

Молекулярные узлы

Понятие молекулярных узлов.

Временно отрешившись от химических проблем, рассмотрим узлы и переплетенные фигуры, которые известны уже давно.

Зачастую они представляют собой причудливые конструкции, как, например, многократно переплетенные сложные структуры, взятые из «Книги кельтов», датируемой VIII веком. Узел — это символ неразрывных связей, и в этом качестве его элемент - три взаимно сцепленных кольца (типа катенана) - использовала могущественная итальянская семья Борrome.

В работах голландского художника М.К.Эшера показаны прекрасные образцы переплетений, многие из которых можно воспроизвести методами современного синтеза.

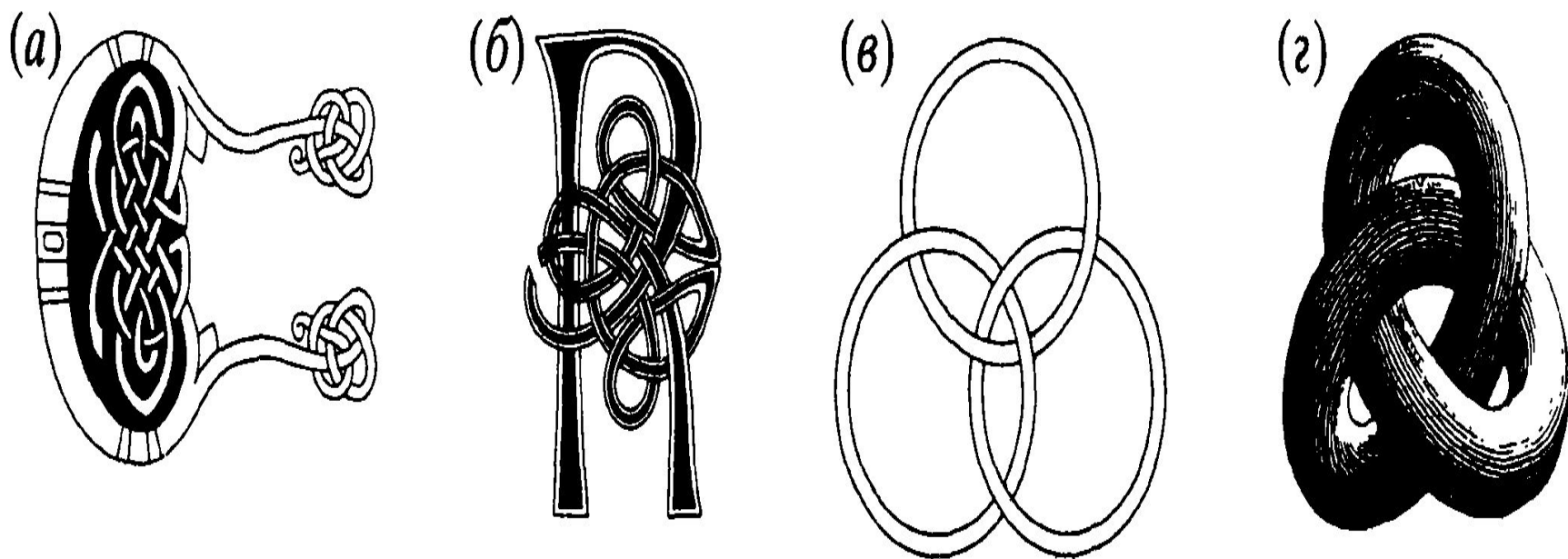


Рис. 7.64. (a) и (б) Образцы кельтской вязи из «Книги кельтов», датируемой VIII веком. (в) Символ семьи Борроне. (г) Трилистный узел в представлении голландского художника М.К. Эшера. (Воспроизведено с разрешения *Atwood J.L., Davies J.E.D., MacNicol D.D. and Vögtle F. Comprehensive supramolecular chemistry. Oxford: Pergamon, 1996. Vol. 9. P. 44*)

