

**Акцепторы катионов.
Криптанды, Сферанды**

Криптанды (cryptands) являются трехмерными аналогами краун-эфиров, рис.2.13. Это – би- и полициклические лиганды для инкапсулирования различных катионов. Терм криптанд обозначает прочное связывание субстрата в crypt (склеп). Такие соединения связывают катионы прочнее и селективнее, чем краун-эфиры. Получаемые комплексы являются липофильными.

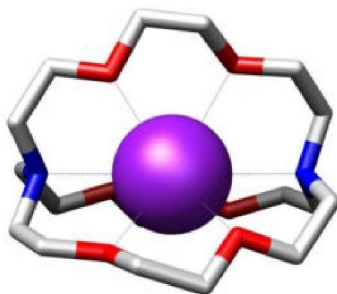


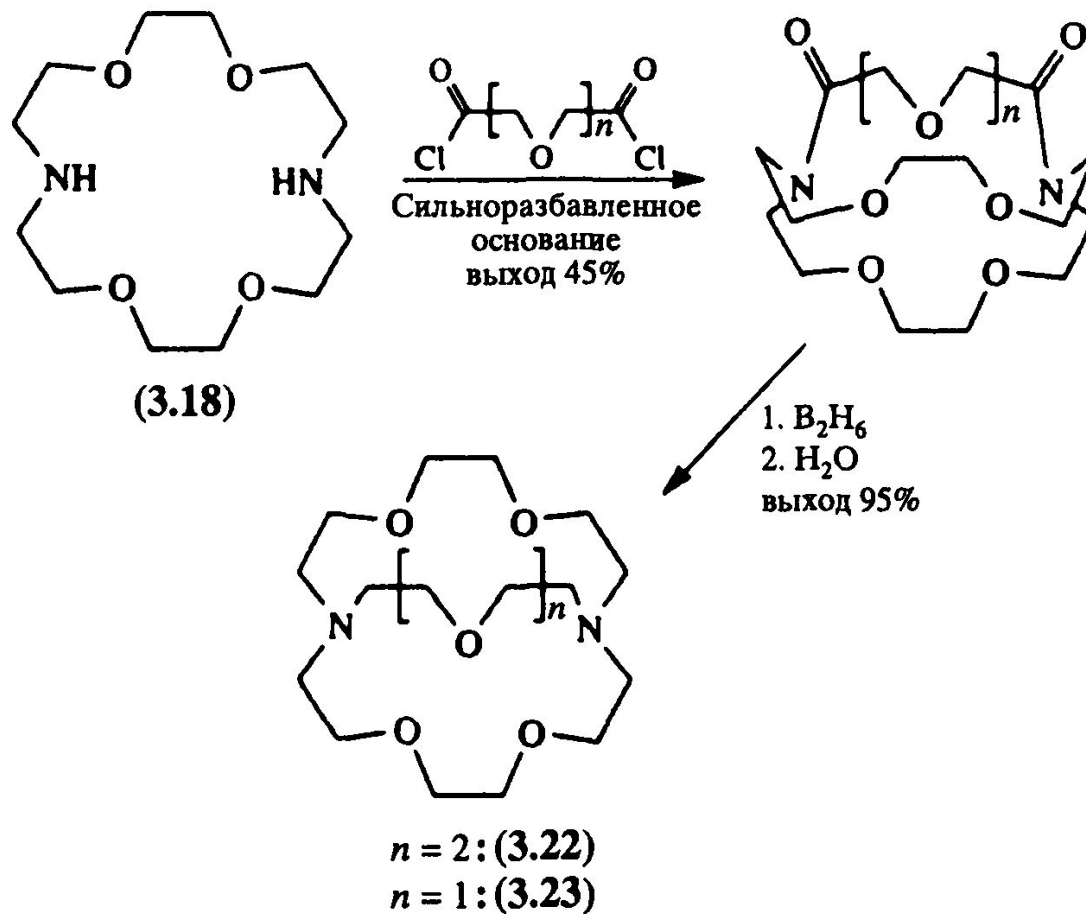
Рис.2.13. Структура [2.2.2]криптанда с инкапсулированным ионом калия (по данным рентгеноструктурного анализа)

Наиболее часто упоминаемым криптандом является $N[CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2]_3N$, в соответствии с правилами ИЮПАК, называемым 1,10-диаза-4,7,13,16,21,24-гексаоксибицикло[8.8.8]гексакозан. Упрощенное название **[2.2.2]криптанд**, где номера в скобках указывают на число атомов кислорода (или число связывающих центров) в каждом из трех мостов между аминными вершинами графа. Многие криптанды коммерчески доступны под названием "Kryptofix."

