

ПРИРОДА

№ 4 - 1999 г.

Г.Н. Никонов

От внутримолекулярных взаимодействий до многопалубных молекул

© Природа

*Использование или распространение этого материала
в коммерческих целях
возможно лишь с разрешения редакции*



Образовательный сетевой выпуск
VIVOS VOCO! - ЗОВУ ЖИВЫХ!

<http://www.techno.ru/vivovoco>

От внутримолекулярных взаимодействий до многопалубных молекул



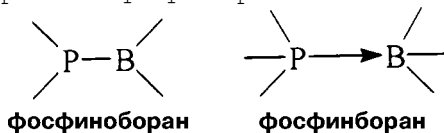
Г. Н. Никонов



Георгий Николаевич Никонов, доктор химических наук, заведующий лабораторией Института органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра РАН. Научные интересы связаны с химией гетероциклических соединений, конформационным анализом, фосфорорганической и супрамолекулярной химией.

КАК ИЗВЕСТНО, самое интересное может быть получено на стыке разных областей знания, именно в этом случае вероятность найти что-то новое — наибольшая. Один из примеров подобного рода — работа в области химии фосфор-борсодержащих соединений, т.е. на стыке двух ветвей: фосфорорганической химии и химии органических соединений бора.

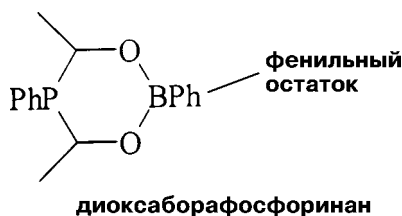
Фосфор и бор — это элементы противоположных свойств, антиподы. В соединениях трехвалентного фосфора его атом обладает неподеленной электронной парой и выступает в роли донора электронов, а сами соединения представляют собой основания. Соединения трехвалентного атома бора — это кислоты Льюиса, атом бора в них неподеленной электронной пары не имеет, зато у него есть вакантная орбиталь и потому является акцептором электронов. Вот почему было бы заманчиво объединить эти два разнохарактерных атома в одной молекуле, ведь это должно привести к новым свойствам. Впрочем, подобные соединения известны давно и называются они фосфинобораны и фосфинбораны.



В таких молекулах атомы фосфора и бора связаны прочной химической связью: как отрицательный заряд притягивается к положительному, так и неподеленная пара электронов фосфора стремится заполнить вакантную орбиталь атома бора. И все бы хорошо,

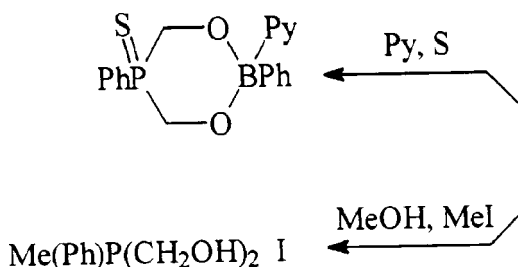
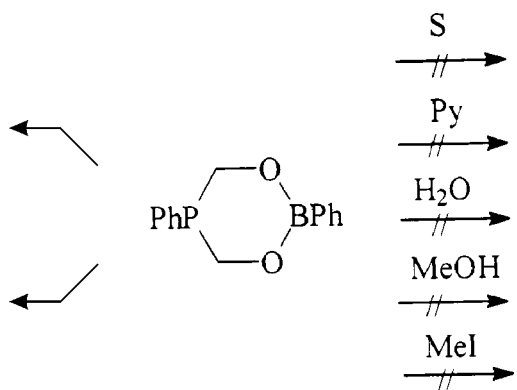
но связанные друг с другом атомы этих элементов как бы утрачивают свою индивидуальность. А согласитесь, интереснее получить такие молекулы, в которых наряду со специфическими, типичными для каждого элемента свойствами, появились бы и новые качества, обусловленные их взаимодействием. Иными словами, это были бы вещества со свойствами, унаследованными от обоих "родителей" да еще и обладающие своим особым характером. Для этого надо разнести атомы-антагонисты на некоторое, не очень большое расстояние. Такие исследования были начаты в одной из лабораторий нашего института.

Первоначально были синтезированы в общем-то довольно простые циклические соединения – диоксборафосфоринаны, в которых сразу же обнаружилась интересная особенность: в них атомы фосфора и бора взаимодействуют между собой, будучи разделенными двумя другими атомами¹.



