

Основные достижения координационной химии модифицированных моносахаридов

Ю.А.Жданов, Ю.Е.Алексеев

Научно-исследовательский институт физической и органической химии

Ростовского государственного университета

344090 Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/2, факс (863) 243–4667

Обобщены и систематизированы данные о реакциях комплексообразования химически модифицированных углеводов (ацетилированных и ацетилованных моносахаридов, углеводных подандов и коронандов, азот-, фосфор-, серо- и селенсодержащих производных моносахаридов). Продемонстрировано структурное разнообразие образующихся металлокомплексов и обсуждено влияние хиральности лигандов на хиральность соответствующих координационных узлов.

Библиография — 155 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1090
II. Металлокомплексы кислородных производных моносахаридов	1090
III. Металлокомплексы азотсодержащих производных моносахаридов	1093
IV. Металлокомплексы фосфор-, серо- и селенсодержащих производных моносахаридов	1098
V. Заключение	1100

I. Введение

Различные аспекты координационной химии природных углеводов подробно освещены в ряде обзоров.^{1–8} Координационная химия химически модифицированных углеводов изучена гораздо меньше; имеющиеся обзоры^{8–11} посвящены лишь некоторым разделам этой развивающейся области науки, интерес к которой связан с совершенствованием методов углеводного синтеза.

Химическое модифицирование моносахаридов с целью получения из них лигандов состоит в основном в сочетании фрагментов природных моносахаридов, постоянно воспроизводимых при фотосинтезе, с заведомо комплексообразующими (в предельном случае хелатогенными) фрагментами. Этот подход позволяет значительно увеличить структурное разнообразие углеводных комплексонов, хиральных по своей природе. Такие комплексоны и их металлокомплексы необходимы для получения хирально чистых фармацевтических препаратов.

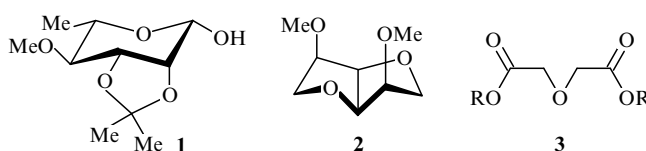
В настоящем обзоре предпринята попытка дать более полное представление об этой области химии. Приведенный материал структурирован так же, как и в нашем предыдущем

обзоре.⁶ Лиганды классифицированы по характеру донорных гетероатомов на кислородные, азот-, фосфор-, серо- и селенсодержащие производные моносахаридов. Для каждого класса лигандов катионы металлов даны в порядке усложнения их электронной конфигурации в соответствии с расположением в таблице Д.И.Менделеева (*s*-, *p*-, *d*- и *f*-металлы).

II. Металлокомплексы кислородных производных моносахаридов

1. Комплексы с катионами *s*-металлов

Свободные моносахариды, растворимые в воде, являются^{2,3,6} слабыми комплексоны катионов *s*-металлов вследствие сильной конкуренции молекул воды за координацию этих катионов. *O*-Алкилирование (ацилирование) или ацетилирование моносахаридов повышает их гидрофобность, и соответствующие производные становятся растворимыми в органических растворителях, в которых из-за отсутствия воды могут служить умеренными комплексоны *s*-металлов. Это можно проиллюстрировать на примерах ацетилированного моносахарида **1** (см.¹²) и ди-*O*-метилпроизводного **2**.¹³ Так, при замене метоксигрупп в молекулах **1** и **2** на фрагменты $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ и $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OEt}$ образуются^{12,13} углеводные поданды (ациклические аналоги краун-эфиров),² сродство которых к катионам *s*-металлов значительно выше, чем у исходных моносахаридов. Осо-



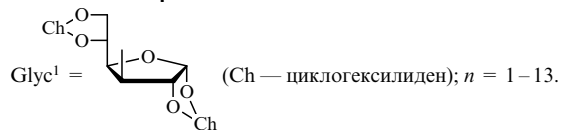
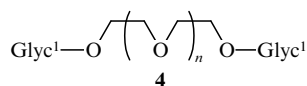
Ю.А.Жданов. Член-корреспондент РАН, профессор, советник ректората РГУ. Телефон: (863)265–0477, e-mail: bell@ipoc.rsu.ru. Область научных интересов: химия углеводов, молекулярный дизайн таутомерных систем, химия ароматических и гетероциклических систем.

Ю.Е.Алексеев. Доктор химических наук, заведующий лабораторией каталитических методов химии углеводов НИИФОХ РГУ.

Телефон: (863)243–4600.

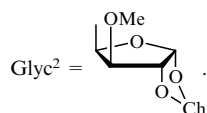
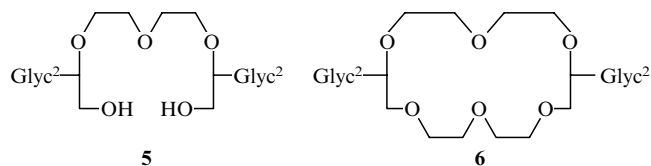
Область научных интересов: синтетическая, координационная и супрамолекулярная химия углеводов.

Дата поступления 2 августа 2002 г.

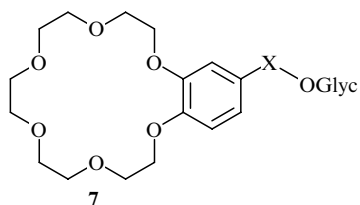


бенно это свойственно подандам **3** (R — остаток пер-*O*-ацетилированного моносахарида)¹⁴ и **4**.¹⁵

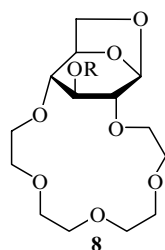
Региоизомерные смеси подандов и коронандов (например, **5** и **6**),¹⁵⁻¹⁹ судя по качественным реакциям, также хорошо связывают катионы щелочных металлов.



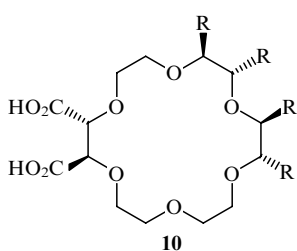
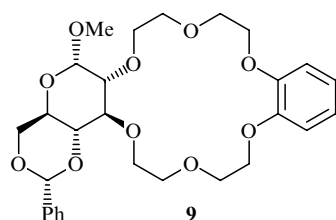
В коронандах **7**,²⁰ **8**,²¹ **9** (см. ²²) в координации участвуют и углеводные фрагменты. Подобным образом (с участием карбоксильных групп) координируют *s*-металлы эфиры **10** (см. ²³) и коронанд **11**.²⁴ Это придает дополнительную устойчивость комплексам указанных лигандов.



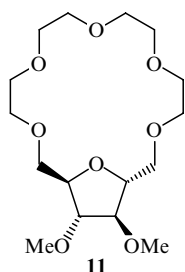
X = CH₂COCH₂, CH₂;
Glyc — остаток ацетилированного или ацетилированного моносахарида.



R = H, Ac.



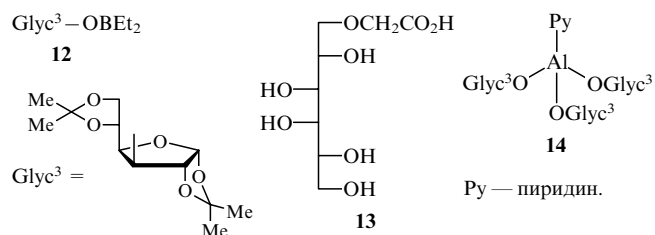
R = H, CO₂H.



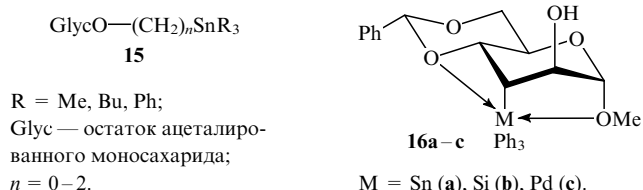
2. Комплексы с катионами *p*-металлов

Комплексы этого типа, как и комплексы с катионами *s*-металлов, сравнительно немногочисленны. Среди них следует отметить серию борных эфиров ацетилированных сахаров (соединение **12** и его аналоги).²⁵ *O*-Карбоксиметильное производное **13** связывает Al(III), а также ряд катионов *d*-металлов.²⁶ В гомолептическом комплексе **14** атом алюми-

ния и три углеводных лиганда образуют тригональную пирамиду.²⁷



Наиболее широко в литературе представлены комплексы Sn(IV) общей формулы **15**.²⁸⁻³⁰ Для оловоорганических соединений, в которых металлоорганический фрагмент присоединен непосредственно к углеводному,^{31,32} характерна внутримолекулярная координация типа **16a**.³¹



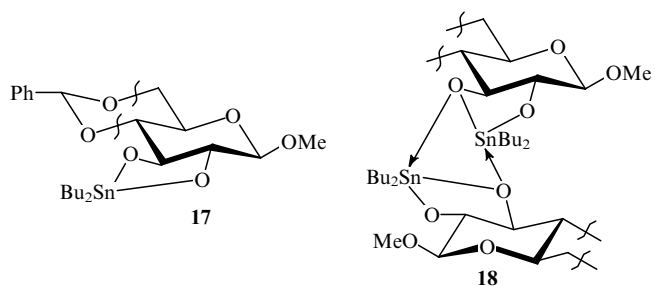
R = Me, Bu, Ph;

Glyc — остаток ацетилированного моносахарида;

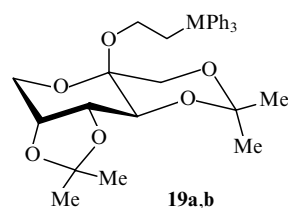
$n = 0-2$.

M = Sn (a), Si (b), Pd (c).

Станиленовые углеводные ацетали **17** склонны к образованию димеров **18**.^{33,34} Некоторые подобные производные могут давать тримеры и даже пентамеры.³⁴



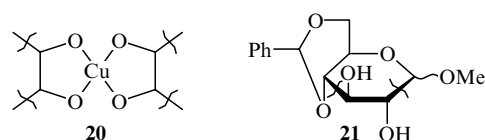
Для остальных *p*-металлов описаны только комплексы типа **16b,c** и **19a,b**.³⁰



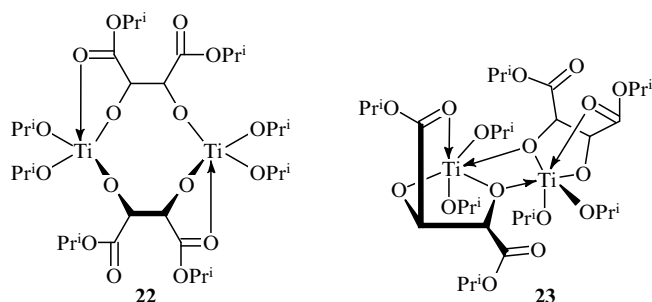
M = Si (a), Pb (b).

