

Внешнесферная ассоциация каликсаренов и других макроциклических лигандов с комплексами металлов как основа конструирования молекулярных устройств

А.Р.Мустафина, В.В.Скрипачева, А.И.Коновалов

*Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук
420088 Казань, ул. Акад. Арбузова, 8, факс (843) 273 – 2253*

Проанализированы закономерности образования внешнесферных ассоциатов водорастворимых каликсаренов с комплексами металлов в растворах и их структура в твердом состоянии. Проведено сопоставление с аналогичными данными для других внешнесферных макроциклических лигандов. Рассмотрены некоторые физико-химические свойства внешнесферных ассоциатов с точки зрения их возможного использования для разработки новых технологий и материалов.

Библиография — 150 ссылок.

Оглавление

I. Введение	979
II. Движущие силы внешнесферной ассоциации комплексов переходных металлов с макроциклами различной природы, ДНК и антибиотиками	980
III. Термодинамика внешнесферной ассоциации водорастворимых каликсаренов с заряженными комплексами и органическими ионами в сопоставлении с циклодекстринами и кукурбитурилами	982
IV. Создание переключаемых систем на основе внешнесферной координации заряженных металлокомплексов и макроциклов	984
V. Внешнесферная ассоциация металлокомплексов с макроциклами как способ модифицирования физико-химических свойств супрамолекулярной системы	987
VI. Заключение	991

I. Введение

В последние годы возрастающий интерес химиков к комплексам переходных металлов обусловлен по крайней мере двумя обстоятельствами: их ролью в биохимических процессах и возможностью их использования при разработке молекулярных и наноразмерных устройств (проводников,¹ переключателей,² сенсоров,³ молекулярных машин⁴). Ионы переходных металлов играют огромную роль в функционировании живых организмов.^{5,6} Существенно, что большинство «металлов жизни» находятся в организме в виде более или менее сложных комплексов, которые по биологическим

функциям можно подразделить на переносчики (ионофоры), аккумуляторы, активаторы инертных молекул и биокатализаторы.⁷ Функционирование ионов металлов в биохимических процессах связано главным образом с внешнесферной координацией, которая является также важным фактором для создания переключаемых систем на основе комплексов переходных металлов.^{1,4} Поскольку движущими силами внешнесферного комплексобразования служат слабые невалентные взаимодействия,⁷ наибольшей его эффективности следует ожидать при реализации кооперативного эффекта. Данный эффект наиболее выражен в случае многих природных соединений (молекул ДНК, природных ионофоров, циклодекстринов), а также искусственных (т.е. синтезированных) макроциклов. К последним относятся, в частности, каликсарены и их производные, обладающие рецепторными способностями по отношению к широкому кругу ионов и молекул.^{8,9} Комплексообразующие свойства каликсаренов по отношению к ионам металлов и органическим субстратам освещены в литературе достаточно подробно. Однако обзор, посвященный каликсаренам как внешнесферным лигандам для комплексов металлов, на сегодняшний день нет. Основной целью данного обзора является обсуждение закономерностей внешнесферной ассоциации металлокомплексов с производными каликсаренов и сопоставление с аналогичными закономерностями для других природных и синтетических внешнесферных лигандов, в том числе макроциклических. Рассмотрены также физико-химические свойства

А.Р.Мустафина. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела супрамолекулярной химии ИОФХ КНЦ РАН. Телефон: (843)272 – 7394, e-mail: asiya@iopc.knc.ru

В.В.Скрипачева. Кандидат химических наук, научный сотрудник того же отдела. Телефон: (843)272 – 7394, e-mail: vskripacheva@mail.ru

А.И.Коновалов. Академик, главный научный сотрудник того же института. Телефон: (843)272 – 1684, e-mail: konovalov@knc.ru
Область научных интересов авторов: координационная химия, физическая химия, супрамолекулярная химия, химия комплексов «гость – хозяин».

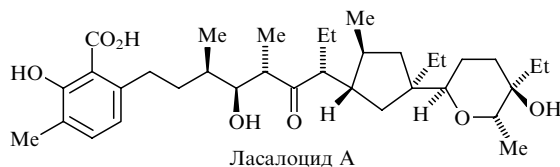
Дата поступления 14 мая 2007 г.

образующихся внешнесферных ассоциатов (суперкомплексов) с точки зрения их возможного использования для разработки высоких технологий и новых материалов.

II. Движущие силы внешнесферной ассоциации комплексов переходных металлов с макроциклами различной природы, ДНК и антибиотиками

Многие природные рецепторы, например ДНК и антибиотики, не являются макроциклами, но при их внешнесферной ассоциации с комплексами переходных металлов также реализуется кооперативный механизм связывания «гость — хозяин». Закономерностям комплексообразования молекул ДНК с комплексами переходных металлов посвящено огромное количество работ, многие из них представлены в обзоре¹⁰. Такой интерес обусловлен использованием координационно насыщенных комплексов переходных металлов при изучении структуры ДНК. Координационно насыщенные октаэдрические комплексы Co^{III} и Ru^{II} (главным образом полипиридилные) применяют для расщепления молекул ДНК и для их прямого молекулярного и(или) энантиомерного распознавания.^{10–12} Известно, что в связывании металлокомплекса молекулой ДНК участвуют заряженные фосфатные фрагменты и гидрофобные «борозды», включающие в свой состав азотсодержащие гетероциклы. Таким образом, основными движущими силами внешнесферного комплексообразования в этом случае являются электростатические взаимодействия, межмолекулярные водородные связи и π – π -взаимодействия между гетероциклами, составляющими лигандное окружение иона металла и входящими в ДНК.

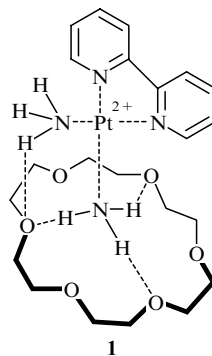
Природные антибиотики также не содержат макроциклических полостей, однако обладают рецепторной способностью по отношению к комплексам переходных металлов, которая обусловлена кооперативным эффектом межмолекулярных водородных связей и электростатических взаимодействий благодаря реализации подобной краун-эфиром конформации антибиотика. Из природных ионофоров в качестве рецептора для комплексов переходных металлов наибольшее распространение получил ласалоцид А.^{13, 14}



Известно, что ласалоцид А — анионный ионофор, способный эффективно (внешнесферно) связывать амминные и аминные положительно заряженные комплексы переходных металлов $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, Δ - и Λ - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ в комплексы состава $[\text{Cr}^{\text{III}}][\text{LAS}^-]_n$, в которых анион ласалоцида $[\text{LAS}^-]$ располагается вокруг металлокомплекса, принимая циклическую псевдокраун-эфирную конформацию.^{15–18}

