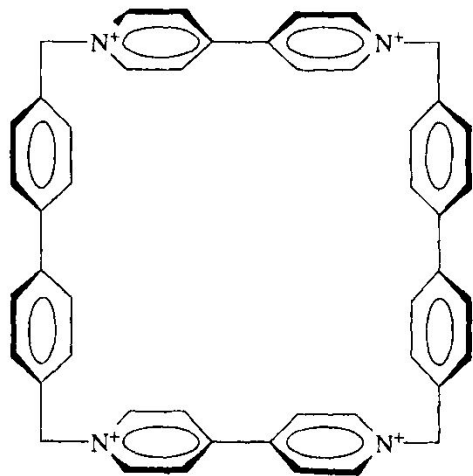


Краун-эфир	<i>n</i>	<i>m</i>	Выход, %
31-Краун-9	0	1	10
34-Краун-10	1	1	70
37-Краун-11	2	1	55
40-Краун-12	2	2	54
43-Краун-13	3	2	40
46-Краун-14	3	3	49

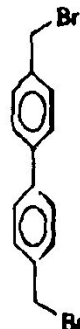
# Синтез [3]катенана методом защелкивания



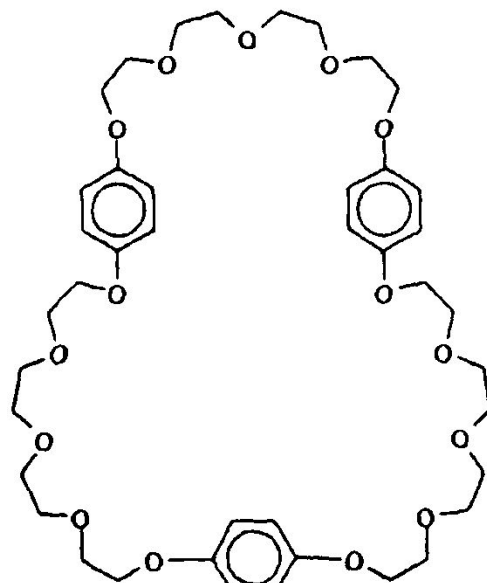




(7.51)

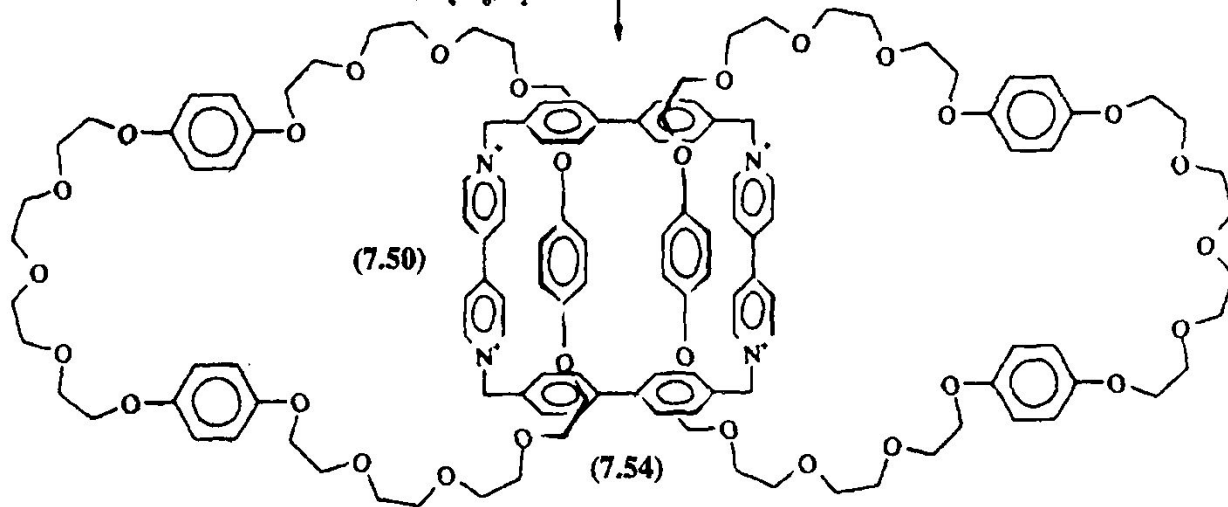


(7.52)



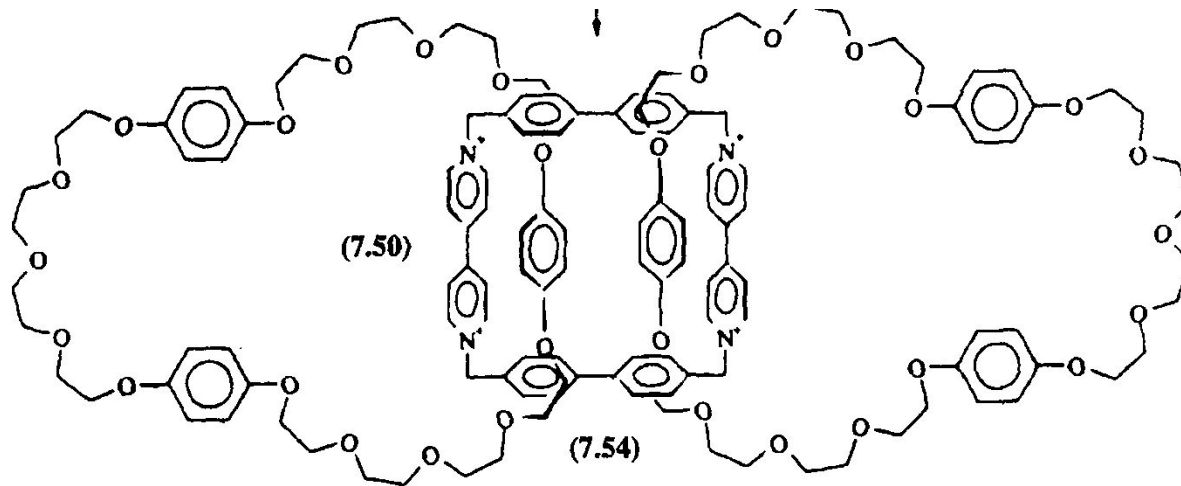
(7.53)