3. Комплексы с катионами *d*-металлов

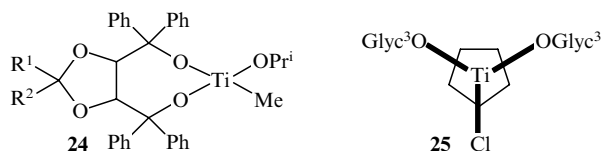
В координационной химии модифицированных моносахаридов, как и в координационной химии в целом, комплексы *d*-металлов представлены особенно полно и разнообразно, что в какой-то мере характерно и для комплексов кислородных производных моносахаридов. Так, уже упомянутое *O*-карбоксиметилпроизводное **13** координируется²⁶ не только с *p*-катионом Al³⁺, но и *d*-катионами Cu²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺. Описано образование медных бисхелатов **20** в ходе селективного *O*-алкилирования (ацилирования) ацетилированного гликозида **21** в органических растворителях в присутствии меди(II).³⁵



Сведения о комплексах кислородных производных моносахаридов с катионами *d*-металлов подгруппы IB и IIIB нами в литературе не обнаружены. Комплексы *d*-металлов подгруппы IVB изучены в ряде работ, посвященных использованию моносахаридных комплексов Ti(IV) в современном органическом синтезе.^{36–41} Наиболее исследованы комплексы Ti(IV) с производными D- и L-винных кислот, в присутствии которых осуществляется высокоэффективное энантиоселективное эпоксидирование аллиловых спиртов по Шарплессу (выходы 80–100%).^{36–38} (Работы Шарплесса удостоены Нобелевской премии за 2001 г.⁴²) Катализаторы Шарплесса в растворах имеют чрезвычайно разнообразные структуры,^{43,44} однако чаще всего встречаются циклический (22)^{36–38,45} и мостиковый (23) димеры.^{38,45,46}

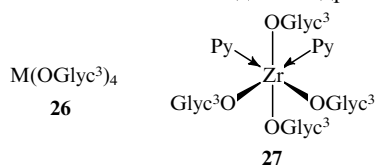


Титановые комплексы 24 служат нуклеофильными реагентами в ряде энантиоселективных превращений.^{39–41} В комплексе 25,⁴⁷ представляющем собой структурный аналог комплекса 14, атом хлора легко обменивается на алкильные и другие группы, например аллильную.⁴⁸ Продукт замещения энантиоселективно присоединяется по карбонильной группе,⁴⁸ подобно металлоорганическим соединениям.



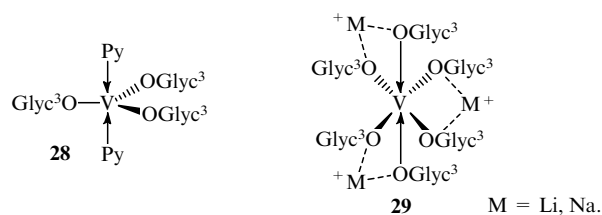
R¹ = H, Me; R² = H, Ph, Bu^t.

В гомолептических комплексах 26 на основе диацетон-глюкозы²⁷ хиральные лиганды, равно как и богатая кислородом периферия, образуют полости, в которых может осуществляться дальнейшая координация. В комплексе 27, по данным рентгеноструктурного анализа (PCA), два пиридиновых и два углеводных лиганда располагаются в экваториальной плоскости псевдооктаэдрической структуры.²⁷



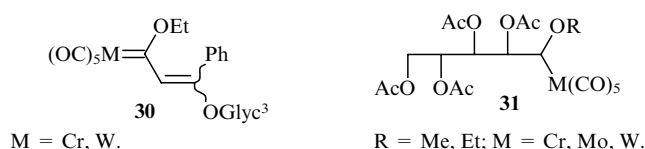
M = Ti, Zr, Hf.

Для *d*-металлов подгруппы VB описан лишь ванадиевый комплекс 28 с диацетонглюкозой в качестве лиганда.⁴⁹ По данным PCA, лиганды в нем образуют пропеллер с Λ-конфигурацией. При взаимодействии комплекса 28 с литиевым и натриевым алкоглятами диацетонглюкозы образуются комплексы [V(OGlyc³)₆M₃] (M = Li, Na), в которых углеводные лиганды создают окружение ионов M⁺ наподобие сольватного (структура 29).⁵⁰ Таким образом, металлокомплексы модифицированных сахаров в принципе можно использовать в качестве лигандов для ионов металлов группы IA.



M = Li, Na.

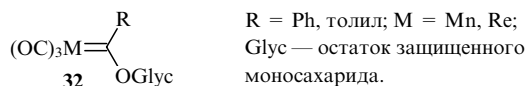
Угледодержащие комплексы *d*-металлов подгруппы VIB представлены в литературе карбеновыми комплексами двух типов. К первому относятся комплексы 30,⁵¹ в которых ацетилированный углеводный остаток находится в β-положении к карбеновому атому углерода. В комплексах второго типа (31)⁵² ацетилированный углеводный фрагмент примыкает непосредственно к карбеновому атому углерода.



M = Cr, W.

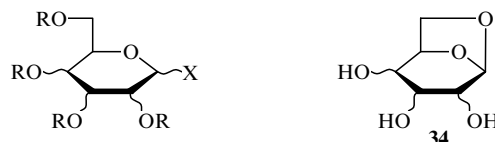
R = Me, Et; M = Cr, Mo, W.

Для *d*-металлов подгруппы VIIB известны⁵³ карбеновые комплексы 32 второго типа.



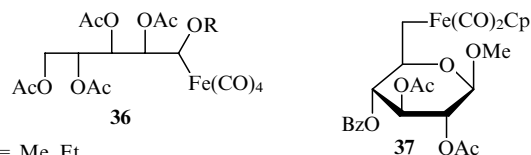
R = Ph, толил; M = Mn, Re;
Glyc — остаток защищенного моносахарида.

Комплексы 33 получены⁵⁴ из ацетилированных гликозил-бромидов обменной реакцией с NaMn(CO)₅. Взаимодействие 1,6-ангидрогексопираноз 34 с катионами Mn²⁺, Mn³⁺ и Mn⁴⁺ подчиняется правилу Энжиела:^{3,6} наиболее устойчивыми являются комплексы лигандов с аксиально-экваториально-аксиальной ориентацией трех соседних гидроксильных групп.⁵⁵

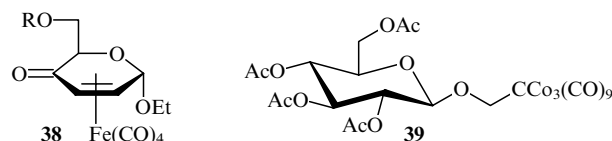


33: R = Ac; X = Mn(CO)₅;
35: R = Me; X = Fe(CO)₂Cp
(Cp — цикlopentadiенил).

Среди углеводных соединений металлов группы VIII представляют интерес железокарбонильные комплексы 35,⁵⁶ 36,⁵² 37,⁵⁷ имеющие необычные структуры, а также π-комплекс 38.⁵⁸ Получены⁵⁹ и μ³-карбиновые кластеры, в частности соединение 39.



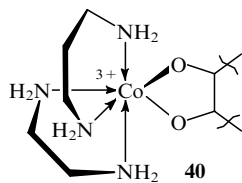
R = Me, Et.



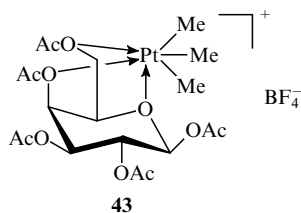
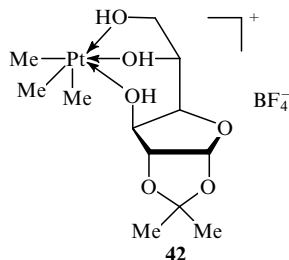
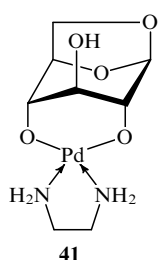
R = H, Ts.

В сильнощелочных водных средах вицинальные диольные группировки частично защищенных моносахаридов способны депротонироваться; в такой форме эти соединения

могут координироваться с металлокомплексом *trans*-[(en)₂CoCl₂]Cl (en — этилендиамин), образуя комплексы **40** с преимущественной Λ- или Δ-конфигурацией в зависимости от стереохимии моносахарида.⁶⁰



Комплекс [Pd(OH)₂(en)] в сильнощелочном водном растворе реагирует с 1,6-ангидро-β-D-глюкозой (левоглюкозаном),⁷ давая комплекс **41** (по аналогии с образованием комплекса **40**). Комплекс [PtMe₃(Me₂CO)₃]⁺BF₄[−] координируется с ацетилированными альдозами (типа диацетонглюкозы Glyc³OH) в комплекс **42**, при этом концевая изопропилиденная защита удаляется. Пер-*O*-ацетилированные альдозы образуют комплексы структуры **43**.^{7, 61}

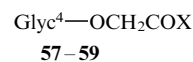
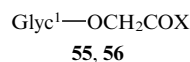
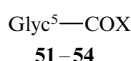
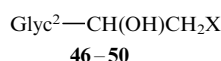
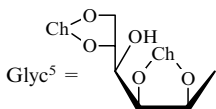
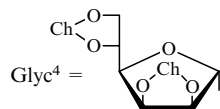
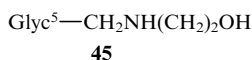
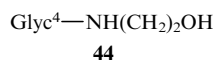


III. Металлокомплексы азотсодержащих производных моносахаридов

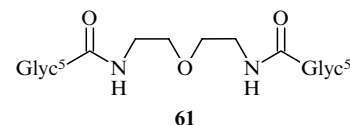
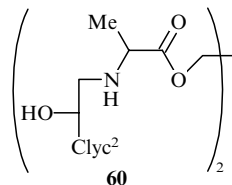
Преобладание азотсодержащих лигандов в координационной химии в целом⁶² характерно и для координационной химии углеводов. Азотсодержащие производные моносахаридов координируются практически со всеми известными металлами.

1. Комплексы с катионами s-металлов

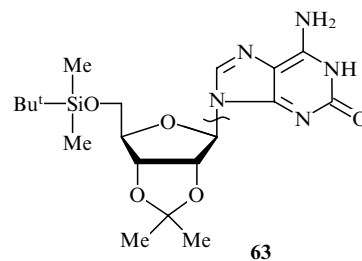
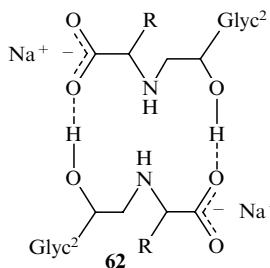
В ряду азотсодержащих моносахаридов большая часть s-металлокомплексов имеют достаточно простые структуры — например, аминапроизводные **44**, **45**,⁶³ **46–48**,⁶⁴ **49**,^{65, 66} **50**,^{67, 68} а также амидопроизводные **51–59**.⁶⁹ Получены и такие типичные s-металлокомплексоны, как азаподанды **60** (см.⁷⁰) и **61**.⁶⁹ Способность этих соединений к образованию комплексов с s-металлами оценивали по качественным реакциям.⁶⁴



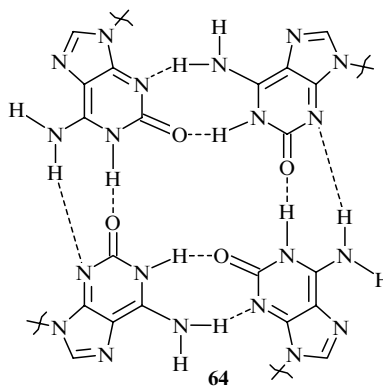
Соединение	X
46	NH ₂
47, 51, 55, 57	NH(CH ₂) ₂ OH
48, 52, 56, 58	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂
49	NHC(CH ₂ OH) ₃
50	NHCHRCO ₂ [−] Na ⁺ (R = H, Me, CH ₂ Me, CH ₂ OH, CH ₂ C ₆ H ₄ OH-4)
53, 59	NHCH ₂ CO ₂ [−] Na ⁺
54	NHCHMeCO ₂ [−] Na ⁺



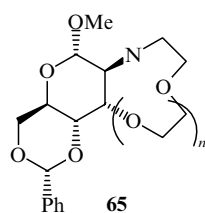
Поданная активность *N*-гликозиламинокарбоксилатов, по-видимому, обусловлена их способностью^{70, 71} к образованию димеров структуры **62** в неполярных средах. Еще одним примером агрегирования неполостных соединений в полостные является формирование из ацетилированного *N*-гликозида — гуанозина **63** — тетрамера **64**, также протекающее в неполярных средах.^{72–74} Тетрамер **64** образует с ионами K⁺ и Cs⁺ прочные комплексы состава L₂M (L = **64**), в которых координация осуществляется, вероятно, по карбонильным атомам кислорода. Важную роль играет строение углеводного остатка: так, замена изопропилиденной защиты в соединении **63** на *O*-ацетильные группы предотвращает агрегирование.⁷⁴



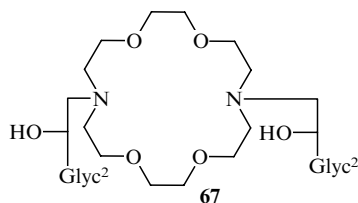
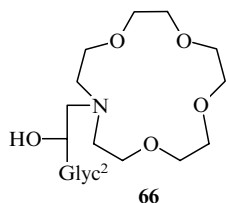
R = H, Et.