Краун-эфиры представляют собой класс искусственных макроциклических рецепторов, позволяющих моделировать определенные типы межмолекулярных взаимодействий ионофор — субстрат.^{19–22} Связывание металлокомплексов краун-эфиром осуществляется в результате действия тех же движущих сил, что и при связывании ионофорами, поскольку наличие предорганизованных эфирных атомов кислорода обуславливает возможность как водородного связывания, так и электростатических взаимодействий. Меньшая по сравнению с ионофорами эффективность электростатических взаимодействий металлокомплекс — краун-эфир приводит к

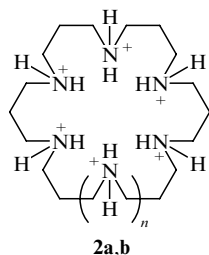
увеличению доли водородного связывания в общей энергии связывания. Поэтому необходимым условием эффективной внешнесферной координации металлокомплекса краун-эфиром является наличие кислотных протонов у лигандов, окружающих ион металла. В частности, при внешнесферном комплексообразовании амминных и аминных металлокомплексов с 18-краун-6 атомы водорода групп NH_3 или NH_2 лигандов принимают участие в образовании нескольких водородных связей с эфирными атомами кислорода краун-эфира. Примером может служить комплекс **1**.^{23, 24}



Описано также множество комплексов краун-эфиров с аквакомплексами переходных металлов и с металлокомплексами, содержащими в качестве лиганда ацетонитрил, СН-протоны которого становятся достаточно кислотными, чтобы образовать водородные связи с эфирными атомами кислорода макроцикла.²⁴

Варьирование структуры (введение различных заместителей) и увеличение размера краун-эфирного цикла позволяет осуществить π – π -взаимодействие с лигандами металлокомплекса, содержащими ароматические фрагменты.^{25, 26} Так, при комплексообразовании дибензо-30-краун-10 с $[\text{Pt}(\text{bipy})(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ (bipy — 2,2'-бипиридил) в образовании водородных связей участвуют оба лиганда NH_3 . При этом гибкий краун-эфирный цикл большого диаметра принимает такую конфигурацию, чтобы бензозаместители вступали во взаимодействие с лигандами bipy из внутренней сферы комплекса платины. Реализация этих взаимодействий была подтверждена данными РСА и УФ-спектроскопии (по полосам переноса заряда). На способности кольца краун-эфира связывать первичную аммониевую группу основано распознавание природного сидерофора ферриоксамина В (FeHDFB^+) с помощью дициклогексано-18-краун-6.^{20, 27, 28} Однако ласалоцид А более эффективно связывает FeHDFB^+ в щелочной среде, чем бензо-18-краун-6, благодаря возможности ионизации и гибкости структуры, позволяющей подстраиваться под структуру «гостя». Это дает возможность одновременно нейтрализовать заряд и образовывать более эффективные, чем с краун-эфирными атомами кислорода, водородные связи с депротонированной гидроксигруппой и двумя эфирными атомами кислорода цепи.^{27, 28}

В отличие от краун-эфиров, проявляющих сродство к положительно заряженным металлокомплексам, полиазамакроциклы в протонированной форме связывают анионные комплексы. Например, макроциклы **2a, b** образуют в воде внешнесферные ассоциаты (в соотношении 1 : 1) с анионными комплексами переходных металлов $\text{M}(\text{CN})_6^{4-}$, где $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Co}$.^{29, 30} Движущими силами внешнесферного комплексообразования в этом случае также являются электростатические взаимодействия и водородное связывание, причем устойчивость внешнесферных комплексов в большей степени зависит от числа протонированных атомов азота макроциклического лиганда, чем от природы металла комплексного аниона.



$n = 1$ (a), 2 (b).

Таким образом, краун-эфиры и полиазамакроциклы можно отнести к макроциклам, эффективно связывающим заряженные металлокомплексы посредством электростатических взаимодействий и водородного связывания, в то время как гидрофобные взаимодействия играют в этом случае значительно меньшую роль.

Циклодекстрины (ЦД) — это класс природных макроциклов, имеющих гидрофобную полость, что обуславливает их способность к образованию соединений включения с комплексами металлов,^{31,32} а наличие гидрофильной наружной поверхности определяет их хорошую растворимость в воде.

Циклодекстрины наиболее эффективно связывают нейтральные и отрицательно заряженные частицы, хотя есть немало примеров образования комплексов включения и с положительно заряженными металлокомплексами.^{32–36} Например, β -ЦД связывает окисленную и восстановленную формы ферроцена, а также ферроценкарбоксилат примерно с одинаковыми константами устойчивости (10^3 – 10^4) (см.³⁵). Устойчивость комплексов включения определяется главным образом соответствием диаметра полости размеру гидрофобной части «гостя»,^{36–41} хотя межмолекулярные водородные связи между комплексом металла и гидроксильными группами циклодекстрина могут дополнительно стабилизировать комплексы включения.⁴² В работе³⁶ описаны аддукты, образованные β - и γ -циклодекстринами с ферроценом в соотношении 1 : 1, причем в β -ЦД молекула ферроцена расположена аксиально, а в γ -ЦД — экваториально.

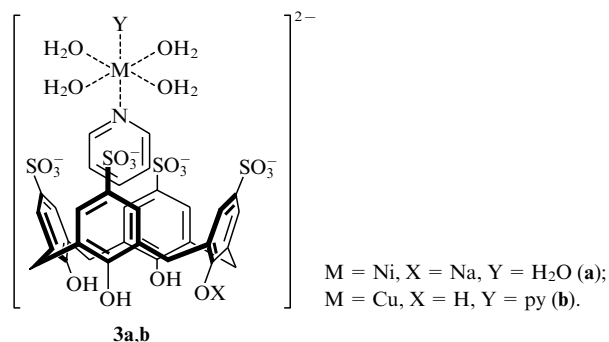
Среди искусственных макроциклов наиболее изучены и широко используются в качестве молекулярных контейнеров для металлокомплексов кукурбит[*n*]урилы и каликс[*n*]арены, интерес к которым заметно возрос в последнее десятилетие.

Размеры внутренних полостей кукурбит[*n*]урилов с $n = 6$ –8 близки к размерам полостей α -, β и γ -ЦД соответственно.⁴³ Однако в отличие от циклодекстринов кукурбитурилы имеют более поляризованные атомы кислорода (в составе образованных карбонильными группами порталов), что обуславливает больший вклад электростатических взаимодействий в общую энергию связывания «гость–хозяин», чем для ЦД, и повышает стабильность аддуктов с положительно заряженными ионами.⁴⁴ Наиболее хорошо изучены аддукты с аквакомплексами металлов, которые эффективно связываются карбонильными порталами кукурбитурилов, не образуя комплексов включения.^{45–47} Однако комплексы включения также характерны для кукурбитурилов. В частности, такие комплексы формируются со многими растворителями и индикаторами.^{48–50} Вследствие большего размера полости кукурбит[8]урил лучше подходит для образования комплексов включения с положительно заряженными комплексами металлов, чем кукурбит[6]- и кукурбит[7]урилы. В работах^{51–54} показано, что внешнесферная ассоциация комплексов кобальта, меди и никеля с этилендиаминном и цикламом приводит к образованию комплексов включения с кукурбит[8]урилом.