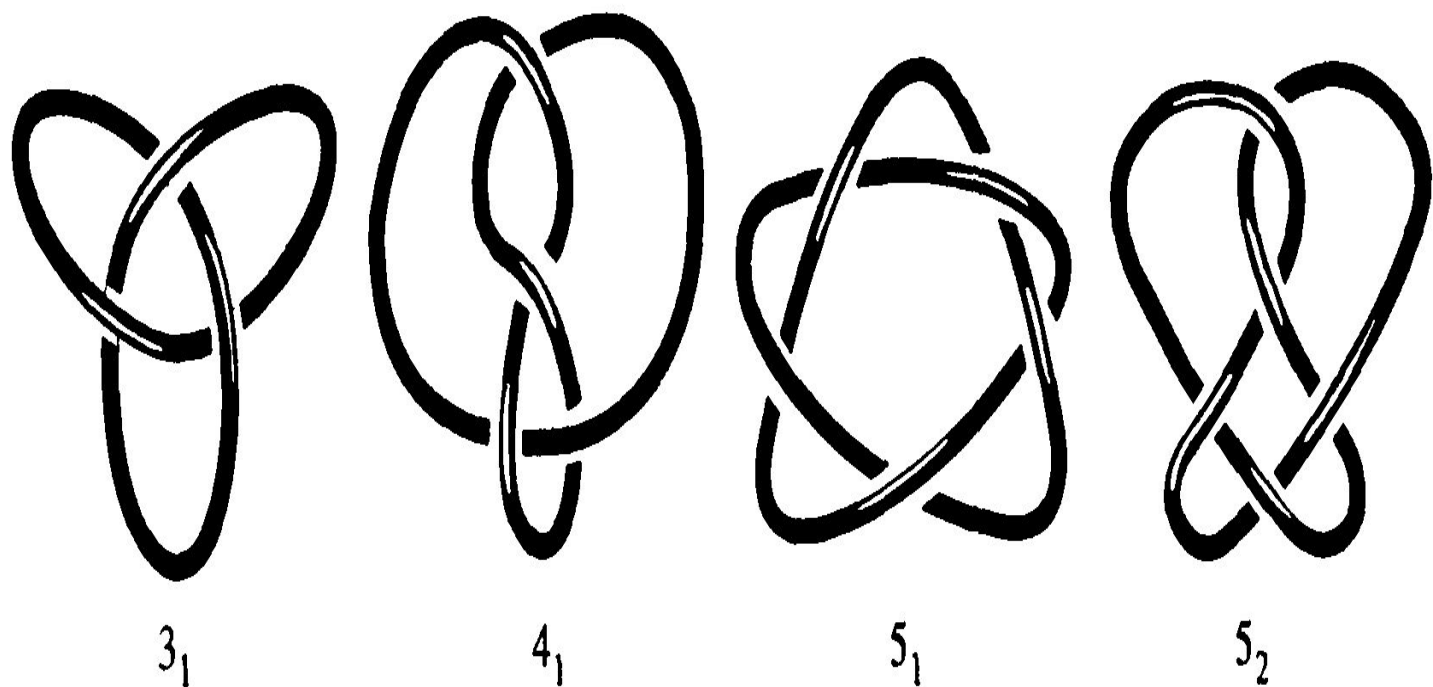
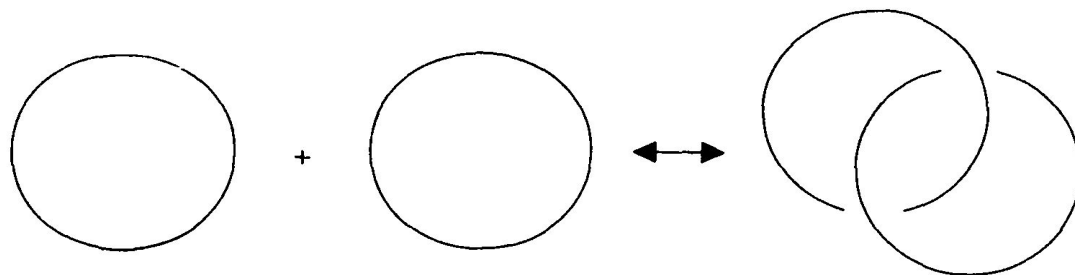


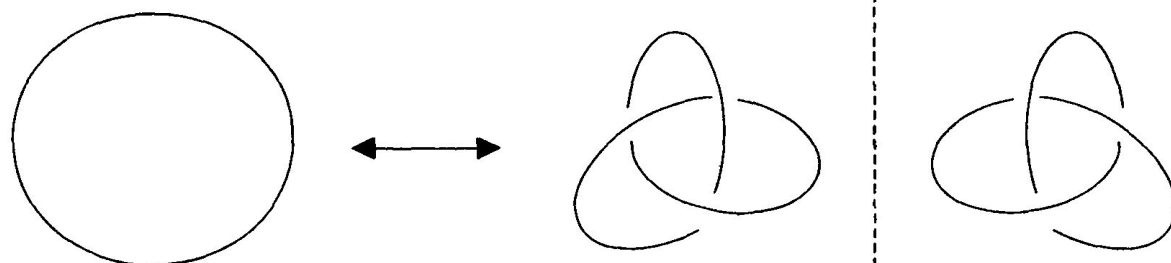
Рис. 7.65. Четыре базовых первичных узла. Цифра означает число пересечений, а индекс — порядок узла. (Воспроизведено с разрешения *Atwood J.L., Davies J.E.D., MacNicol D.D. and Vögtle F. Comprehensive supramolecular chemistry. Oxford: Pergamon, 1996. Vol. 9*)

Применение принципа вспомогательной связи к синтезу катенатов в сочетании с расширением представлений о родственных им геликатах, позволило синтезировать с высокими выходами большое количество многократно сцепленных комплексов, названных молекулярными узлами.