1. MeCN, t<sub>компл</sub>, 21 день  
2. NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>O

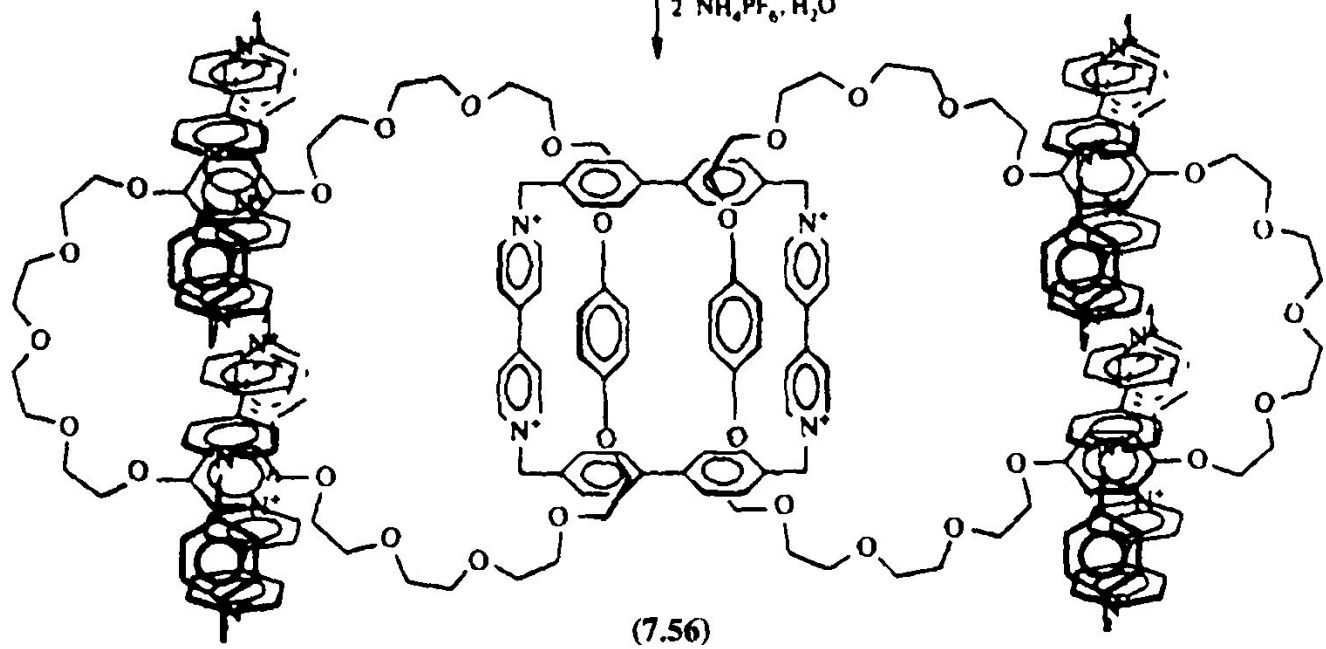


(7.50)

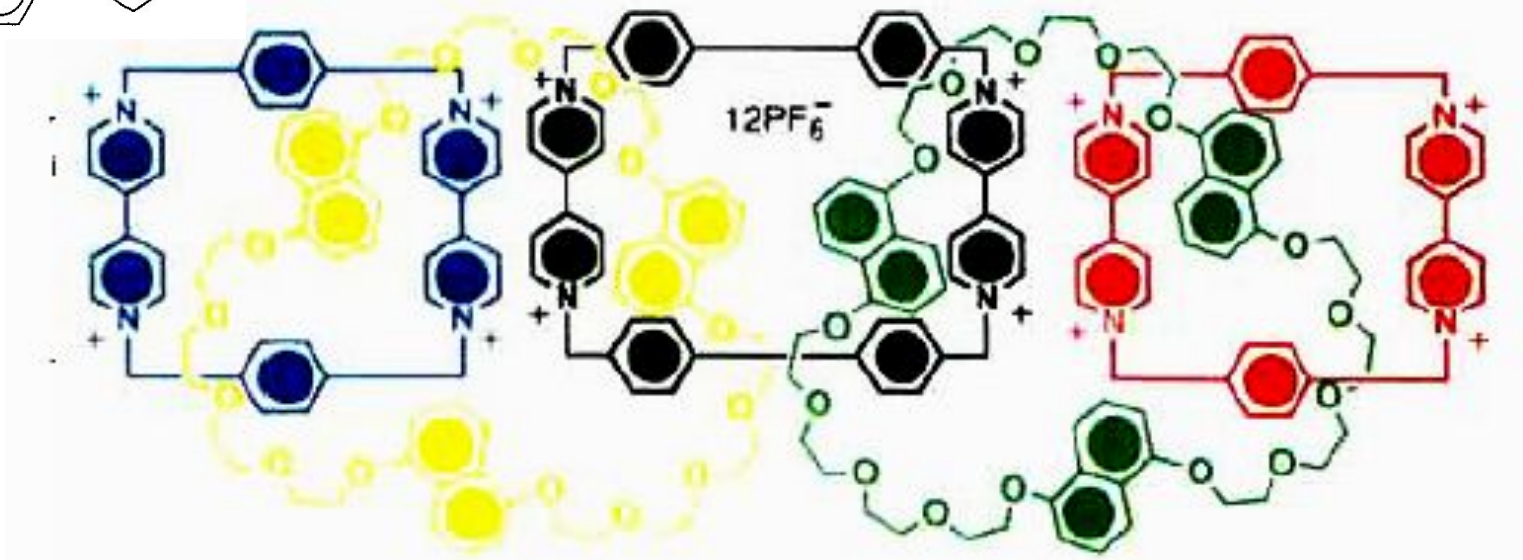
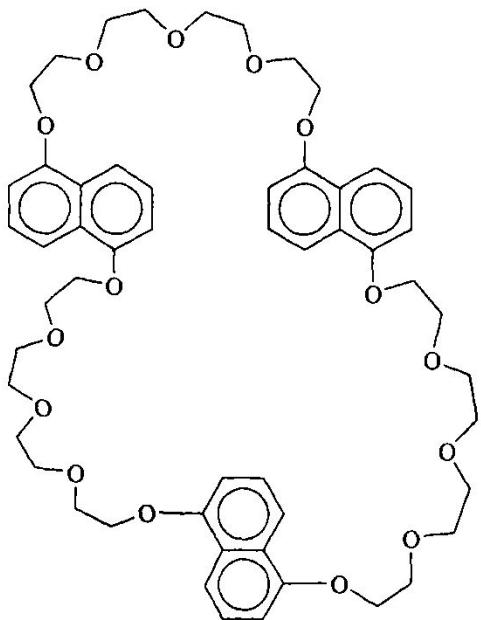
(7.54)