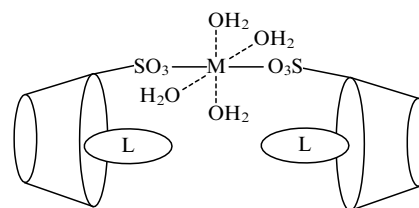
Важным классом синтетических рецепторов, для которых могут реализоваться все перечисленные типы межмолекулярных взаимодействий, являются каликсарены.^{8,9} Архитектура пространственно организованных молекул каликсаренов такова, что в них четко разграничены гидрофильный

(ободок) и гидрофобный (полость) фрагменты; кроме того, имеются большие, чем в случае циклодекстринов и кукурбитурилов, возможности для модифицирования ободка и размера полости.^{8,9} В настоящем обзоре в основном обсуждаются водорастворимые рецепторы, полученные введением ионизированных групп в каликсареновую матрицу, поскольку именно этот класс соединений наиболее хорошо изучен в качестве внешнесферных лигандов для заряженных металлокомплексов.^{55–59}

В работе⁵⁵ методом PCA впервые была показана возможность внешнесферной координации комплексов никеля $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5\text{py}]^{2+}$ и меди $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{py}_2]^{2+}$ с *n*-сульфонатокаликс[4]ареном, при этом пиридиновый фрагмент металлокомплекса погружается внутрь полости (структуры **3a,b**).



В дальнейшем этим же методом были изучены внешнесферные комплексы *n*-сульфонатокаликс[4]арена с $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ (phen — 1,10-фенантролин) и $[\text{Co}(\text{diHOsar})]^{3+}$ (sar — 3,6,10,13,16,19-гексаазабицикло[6.6.6]экозан, diHOsar = 1,8-(OH)₂sar), а также его тиааналога с $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ (см.^{56–59}). При внешнесферной координации лабильных комплексов или при условиях, когда наряду с комплексом в растворе присутствуют несвязанные ионы металла и лиганды, структура внешнесферного ассоциата зависит от состава раствора. Например, в слабокислых водных растворах, содержащих соли кобальта(II) или никеля(II), пиридин-*N*-оксид и *n*-сульфонатокаликс[5]арен, не получают внешнесферные комплексы рассмотренного выше типа. Акваионы $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ или $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ координируются по сульфогруппам двух разных каликсареновых единиц, образуя между ними мостик.⁶⁰ При этом в полости содержатся молекулы пиридин-*N*-оксида (L), не координированные металлом.



M = Co, Ni.

В системе сульфонатокаликс[5]арен–ион лантанида–пиридин-*N*-оксид в зависимости от природы металла наряду с комплексами описанного выше типа формируются комплексы с координацией молекулы пиридин-*N*-оксида к атому металла и включением этого лиганда внутрь полости, подобные комплексам **3**.⁶¹ Так, если для гадолиния образуется комплекс первого типа, то для Eu^{III} , Tb^{III} и Yb^{III} реализуется координация смешанного внутри- и внешнесферного типа. Следовательно, наличие нескольких центров связывания (полость, заместители верхнего и нижнего ободков) позволяет модифицировать супрамолекулярную архитектуру в широких пределах путем варьирования состава многокомпонентного раствора.⁶² Подобные тройные комплексы, в кото-

рых органическая молекула включается в полость макроцикла, а ион металла связан с донорными группами ободка, образуют и кукурбитурилы. В частности, такие комплексы с ионами натрия и некоторыми растворителями обнаружены для кукурбит[6]урилы.⁴⁷

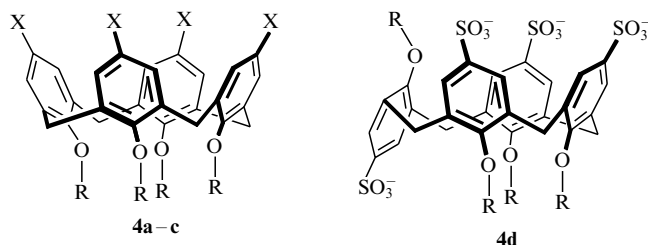
Следует отметить, что эффективность рассмотренных классов соединений, в том числе и макроциклов, в качестве внешнесферных лигандов обусловлена кооперативным эффектом электростатических и гидрофобных взаимодействий, а также водородного связывания, причем относительный вклад каждого вида взаимодействий определяется структурой внешнесферного лиганда. Наличие гидрофобной полости и гидрофильных ободков является общей особенностью циклодекстринов, кукурбитурилов и каликсаренов. Поэтому в дальнейшем мы ограничимся сравнительным анализом перечисленных макроциклов. Однако помимо сходства между перечисленными макроциклами есть и существенные различия. Так, кукурбитурилы в отличие от циклодекстринов способны образовывать с аквакомплексами металлов внешнесферные ассоциаты, не относящиеся к комплексам включения, благодаря наличию полярных порталов, а также тройные комплексы, в которых молекулы растворителей включены в полость, а ионы металлов связаны порталами из карбонильных групп. Из многочисленных производных каликс[*n*]аренов особый интерес в качестве внешнесферных лигандов для металлокомплексов представляют водорастворимые производные, в частности *n*-сульфонатные каликс[*n*]арены. Такие макроциклы способны образовывать внешнесферные ассоциаты с заряженными металлокомплексами, а также одновременно связывать ионы металлов (посредством внутрисферной координации донорными группами верхнего и нижнего ободков) и лиганды (включением их в полость каликсарена). Еще одной особенностью каликсаренов является конформационная гибкость в отличие от жестких молекул циклодекстринов и кукурбитурилов. Подвижность ароматических колец даже наиболее конформационно жестких *n*-сульфонатокаликс[4]аренов позволяет полости «хозяина» подстраиваться под структуру «гостя». Авторы работы⁶³ по данным квантово-химических расчетов пришли к выводу, что включение гидрофобного фрагмента «гостя» в полость *n*-сульфонатокаликс[4]арена приводит к уменьшению конформационной подвижности циклов, составляющих гидрофобную полость; причем включение алифатических фрагментов стабилизирует конформацию с симметрией C_{4v} , а ароматических — с симметрией C_{2v} .⁶³ Во всех известных из литературы комплексах включения на основе *n*-сульфонатокаликс[4]арена и его тиааналога включение в полость фрагментов лигандного окружения комплексов Cu^{II} , Co^{II} , Co^{III} и Ni^{II} стабилизирует конформацию уплощенного конуса (C_{2v}).^{56–59, 64} По данным РСА кристаллов, полученных из растворов *n*-сульфонатокаликс[4]арена и трис(бипиридил)никеля, выявлен⁶⁴ конформационный переход молекулы «хозяина» из конформации конуса в так называемый частичный конус в результате образования комплекса включения. Однако следует отметить, что кристалл был выращен в автоклаве при высоких температуре и давлении.