Все-аминные криптанды проявляют особенно высокую афинность по отношению к щелочным металлами позволяют выделять соли калия. [2.2.2]криптант имеет тот же размер полости, что и 18-краун-6, поэтому он проявляет высокую селективность по отношению к K^+ с константой комплексообразования (в метаноле) на четыре порядка выше, чем в случае краун-эфира. Аналогично, [2.2.1]криптант селективен по отношению к Na^+ . Криптанды имеют преимущество перед краун-эфтрами вследствие трехмерной природы распознавания – сферического распознавания ионов M^+ .

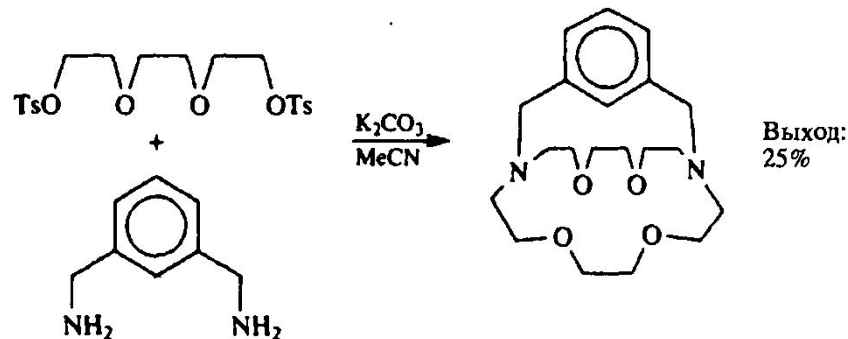
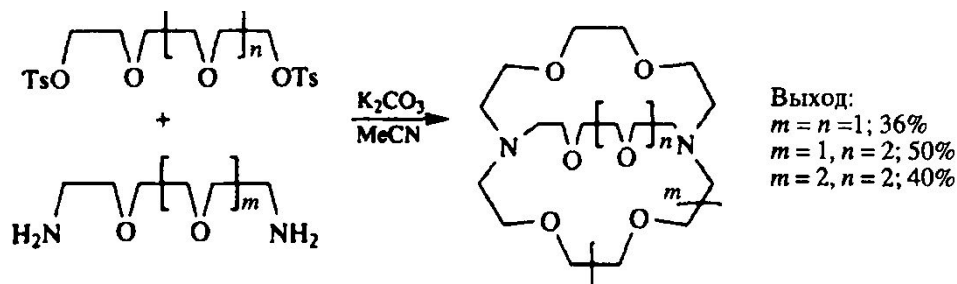
Синтез криптандов

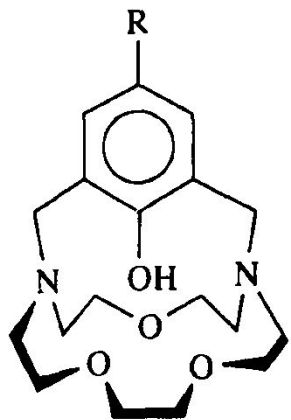
Если воспользоваться готовыми азраун-эфирами, то синтез криптандов можно осуществить в две стадии:



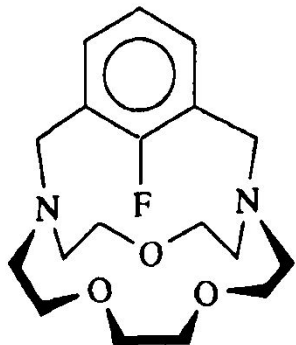
Обычные же схемы синтеза, изначально разработанные Ж.М. Леном, включают следующие стадии:

1. Построение двух линейных цепей, обладающих парой подходящих реакционных групп на концах молекул.
2. Реакция циклизации этих двух цепей, приводящая к образованию гетероциклических краун-эфиров (корандов).
3. Присоединение к коранду третьей цепи для получения макробициклического соединения. Синтез таких соединений особенно просто реализуется при использовании или азакраун-эфиров или линейных компонент с аминными группами на концах молекулы

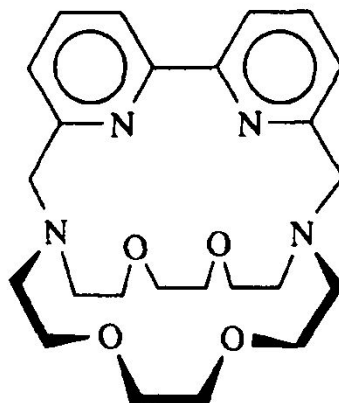




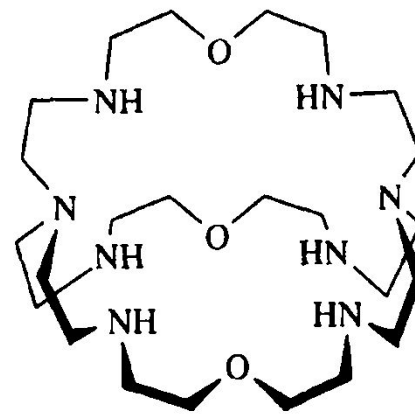
(3.24)



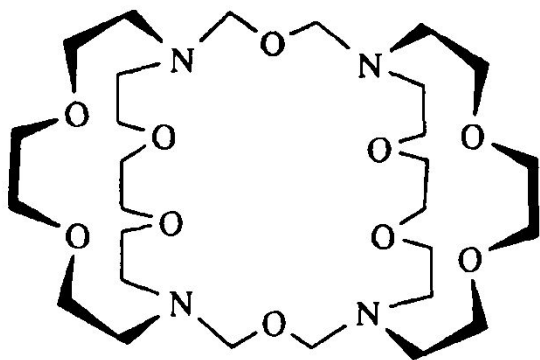
(3.25)



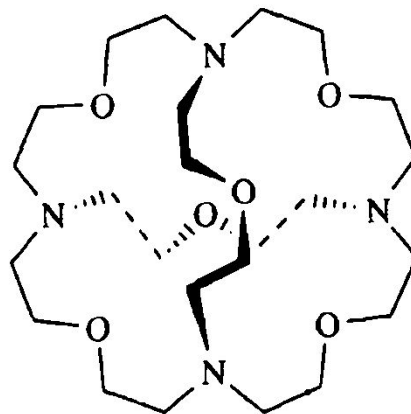
(3.26)



(3.27)