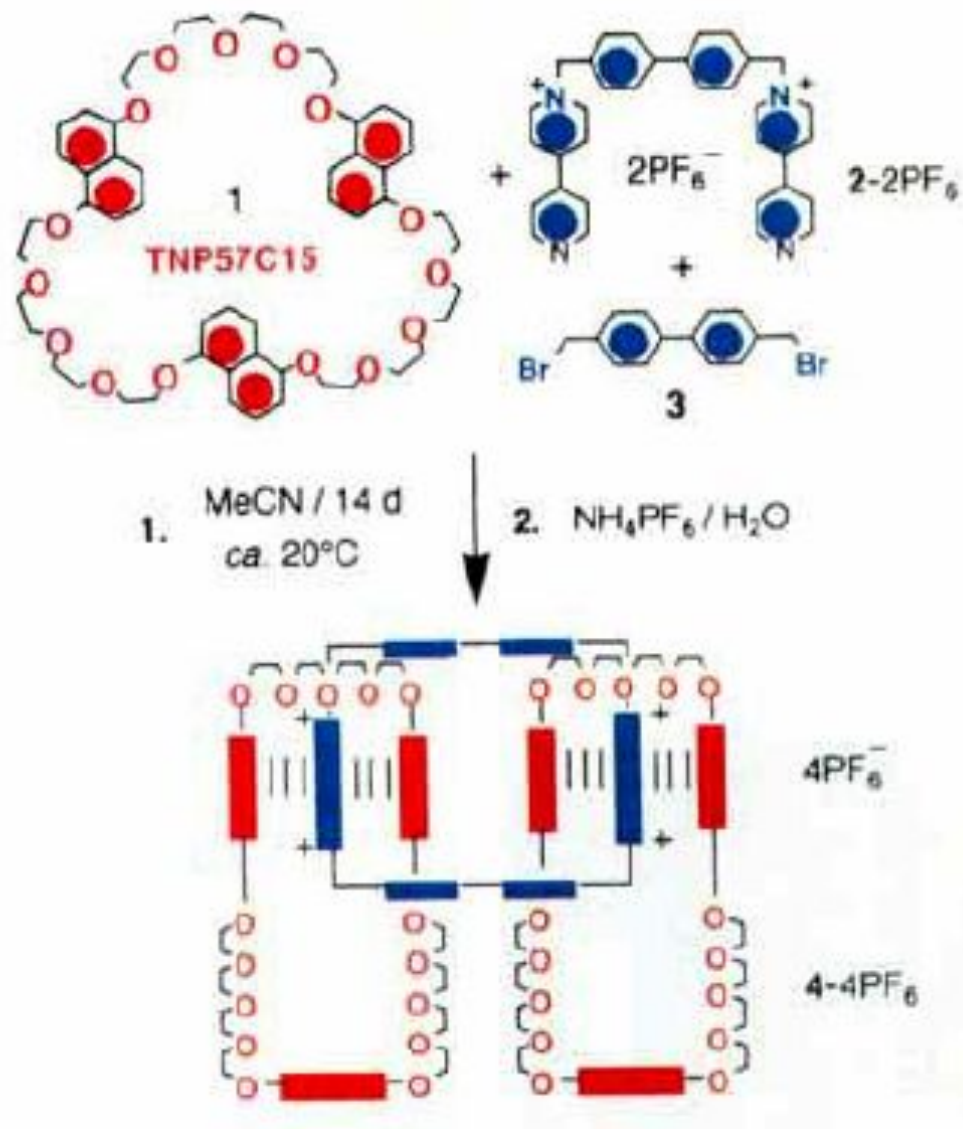


1 (7.45) + (7.46), DMF, 11-14 кбар,  $t_{\text{комр}}$  8 сут.  
 2  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ,  $\text{H}_2\text{O}$



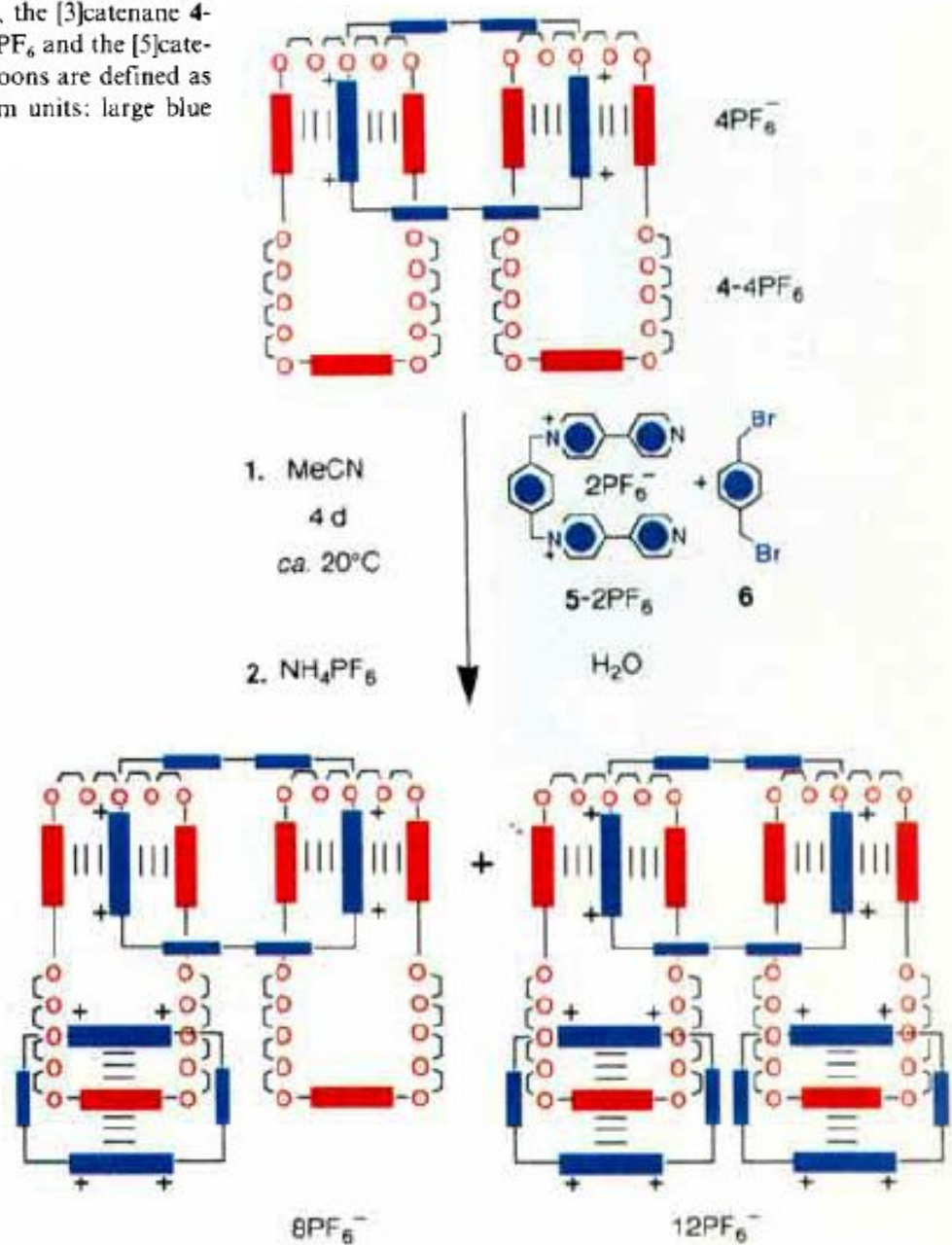
**Olympiadane** Dr. David B. Amabilino, Peter R. Ashton, Dr. Anatoli S. Reder, Dr. Neil Spencer and Prof. J. Fraser Stoddart // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1994, 33. # 12, 1286