В отличие от кольца катенанов, первичный элемент узлов — петля отдельной нити. Поэтому узлы представляют собой топологические изомеры макроциклов.



Топологические изомеры



Топологические
диастереомеры

Топологические энантиомеры

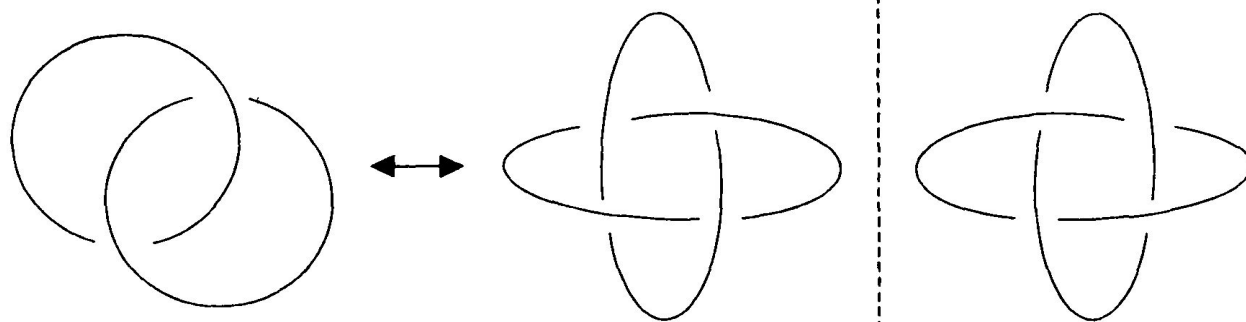


Рис. 7.37. Топологическая изомерия, диастереомерия и хиральность [2]катенана, тройного узла и дважды сцепленного [2]катенана