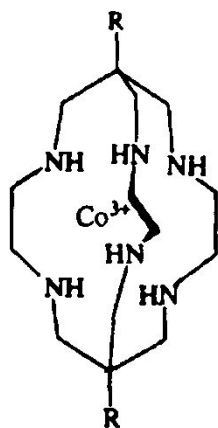
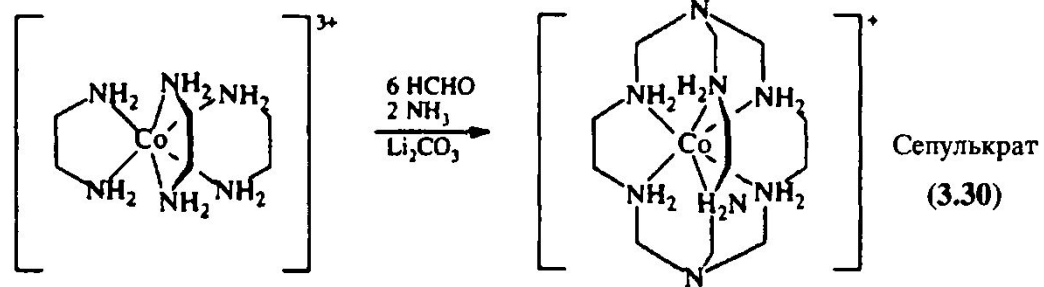
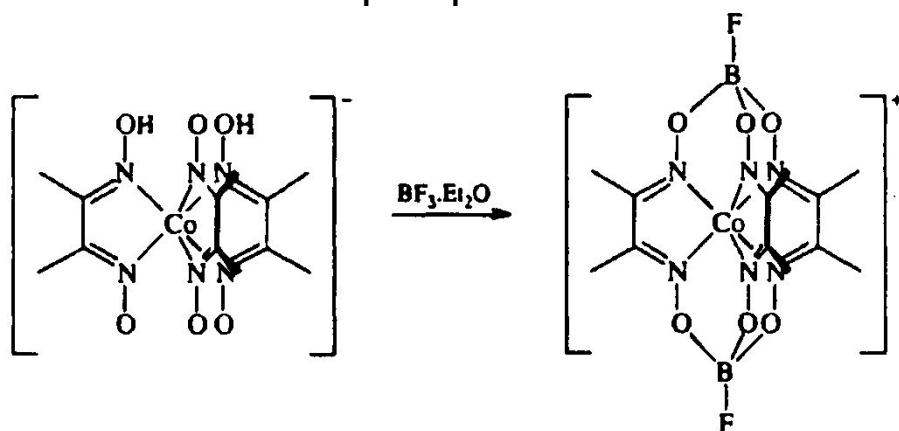
(3.28)



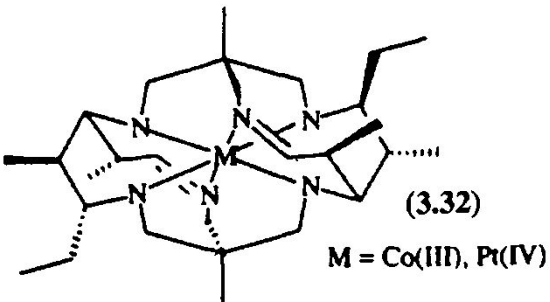
(3.29)

Рис. 3.8. Примеры криптантов

Сепулькраты и саркофагины



Саркофагины
 $R = \text{NO}_2, \text{NH}_2, \text{CH}_2\text{Cl}$ и т.д.
 (3.31)



Сепу́льки (польск. sepulki) — объекты невыясненной природы и назначения в рассказе «Путешествие четырнадцатое» Станислава Лема из серии «Звёздные дневники Ийона Тихого».

Известно такое высказывание Станислава Лема: «Как я уже многократно разъяснял, сепульки очень похожи на муркви, а своей цветовой гаммой напоминают мягкие пчмы. Разумеется, их практическая функция другая, но думаю, Вам, как человеку взрослому, мне не нужно этого объяснять»

«**СЕПУЛЬКИ** — важный элемент цивилизации ардритов (см.) с планеты Энтеропия (см.). См. СЕПУЛЬКАРИИ».

Я последовал этому совету и прочёл:

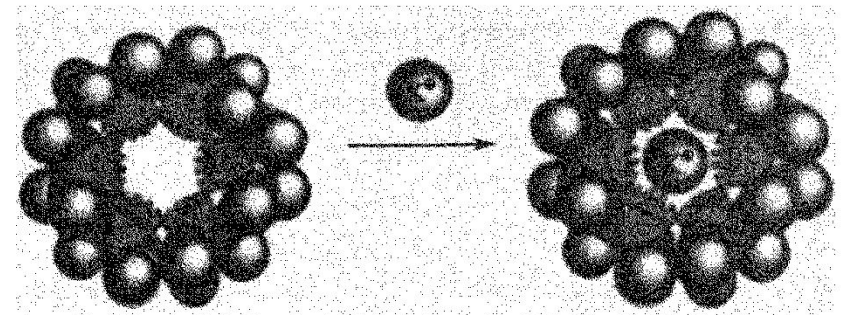
«**СЕПУЛЬКАРИИ** — устройства для сепуления (см.)».