Scheme 1. The two-step template-directed synthesis of, firstly, the [3]catenane **4-4PF<sub>6</sub>** from **1**, **2-2PF<sub>6</sub>**, and **3**, and secondly, the [4]catenane **7-8PF<sub>6</sub>** and the [5]catenane **8-12PF<sub>6</sub>** from **4-4PF<sub>6</sub>**, **5-2PF<sub>6</sub>**, and **6**. The chemical cartoons are defined as follows: *p*-phenylene rings: small blue rectangles; bipyridinium units: large blue rectangles; 1,5-dioxynaphthalene rings: red rectangles.

Scheme 1. The two-step template-directed synthesis of, firstly, the [3]catenane **4-4PF<sub>6</sub>** from **1**, **2-2PF<sub>6</sub>**, and **3**, and secondly, the [4]catenane **7-8PF<sub>6</sub>** and the [5]catenane **8-12PF<sub>6</sub>** from **4-4PF<sub>6</sub>**, **5-2PF<sub>6</sub>**, and **6**. The chemical cartoons are defined as follows: *p*-phenylene rings: small blue rectangles; bipyridinium units: large blue rectangles; 1,5-dioxynaphthalene rings: red rectangles.



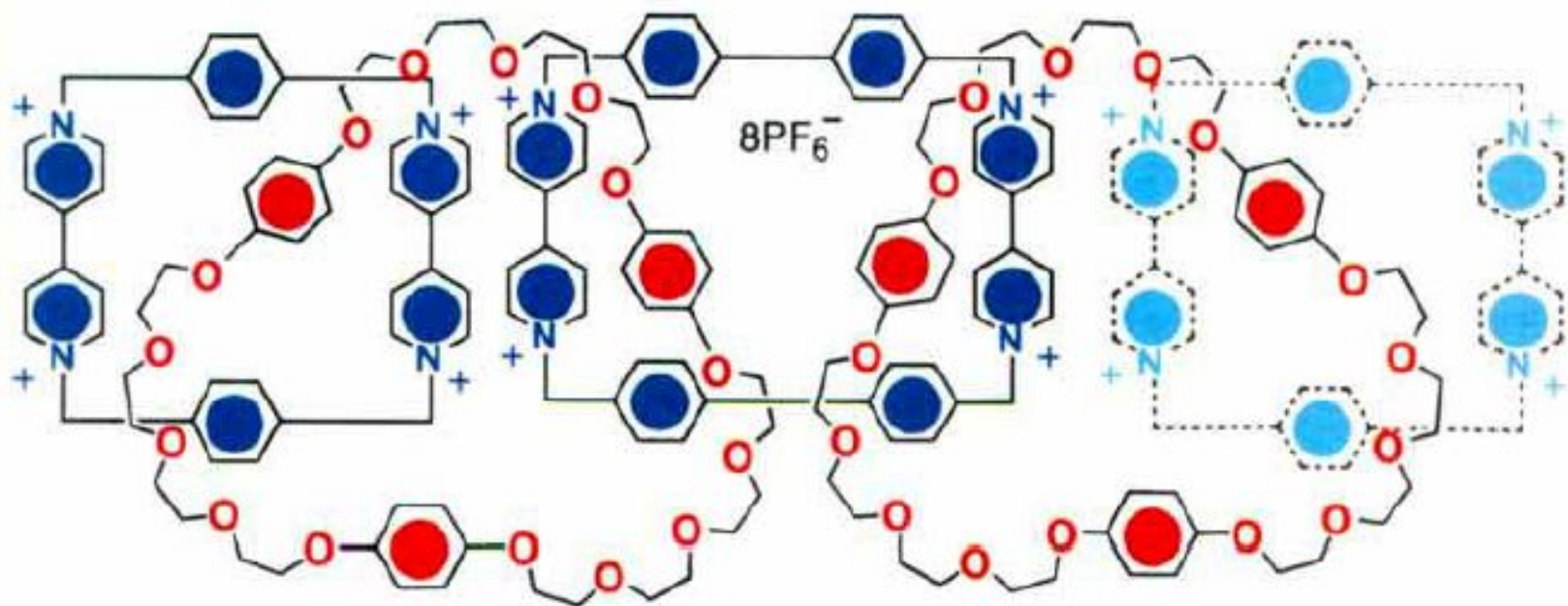


Fig. 2. The structure of the [4]catenane (solid-line drawing) comprising two tris-*p*-phenylene[51]crown-15 macrocycles, and the cyclophanes, cyclobis(paraquat-*p*-phenylene) and cyclobis(paraquat-4,4'-biphenylene). The [5]catenane (solid- plus dotted-line drawing) contains an additional cyclobis(paraquat-*p*-phenylene) macrocycle.