Серия углеводных азкараун-эфиров **65** образует устойчивые комплексы с ионами Na⁺ и K⁺ (lgK_{уст} = 4–6 (в CDCl₃)).⁷⁵ Азакоронанды **66**, **67** (см.⁶⁴) катализируют энантиоселективное восстановление прохирального кетона — ацетофенона — в режиме межфазного переноса (оптические выходы 48 и 20% соответственно).⁷⁶



$n = 3, 4.$

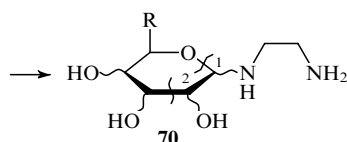
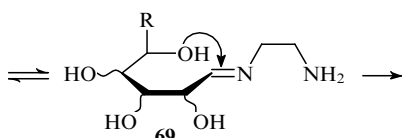
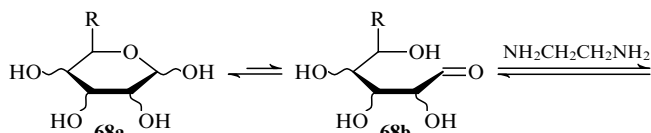


2. Комплексы с катионами *d*-металлов

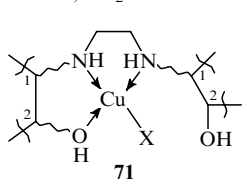
В отличие от практически не изученного координирования азотсодержащих производных моносахаридов с катионами *p*-металлов, данные об аналогичных комплексах с катионами *d*-металлов широко представлены в литературе.

а. Комплексы *N*-гликозидов и родственных соединений

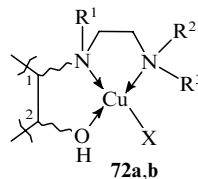
N-Гликозиды с хелатообразующими фрагментами в качестве агликонов неустойчивы, и поэтому для получения их комплексов с металлами используют иные подходы, например взаимодействие альдоз с этилендиамином и последующее добавление в реакционную смесь галогенидов меди(II).⁷⁷ Сначала альдоза **68a** в виде аль-формы **68b** реагирует с этилендиамином с образованием основания Шиффа **69**, которое немедленно циклизуется в *N*-гликозид **70**. Свободная аминогруппа в соединении **70**, в свою очередь, взаимодействует с альдозой. В результате образуется бис-*N*-гликозид, который при добавлении соли меди(II) дает комплекс **71**.⁷⁷ В случае *N,N'*- и *N,N*-диметилендиамин в образовании *N*-гликозидов участвует только одна аминогруппа; полученные комплексы имеют структуры **72a** и **72b** соответственно.



$R = H, CH_2OH.$

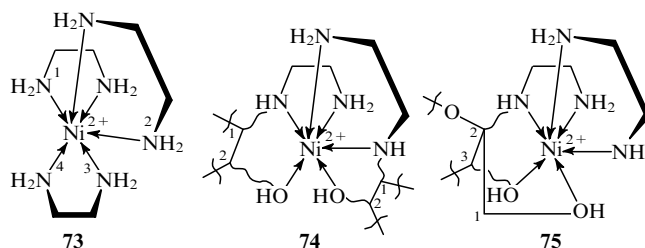


$X = Cl, Br.$

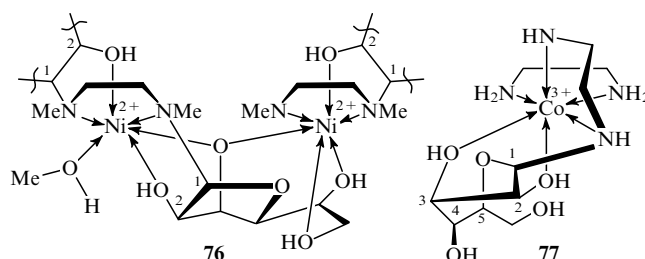


72a: $R^1 = R^2 = Me, R^3 = H;$
72b: $R^1 = H, R^2 = R^3 = Me.$

Продуктами реакций альдоз с $[Ni(en)_3]^{2+}$ (**73**) являются биуглеводные комплексы **74**.^{9, 78} По-видимому, сначала аль-форма **68b** взаимодействует с аминогруппами при атомах N(1) и N(2) комплекса **73** по аналогии со схемой **68b** → **69** → **70**; при этом реагирующие лиганды находятся в координационной сфере комплекса. Далее гидроксильные группы при атоме C(2) углеводных остатков, внедрившихся в металлокомплекс, вытесняют лиганд с аминогруппами при атомах N(3) и N(4) из координационной сферы (подобно тому, что происходит при образовании комплекса **40**) и координируются с центральным атомом металла (образование металлокомплексов посредством лигандного обмена⁶²). В реакциях с кетозами получают моноуглеводные комплексы **75**.^{9, 78, 79} причем в координации помимо вторичной гидроксильной группы при атоме C(2) участвует первичная гидроксильная группа при атоме C(1).

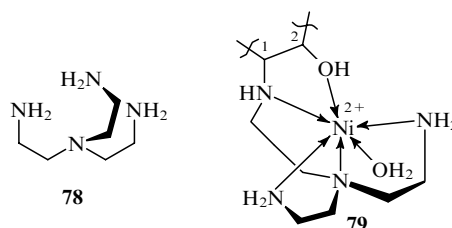


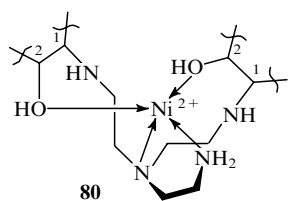
При взаимодействии D-маннозы и комплекса Ni(II) с *N,N'*-диметилендиамином образуется комплекс **76** необычного мостикового строения,^{9, 80} причем один из углеводных лигандов в нем принимает фуранозную форму, редко встречающуюся в углеводных металлокомплексах. Комплекс $[Ni(tn)_3]^{2+}$ (tn — триметилендиамин) реагирует с альдозами так же, как $[Ni(en)_3]^{2+}$, образуя продукты, аналогичные комплексу **74**.^{9, 81} Такой же результат получен и в случае комплекса Ni(II) с β-аланином.^{9, 82}



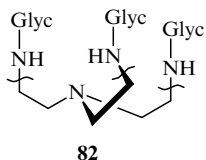
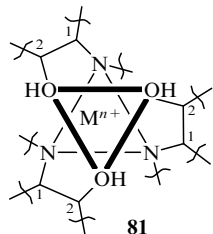
Замена иона Ni^{2+} на Co^{3+} существенно меняет характер координирования углеводного лиганда: в комплексе **77** конформация шестичленного цикла единственного углеводного лиганда сильно искажена, за счет чего в координации участвует и гидроксильная группа при атоме C(3).^{9, 83, 84}

Основные принципы геометрии обсуждаемых металлокомплексов сохраняются и при использовании структурно более сложного аминоконфигуранта, *N,N*-ди(2-аминоэтил)-этилендиамина (tren) **78**. Так, в реакции с никелем(II) получены моно- (**79**) (в случае D-глюкозы) и диуглеводный (**80**) комплексы (в случае D-маннозы).⁸⁵



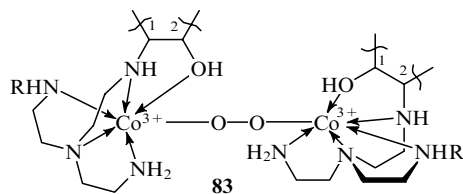


Удалось синтезировать и трехуглеводные комплексы **81** с ионами Ni^{2+} (см.^{9,85,86}) и Co^{3+} (см.^{9,85,87}), в которых лигандами являются *N*-гликозиды **82**.



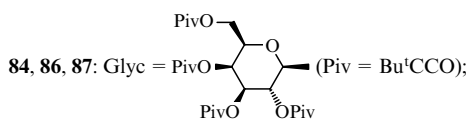
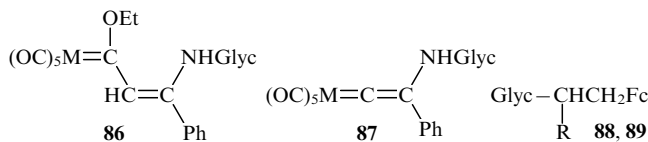
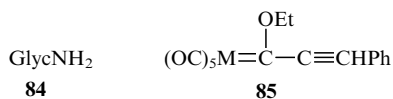
$M = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{3+}$.

Все полученные металлокомплексы характеризуются определенной аномерной конфигурацией (α или β) гликозидной иминогруппы, λ - или δ -конформацией пятичленных металлоциклов и спиральной Λ - или Δ -конфигурацией⁸⁸ хелатного узла. Это является следствием переноса хиральности от углеводных лигандов на металлоцентр. В работе⁸⁷ впервые отмечена обратимая хиральная инверсия Λ -диастереомера комплекса **81** ($M = \text{Co}^{3+}$) в Δ -диастереомер при замене противоиона — галогенид-иона — на сульфат-ион. Еще одним достижением явилось получение мостикового двухзарядного комплекса **83** на основе D-глюкозы.⁸⁹



R — остаток D-глюкозы.

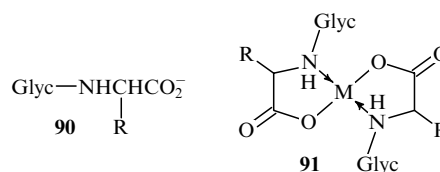
По такой же схеме (взаимодействие углеводного лиганда с металлсодержащим производным) из *N*-гликозида **84** и алкинилкарбеновых комплексов **85** получена⁹⁰ смесь комплексов **86** и **87** в соотношении 3:2. Аналогично синтезированы⁹¹ ферроцильные производные **88, 89**.