Я поискал «Сепуление»; там значилось:

«**СЕПУЛЕНИЕ** — занятие ардритов (см.) с планеты Энтеропия (см.). См. СЕПУЛЬКИ».

СФЕРАНДЫ

Нобелевскую премию по химии (1987 г.) с Ч. Педерсеном и Ж.-М. Леном разделил Д. Крам, за исследования в области супрамолекулярной химии макроциклических катионных хозяев нового класса - сферандов. Corey-Pauling - Koltun или CPK MODELS, Крам и сотр. сконструировали жесткие трехмерные сферанды атомы кислорода в которых, предорганизованные в октаэдрическом порядке, готовы принять ион металла.



In 1952, Corey and Pauling published a description of space-filling models of proteins and other biomolecules that they had been building at Caltech.[1] Their models represented atoms by faceted hardwood balls, painted in different bright colors to indicate the respective chemical elements. Their color schema included

White for hydrogen

Black for carbon

Sky blue for nitrogen

Red for oxygen

They also built smaller models using plastic balls with the same color schema.

In 1965 Koltun patented an improved version of the Corey and Pauling modeling technique.[2] In his patent he mentions the following colors:

White for hydrogen

Black for carbon

Blue for nitrogen

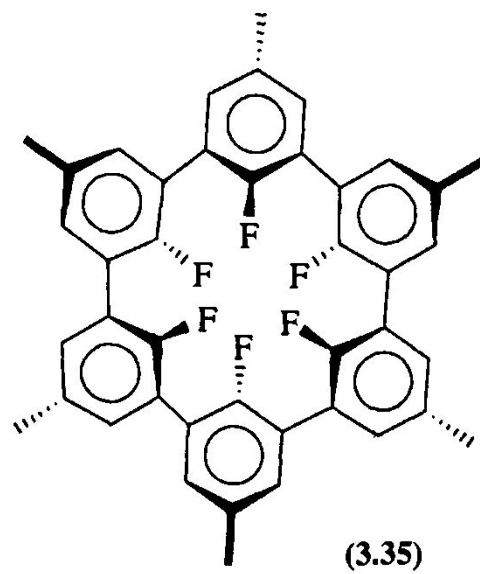
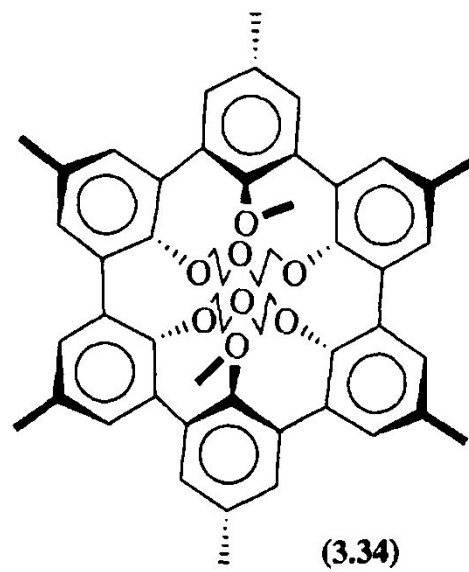
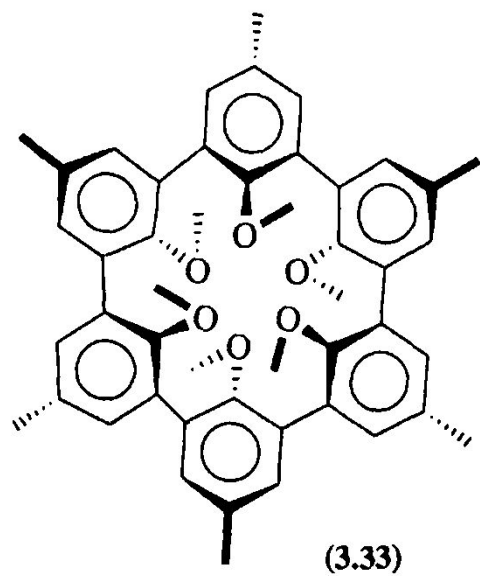
Red for oxygen