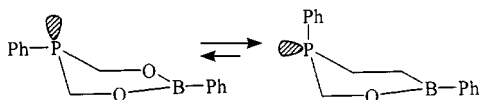
Эти циклические соединения, по существу представляющие комбинацию фосфина и борной кислоты, проявляют аномальные свойства: в отличие от своих "родителей" гораздо более устойчивы, т.е. выдерживают атаки как по атому фосфора, так и по атому бора. Налицо взаимодействие, причем внутримолекулярное. Благодаря этому атомы фосфора и бора "помогают" друг другу выстоять при действии таких активных реагентов, как вода, йодистый метил,

спирт. Однако, если действовать одновременно по двум атомам, реакции все-таки идут и соединения проявляют свойства, типичные как для фосфинов, так и для борных кислот.



Внутримолекулярное взаимодействие гетероатомов проявляется не только в реакционной способности, но и во "внешнем облике" молекулы, т.е. в ее пространственном строении. Хорошо известно, что заместители в циклических молекулах занимают такое положение, при котором они меньше всего мешают друг другу. Благоприятной чаще всего бывает экваториальная ориентация. А вот в молекуле диоксборафосфоринана фенил при атоме фосфора направлен вверх относительно плоскости гетероцикла, т.е. занимает аксиальное, стерически менее выгодное положение.

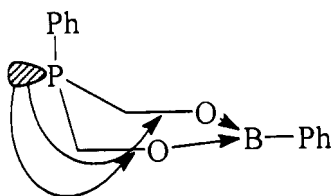
¹ Ерастов О.А., Никонов Г.Н. Функциональнозамещенные фосфины и их производные. М., 1986; Arbusov V.A., Nikonov G.N. // Reviews on Heteroatom Chemistry. 1990. V.3. P.1-24; Ibid. // Advances in Heterocyclic Chemistry. 1994. V.61. P.60-141.



экваториальное
расположение фенильного (Ph) остатка

аксиальное
расположение фенильного (Ph) остатка

Примечательно, что из ста молекул, находящихся в растворе, такую форму имеют 94, а в кристаллах — все молекулы. И причина этого во внутримолекулярном электронном взаимодействии: атом бора оттягивает на себя недостающие ему электроны с атомов кислорода, а атом фосфора подает “излишек” своих электронов на связи C—O, причем это возможно из-за экваториального положения атома фосфора. Именно такое положение обуславливает аксиальную ориентацию фенила.



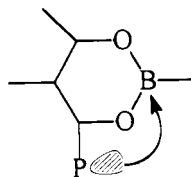
За счет внутримолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия по связям и возникают необычные свойства веществ, ведь атомы фосфора и бора дезактивированы смещением электронной плотности.

Но в одной молекуле атомы этих элементов могут взаимодействовать между собой и иначе. Все зависит от разделяющего их фрагмента и пространственной структуры молекулы. Например, если атом фосфора способен “дотянуться” до атома бора, он может отдавать тому свои электроны непосредственно через пространство, как в борилфосфиналкенах, которые иногда даже считают четырехчленными циклами².

В противоположность этому структура орто-борилфениленфосфинов

такова, что фосфор не в состоянии “дотянуться” до атома бора — фениленовый фрагмент слишком “жесткий” для того, чтобы можно было исказить валентные углы.

Заменой фрагментов между атомами фосфора и бора были получены диоксaborинаны с экзоциклическим (не входящим в состав гетероцикла) фосфиновым фрагментом³.