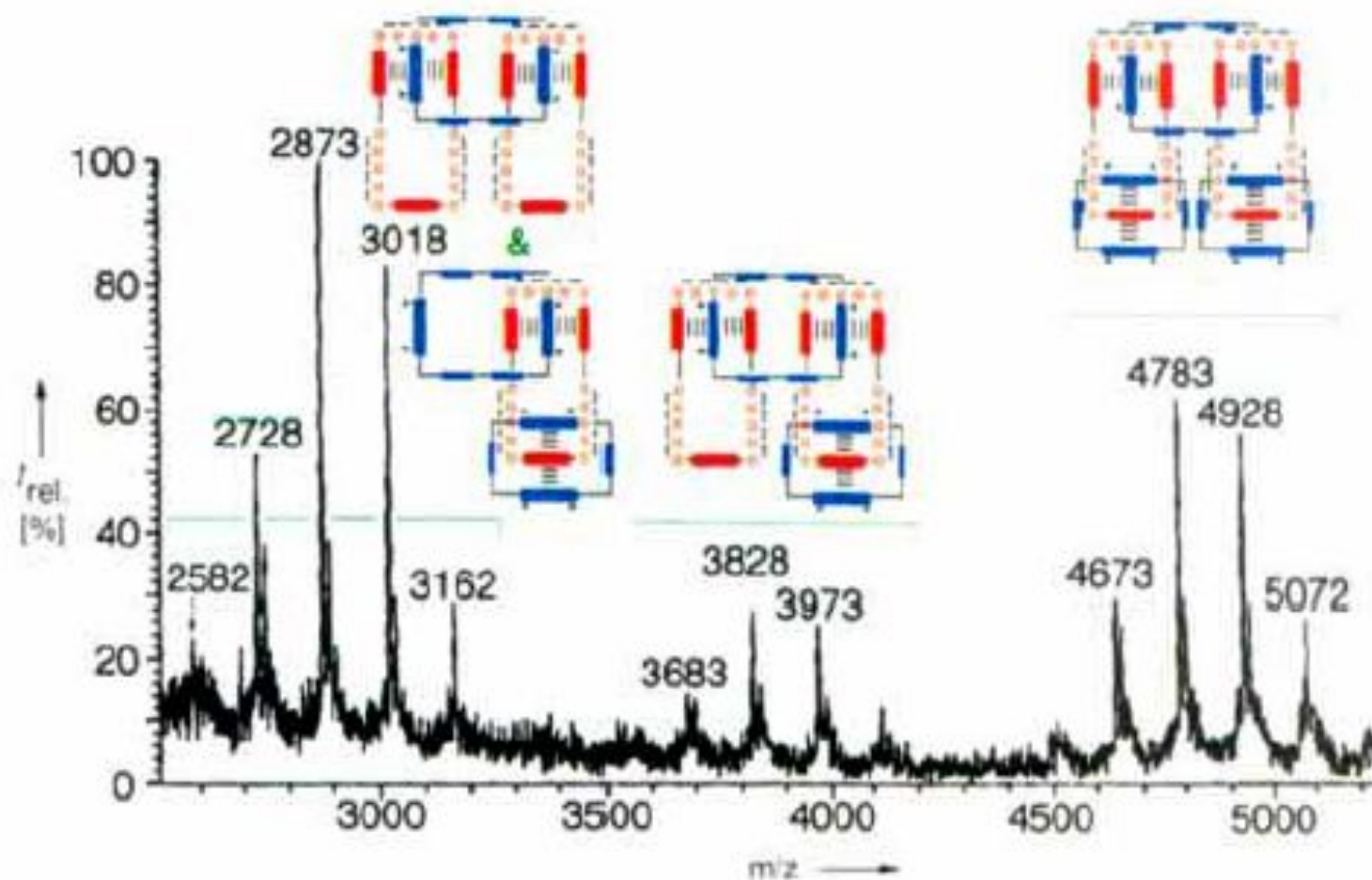


Fig. 4. The high-mass region of the positive-ion LSI mass spectrum of 8-12PF<sub>6</sub>, showing the sequential loss of hexafluorophosphate counterions, as well as the stepwise loss of the two smaller tetracationic cyclophanes and one of the macrocyclic polyethers.

Scheme 2. Fragmentation sequence in the LSI mass spectrum of 8-12 PF<sub>6</sub>. The large red rectangle represents the macrocyclic polyether **1**, the small blue rectangle, cyclobis(paraquat-*p*-phenylene) tetrakis(hexafluorophosphate), and the large blue rectangle, cyclobis-(paraquat-4,4'-biphenylene) tetrakis(hexafluorophosphate). The masses given correspond to the peaks observed in the mass spectrum of 8-12 PF<sub>6</sub>.