Deep yellow for sulfur

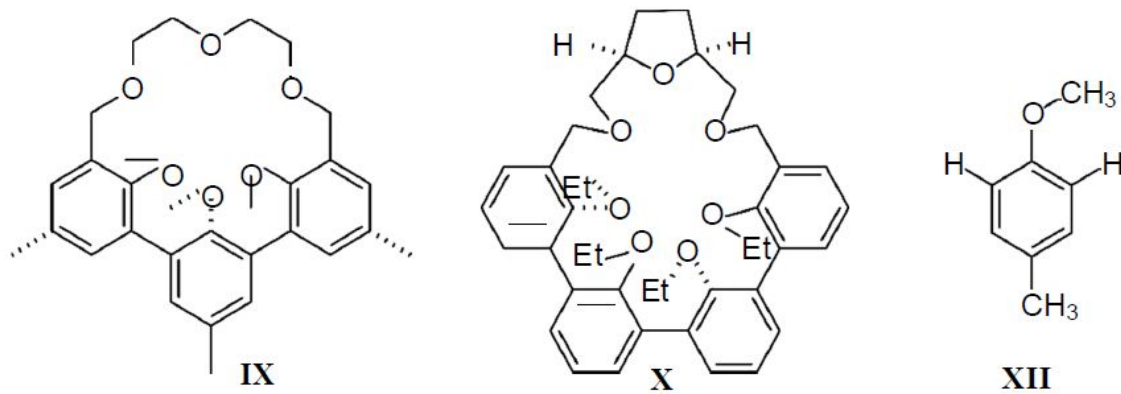
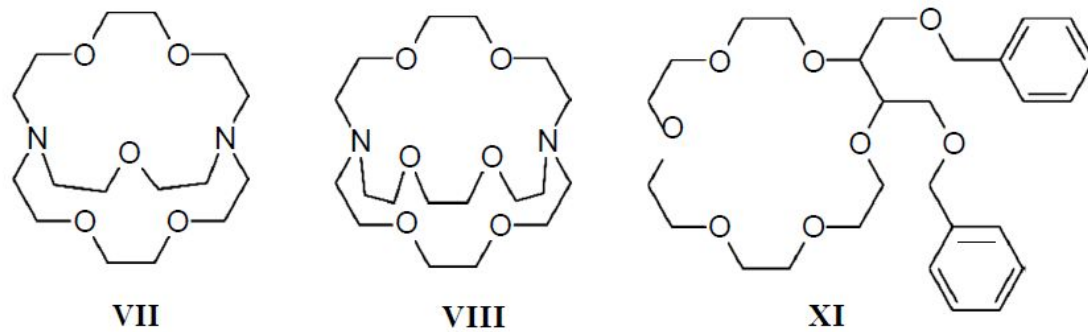
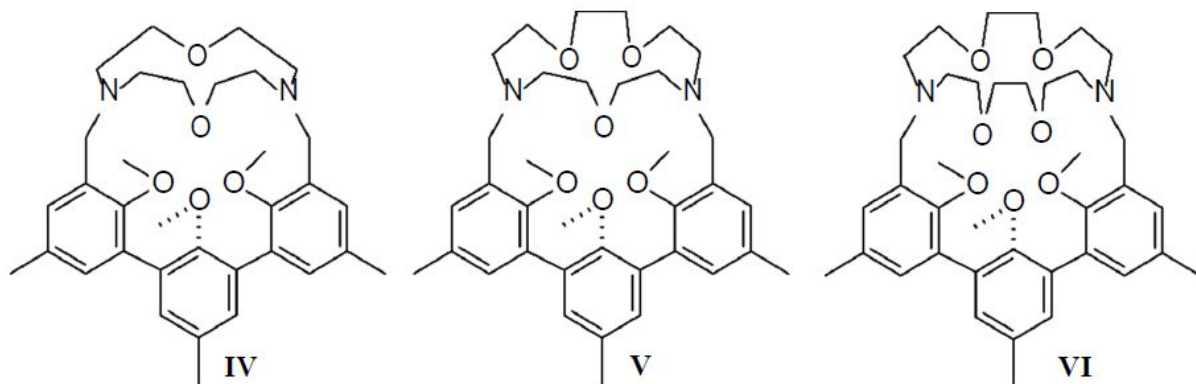
Purple for phosphorus