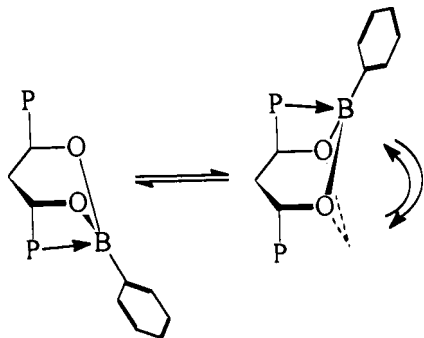


диоксaborинан с экзоциклическим
атомом фосфора

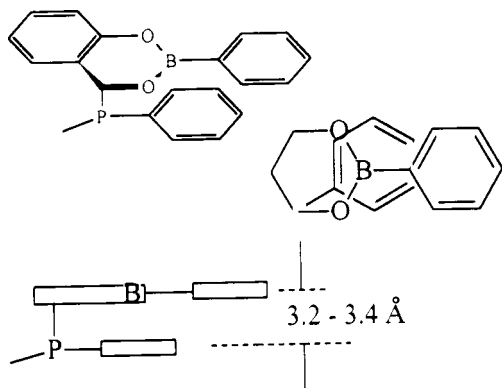
В такой молекуле атом фосфора может “дотянуться” до атома бора и предоставить ему свою неподделенную пару электронов. Но если добавить еще один фосфиновый фрагмент, то два атома фосфора могут конкурировать за “обладание” атомом бора. А так как образование координационных связей P → B — процесс обратимый, то фрагмент, содержащий атом бора, может совершать колебательные движения от одного атома фосфора к другому наподобие движения хвоста рыбы и... молекула “поплыла”.

² Валуева А.С., Никонов Г.Н., Арбузов Б.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 10. С.2397–2399.

³ Валуева А.С., Прохорова С.Р., Никонов Г.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 1992. № 1. С.196–201; Nikonov G.N., Valueva A.S., Karasik A.A. et al. // Heteroatom. Chem. 1994. V.5. № 1. P.43–49; Валуева А.С., Карасик А.А., Никонов Г.Н. // Журн. общ. химии. 1994. Т.64. № 8. С.1403–1406; Валуева А.С., Карасик А.А., Аюпова Э.И. и др. // Там же. № 11. С.1792–1797; Валуева А.С., Аюпова Э.И., Никонов Г.Н. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 1994. № 9. С.1649–1655; Аюпова Э.И., Валуева А.С., Никонов Г.Н., Мусин Р.З. // Журн. общ. химии. 1995. Т.15. № 12. С.1979–1982.



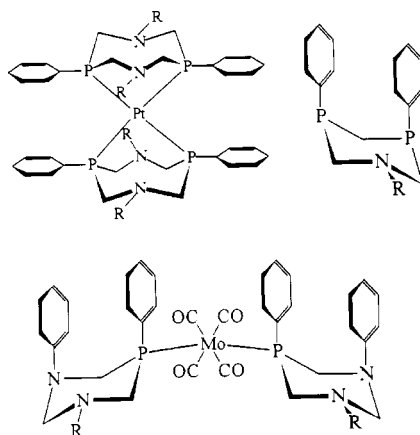
Впрочем, это из серии "химики шутят". Однако, когда серьезно стали изучать эти соединения, опять были замечены необычные свойства. Так, отправив молекулу на "рентген", обнаружили, что фенильный заместитель на атоме фосфора находится под гетероциклом, да при этом еще и притянут к нему на расстояние меньшее, чем размеры атомов.



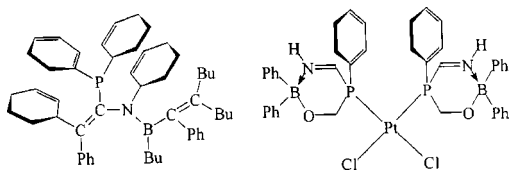
А этого, исходя из атомных объемов, или, как говорят химики, стерических требований, не должно быть. Атомы, не соединенные химическими связями, отталкиваются друг от друга, как резиновые мячики, и лишь в тесной "коробке" они могут прижаться друг к другу. Значит, что-то заставляет два плоских фрагмента молекулы сблизиться и расположиться почти параллельно один под другим. Такие примеры в химии известны как стэкинг-эффект (от англ. *stacking* — упаковка в стопки). Чаще всего этот эффект про-

являют плоские молекулы, которые и упаковываются в аккуратные стопки, формируя структуру кристалла. Силы, удерживающие молекулы в стопках, могут быть разными: притягивание разноименных зарядов, донорно-акцепторные взаимодействия и некоторые другие типы сложных электронных взаимодействий. Мы на них не будем останавливаться, отметим лишь, что, например, слоистая структура графита обусловлена именно упаковкой в стопки молекулярных плоскостей.