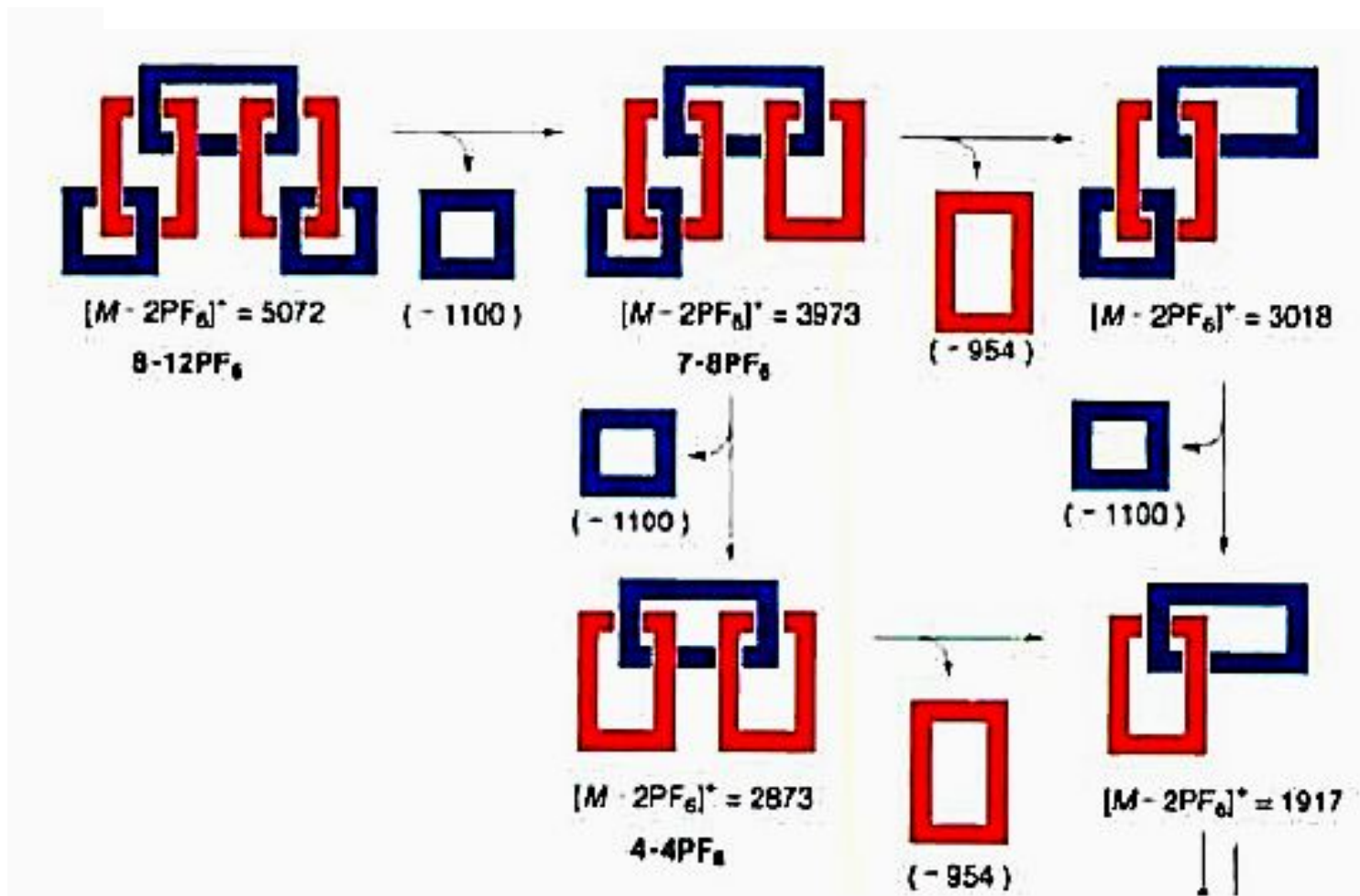






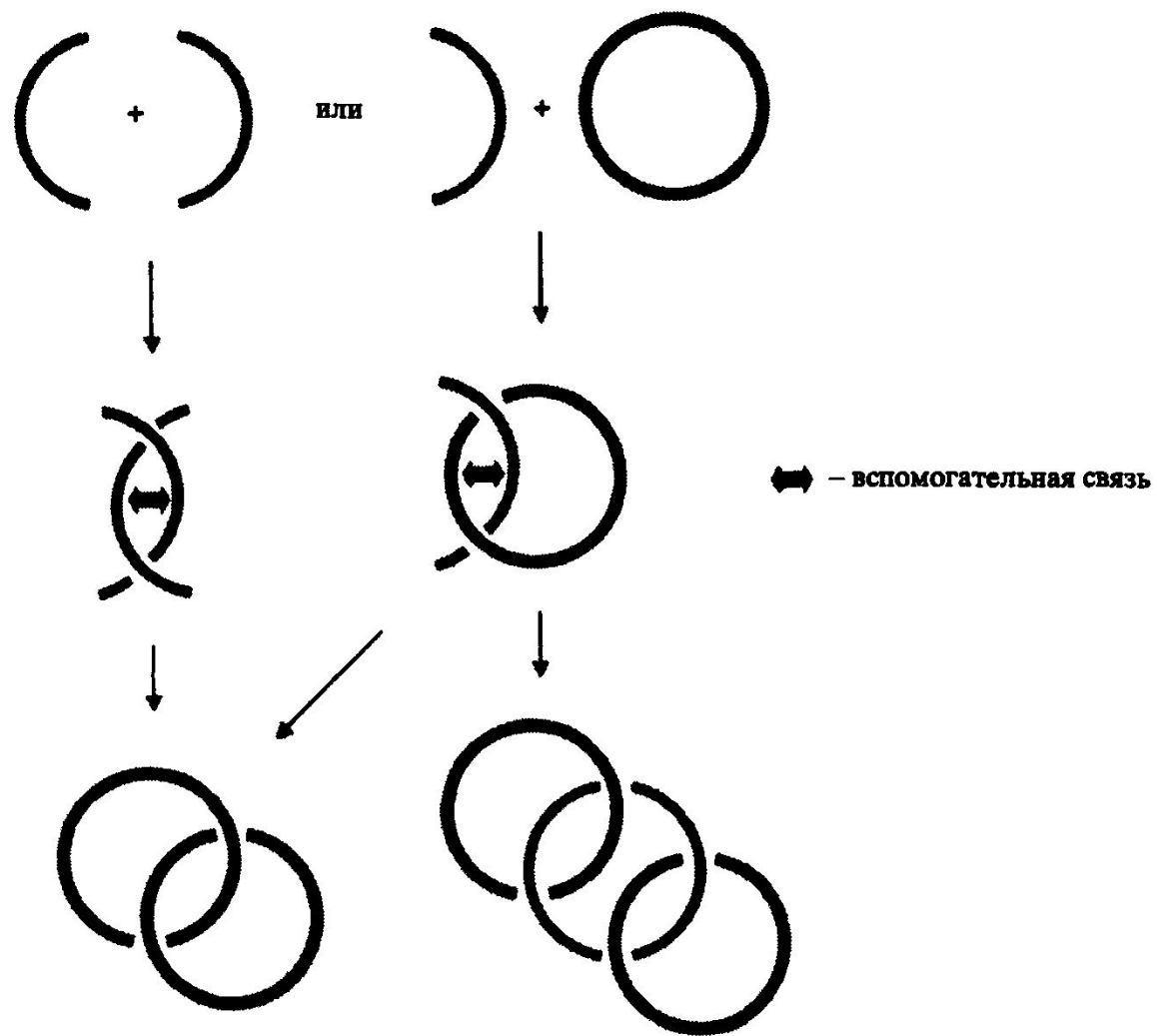
Fig. 3. The violet bands of the [4]catenane 7-8  $\text{PF}_6$  and the [5]catenane 8-12  $\text{PF}_6$  after column chromatography of the reaction mixture with  $\text{MeOH}/2\text{M NH}_4\text{Cl(aq)}/\text{MeNO}_2$  (7:2:1) on silica gel for 24 h. Note that the unchanged [3]catenane 4-4  $\text{PF}_6$  has already been eluted from the column and is contained in the two conical flasks.