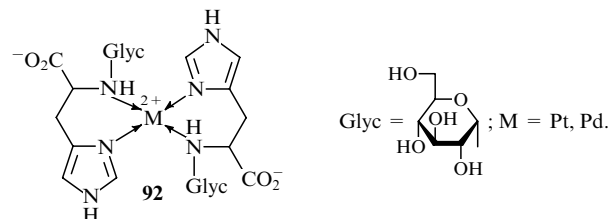
85–87: M = Cr, W; **88, 89:** Glyc — защищенный или свободный моносахарид; Fc — ферроцил; R = H (**88**), CH₂Fc (**89**).

N-Гликозиды **90** аминокислот (в виде солей) образуют с солями $\text{M}_2^1[\text{M}^2\text{Cl}_4]$ ($\text{M}^1 = \text{Na}, \text{K}$; $\text{M}^2 = \text{Pt}, \text{Pd}$) комплексы **91** с

N,O-координацией.^{7,92} Только в случае гистидина осуществляется *N,N*-координация (структура **92**).^{7,92}

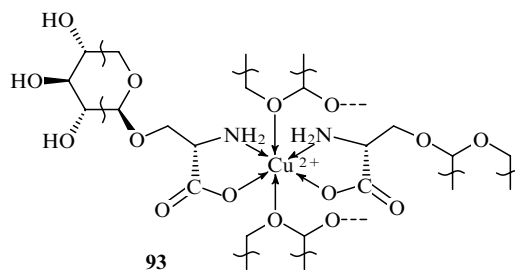


R = H, Me, CH₂OH, CH(OH)Me, CH₂CONH₂, (CH₂)₂CO₂Na.

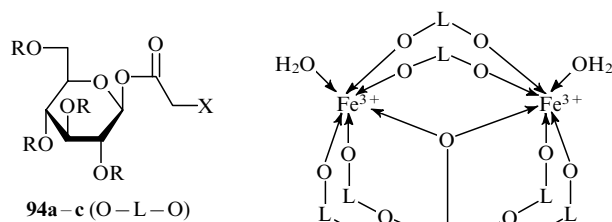


б. Комплексы *O*- и *C*-замещенных моносахаридов с азотсодержащими фрагментами

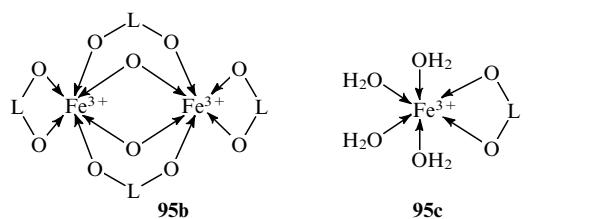
В медном комплексе **93** *O*-(β -D-ксилопиранозил)-L-серина центральный атом металла окружен⁹³ четырьмя углеводными лигандами, занимающими искаженную октаэдрическую конфигурацию.



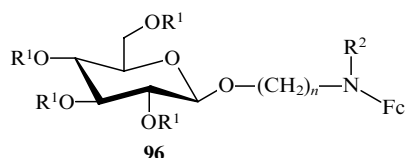
D-Глюкопиранозильный эфир глицина **94a** и его частично (**94b**) и полностью замещенное (**94c**) производные координируют Fe(III) только по атомам кислорода карбоксильных групп с образованием комплексов **95a–c**,⁹⁴ структуры которых упрощаются по мере возрастания числа защитных групп.



a: R = H, X = NH₃·CF₃CO₂H;
b: R = Ac, X = NH₃·CF₃CO₂H;
c: R = Ac, X = NHCO₂Bu^t.

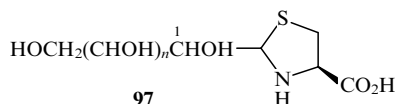


Получены *O*-гликозидные аналоги **96** ферроцильных производных **88, 89**.⁹⁵



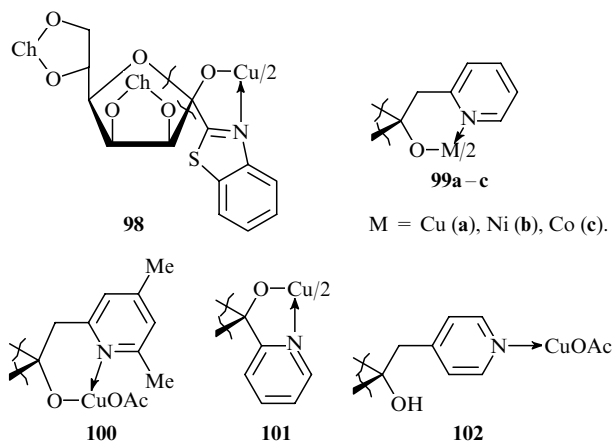
$R^1 = \text{H}, \text{CH}_2\text{Ph}; R^2 = \text{Me}, \text{CH}_2\text{Fc}; n = 2, 3, 5.$

Характер координации 2-(полигидроксиалкил)тиазолидин-4-карбоновых кислот **97** зависит от природы иона металла.^{96–98} В комплексах ML_2 ($\text{L} = \text{97}$) катион Cr^{2+} координируется по иминогруппе и карбоксильной группе гетероциклического фрагмента,⁹⁶ как в металлокомплексах α -аминокислот. Такие же комплексы образуются с ионом Zn^{2+} , при этом последний дополнительно координируется по гидроксильной группе при атоме C(2) углеводного остатка.⁹⁷ Катион Pd^{2+} координируется по атомам азота и серы гетероциклического фрагмента⁹⁸ (конкурентная координация⁶²). Интересно, что константы устойчивости цинковых комплексов зависят от хиральности атома C(1) углеводного фрагмента.⁹⁷



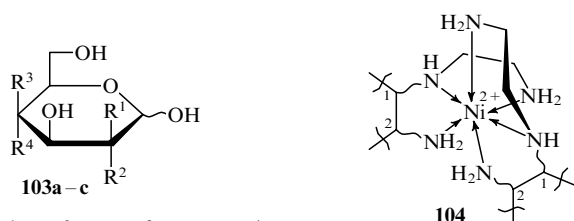
$n = 2, 3$

Металлокомплексы **98–102** получены с высокими выходами электрохимическим методом.^{99, 100} Медные хелаты **98, 99a, 101** имеют искаженную плоскую конфигурацию хелатного узла, а остальные — октаэдрическую.^{99, 100}

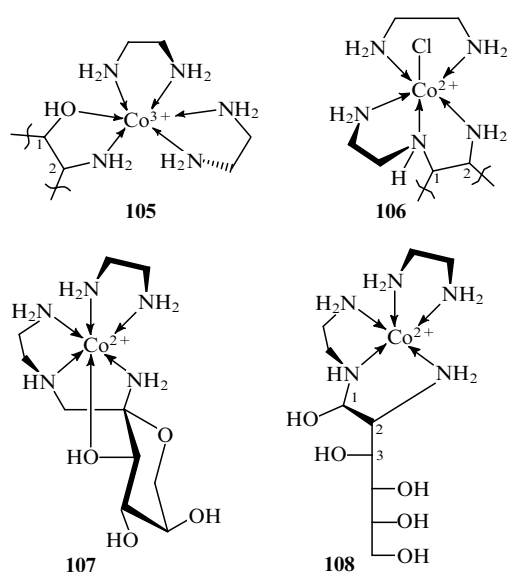


в. Комплексы аминсахаров и их производных

D-Глюкозамин (**103a**), D-маннозамин (**103b**) и D-галактозамин (**103c**) в реакции с $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ образуют комплексы **104**^{9, 101} (аналоги комплексов **74**, содержащие аминогруппу при атоме C(2) вместо гидроксильной группы). Продуктами взаимодействия D-глюкозамина **103a** с $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{phen})_2]^{3+}$ (phen — фенантролин) являются комплексы **105**, образующиеся по механизму лигандного



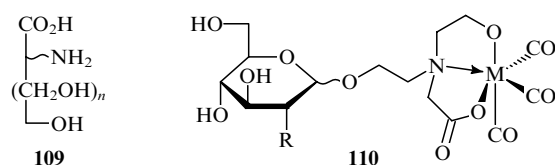
a: $R^1 = R^3 = \text{H}, R^2 = \text{NH}_2, R^4 = \text{OH};$
b: $R^1 = \text{NH}_2, R^2 = R^3 = \text{H}, R^4 = \text{OH};$
c: $R^1 = R^4 = \text{H}, R^2 = \text{NH}_2, R^3 = \text{OH}.$



обмена.^{9, 102} Однако при другой схеме обработки смеси D-глюкозамина (**103a**) и $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (см.¹⁰³) было получено восемь моноуглеводных металлокомплексов.

Из выделенных в работе¹⁰³ комплексов только соединение **106** с пиранозной формой углеводного лиганда является нормальным продуктом. В остальных комплексах D-глюкозамин **103a** трансформируется как в D-маннозамин **103b** в результате перегруппировки Лобри де Брюина – Альберды ван Энкенштейна,^{104, 105} так и в D-фруктозилзамин в результате перегруппировки Амадори¹⁰⁵ (комплекс **107**). Наиболее интересен комплекс **108**, в котором D-глюкозамин существует в необычной открытой аминальной форме. Полученные комплексы диастереомерно чисты и имеют Δ - или Λ -конфигурацию хелатного узла. Работа¹⁰³, несомненно, является одной из ключевых в координационной химии углеводов, поскольку в ней продемонстрирована чрезвычайная гибкость незащищенных моносахаридов в реакциях комплексообразования с металлами.

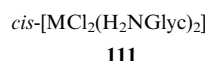
Продукты окисления 2-аминосахаров по гликозидной гидроксильной группе — углеводные α -аминокислоты **109** — координируют ионы d-металлов только по карбоксильной группе и аминогруппе.^{106–108} Комплексы **110** могут служить еще одним примером неучастия углеводного фрагмента в координации.¹⁰⁹



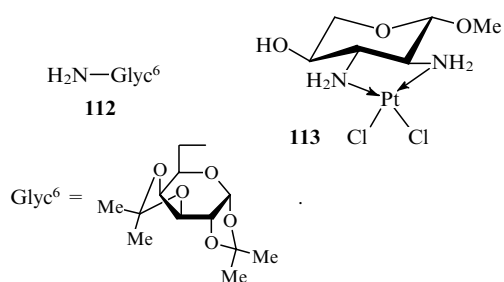
$n = 3, 4.$

$R = \text{H}, \text{OH}; \text{M} = \text{Re}, \text{Tc}.$

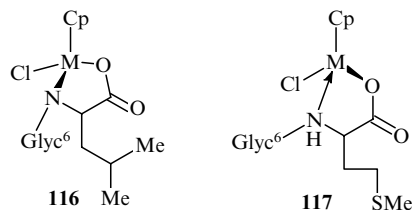
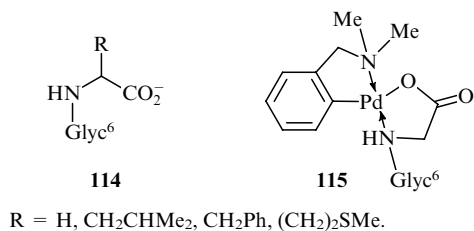
Моноаминосахара типа **103a–c** образуют с металлами платиновой группы комплексы **111**.^{9, 110} Защищенный аминсахар **112** дает комплексы аналогичного строения.^{9, 110} В случае вицинальных синтетических диаминосахаров координация (например, с образованием комплекса **113**) осуществляется по такой же схеме.⁹



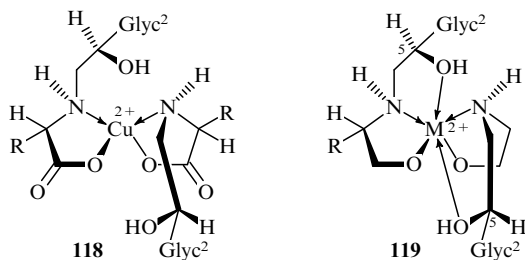
$\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}; \text{Glyc}$ — защищенный или свободный моносахарид.