Надо сказать, что известно существенно меньше примеров, когда фрагменты одной молекулы расположены параллельно друг другу, да еще и сблизены между собой, т.е. когда наблюдается внутримолекулярный стэкинг. Тем не менее нам удалось обнаружить этот эффект в некоторых циклических и ациклических молекулах и даже в металлокомплексах. Фенильные заместители только на атомах фосфора или одновременно у разных атомов (фосфора, углерода, азота), как две ладошки, парно прижаты друг к другу⁴:

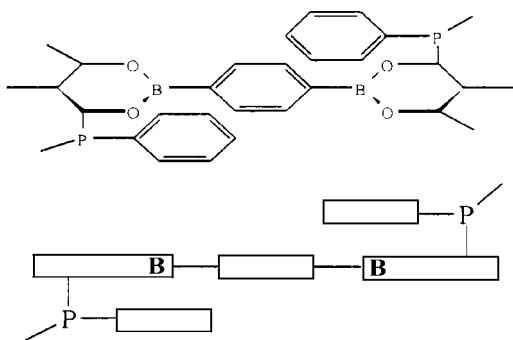


⁴ Карасик А.А., Вобров С.В., Никонов Г.Н. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 1993. № 9. С.1650-1657; Писаревский А.П., Стручков Ю.Т., Карасик А.А. и др. // Координ. химия. 1995. Т.21. № 3. С.227-232; Карасик А.А., Вобров С.В., Никонов Г.Н. и др. // Там же. № 7. С.574-585.



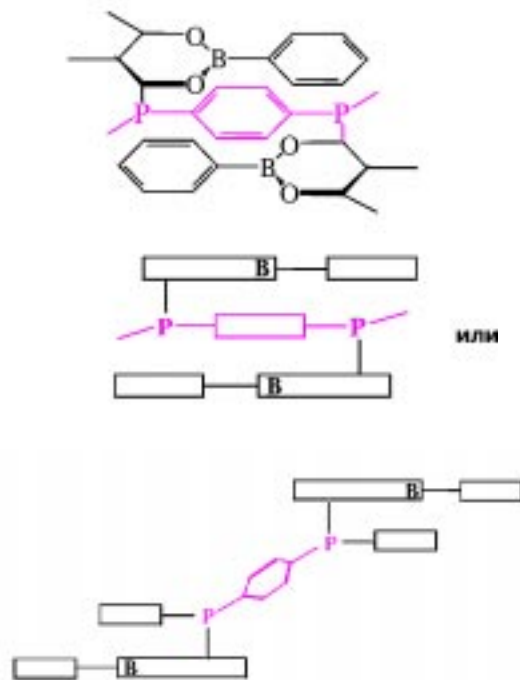
Далее возникла мысль использовать внутримолекулярные взаимодействия для создания новых соединений, для конструирования сложных структур с определенной пространственной организацией, т.е. вторичной пространственной структурой.

Мы стали рассматривать на экране компьютерного монитора молекулу диоксаборинана с экзоциклическим атомом фосфора, к которому присоединен фенильный фрагмент, сближенный с гетероциклом. Поворачивая ее и разглядывая со всех сторон, мы увидели "сэндвич", пока простой. Двойной "сэндвич", или трехпалубную структуру (термин, принятый в структурной химии), мы получили, когда использовали исходные соединения с двумя атомами бора⁵:



Вариация исходного фосфина — и вот двойной "сэндвич", или трехпалубная структура, несколько иного типа, в

котором фрагменты молекулы соединены через фенилендифосфиновый мостик.



В обоих случаях имеется три слоя, но разное число гетероциклических и фенильных колец, участвующих во взаимодействии.

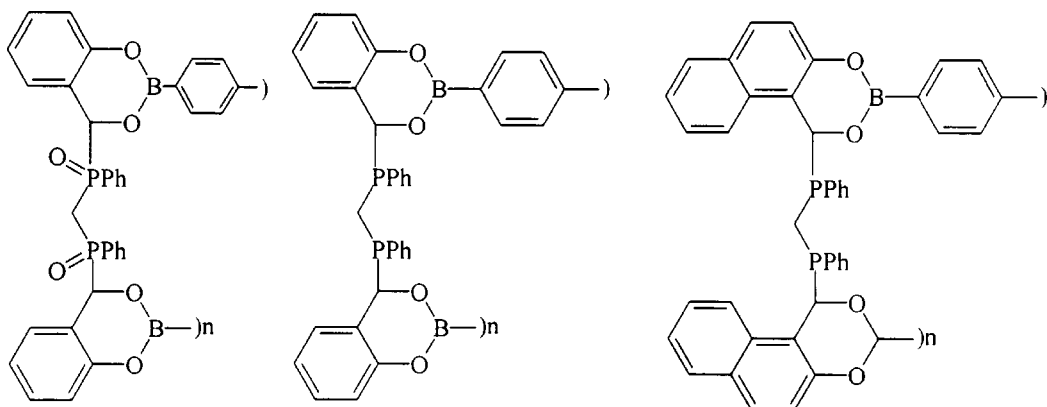
На этом мы не остановились и попытались получить многопалубные структуры при использовании одновременно и дифосфинов, и диборных кислот. Это оказались олигомеры (т.е. полимеры с относительно небольшой молекулярной массой), в которых многократно повторяются взаимодействующие фрагменты⁶.