## **Принцип «вспомогательной связи» в синтезе катенанов**

Благодаря возможности конструирования самособирающихся систем хозяин—гость синтез катенанов стал программируемым. При этом зацепление, осуществляемое методами самосборки, фиксируется ковалентной модификацией.

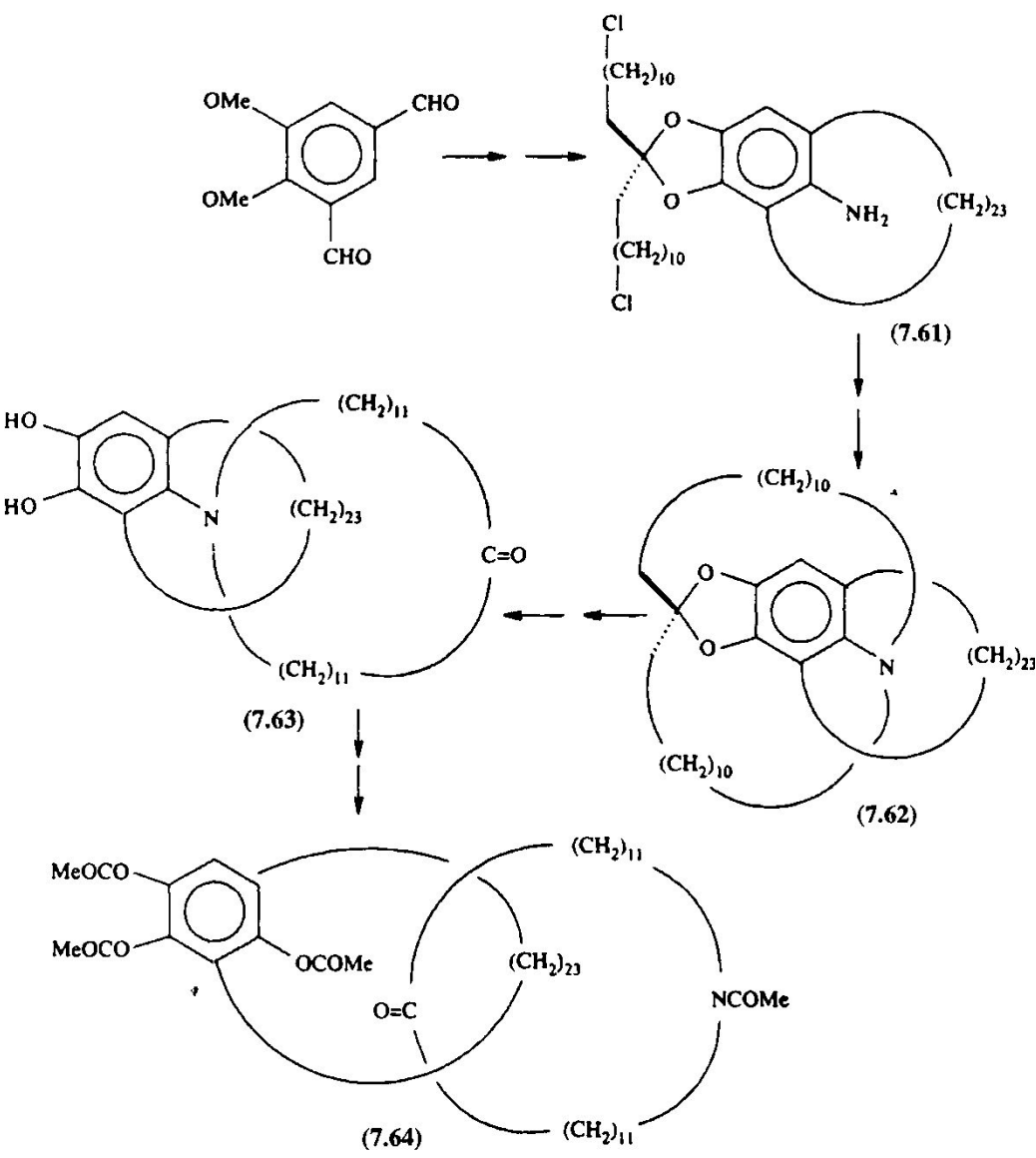
С учетом синтеза катенанов концепцию хозяин—гость можно обобщить в виде **принципа «вспомогательной связи»**, согласно которому хозяин и гость в начальном комплексе, полученном с помощью самосборки, не различимы.

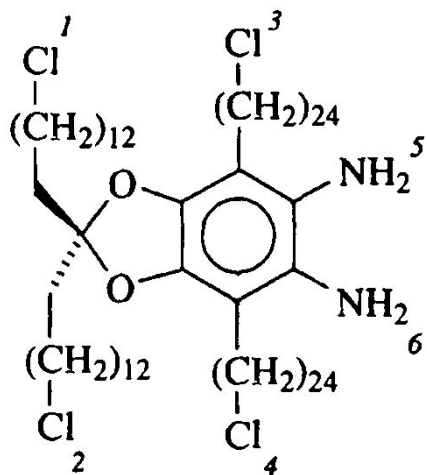
В соответствии с этим принципом также не имеет значения, какие силы удерживают их вместе. Они могут быть электростатическими силами, ковалентными, координационными или водородными связями и т.д. **Вспомогательная связь** — это инструмент настройки, с помощью которого реагенты удерживаются в заданной позиции, обеспечивающей получение желаемого катенанового продукта.