III. Термодинамика внешнесферной ассоциации водорастворимых каликсаренов с заряженными комплексами и органическими ионами в сопоставлении с циклодекстринами и кукурбитурилами

Рассмотренные в предыдущем разделе данные позволяют выявить сходство и различия в движущих силах образования внешнесферных ассоциатов между заряженными комплексами частицами и макроциклами различной природы.

Поскольку на сегодняшний день работы, посвященные термодинамике внешнесферной ассоциации металлокомплексов с указанными макроциклами в водных растворах, весьма немногочисленны, для сравнительного анализа каликсаренов, циклодекстринов и кукурбитурилов рассмотрим процессы комплексообразования не только с металлокомплексами, но и с органическими катионами и нейтральными молекулами. Главное различие между циклодекстринами и водорастворимыми каликсаренами заключается в том, что комплексообразование циклодекстринов с органическими субстратами является энтропийно благоприятным процессом, в то время как комплексообразование водорастворимых каликс[4]резорцинаренов — энтропийно неблагоприятным.⁶⁵ В случае циклодекстринов доминирует так называемый гидрофобный эффект, обусловленный деструктуризацией воды вследствие уменьшения гидрофобной поверхности,⁶⁶ что и приводит к росту энтропии. В то же время многоцентровые взаимодействия гостя с полостью циклодекстрина, как правило, недостаточно эффективны, чтобы быть движущей силой комплексообразования циклодекстринов в водных растворах.⁶⁷ Как уже отмечалось выше, наличие у кукурбитурилы полярных порталов заметно повышает вклад электростатических взаимодействий по сравнению с комплексообразованием циклодекстринов. Например, кукурбит[7]-урил, близкий по размерам к β -ЦД, заметно более эффективно, чем последний, связывает катион метилвиологена (MV^{2+}) благодаря энтропийному вкладу.⁶⁸ Кукурбит[7]-урил также более эффективно связывает ферроцен и его алкиламмониевые производные: для β -ЦД соответствующие константы связывания находятся в пределах 10^3 – 10^4 л·моль⁻¹, а для кукурбит[*n*]урилов ($n = 7, 8$) — 10^9 – 10^{10} л·моль⁻¹, причем значение константы заметно возрастает (до 10^{12} – 10^{13} л·моль⁻¹) при переходе от ферроцена к его аммониевым производным.⁶⁹ Однако при связывании кукурбит[7]урилы с катионом MV^{2+} энтропийный вклад положителен, а при взаимодействии с ферроценом и его аммониевыми производными изменение энтропии отрицательно.³⁵ Таким образом, наличие полярных порталов у кукурбит[7]урилы обуславливает благоприятный вклад энтропии при взаимодействии с положительно заряженными металлокомплексами. В то же время изменение энтропии зависит от целого ряда факторов, среди которых важнейшее место занимает десольватация частицы-«гостя», которая, в свою очередь, определяется его структурой.

Наличие ионизированных групп на ободках водорастворимых каликс[*n*]аренов и каликс[4]резорцинаренов существенно увеличивает вклад электростатических взаимодействий в общую энергию комплексообразования «гость–хозяин».⁶⁶ Такой вывод, например, был сделан при изучении комплексообразующих свойств каликсаренов **4a–c** и каликсарена **4d**, имеющего конформацию частичного конуса.^{70–72}

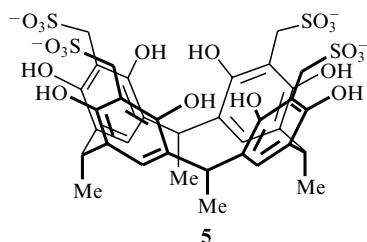


$R = H, X = SO_3^- (a);$
 $R = CH_2CO_2H; X = SO_3^- (b), H (c).$

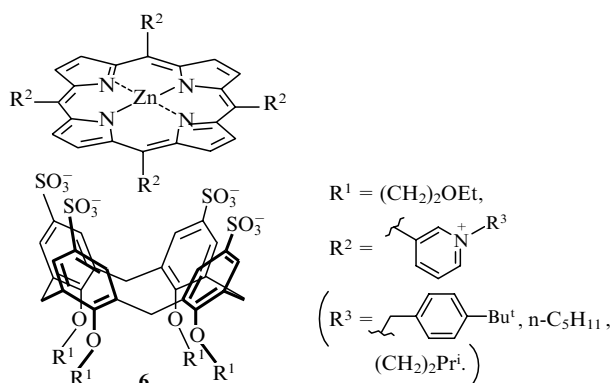
$R = CH_2CO_2H.$

В частности, оказалось, что каликсарен **4b** на порядок более эффективно связывает катионы тетраметиламмония, чем каликсарен **4c**. Сопоставление комплексообразующей способности каликсаренов по отношению к аминокислотам

позволяет сделать вывод, что для связывания последних необходимо наличие сульфонатных групп на верхнем ободке каликсарена.⁷⁰ Следует отметить, что константа связывания органических ионов зависит и от жесткости закрепления сульфонатных групп на ободке циклофанового рецептора. Например, константа связывания иона тетраметиламмония уменьшается приблизительно на два порядка при переходе от каликс[4]арена **4a**,⁷¹ имеющего жестко закрепленные сульфонатные группы на верхнем ободке, к сульфатометилированному каликс[4]резорциарену (**5**),⁷³ в котором сульфонатные группы закреплены нежестко.^{70–73}

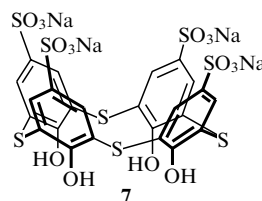


Однако электростатические взаимодействия вносят существенный, но не исчерпывающий вклад в энергию образования комплексов включения водорастворимых каликсаренов и резорциаренов. В частности, при анализе спектров ЯМР ¹H и термодинамических характеристик комплексов включения водорастворимого сульфатокаликс[4]резорциарена с рядом органических молекул и ионов⁶⁶ сделан вывод, что константа образования комплекса между незаряженным субстратом и каликсареном обусловлена прежде всего эффективностью взаимодействий СН-фрагментов гостя с π-донорной полостью хозяина. Показано также, что образование комплексов включения водорастворимых каликс[4]резорциаренов является энтальпийно благоприятным процессом, поскольку СН–π-взаимодействия вносят существенный вклад в энергию их образования. Поэтому связывание тем эффективнее, чем выше СН-кислотность молекулы субстрата и чем больше π-донорная способность полости каликсарена.⁶⁶ В более поздней работе⁷⁴ показано, что производные бензола, имеющие электроноакцепторные заместители, образуют более устойчивые комплексы включения с водорастворимыми каликсаренами, нежели их аналоги с электронодонорными заместителями, что также свидетельствует о роли СН-кислотности молекулы-«гостя» в комплексообразовании «гость–хозяин». Связывание каликс[4]аренов **4a** и **4b** с тетраметиламмонием и триметиланилинием также является энтальпийно благоприятным процессом, в то время как изменение энтропии при комплексообразовании отрицательное.⁷¹ Однако при образовании внешнесферного ассоциата, не относящегося к комплексам включения, например ассоциата **6** с порфириновым комплексом цинка, реализация многоцентровых взаимодействий между заряженным ободком и «гостем» требует их существ-