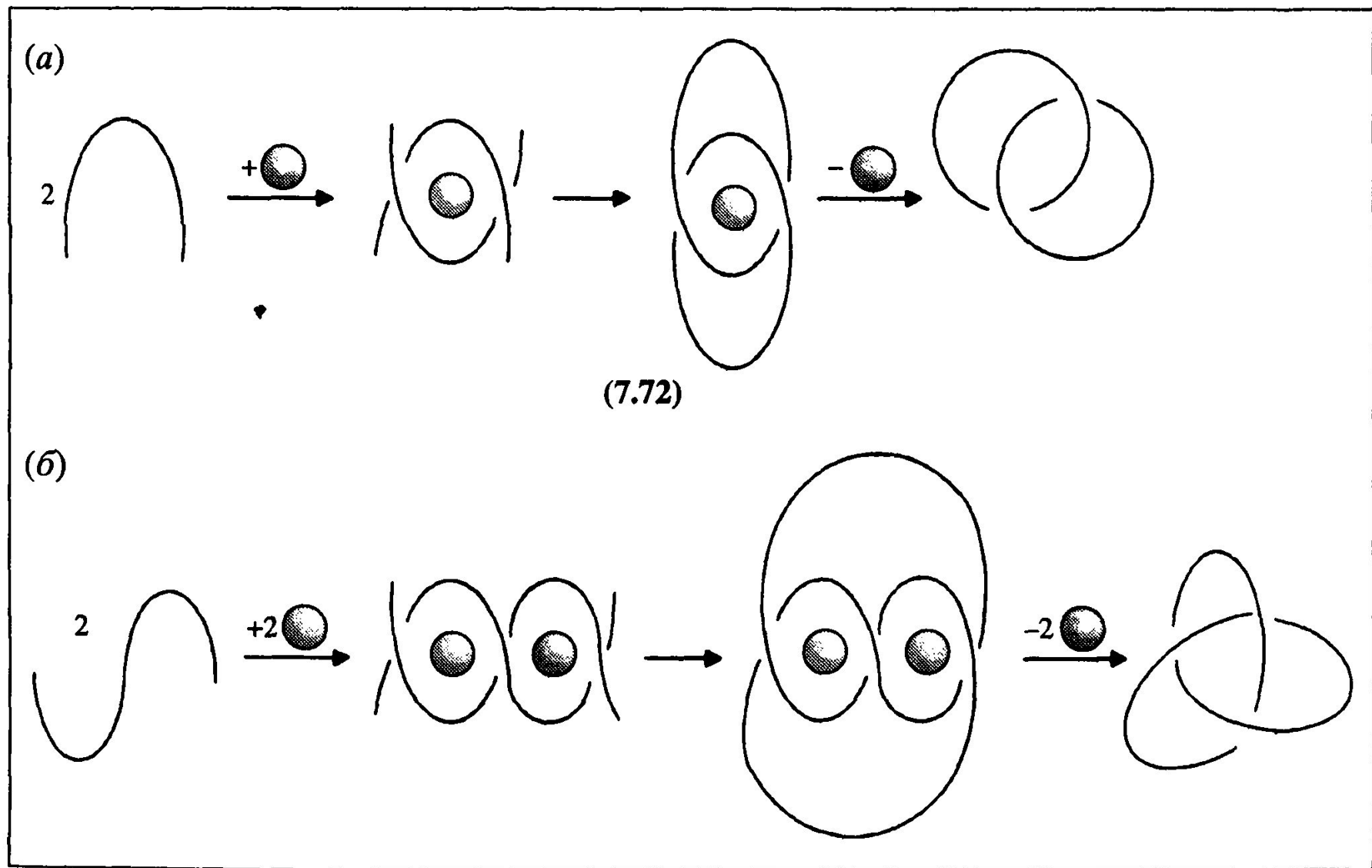
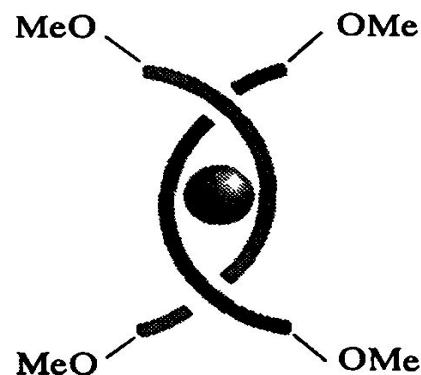
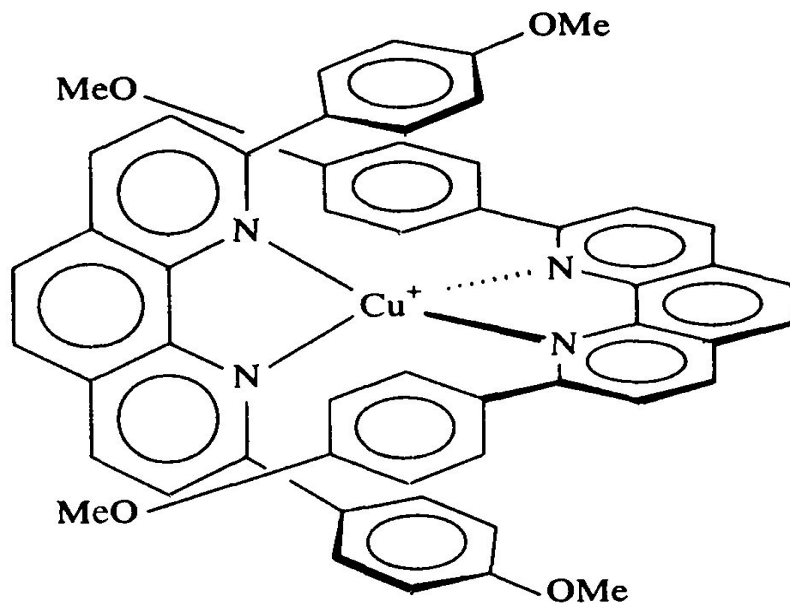
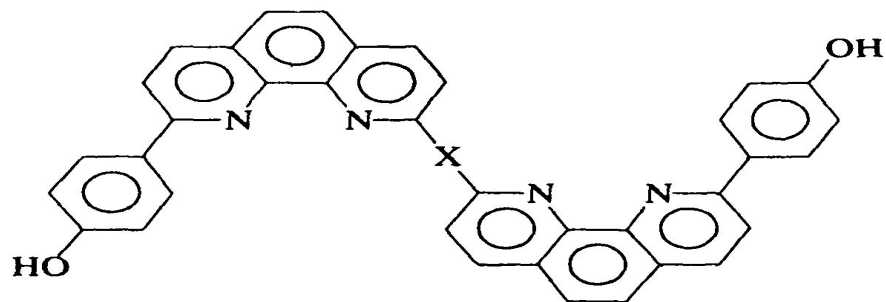


Схема 7.21. (a) Схема синтеза [2]катената (7.72) с использованием принципа вспомогательной связи. (б) Распространение этого подхода на образование трилистного узла через биметаллический двойной геликат



$[\text{Cu}(7.71)_2]^+$

Вслед за синтезом [2]катената (7.72) (схема 7.21, а) К. Дитрих-Бюхеккер и Ж.-П. Соваж (C. Dietrich-Buechecker and J.-P. Sauvage, 1989) предположили, что замена одиночного ядра $\text{Cu}(\text{I})$ в $[\text{Cu}(7.71)]^+$ на биметаллический двойной геликат приведет к предшественнику, который при циклизации немедленно даст трилистный узел (принцип двойной вспомогательной связи, схема 7.21, б).