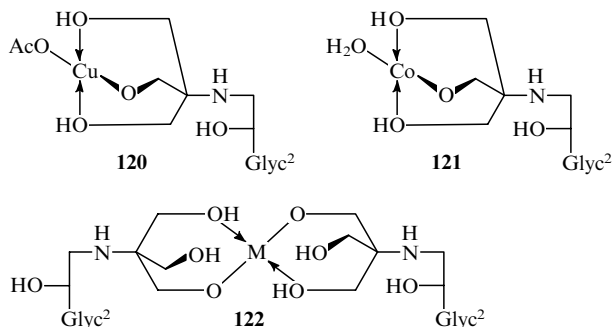
Взаимодействие защищенных *N*-гликозиламинокарбоксилатов **114** с комплексами металлов платиновой группы приводит к комплексам **115–117**.^{9, 111}



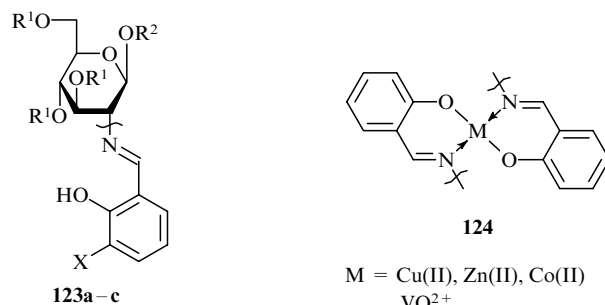
Комплексы *N*-гликозиламинокарбоксилатов **50** с ионами Cu^{2+} **118** имеют строение плоского квадрата, в то время как в случае ионов Co^{2+} и Ni^{2+} образуется октаэдр **119** с участием гидроксильных групп при атоме C(5) углеводных фрагментов.^{19, 112–115}



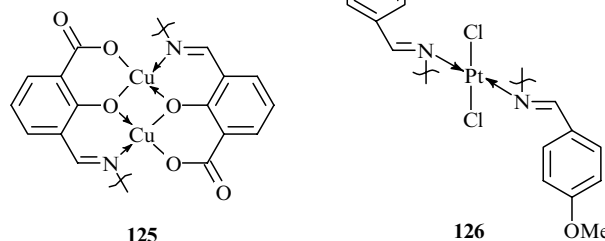
Строение комплексов углеводного аминопроизводного **49** с катионами *d*-металлов зависит от основности среды. В реакции с ацетатами соответствующих металлов в щелочной среде образуются моноуглеводные комплексы **120** и **121**, а в нейтральной — бисуглеводные комплексы **122**.⁶⁶



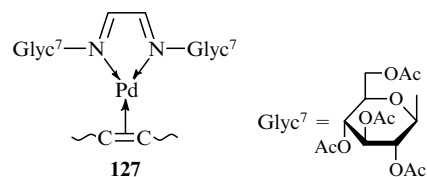
В ряде работ уделено внимание металлокомплексам оснований Шиффа, получаемых из природных и синтетических аминсахаров. Так, основания Шиффа **123a, b** как незащищенного, так и защищенного *D*-глюкозамина образуют обычные бисхелаты **124**,^{116–118} а карбоксильное производное **123c** дает с Cu(II) двухъядерный мостиковый комплекс **125**.¹¹⁷ В случае Pt(II) происходит координация по атомам азота с образованием комплекса **126**,⁷ что обусловлено отсутствием донорного заместителя в *орто*-положении ароматического цикла (в углеводном фрагменте все гидроксильные группы ацетилированы).



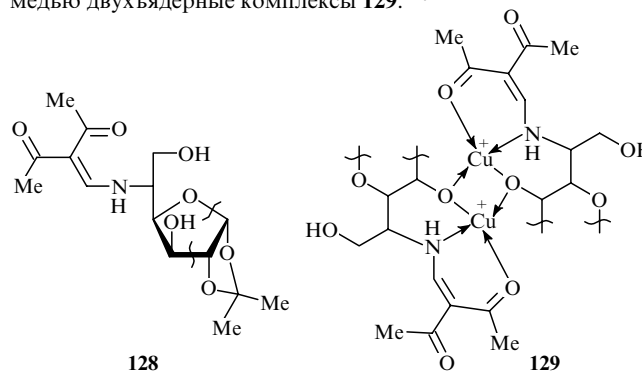
a: $\text{R}^1 = \text{Ac}, \text{R}^2 = \text{Me}, \text{X} = \text{H};$
b: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{X} = \text{H};$
c: $\text{R}^1 = \text{Ac}, \text{R}^2 = \text{Me}, \text{X} = \text{CO}_2\text{H}.$



Получены¹¹⁹ смешанные комплексы **127** нульвалентного палладия, в которых углеводным лигандом является двойное основание Шиффа, а олефиновыми компонентами служат диметилфумарат, фумародинитрил и малеиновый ангидрид.

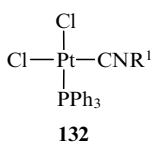
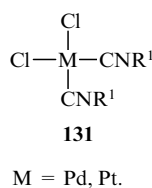
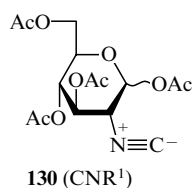


Координационные возможности аминсахаров значительно расширяются при введении в амингруппу координирующих фрагментов. Это может быть проиллюстрировано на примере β-оксоенаминопроводных **128**, образующих с медью двухъядерные комплексы **129**.¹²⁰

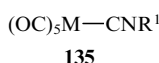
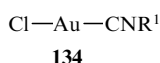
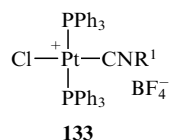


Способность изоцианидов, в частности соединения **130** (синтезированного из *D*-глюкозамина), вступать в реакции

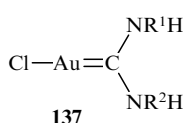
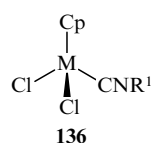
лигандного обмена успешно использована¹²¹ для получения комплексов **131–136** разнообразного строения. Комплексы **132** и **134** могут присоединять другие изоцианиды, а также амины и спирты — например, с образованием комплексов **137**.¹²²



M = Pd, Pt.



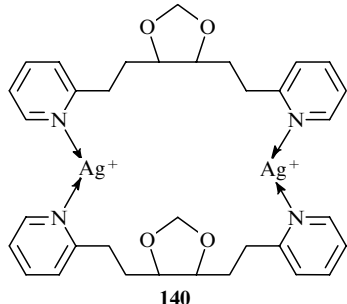
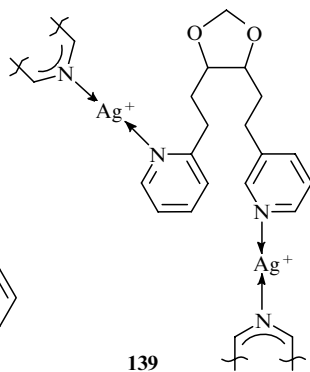
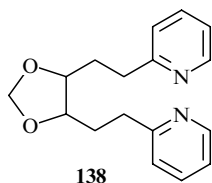
M = Cr, W.



M = Rh, Ir.

R² = Bu^t, Ph.

Следует упомянуть еще одну интересную особенность комплексообразования рассматриваемых соединений. Выше уже приводились примеры переноса хиральности от углеводного лиганда к металлоцентру в металлокомплексах химически модифицированных углеводов. Наиболее ярко такое явление может быть проиллюстрировано на примере взаимодействия производных диола **138** (полученных из винной кислоты) с трифлатом серебра,¹²² при котором в зависимости от хиральности исходного диола образуется либо полимерный комплекс **139** в виде правой или левой спирали (супрамолекулярные полимерные комплексы, геликаты¹²³), либо (в случае *мезо*-диола) циклический димер **140**.

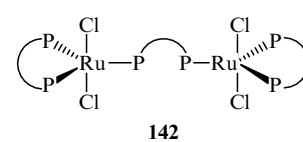
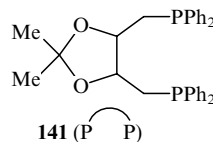


IV. Металлокомплексы фосфор-, серо- и селеносодержащих производных моносахаридов

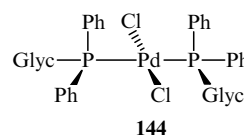
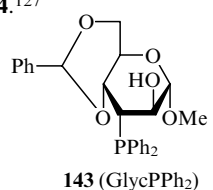
Открытие Уилкинсоном способности хлоротрис(трифенилфосфин)родия(I) эффективно катализировать гомогенное гидрирование олефинов при комнатной температуре¹²⁴ инициировало множество работ по молекулярному дизайну и использованию разнообразных катализаторов такого типа, в том числе энантиоселективных. В связи с этим возникла

необходимость в получении ряда фосфорорганических производных углеводов, таких как фосфины, фосфиниты, фосфиты и гидрофосфиты, фосфаты.

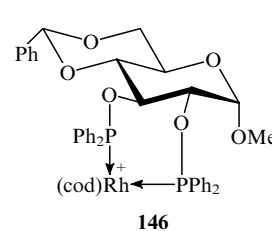
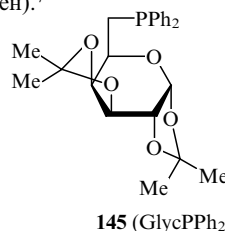
Наиболее часто используемыми в катализе фосфиновыми лигандами являются хиральные фосфины DIOP (**141**); рутениевый комплекс DIOP — $\text{Ru}_2\text{Cl}_4[(-)\text{-DIOP}]_3$ — предположительно имеет структуру **142** (одна из возможных).^{125, 126}



Монофосфиновый лиганд **143** образует с Pd(II) комплекс **144**.¹²⁷

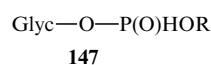


Из ацеталированных монофосфиновых производных моносахаридов, например соединения **145**, получена серия комплексов $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_2\text{Glyc})_2]\text{ClO}_4^-$ (cod — циклооктадиен).⁷



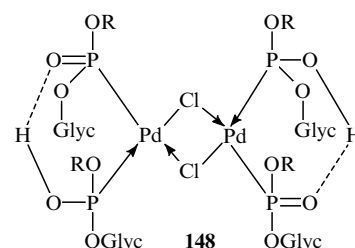
Синтетически более доступные фосфиниты образуют с Rh(III) комплексы **146**.^{3, 128–132} аналогичные монофосфиновым комплексам ацеталированных лигандов **145**.

Многие работы российских исследователей посвящены комплексообразованию углеводных фосфитов (см., например, обзор¹³³). Так, из гидрофосфитов ацеталированных моносахаридов **147** получены комплексы с палладием **148**.^{134–137}



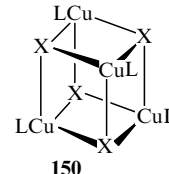
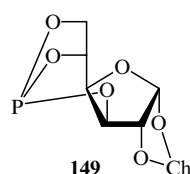
R = Et, Pr, Prⁱ;

Glyc — остаток ацеталированного моносахарида.