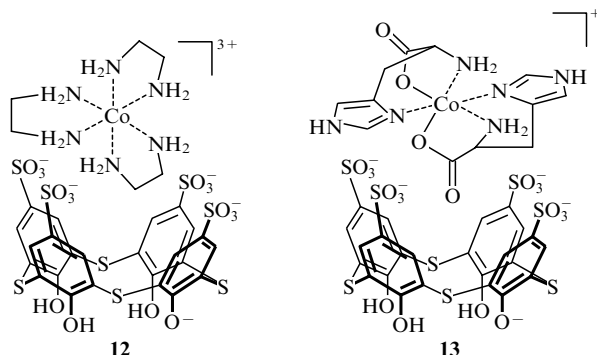
венной десольватации, что, вероятно, и является причиной положительного изменения энтропии в данном процессе.⁷⁵

n-Сульфатотиакаликс[4]арен (**7**) — это аналог *n*-сульфатокаликс[4]арена, в котором метиленовые мостики заменены на атомы серы.⁷⁶



В работе⁷⁷ высказывалось предположение, что вследствие больших размеров полости тиакаликс[4]арен по способности к образованию комплексов включения превосходит классический каликсарен. Однако более поздние результаты^{78–80} не согласуются с данным предположением. В частности, сопоставление величин ΔG , ΔH и ΔS комплексообразования ряда пиридиниевых катионов с обоими рецепторами показало, что связывание с тиакаликс[4]ареном менее эффективно из-за меньшего энтальпийного вклада.⁷⁹ Причиной этого авторы считают пониженную по сравнению с классическим каликсареном π-донорную способность гидрофобной полости тиакаликсарена, что приводит к менее эффективным СН–π-взаимодействиям. В результате тиакаликсарен проявляет большую селективность по отношению к ароматическому фрагменту толуола, в то время как сам каликсарен связывает метильную группу и ароматическое кольцо с равной вероятностью.⁷⁴

Как уже упоминалось выше, термодинамические характеристики комплексов включения водорастворимых каликсаренов с металлокомплексами изучены недостаточно. Однако естественно предположить, что движущими силами образования таких внешнесферных ассоциатов также являются электростатические взаимодействия с ободком и СН–π-взаимодействия с гидрофобной полостью. В работе⁸¹ были оценены устойчивость и структура внешнесферных ассоциатов комплексов $[Co(en)_3]^{3+}$ (**8**), $[Co(en)_2ox]^+$ (**9**), $[Co(L-His)_2]^+$ (**10**), $[Co(bipy)_3]^{3+}$ (**11**) (en — этилендиамин, ox — оксалат, L-His — L-гистидин) с *n*-сульфатотиакаликс[4]ареном и сульфатометилированным каликс[4]резорциареном (например, ассоциат **12**). Показано, что, как и для связывания органических катионов, устойчивость внешнесферных ассоциатов тем выше, чем больше заряд комплекса и чем более компактные его лиганды. Для обоих рецепторов константа ассоциации наибольшая для соединения **8** и уменьшается в ряду: **8** > **11** > **10** > **9**. Таким образом, замена одного лиганда en на оксалат-анион, как и увеличение размера хелатного цикла при переходе от en к bipy, приводит к уменьшению константы образования комплекса с каликсареном. Более того, установлено, что внешнесферный ассоциат **13**, содержащий катион **10**, не относится к комплексам



включения и образуется в результате многоцентровых электростатических взаимодействий на ободке каликсарена.

Таким образом, из сопоставления термодинамических параметров комплексов циклодекстринов, кукурбитурилов и каликсаренов с органическими и металлосодержащими субстратами можно сделать следующие выводы.

1. Связывание субстратов циклодекстринами является, как правило, энтропийно благоприятным процессом в результате реализации гидрофобного эффекта, в то время как взаимодействия «гость–хозяин» недостаточно эффективны для благоприятного энтальпийного вклада. Наличие полярных порталов кукурбитурилов и заряженного ободка каликсаренов повышает сродство к положительно заряженным металлокомплексам благодаря более благоприятному по сравнению с циклодекстринами энтальпийному вкладу в общую энергию взаимодействия. Роль энтальпийного вклада повышается при переходе от кукурбитурилов к водорастворимым каликсаренам. Однако благоприятный энтальпийный вклад в комплексообразование «гость–хозяин» водорастворимых каликсаренов обусловлен не только значительным вкладом электростатических взаимодействий с заряженными группами на ободке, но и $\text{CH} \cdots \pi$ -взаимодействиями с полостью каликсарена.

2. Для циклодекстринов изменение энтропии при комплексообразовании «гость–хозяин» в значительной степени определяется наличием гидрофобного эффекта, в то время как для кукурбитурилов и каликсаренов изменение энтропии обусловлено главным образом десольватацией молекулы «гостя» и поэтому зависит как от ее структуры, так и от структуры комплекса «гость–хозяин».

3. В отличие от циклодекстринов и кукурбитурилов водорастворимые каликс[4]арены образуют внешнесферные ассоциаты, в которых заряженный металлокомплекс лишь закрывает собой заряженный ободок без вхождения лигандов в полость макроцикла. Очевидно, что формирование подобных комплексов на основе водорастворимых каликсаренов обусловлено эффективностью многоцентровых электростатических взаимодействий с ионизированными группами ободка каликсарена.

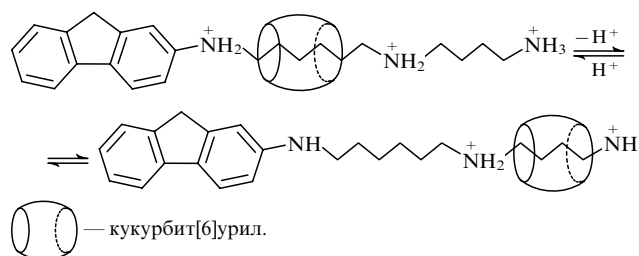
IV. Создание переключаемых систем на основе внешнесферной координации заряженных металлокомплексов и макроциклов

Супрамолекулярные системы, в которых внешнее воздействие приводит к переориентации фрагментов (компонентов) и(или) изменению их физико-химических свойств, в последние годы привлекают пристальное внимание в связи с разработкой так называемых молекулярных устройств и машин.^{82–84} В данном разделе рассмотрены возможности изменения структуры внешнесферных ассоциатов заряженных металлокомплексов и водорастворимых макроциклов путем варьирования pH и электрохимического потенциала.