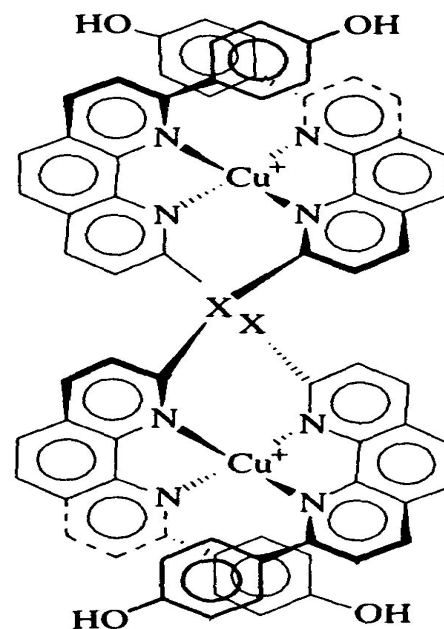
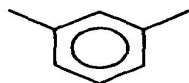
(7.98)

(a) X = (CH₂)₄

(б) X = (CH₂)₂

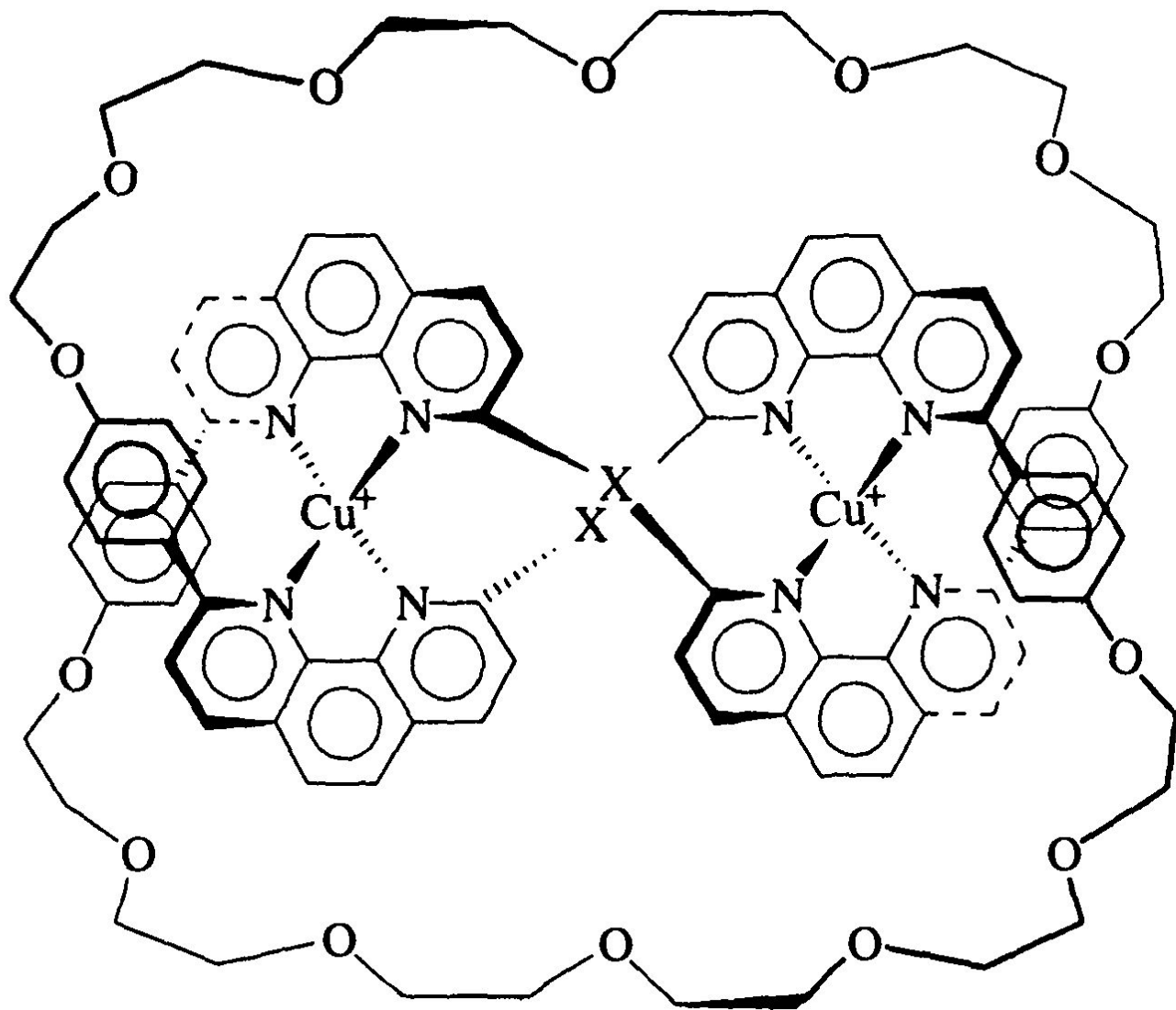
(в) X = (CH₂)₆

(г) X =



(7.99)

В соответствии с этим они получили дифенольный геликанд (7.98 а) с гибким спейсером —(CH₂)₄ — между двумя связывающими доменами. Лиганд синтезировали из 1,10-фенантролина и Li(CH₂)₄Li в несколько стадий и ввели его в реакцию с [Cu(MeCN)₄]⁺, чтобы получить геликат 7.99 а).



(7.100)

Следуя своему методу синтеза катенана, Дитрих-Бюхеккер и Соваж затем осуществили двойную циклизацию в условиях высокого разбавления и после длительной хроматографической очистки впервые выделили трилистный узел (7.100a) с выходом 3%. Однако замыкание такого большого кольца (86-членного) — статистически неблагоприятный процесс. Кроме того, параллельно образовывалось большое число побочных продуктов, содержавших хиральную двойную спираль. Был использован еще один способ доказательства синтеза трилистного узла, состоявший в удалении металлических центров с помощью KCN, для того чтобы получить свободные лиганды. В этих условиях только завязанное узлом 86-членное кольцо обладает безусловной хиральностью, которая и была продемонстрирована. Другие продукты — 84- и 43-членные макроциклы — ахиральны в отсутствие металлов, темплатирующих спирали. Проведенный позже РСА кристаллической структуры подтвердил образование трилистного узла (7.100a), рис. 7.66.