В дальнейшем из фенилендифосфинов и фенилендиборных кислот были синтезированы высокомолекулярные соединения с таким же типом структуры:

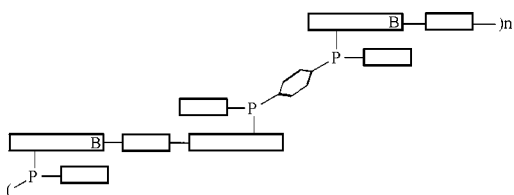
⁵ Nikonov G.N., Balueva A.S., Karasik A.A. // XIII International Conference on Phosphorus Chemistry. Jerusalem, Israel, July 16–21, 1995. Phosphorus, Sulfur and Silicon. 1996. V.109–110. № 1–4. P.549–552; Ayupova E.I.,

Balueva A.S., Nikonov G.N. // Ibidem. V.111. № 1–4. P.132; Мусина Э.И., Балужева А.С., Никонов Г.Н. и др. // Журн. общ. химии. 1997. Т.67. № 3. С.373–383; Балужева А.С., Мусина Э.И., Никонов Г.Н. // Там же. 1998. Т.68. № 5. С.780–783.

⁶ Мусина Э.И., Литвинов И.А., Балужева А.С., Никонов Г.Н. // Журн. общ. химии. 1998.; Мусина Э.И., Никонов Г.Н., Балужева А.С. и др. // Там же. В печати.



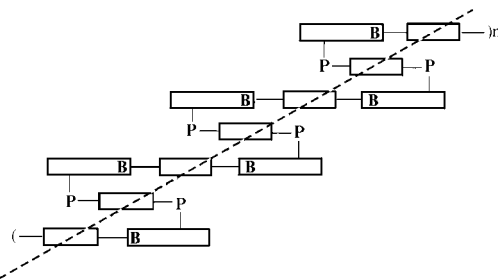
Следует подчеркнуть, что в данном случае образовался сложный "сэндвич", многопалубная структура, или мультистэкинг:



Самое интересное, что если на экране монитора "крутить" молекулы с взаимодействующими плоскими фрагментами, наблюдается одна и та же закономерность — фрагменты почти параллельны и несколько смещены относительно друг друга.

И вот здесь следует привести еще один, пожалуй, самый яркий, пример из серии молекул с многопалубной структурой, а именно — молекулу ДНК. Оказывается, ее вторичная структура тоже представляет собой многопалубную полимерную молекулу, но еще и закрученную в спираль. Да, та самая двойная спираль, дающая жизнь на Земле, обусловлена упаковкой в стоп-

ки, стэкингом, отдельных фрагментов молекулы⁷. Эти фрагменты почти параллельны друг другу и смещены на определенный угол, что, собственно, и вызывает закручивание полимерной молекулы. Силы, располагающие плоские фрагменты друг над другом, называются дисперсионными, и хотя они относятся к разряду слабых невалентных взаимодействий, существование прекрасного живого вокруг нас обусловлено ими. Так вот, при определенных условиях, подбирая соответствующие исходные вещества, мы имеем шанс получить многопалубную, содержащую атомы фосфора и бора, полимерную молекулу, закрученную в спираль. И тогда внутримолекулярное взаимодействие — полистэкинг — должно пронизывать всю молекулу.



⁷ Общая органическая химия. Пер. с англ. / (General Organic Chemistry. Ed. S.Barton). М., 1986. Т.10. С.47.

Почему "должно"? А потому, что изучение пространственной структуры этих соединений и их свойств еще не завершены.

Что даст такая молекула? Какими свойствами она будет обладать? Будущее покажет. Вот лишь один пример: некоторые многопалубные циклические соединения бора предполагается использовать в качестве молекулярных

проводников⁸ для создания нового поколения компьютеров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ. Грант 96-03-33273.

⁸ Зиберт В. // Успехи химии. 1991. Т.60. № 7. С.1553-1570.