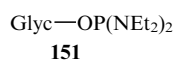


Легкодоступный фосфит $(\text{Glyc}^3\text{O})_3\text{P}$ при обработке $\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}$ образует тетрамер $\{\text{CuCl}[\text{P}(\text{OGlyc}^3)_3]\}_4$ кубической структуры.¹³⁸

Получены комплексы бициклофосфитов состава LCuX (L = **149**; X = Br, I),^{139–142} которые в твердом состоянии имеют кубическую структуру **150**.¹⁴³

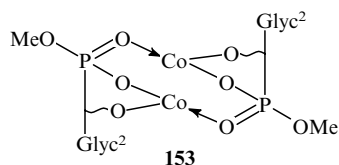
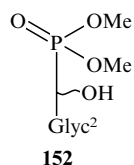


Амидофосфиты **151** образуют комплексы состава $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Pd(L)Cl}$ и $\text{L}_2\text{Rh(CO)Cl}$,¹⁴⁴ а также *trans*- $[\text{PtCl}_2\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{151}$).¹⁴⁵ Структура этих комплексов и места координации ионов металла авторами работ^{144, 145} не установлены.

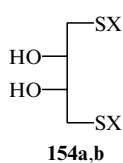


Glyc — остаток ацетилированного сахара.

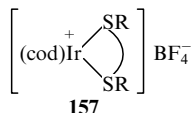
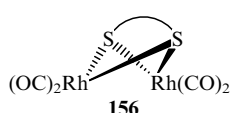
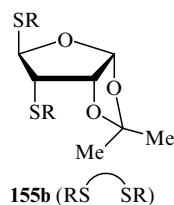
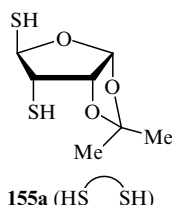
Углеводные фосфаты изучены гораздо меньше. Сообщалось о получении кобальтового комплекса фосфоната **152**,¹⁴⁶ предположительно имеющего димерную структуру **153**.



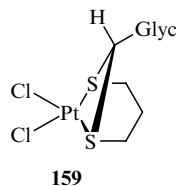
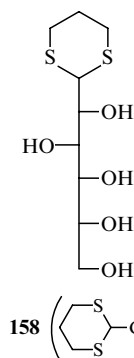
Ряд работ посвящен серо- и селенсодержащим моносахаридам, в частности тиолатам и селенолатам. Поскольку эти соединения, в принципе, являются мягкими основаниями, изучены прежде всего комплексы соответствующих углеводов производных с мягкими катионами, такими как Au^+ , и катионами металлов платиновой группы (принцип жестких и мягких кислот и оснований¹⁴⁷). Так, дитиол **154a** образует с золотом(I) смешанный комплекс **154b**.¹⁴⁸ В комплексе дитиола **155a** с родием группировка $\text{HS}-\text{SH}$ входит в хелатный центр (структура **156**).⁷ Аналогично координируется катион иридия в комплексе **157**, полученном из тиозфира **155b**.⁷



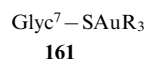
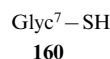
a: X = H
b: X = AuPEt_3 .



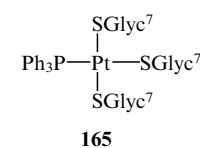
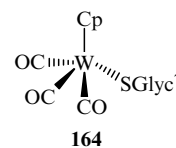
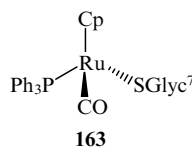
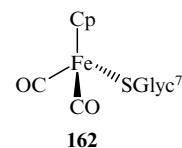
Легкодоступные углеводные дитианы гладко реагируют с $\text{K}_2(\text{PtCl}_4)$: так, из соединения **158** образуется комплекс **159**.⁷



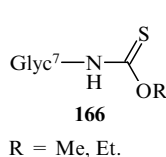
Довольно много работ посвящено комплексам ацетилированной β -D-тиоглюкозы **160**. Комплексы золота **161** используют в медицине^{149, 150} наряду с аналогичными комплексами золота, содержащими дезацетилированный углеводный фрагмент. Описаны комплексы железа, рутения, вольфрама и платины **162–165** с моноацетилированной тиоглюкозой.⁷



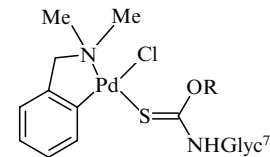
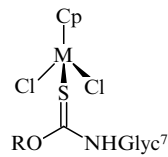
R = Me, Et, Pr^i , Bu.



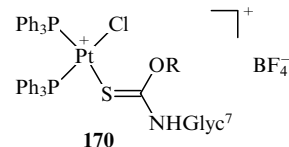
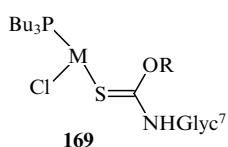
Изучены комплексы углеводов лигандов, содержащих серу и азот. Тиокарбаматы **166** взаимодействуют с мостиковыми двухъядерными комплексами металлов платиновой группы с образованием комплексов **167–172**.⁷



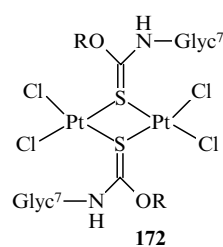
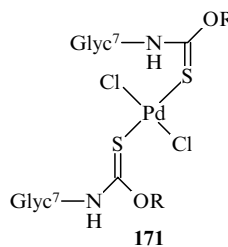
R = Me, Et.



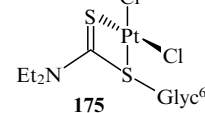
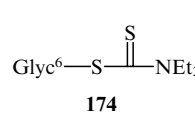
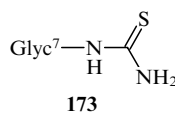
M = Rh, Ir.



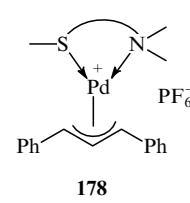
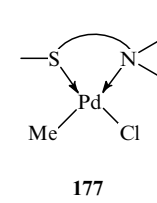
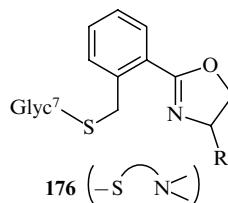
M = Pd, Pt.



В комплексах с тиомочевинным лигандом **173** (L) состава $[\text{M}(\eta^5\text{-Cp})\text{Cl}_2\text{L}]$ (M = Rh, Ir), $[\text{Pd}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{ClL}]$ и $[\text{MCl}_2\text{L}_2]$ (M = Pd, Pt) металл координируется по атомам азота.⁷ Лиганды **174** с *N,N*-дитиокарбамоильным фрагментом образуют комплексы **175** с бидентатной *S,S*-координацией.⁷



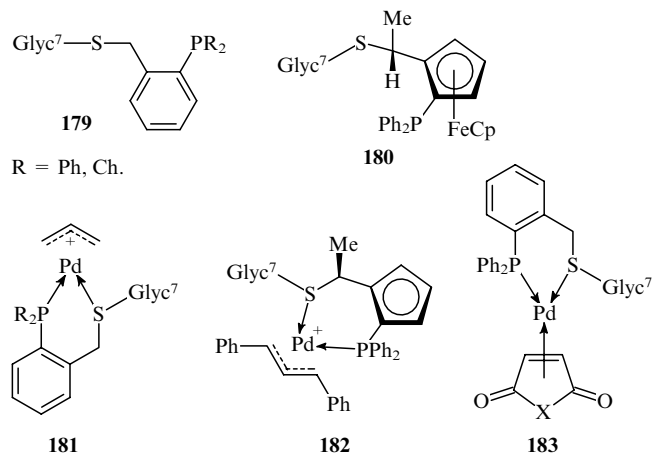
Оксазолиновые производные **176** тиоглюкозы дают с палладием комплексы **177** и **178**.⁷ Последний вследствие своей аллильной структуры образуется в виде двух диастереомеров, различающихся положением центрального



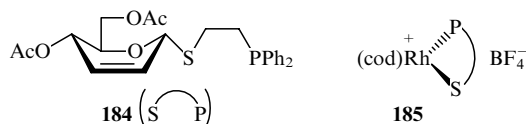
R = Pr^i , Ph.

аллильного протона относительно оксазолинового заместителя R.

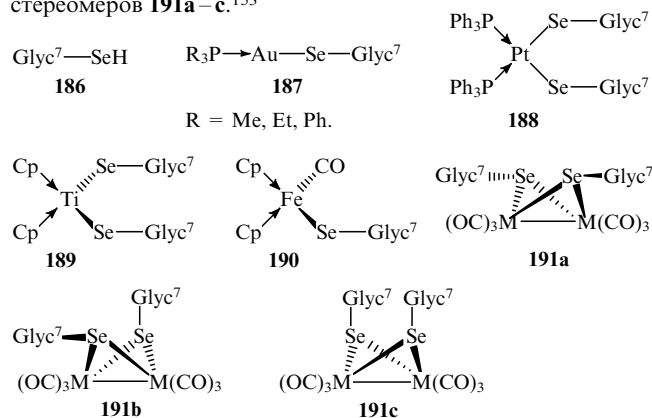
π -Аллильные комплексы характерны и для лигандов **179**, **180**, содержащих одновременно серу и фосфор. Так, арильный лиганд **179** образует комплексы **181**,^{7,151} а ферроциклический лиганд **180** — комплексы **182**.^{7,152} Получены также комплексы **183** нульвалентного палладия.



Аналогичное производное ненасыщенного тиосахара **184** координирует катион Rh(II) с образованием структуры **185**.⁷



Селеносодержащие моносахариды представлены в литературе пока только производным селеноглюкозы **186**, которое, однако, послужило источником комплексов **187–191** различного строения.^{7,153} Последний является смесью трех диастереомеров **191a–c**.¹⁵³



M = Fe, Ru.

V. Заключение

Развитию координационной химии углеводов способствовали три существенных фактора: неисчерпаемость соединений этого класса вследствие их постоянной фотосинтетической воспроизводимости, диастереомерная чистота углеводов и хиральность получаемых из них комплексов с металлами, которая обусловлена переносом хиральности от лигандов на металлоцентры.

Химическое модифицирование моносахаридов позволяет значительно увеличить их координационные возможности, в частности, за счет разнообразия их кислородных донорных

центров. Кроме того, благодаря гидрофобизации исходных моносахаридов можно получать и использовать их металлокомплексы в неводных средах.

Расположение координационных узлов комплексов моносахаридов с металлами в непосредственной близости от лигандов зачастую изменяет их конформацию, аномерную конфигурацию и даже природу вследствие молекулярных перегруппировок (см., например, работу⁶ и настоящий обзор). В этой связи следует упомянуть превращение оксимов аль-форм моносахаридов в присутствии Cu^{2+} в соответствующие амиды¹⁵⁴ (перегруппировка Бекмана). Примеров таких перегруппировок пока немного, однако их число неизбежно будет увеличиваться и, как следствие, будут появляться новые методы модифицирования углеводов посредством образования комплексов с металлами. В настоящее время химия углеводов является недостаточно совершенной (из-за использования вспомогательных реагентов, образования побочных продуктов).¹⁵⁵ По нашему мнению, прогрессу в этой области может способствовать дальнейшее развитие координационной химии модифицированных углеводов.