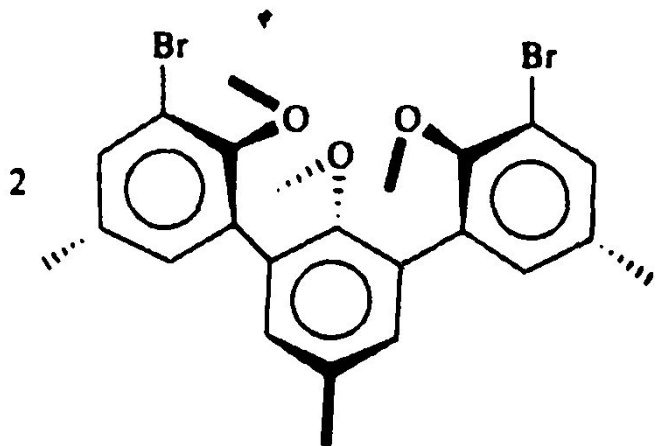
Light, medium, medium dark, and dark green for the halogens (F, Cl, Br, I)

Silver for metals (Co, Fe, Ni, Cu)

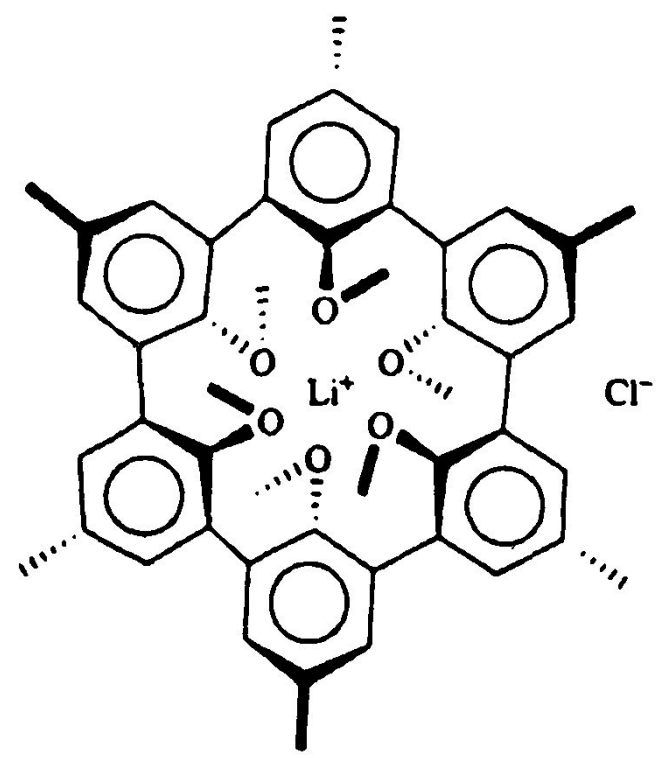
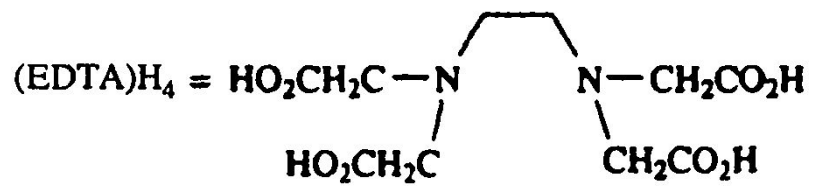
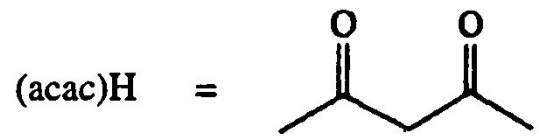