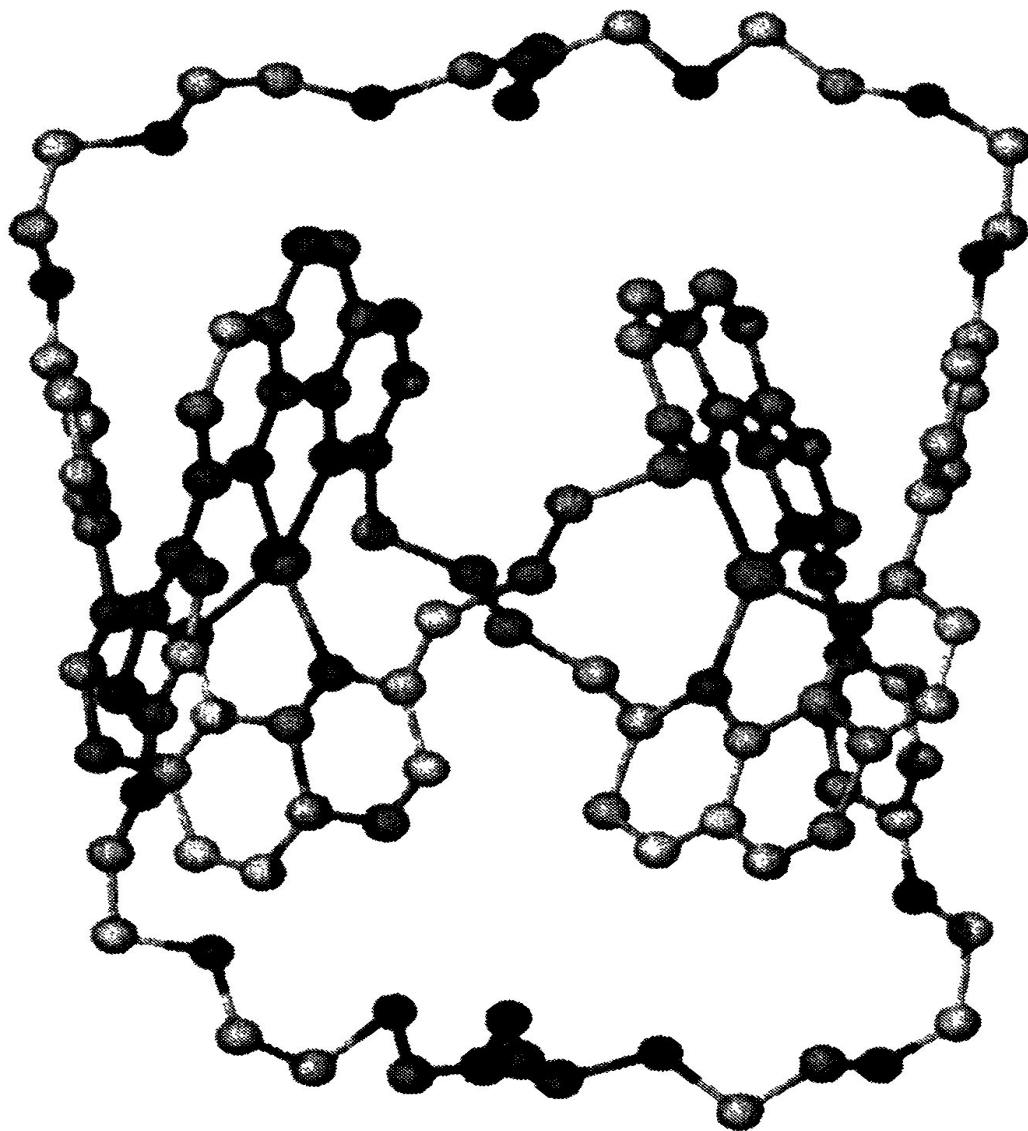


рис. 7.66. Кристаллическая структура трилистного узла (7.100a) (*Sauvage J.