1. pH-Переключаемые системы

Очевидно, что необходимым условием pH-переключаемой внешнесферной координации металлокомплекса и макроцикла является наличие ионизируемых групп у самого макроцикла и(или) его гостя. У кукурбитурилов нет ионизируемых групп, а депротонирование гидроксильных групп циклодекстринов наблюдается только в сильнощелочных средах.⁴⁴ Поэтому разработка pH-переключаемых систем на основе данных макроциклов основана на процессах протонирования–депротонирования частицы-«гостя». Например, в работе⁸⁵ показано, что связывание новокаина β -циклодекстрином в кислых и нейтральных средах характеризуется практически одинаковыми константами, несмотря на изменение степени

протонирования новокаина (двухзарядный и однозарядный катионы соответственно). Только в щелочных средах при образовании нейтральной формы новокаина константа связывания возрастает в ~ 5 раз. Естественно, что кукурбитурилы, имеющие дополнительный источник электростатических взаимодействий «гость–хозяин» (полярные порталы), более перспективны, чем циклодекстрины, при создании pH-переключаемых систем. Одним из первых примеров pH-регулируемого движения является система полиамин–кукурбит[6]урил.⁸⁶ pH-Индуктируемое движение в данной системе связано с различной основностью азотсодержащих фрагментов, зафиксированных на противоположных концах частицы «гостя».



Протонирование аминных групп обуславливает также работу молекулярных машин, созданных на основе полиротаксанов.^{87,88}

Карбонильные порталы кукурбитурилов могут протонироваться в сильнокислых средах,⁴⁴ однако серьезным препятствием к использованию этого процесса как источника pH-индуцированного движения является низкая основность карбонильных групп. Как уже отмечалось выше, наличие у водорастворимых каликсаренов ионизированных групп на ободке приводит к более существенной, чем в случае кукурбитурилов, зависимости константы образования комплекса «гость–хозяин» от заряда «гостя». Однако для водорастворимых каликс[4]аренов не зафиксировано «продвигания» оксигильных или полиротаксановых цепей сквозь полость каликсарена. В работе⁸⁹ на основании данных спектроскопии ЯМР ^1H в бензоле показано, что благодаря большому размеру и конформационной гибкости своей полости трифенилмочевинакаликс[6]арен может образовывать псевдоротаксаны. Однако циклодекстрины и кукурбитурилы более широко применяются при разработке молекулярных машин данного типа.

Следует отметить еще одну интересную особенность *n*-сульфонатокаликс[4]аренов и их тианалогов, а именно высокую кислотность гидроксильных групп,⁹⁰ что объясняется наличием сильных круговых внутримолекулярных водородных связей между фенольными OH -группами на нижнем ободке полости каликсарена. Это, в свою очередь, позволяет регулировать π -донорную способность полости⁹¹ или заряд на верхнем ободке⁷³ каликсаренов за счет pH-индуцируемого депротонирования гидроксильных групп. Интересным следствием зависимости комплексообразующей способности водорастворимых каликсаренов от pH-среды является изменение ориентации несимметричных органических катионов в полости каликсарена. Один из первых примеров pH-регулируемой взаимной ориентации несимметричного «гостя» (триметиланилинииевого катиона, ТМА) и «хозяина» (*n*-сульфонатокаликс[4]арена) описан в работах^{91,92}. На основании данных спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C сделан вывод о том, что комплекс включения образуется в широком интервале значений pH. При этом в кислой среде (pD 0.4) в полости каликсарена преимущественно локализован ароматический фрагмент молекулы ТМА, тогда как в нейтральной среде (pD 7.3) триметиламмонийная группа и

ароматический фрагмент неспецифично связываются молекулой «хозяина».

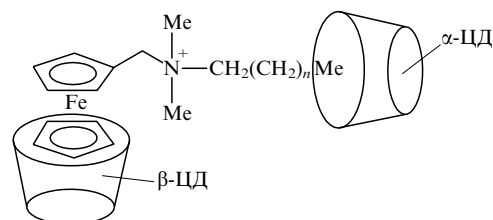
По мнению авторов работы⁹¹, различия в связывании могут быть обусловлены изменением электронодонорной способности бензольной π -системы в результате диссоциации гидроксильных групп в нейтральной среде. По данным, полученным авторами исследования⁷¹, дитопный ТМА селективно связывается ароматическим фрагментом всеми молекулами-«хозяевами», имеющими жестко закрепленную конформацию конуса и сульфонатные группы на верхнем ободе (соединения **4a,b,d**). В то же время каликсарен **4c** способен распознавать лишь полярную алкиламмониевую группу ТМА. Каликсарен **4d**, находящийся в конформации частичного конуса, как и конформационно более подвижный рецептор **4a**, связывает ТМА неспецифично. Таким образом, селективность включения более гидрофобного (ароматического) или более заряженного (триметиламмониевого) фрагментов определяется эффективностью как электростатических взаимодействий на ободке, так и $\text{CH} \cdots \pi$ -взаимодействий с полостью каликсарена.

При изучении комплексообразования дитопного катиона *N*-метилпиридиния с сульфатометилированным каликс[4]-резорцинареном было обнаружено,⁷³ что в нейтральных и слабокислых средах наблюдается включение ароматического фрагмента в полость резорцинарена, в то время как депротонирование гидроксильных групп каликс[4]резорцинарена приводит к предпочтительному включению в полость *N*-метильной группы.⁷³

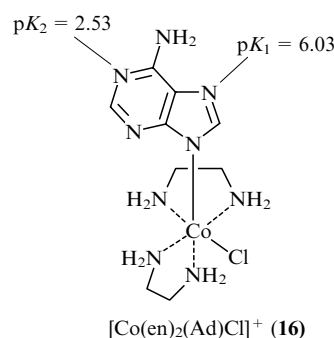
Использование дитопного «гостя» становится еще более интересным, когда есть возможность сопоставить комплексообразование, протекающее в условиях кинетического и

термодинамического контроля (рис. 1). В работе⁹³ показано, что в условиях кинетического контроля в многокомпонентной супрамолекулярной системе, содержащей кукурбит[6]-урил (CB[6]U), кукурбит[7]урил (CB[7]U), симметричный ион циклогексан-1,4-диаммония (**14**) и дитопный ион адамантан-алкиламмония (Alk = Buⁿ, *n*-C₆H₁₃, *n*-C₈H₁₇) (**15**), наблюдается включение катиона **14** в полость кукурбит[7]урила и алкильной цепи катиона **15** — в полость кукурбит[6]урила. При установлении равновесия симметричный катион **14** преимущественно погружается в полость кукурбит[6]урила, а адамантильный фрагмент дитопного катиона **15** — в полость кукурбит[7]урила.

Естественно предположить, что использование дитопного металлокомплекса, например алкилдиметил(ферроцен-нилметил)аммония, может стать основой «переключаемого» комплексообразования. В работе⁹⁴ было показано, что в соответствии со своими размерами ферроценовый фрагмент эффективнее всего связывается с полостью β -ЦД, в то время как алкильный — с α -ЦД. Таким образом, использование данного дитопного «гостя» и α - и β -циклодекстринов является основой для создания многокомпонентной супрамолекулярной системы.