Литература

1. R.J.Ferrier. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **35**, 31 (1978)
2. N.S.Poonia, A.V.Bajaj. *Chem. Rev.*, **79**, 389 (1979)
3. S.J.Angyal. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **47**, 1 (1989)
4. K.Burger, L.Nagy. In *Biocoordination Chemistry*. (Ed. K.Burger). Ellis Horwood, London, 1990. P. 236
5. D.M.Whitfield, S.Stojkovski, B.Sarkar. *Coord. Chem. Rev.*, **122**, 171 (1993)
6. Ю.Е.Алексеев, А.Д.Гарновский, Ю.А.Жданов. *Успехи химии*, **67**, 723 (1998)
7. D.Steinborn, H.Junicke. *Chem. Rev.*, **100**, 4283 (2000)
8. Yu.E.Alexeev, A.D.Garnovskii, I.S.Vasilchenko, Yu.A.Zhdanov. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **46** (Suppl. 3), 235 (2001)
9. S.Yano. *Coord. Chem. Rev.*, **92**, 113 (1988)
10. Ю.Е.Алексеев, А.Д.Гарновский, А.С.Бурлов, Ю.А.Жданов. *Рос. хим. журн.*, **40** (4–5), 155 (1996)
11. Ю.Е.Алексеев, Ю.А.Жданов. *Научная мысль Кавказа. Приложение*. (Спецвыпуск), 7 (2001)
12. A.H.Haines, K.C.Symes, A.G.Wells. *Carbohydr. Res.*, **41**, 85 (1975)
13. Э.П.Серебряков, Р.И.Абылгазиев, Е.А.Эльперина, Л.М.Суслова. В кн. *II Всесоюзная конференция по химии макроциклов*. (Тез. докл.). Одесса, 1984. С. 16
14. W.Rasshofer, W.M.Müller, F.Vögtle. *Chem. Ber.*, **112**, 2095 (1979)
15. Т.П.Сударева, Ю.Е.Алексеев, В.А.Тюменев, Ю.А.Жданов. В кн. *VII Всесоюзная конференция по химии и биохимии углеводов*. (Тез. докл.). Пушкино, 1982. С. 133
16. Yu.A.Zhdanov, Yu.E.Alexeev, T.P.Sudareva, V.M.Kharkovskii. In *The 5th European Symposium on Carbohydrates. (Abstracts of Reports)*. Prague, 1989. A-151
17. Ю.А.Жданов, Ю.Е.Алексеев. *Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева*, **31**, 188 (1986)
18. Ю.А.Жданов, Ю.Е.Алексеев, Т.П.Сударева, В.А.Тюменев. *Докл. АН СССР*, **265**, 1393 (1982)
19. Ю.Е.Алексеев. Дис. д-ра хим. наук. РГУ, Ростов-на-Дону, 1995
20. A.H.Haines, I.Hodgkinson, C.Smith. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 311 (1983)
21. J.Jindřich, M.Černý, T.Truka, M.Miloš. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **56**, 2950 (1991)
22. K.Suwinska, G.D.Andeetti. *J. Inclusion Phenom.*, **1**, 71 (1983)
23. P.J.Dutton, T.M.Fyles, S.R.Hausen. *J. Inclusion Phenom.*, **7**, 173 (1989)
24. J.A.Haslegrave, J.F.Stoddart, D.J.Thompson. *Tetrahedron Lett.*, 2279 (1979)
25. K.M.Taba, R.Köster, W.V.Dahlhoff. *Synthesis*, 399 (1984)
26. М.И.Гогядзе, Н.С.Мелуа, М.Е.Шишнияшвили. *Изв. АН ГССР. Сер. хим.*, 124 (1983)

27. D.N.Williams, U.Piarulli, C.Floriani, A.Chiesi-Villa, C.Rizzoli. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1243 (1994)
28. O.J.Taylor, J.L.Wardell. *J. Chem. Res. S*, 98 (1989)
29. R.J.Cox, S.J.Garden, R.A.Howie, O.A.Melvin, J.L.Wardell. *J. Organomet. Chem.*, **516**, 213 (1996)
30. K.J.Hale, L.Hough, A.C.Richardson. *Carbohydr. Res.*, **177**, 259 (1988)
31. S.M.S.V.Doidge-Harrison, I.W.Nowell, P.J.Cox, R.A.Howie, O.J.Taylor, J.L.Wardell. *J. Organomet. Chem.*, **401**, 273 (1991)
32. L.A.Burnett, S.M.S.V.Doidge-Harrison, S.J.Garden, R.A.Howie, O.J.Taylor, J.L.Wardell. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1621 (1993)
33. S.David, S.Hanessian. *Tetrahedron*, **41**, 643 (1985)
34. T.B.Grindley, R.Thangarasa. *Can. J. Chem.*, **68**, 1007 (1990)
35. E.Avela. *Sucr. Belg.*, **92**, 337 (1973)
36. K.B.Sharpless, S.F.Woodard, M.G.Finn. In *Selectivity a Goal for Synthetic Efficiency*. Verlag Chemie, Weinheim, 1984. P. 377
37. M.G.Finn, K.B.Sharpless. In *Asymmetric Synthesis. Chiral Catalysis. Vol. 5*. (Ed. J.D.Morrison). Academic Press, Orlando, 1985. P. 247
38. Ю.Е.Райфельд, А.М.Вайсман. *Успехи химии*, **60**, 241 (1991)
39. H.Brunner. *Synthesis*, 645 (1988)
40. B.Weidmann, D.Seebach. *Angew. Chem.*, **95**, 12 (1983)
41. D.Seebach, A.K.Beck, M.Shiess, L.Widler, A.Wonnacott. *Pure Appl. Chem.*, **55**, 1807 (1983)
42. R.Stevenson. *Chem. Br.*, **37**, 24 (2001)
43. P.G.Potvin, P.C.C.Kwong, M.A.Brook. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 773 (1988)
44. P.G.Potvin, R.Gau, P.C.C.Kwong, S.Bianchet. *Can. J. Chem.*, **67**, 1523 (1989)
45. M.G.Finn, K.B.Sharpless. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 113 (1991)
46. I.D.Williams, S.F.Pedersen, K.B.Sharpless, S.J.Lippard. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6430 (1984)
47. M.Riediker, A.Hafner, U.Piantini, G.Rihs, A.Togni. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **28**, 499 (1989)
48. M.Riediker, R.O.Duthaler. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **28**, 494 (1989)
49. J.Ruiz, C.Floriani, A.Chiesi-Villa, C.Guastini. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2467 (1991)
50. U.Piarulli, D.N.Williams, C.Floriani, G.Gervasio, D.Viterbo. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1409 (1994)
51. R.Aumann. *Chem. Ber.*, **125**, 2773 (1992)
52. K.H.Dötz, W.Straub, R.Ehlenz, K.Reseke, R.Meisel. *Angew. Chem.*, **107**, 2023 (1995)
53. H.Fisher, J.Schleu, G.Roth. *Chem. Ber.*, **128**, 373 (1995)
54. P.DeShong, G.A.Slough, V.Elango. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7788 (1985)
55. J.Doležal, E.Julíková, M.Cerný, M.Copanica. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **52**, 261 (1974)
56. G.L.Trainor, B.E.Smart. *J. Org. Chem.*, **48**, 2447 (1983)
57. H.H.Baer, H.R.Hanna. *Carbohydr. Res.*, **102**, 169 (1982)
58. M.B.Yunker, B.Fraser-Reid. *J. Org. Chem.*, **44**, 2742 (1979)
59. J.Kerr, B.Robinson, J.Simpson. In *Metal-Containing Molecules. The 1st Chianti Electrochemistry Meeting. (Abstracts of Reports)*. Siena, 2000. P. 61
60. J.Burger, P.Klüfeg. *Chem. Ber.*, **128**, 75 (1995)
61. H.Juncke, R.Kluge, D.Steinborn. *J. Inorg. Biochem.*, **81**, 43 (2000)
62. А.Д.Гарновский, И.С.Васильченко, Д.А.Гарновский. *Современные аспекты синтеза металлокомплексов*. ЛаПО, Ростов-на-Дону, 2000
63. Ю.А.Жданов, Ю.Е.Алексеев, Т.П.Сударева. *Докл. АН СССР*, **284**, 354 (1985)
64. Ю.А.Жданов, Ю.Е.Алексеев, Т.П.Сударева, В.Г.Алексеева. *Журн. общ. химии*, **63**, 416 (1993)
65. Ю.А.Жданов, Ю.Е.Алексеев, Е.Л.Король, Т.П.Сударева. *Докл. АН СССР*, **322**, 1097 (1992)
66. Ю.А.Жданов, Ю.Е.Алексеев, Е.Л.Король, Т.П.Сударева, В.Г.Залетов. *Журн. общ. химии*, **65**, 1564 (1995)
67. Ю.А.Жданов, В.А.Коган, Ю.Е.Алексеев, В.М.Харьковский. *Докл. АН СССР*, **291**, 872 (1986)
68. Ю.А.Жданов, Ю.Е.Алексеев, В.А.Коган, В.М.Харьковский. *Журн. общ. химии*, **59**, 1881 (1989)
69. Ю.А.Жданов, Ю.Е.Алексеев, Т.П.Сударева, В.М.Харьковский. *Журн. общ. химии*, **62**, 2587 (1992)
70. В.М.Харьковский, Ю.Е.Алексеев, В.А.Коган, Ю.А.Жданов. *Журн. общ. химии*, **60**, 1653 (1990)
71. Ю.А.Жданов, В.А.Коган, Ю.Е.Алексеев, В.М.Харьковский, Т.П.Сударева. *Докл. АН СССР*, **306**, 112 (1989)
72. D.S.Lawrence, T.Jiang, M.Levett. *Chem. Rev.*, **95**, 2229 (1995)
73. S.K.Tirumala, J.T.Davis. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2769 (1997)
74. J.T.Davis, S.K.Tirumala, A.L.Marlow. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5271 (1997)
75. P.Bako, L.Fenichel, L.Toke, B.E.Davison. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 2514 (1989)
76. Ю.А.Жданов, Ю.Е.Алексеев, Е.Л.Король, Т.П.Сударева, В.Г.Алексеева. *Журн. общ. химии*, **63**, 1495 (1993)
77. T.Tanase, K.Mano, Y.Yamamoto. *Inorg. Chem.*, **32**, 3995 (1993)
78. S.Takizawa, H.Sugita, S.Yano, S.Yoshikawa. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7969 (1980)
79. T.Tsubomura, S.Yano, S.Yoshikawa, K.Toriumi, T.Ido. *Polyhedron*, **2**, 123 (1983)
80. T.Tanase, K.Kurihara, S.Yano, K.Kobayashi, T.Sakurai, S.Yoshikawa, M.Hidai. *Inorg. Chem.*, **26**, 3134 (1987)
81. H.Shioi, S.Yano, K.Toriumi, T.Ito, S.Yoshikawa. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 201 (1983)
82. T.Tsubomura, S.Yano, S.Yoshikawa. *Inorg. Chem.*, **25**, 392 (1986)
83. K.Ishida, S.Yano, S.Yoshikawa. *Inorg. Chem.*, **25**, 3552 (1986)
84. K.Ishida, S.Nonoyama, T.Hirano, S.Yano, M.Hidai, S.Yoshikawa. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1599 (1989)
85. B.Gyuresik, L.Nagy. *Coord. Chem. Rev.*, **203**, 81 (2000)
86. T.Tanase, M.Doi, R.Nouchi, M.Kato, Y.Sato, K.Ishida, K.Kobayashi, T.Sakurai, Y.Yamamoto, S.Yano. *Inorg. Chem.*, **35**, 4848 (1996)
87. S.Yano, M.Nakagoshi, A.Teratani, M.Kato, T.Onako, M.Sida, T.Tanase, Y.Yamamoto, H.Ueburo, Y.Ohashi. *Inorg. Chem.*, **36**, 4187 (1997)
88. К.Хокис. *Абсолютная конфигурация комплексов металлов*. Мир, Москва, 1974
89. T.Tanase, T.Onaka, M.Nakagoshi, I.Kinoshita, K.Shibata, M.Doe, J.Fujii, S.Yano. *Inorg. Chem.*, **38**, 3150 (1999)
90. R.Aumann. *Chem. Ber.*, **127**, 725 (1994)
91. J.L.Kerr, J.S.Landells, D.S.Larsen, B.H.Robinson, J.Simpson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1411 (2000)
92. J.Chen, Th.Pill, W.Beck. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **44**, 459 (1989)
93. L.J.T.Debelaere, M.Highan, B.Kamenar, P.W.Kent, C.K.Prout. *Biochem. Biophys. Acta*, **286**, 441 (1972)
94. M.Tonković, Š.Horvat, J.Horvat, S.Musić, O.Hadžija. *Polyhedron*, **9**, 2895 (1990)
95. J.S.Landells, J.L.Kerr, D.S.Larsen, B.H.Robinson, J.Simpson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1403 (2000)
96. J.Chen, Th.Pill, W.Beck. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **45**, 404 (1990)
97. T.Gajda, L.Nagy, K.Burger. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3155 (1990)
98. T.Gajda, L.Nagy, N.Rozlosnik, L.Korecz. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 475 (1992)
99. Ю.А.Жданов, О.А.Осипов, Н.М.Гонтмахер, В.П.Григорьев, А.Д.Гарновский, О.Н.Нечаева, Н.Н.Богдасhev, Ю.Е.Алексеев, В.Г.Алексеева, Т.А.Юсман. *Докл. АН СССР*, **227**, 882 (1976)
100. Ю.А.Жданов, О.А.Осипов, В.П.Григорьев, А.Д.Гарновский, Ю.Е.Алексеев, Н.М.Гонтмахер, В.Г.Алексеева, Т.А.Юсман, В.Г.Залетов, Н.Н.Богдасhev, О.Н.Нечаева. *Коорд. химия*, **3**, 3 (1977)
101. S.Yano, Y.Sakai, K.Toriumi, T.Ito, H.Ito, S.Yoshikawa. *Inorg. Chem.*, **24**, 498 (1985)
102. S.Bunel, C.Ibarra, E.Morada, V.Calvo, A.Blasko, C.A.Bunton. *Carbohydr. Res.*, **239**, 185 (1993)
103. J.M.Harrowfield, M.Mocerino, B.W.Skelton, W.Y.Wei, A.H.White. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 783 (1995)
104. J.C.Speck Jr. *Carbohydr. Chem.*, **13**, 63 (1958)