-P.*, 1990, «knot.pdb»)

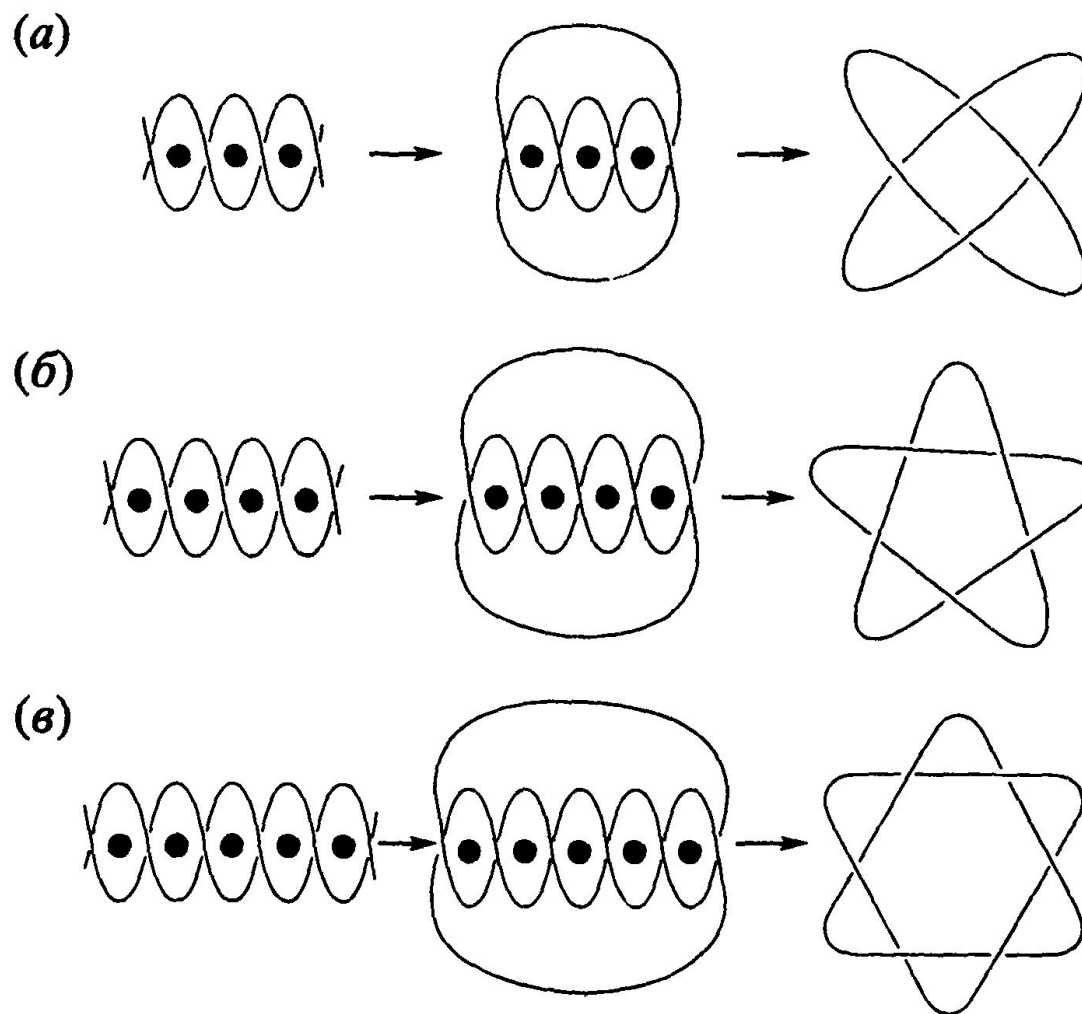
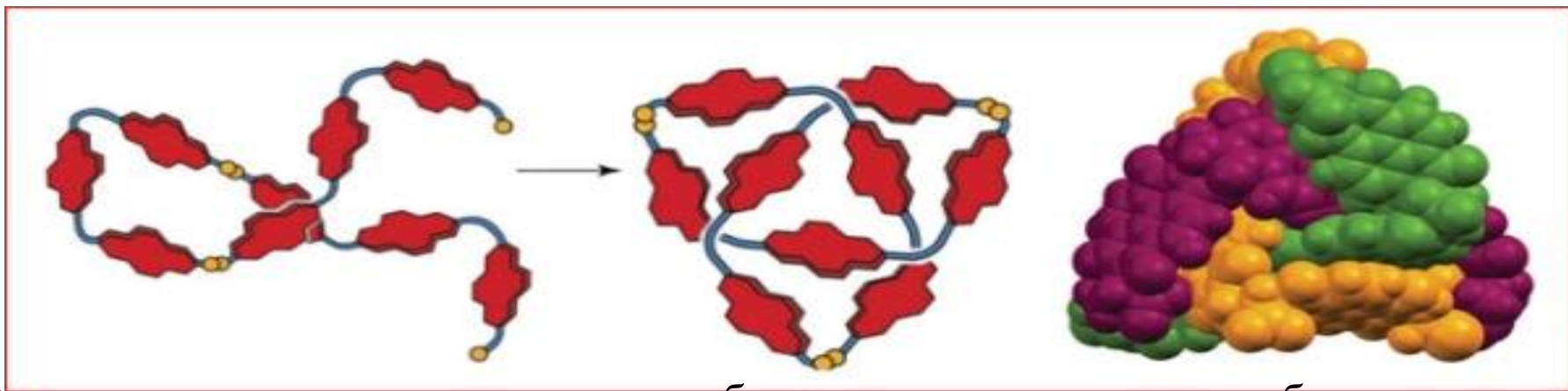