Управляя зарядом отдельных фрагментов металлокомплекса, можно изменением pH добиться варьирования взаимного расположения гостя и хозяина в образующемся супрамолекулярном комплексе. В качестве несимметричного «гостя» был выбран аденинатохлоробис(этилендиамин)кобальт(III) (**16**), который в нейтральной и слабокислой среде подвергается двустадийному протонированию по основным атомам азота аденинового гетероцикла.



Методом спектроскопии ЯМР ¹H показано, что протонирование аденинатоного фрагмента комплекса **16** при уменьшении pH от 9 до 6 приводит к изменению структуры внешнего сферного ассоциата между *n*-сульфонатотиакаликс[4]ареном (ST[4]A) и комплексом кобальта (структуры **17a-c**) (рис. 2) и существенному увеличению константы его устойчивости.⁹⁵ В данном случае при уменьшении pH наряду с протонированием металлокомплекса происходит и протонирование фенолятного ободка *n*-сульфонатотиакаликс[4]-арена от гекса- до пентааниона. Как отмечалось выше, индуцированное депротонированием фенольных групп увеличение π -донорной способности полости каликсарена обуславливает более эффективные $\text{CH} \cdots \pi$ -взаимодействия. Следовательно, в данном случае решающим фактором, опре-

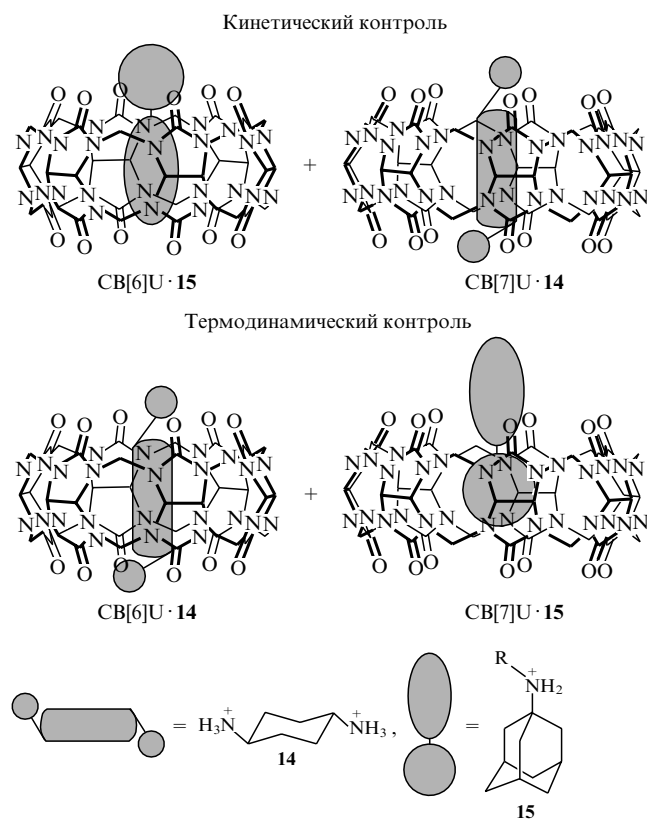


Рис. 1. Кинетически и термодинамически контролируемое комплексообразование кукурбит[*n*]урилов (*n* = 6, 7) с симметричным катионом циклогександиаммония и дитопным катионом адамантан-алкиламмония.

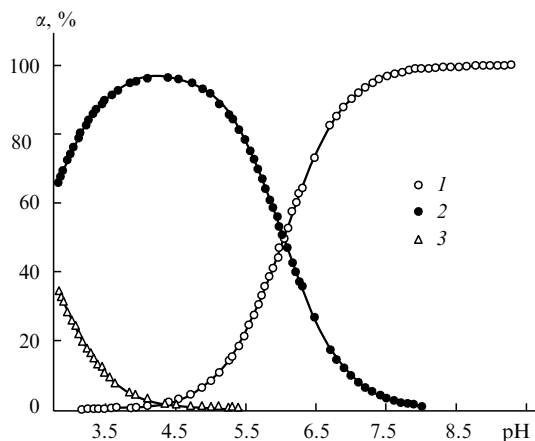
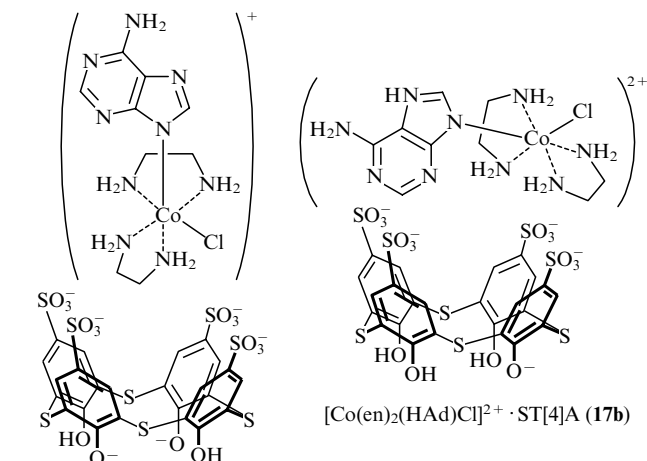


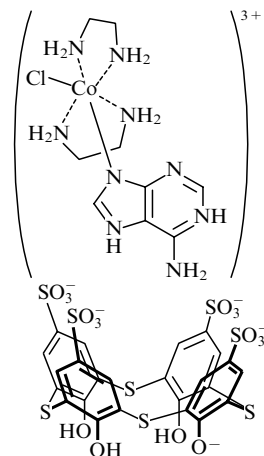
Рис. 2. Содержание (α) форм с разной степенью протонирования аденинатохлоробис(этилендиамин)кобальта(III) в зависимости от pH среды.

1 — форма 17a, 2 — форма 17b, 3 — форма 17c.

деляющим константу связывания «гость–хозяин» и ориентацию металлокомплекса относительно полости макроцикла, является нейтрализация аденинатового фрагмента вследствие его протонирования, а не уменьшение π -донорной способности полости рецептора вследствие протонирования фенолятных групп.



[Co(en)₂(Ad)Cl]⁺ · ST[4]A (17a)



[Co(en)₂(H₂Ad)Cl]³⁺ · ST[4]A (17c)

Таким образом, наличие ионизированных и(или) ионизируемых групп на обоих ободках каликс[*n*]аренов обеспечивает более эффективное, чем у кукурбитурилов и циклодекстринов, изменение его комплексообразующей способности в зависимости от pH. Однако из-за худшей, чем у циклодекстринов и кукурбитурилов, способности каликсареновой полости к «продвиганию» алифатических и оксиэтиленовых цепей молекулярные устройства и машины на основе водорастворимых каликсаренов должны иметь иные конструктивные особенности.