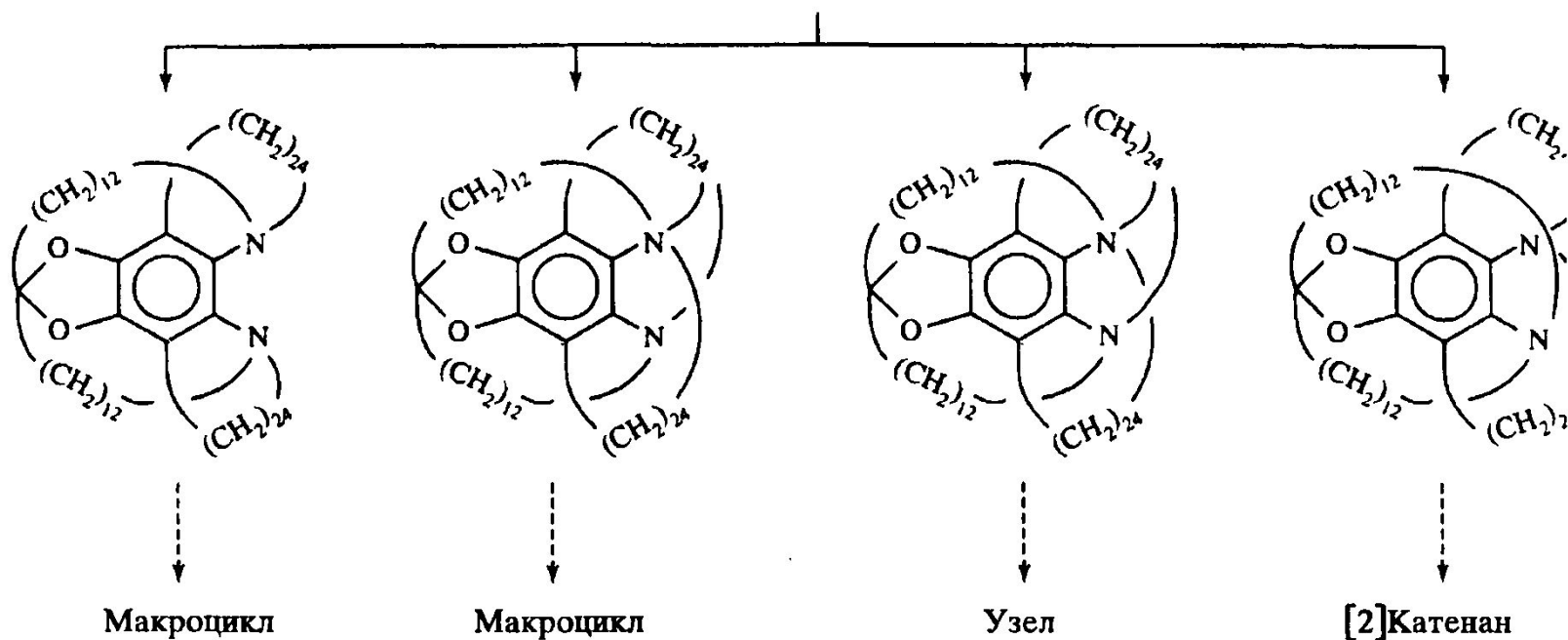
**рис. 7.45.** Принцип вспомогательной связи в приложении к синтезу [2]- и [3]катенанов. Вспомогательная связь может быть ковалентной, координационной или нековалентной

Впервые принцип вспомогательной связи был использован в направленном синтезе углеводородных катенанов Дж. Шиллом и А. Люtringхаузом (G. Schill and A. Liittringhaus), в качестве вспомогательной связи выступал стерический барьер. Один из самых элегантных примеров такого подхода показан на схеме (E. Logeman et al., 1981). Эта процедура включает конструирование корандного кольца, содержащего в качестве заместителя первичную аминогруппу. Эффект вспомогательной связи в этом предшественнике обеспечивается негативным темплатным стерическим барьером, который разводит две хлоралкановые «руки» в противоположных направлениях. Эти «руки» атакуют аминогруппу с противоположных направлений



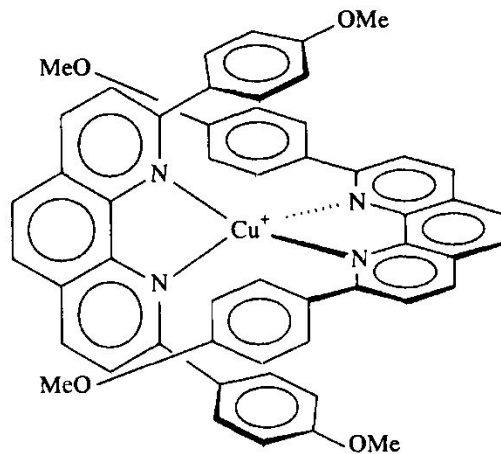


Соединение получили в девять стадий; и его последующая многократная циклизация привела всего лишь к 1.7% продукта, который представляет собой смесь трех различных сцепленных соединений (изомеры).



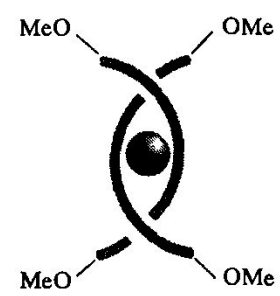
**Рис. 7.47.** Возможные трижды циклизованные интермедиаты на основе соединения (7.66). (Воспроизведено с разрешения Chem. Rev. 1995. Vol. 95. P. 2733)

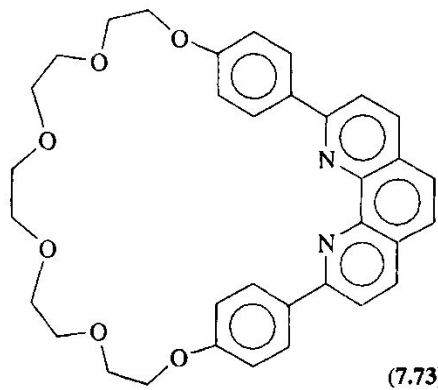
Направленный подход Шилла — пример принципа вспомогательной связи, который хотя весьма элегантен, но требует огромных усилий при синтезе и в конечном счете приводит к низким выходам из-за необходимости тратить энергию на ковалентное связывание. При этом ковалентные связи вынуждают реагенты принимать конформацию, подходящую для образования продукта со сцеплением. Более очевидный и доступный пример вспомогательной связи — это координация с катионом металла, используемая в кинетическом темплатном синтезе для простых реакций макроциклизации, рассмотренных в гл. 3. Этот подход с огромным успехом применил Ж.-П. Соваж (J.-P. Sauvage), Подход Соважа основан на наблюдении (твердо установленном благодаря детальному ЯМР-исследованию), что ионы переходных металлов, например Cu(I), в основном принимают геометрию и в присутствии бидентратных лигандов, таких как 1,10-фенантролин, в основном принимают геометрию и в присутствии бидентратных лигандов, таких как 1,10-фенантролина -с ортогонально



[Cu(7.71)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

геометрию и в  
е 1,10-  
Ю





(7.73)