Рис. 7.67. Сборка многократно сцепленных соединений с использованием полиядерных геликатов. (а) Дважды сцепленный [2]катенан с тремя металлическими центрами. (б) Пятилистный узел с четырьмя металлическими центрами. (в) Трижды сцепленный [2]катенан. (Воспроизведено с разрешения *Atwood J.L., Davies J.E.D., MacNicol D.D. and Vögtle F. Comprehensive supramolecular chemistry. Oxford: Pergamon, 1996. Vol. 9*)

Учёные из Кембриджского университета (Великобритания), работающие в области динамической комбинаторной химии, совершенно случайно обнаружили молекулу, способную самопроизвольно складываться в трилистный узел с выходом, близким к количественному.



Экспериментируя с различными комбинациями «строительных блоков», химики получили молекулы, состоящие из трёх гидрофобных нафталиндиимидных фрагментов, связанных между собой гидрофильными аланинами. А в качестве терминальных групп использовались цистеиновые фрагменты, за счёт которых такие молекулы способны образовывать дисульфидные мостики.

Учёным Ливерпульского университета удалось создать молекулярные «узлы» размером порядка двух нанометров — в тридцать тысяч раз тоньше человеческого волоса. Исследователи смешали два сравнительно простых соединения, одно из которых представляло собой жесткие ароматические фрагменты, молекулы другого содержали гибкие аминные развязки. В результате были получены необычные структуры, стабильность которых обеспечивается не только ковалентными связями, как в молекулах большинства соединений, но и механическими зацеплениями их частей. Такие объекты представляют собой необычный пример процесса широко распространенного в биологии процесса самосборки — самопроизвольного формирования сложных надмолекулярных структур из простых строительных блоков — «кирпичиков».

Каждый «узел» включает в себя 20 исходных молекул и имеет по крайней мере три переплетения — то есть, для его разрушения требуется разорвать по крайней мере три химические связи.