В соединении (3.33) три арильных кольца направлены вверх (за пределы страницы), а три — вниз. Это приводит к почти совершенному октаэдрическому расположению кислородных атомов анизола, тогда как липофильные *p*-метильные и метильные группы анизолов обращены в сторону растворителя. Этот хозяин селективно связывает в своей полоски маленькие катионы, например Li^+ и, в меньшей степени, Na^+ . Действительно, сферанд (3.33) — один из сильнейших комплексообразователей, известных для Li^+ . Все другие катионы исключаются, потому что они просто слишком велики для того, чтобы соответствовать связывающей полости. Такая полость у сферанда (3.34) имеет тот же размер и образуется за счет связывания колец в пары диэтиленгликольными мостиками, что в результате дает четыре кольца внизу и два вверху. Наряду с октамерным сферандом, также было синтезировано аналогичное фторсоединение 3.35. Хотя PCA и подтверждает, что этот хозяин имеет полость, очень схожую с полостью (3.33), фторсодержащие сферанды не проявляют способность к связыванию ионов металлов.

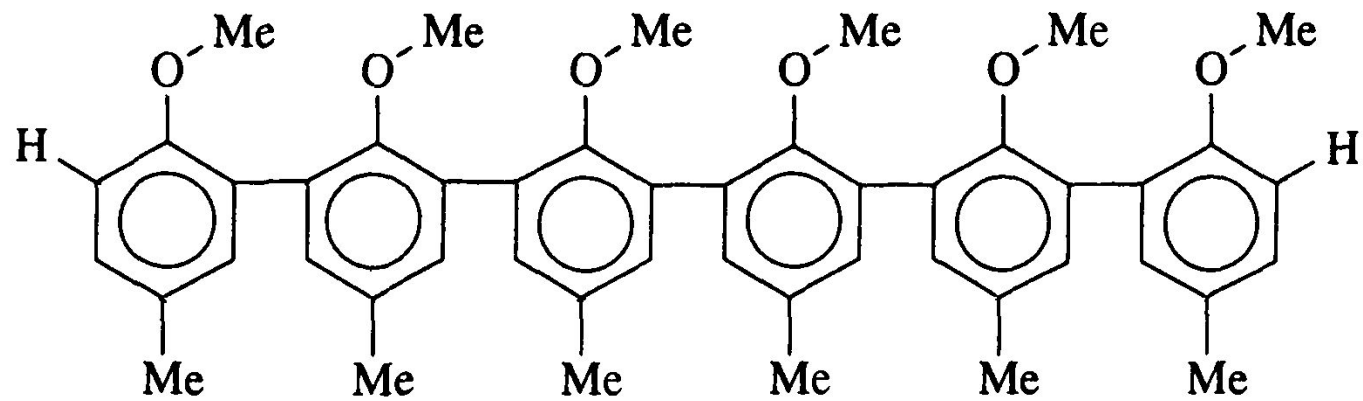





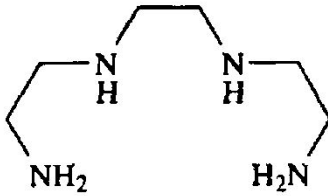
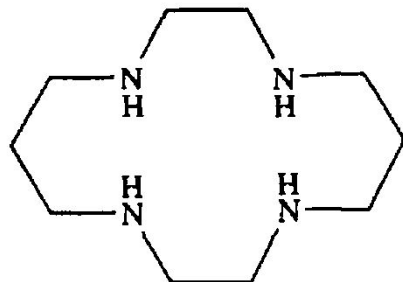
1. BuLi
2. Fe(acac)₃
3. EDTA
4. HCl



(3.33)·Li⁺



1.1 Термодинамические параметры реакции Cu_{aq}^{2+} с разными лигандами приведены ниже (водный раствор, 25 °С). Используйте эти данные для расчета констант связывания ($\lg K$) комплексов металл–лиганд 1:1. Объясните наблюдаемую разницу в стабильности.

Лиганд	ΔH° , кДж·моль ⁻¹	$T\Delta S^\circ$, кДж·моль ⁻¹
	-105	7.1
	-90.4	24.3
	-76.6	64.0