105. Н.К.Кочетков, А.Ф.Бочков, Б.А.Дмитриев, А.И.Усов, О.С.Чижев, В.Н.Шибяев. *Химия углеводов*. Химия, Москва, 1967
106. A.Gergely, P.Szarvas, I.Korondun. *Acta Chim. Hung.*, **26**, 313 (1961)
107. M.Miyazaki, T.Senshu, Z.Tamura. *Chem. Pharm. Bull.*, **14**, 114 (1966)
108. M.A.Diaz-Diez, F.J.Garcia-Barros, F.J.Higes-Rolando, A.Bernalte-Garcia, C.Valenzuela-Calahorra. *Polyhedron*, **12**, 2519 (1993)
109. J.Petrig, R.Schibli, C.Dumas, R.Alberto, P.A.Schubiger. *Chem. Eur. J.*, **7**, 1968 (2001)
110. G.Thiel, W.Z.Beck. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **38**, 1081 (1983)
111. Y.Zhou, B.Wagner, K.Polborn, K.Sunkel, W.Beck. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **49**, 1193 (1994)
112. Ю.А.Жданов, В.А.Коган, Ю.Е.Алексеев, В.М.Харьковский. В кн. *V Всесоюзное совещание по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений. (Тез. докл.)*. Ростов-на-Дону, 1987. С. 39
113. Ю.А.Жданов, В.А.Коган, Ю.Е.Алексеев, В.М.Харьковский, В.Г.Залетов, А.Г.Стариков. *Докл. АН СССР*, **312**, 115 (1990)
114. Ю.А.Жданов, В.А.Коган, Ю.Е.Алексеев, В.М.Харьковский, В.Г.Залетов, А.Г.Стариков. *Журн. неорг. химии*, **36**, 914 (1991)
115. Ю.А.Жданов, В.А.Коган, Ю.Е.Алексеев, В.М.Харьковский. В кн. *V Всесоюзное совещание по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений. (Тез. докл.)*. Ростов-на-Дону, 1985. С. 196
116. M.J.Adam, L.D.Hall. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 234 (1979)
117. M.J.Adam, L.D.Hall. *Can. J. Chem.*, **60**, 2229 (1982)
118. А.П.Торопова, М.М.Ишанходжаева, Н.А.Парпиев. *Исследование комплексообразования Cu(II), Ni(II) и VO(II) с шифровым основанием на основе глюкозамина; РЖХим.*, 6 В 57 ДЕП (1995); деп. в ГФНТИ ГКНТ РУЗ № 2227-Уз94 (Ташкент, 1994)
119. C.Borriello, M.L.Ferrara, I.Orabona, A.Panunzi, F.Ruffo. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2545 (2000)
120. R.Wegner, M.Gottschaldt, H.Gorls, E.-G.Jager, D.Klemm. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 595 (2000)
121. Th.Pill, K.Polborn, W.Beck. *Chem. Ber.*, **123**, 11 (1990)
122. T.Suzuki, H.Kotsuki, K.Isobe, N.Moriya, Y.Nakaguwa, M.Ochi. *Inorg. Chem.*, **34**, 530 (1995)
123. Ж.-М.Лен. *Супрамолекулярная химия*. Наука, Новосибирск, 1998
124. J.A.Osborn, F.H.Jardine, J.F.Young, G.Wilkinson. *J. Chem. Soc. A*, 1711 (1966)
125. B.R.James, D.K.W.Wang, R.F.Voigt. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 574 (1975)
126. K.Ohkubo, I.Terada, K.Sugahara, K.Yoshinaga. *J. Mol. Catal.*, **7**, 421 (1980)
127. J.-C.Shi, D.-X.Wu, T.-B.Weng, M.-C.Hong, Q.-T.Liu, B.-S.Kang, S.-J.Lu, H.-Q.Wang. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2911 (1996)
128. D.Sinou, G.Descotes. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **14**, 463 (1980)
129. R.Selke, C.Facklam, H.Foken, H.Heller. *Tetrahedron: Asymmetry*, **4**, 369 (1993)
130. R.Selke. *J. Organomet. Chem.*, **370**, 241 (1989)
131. R.Selke. *J. Organomet. Chem.*, **370**, 249 (1989)
132. A.Kumar, G.Oehme, J.P.Roque, M.Schwarze. *Angew. Chem.*, **106**, 2272 (1994)
133. К.Н.Гаврилов, И.С.Михель. *Коорд. химия*, **25**, 83 (1999)
134. Е.Е.Нифантьев, Т.С.Кухарева, М.Ю.Антипин, Ю.Т.Стручков, Е.И.Клабуновский. *Tetrahedron*, **39**, 797 (1983)
135. Э.Е.Нифантьев, Т.С.Кухарева, М.П.Коротеев, Е.И.Клабуновский, В.А.Павлов. *Докл. АН СССР*, **253**, 1389 (1980)
136. Э.Е.Нифантьев, Т.С.Кухарева, Л.С.Горшкова, В.А.Павлов, Е.И.Клабуновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1915 (1979)
137. Э.Е.Нифантьев, Т.С.Кухарева. *Журн. общ. химии*, **49**, 757 (1979)
138. M.Stolmar, C.Florian, G.Gervasio, D.Viterba. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1119 (1997)
139. Э.Е.Нифантьев, М.П.Коротеев, А.А.Жарков. *Журн. общ. химии*, **54**, 1663 (1984)
140. Э.Е.Нифантьев, М.П.Коротеев, С.А.Румянцева, А.М.Ильинец, Н.К.Кочетков. *Журн. общ. химии*, **60**, 345 (1990)
141. Э.Е.Нифантьев, А.Т.Телешев, М.П.Коротеев. *Журн. общ. химии*, **53**, 1640 (1983)
142. М.П.Коротеев, Э.Е.Нифантьев. *Журн. общ. химии*, **63**, 481 (1993)
143. Э.Е.Нифантьев, М.П.Коротеев, А.М.Коротеев, М.Ю.Антипин, К.А.Лысенко, В.К.Бельский, Л.Цао. *Докл. АН*, **353**, 508 (1997)
144. Э.Е.Нифантьев, А.Т.Телешев, М.П.Коротеев, С.А.Ермишкина, Э.М.Аббасов. *Коорд. химия*, **7**, 311 (1981)
145. Э.Е.Нифантьев, Е.В.Чечегоева, В.М.Желяев. *Докл. АН СССР*, **287**, 874 (1986)
146. Ю.А.Жданов, Г.К.Кистьян, А.А.Швец. *Журн. общ. химии*, **63**, 945 (1993)
147. А.Д.Гарновский, А.П.Садименко, О.А.Осипов, Г.В.Цинцадзе. *Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии*. Изд-во Рост. ун-та, Ростов-на-Дону, 1986
148. G.Stocco, F.Gattuso, A.A.Isab, C.F.Shaw III. *Inorg. Chim. Acta*, **209**, 129 (1993)
149. В.М.Саттон. In *Platinum, Gold, and Other Metal Chemotheurapeutic Agents. Vol. 209. (ACS Symposium Ser.)*. American Chemical Society, Washington, DC, 1987. P. 355
150. *Координационные соединения металлов в медицине*. Научкова думка, Киев, 1986. С. 110
151. P.Barbaro, A.Currao, J.Herrmann, R.Nesper, P.S.Pregosin, R.Salzmann. *Organometallics*, **15**, 1879 (1996)
152. A.Albinati, P.S.Pregosin, K.Wick. *Organometallics*, **15**, 2419 (1996)
153. T.Pill, W.Breu, H.Wagner, W.Beck. *Chem. Ber.*, **124**, 713 (1991)
154. Ю.А.Жданов, Ю.Е.Алексеев, Т.П.Сударева. *Докл. АН СССР*, **283**, 580 (1978)
155. P.K.Klüfers, T. Kunte. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 4210 (2001)

MAIN ACHIEVEMENTS OF COORDINATION CHEMISTRY OF MODIFIED MONOSACCHARIDES

Yu.A.Zhdanov, Yu.E.Alekseev

Institute of Physical and Organic Chemistry, Rostov State University

194/2, Prosp. Stachki, 344090 Rostov-on-Don, Russian Federation, Fax +7(863)243-4667

Data on complexation reactions of chemically modified carbohydrates (acetalated and acetylated monosaccharides, carbohydrate podands and coronands, and nitrogen-, phosphorus-, sulfur-, and selenium-containing monosaccharide derivatives) are generalised and described systematically. The structural diversity of the resulting metal complexes is demonstrated and the effect of ligand chirality on the chirality of the corresponding coordination units is discussed.

Bibliography — 155 references.

Received 2nd August 2002