2. Редокс-переключаемые системы

Для создания редокс-переключаемых систем особое значение имеют электрохимические свойства комплексов включения. Известно, что окислительно-восстановительный потенциал редокс-активной частицы зависит от природы растворителя и наличия противоионов. Естественно, что внешнесферная ассоциация с макроциклами также должна приводить к модифицированию электрохимических свойств. Иначе говоря, если внешнесферное окружение редокс-активного комплекса таково, что стабилизируется его окисленная или восстановленная форма, то наблюдается сдвиг электрохимического потенциала пары. Следовательно, сдвиг потенциала тем заметнее, чем больше разность констант внешнесферной ассоциации макроцикла с окисленной и восстановленной формами металлокомплекса. Как уже упоминалось выше, β -циклодекстрин более эффективно связывает восстановленную форму ферроцена, что приводит к заметным сдвигам потенциала пары Fe^{III}/Fe^{II} в анодную область.³³

От макроциклов, содержащих полярные или ионизированные группы и потому образующих более устойчивые внешнесферные ассоциаты с заряженными металлокомплексами, следует ожидать обратного сдвига. В самом деле, внешнесферная ассоциация с *n*-сульфатокаликс[6]ареном приводит к катодному сдвигу потенциалов окисления и восстановления комплексов Fe^{II} (ферроцена) и Co^{III} (кобальтоцена) в результате стабилизации окисленных форм комплексов, несущих максимальный положительный заряд.^{96,97} Внешнесферное взаимодействие трис(бипиридил)кобальта с сульфатными производными тиакаликс[4]арена и каликс[4]резорцинарена⁵⁷ приводит к аналогичной стабилизации окисленной формы комплекса.

Естественно ожидать, что кукурбитурилы должны занимать промежуточное положение между этими двумя крайними случаями (сульфонатными каликсаренами и циклодекстринами). Действительно, включение металлокомплексов и органических катионов в полость кукурбитурилов может приводить в зависимости от структуры «гостя» как к анодному, так и катодному сдвигам потенциала восстановления «гостя». В частности, существенный отрицательный (катодный) сдвиг потенциалов восстановления метилвиологена (MV²⁺/MV⁺ и MV⁺/MV⁰), включенного в полость кукурбит[8]урилы, свидетельствует о том, что окисленная (заряженная) форма метилвиологена образует более устойчивый комплекс включения, чем его восстановленная форма.⁶⁸ Однако при включении цикламата меди⁵⁴ и ферроцена⁶⁹ в полость кукурбитурилы наблюдается положительный (анодный) сдвиг потенциалов пар Cu²⁺/Cu⁺ и Fe³⁺/Fe²⁺. Вероятно, в этом случае относительная стабилизация восстановленной формы свидетельствует о преобладании гидрофобного вклада в энергию связывания «гость–хозяин». Таким образом, кукурбитурилы могут предпочтительно стабилизировать как окисленную, так и восстановленную форму «гостя». Большая полость кукурбит[8]урилы может включать две молекулы частично восстановленной формы MV⁺, что приводит к редокс-управляемой стехиометрии комплексообразования, поскольку с окисленной формой MV²⁺ обра-

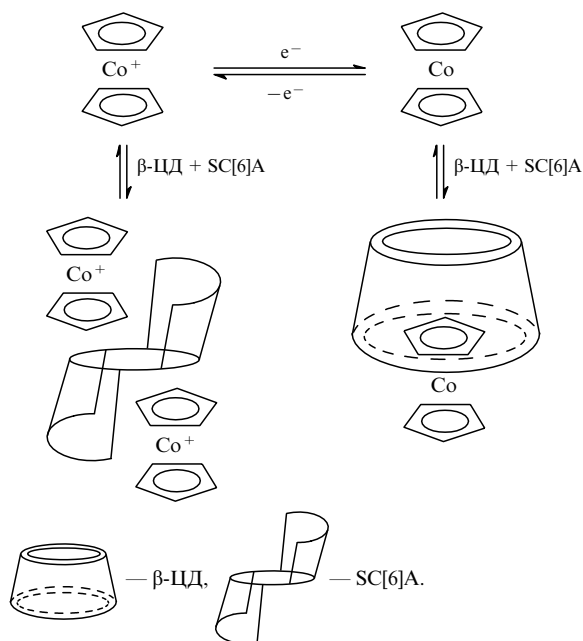


Рис. 3. Схема комплексообразования окисленной и восстановленной форм кобальтоцена с сульфonatoкаликс[6]ареном (SC[6]A) и β-циклодекстрином соответственно.

зуется комплекс состава 1:1.⁹⁸ Следует отметить еще одно очень важное различие между электрохимическими свойствами комплексов включения циклодекстринов и кукурбитурилов, а именно разный механизм восстановления–окисления. Для кукурбит[*n*]урилов (*n* = 7, 8) реализуется непосредственный перенос электрона на метилвиологен или с ферроцена, связанных с кукурбит[*n*]урилом, что следует из идентичности вольтамперограмм при различных скоростях развертки, а также из сохранения разности потенциалов окисления и восстановления в пределах обратимости.^{68,69} В то же время окисление или восстановление комплексов включения циклодекстринов реализуется только при их диссоциации; это приводит к неэквивалентности циклических вольтамперограмм при различных скоростях развертки,^{93,99} а также к увеличению разности потенциалов окисления и восстановления до 70–80 мВ, что выходит за пределы обратимости процесса.

Для создания переключаемых систем представляет интерес использование редокс-активного металлокомплекса и макроциклов различной природы. Например, предпочтительное включение окисленной формы кобальтоцена в полость сульфонатного каликс[6]арена, а восстановленной — в полость циклодекстрина (рис. 3) легло в основу разработки молекулярной машины.⁹⁷

V. Внешнесферная ассоциация металлокомплексов с макроциклами как способ модифицирования физико-химических свойств супрамолекулярной системы

В предыдущем разделе было показано, что включением металлокомплекса в полость рассматриваемых макроциклов можно управлять с помощью внешнего воздействия (изменения pH или электрохимического потенциала). В основе такой управляемости лежит зависимость термодинамических параметров комплексообразования от заряда и струк-

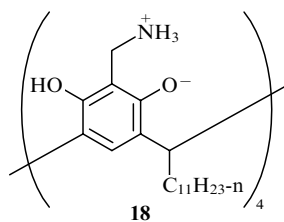
туры металлокомплекса. Включение металлокомплексов в макроциклы приводит также к различным изменениям их электрохимических свойств, зависящим от природы макроцикла. Следовательно, обсуждаемые макроциклы можно рассматривать как молекулярные контейнеры, погружение в которые позволяет модифицировать физико-химические свойства металлокомплексов. В данном разделе рассмотрены изменения других физико-химических свойств металлокомплексов, индуцированные их внешнесферной ассоциацией с макроциклами.

1. Модифицирование растворимости

Все рассматриваемые макроциклы имеют гидрофильные и липофильные зоны, что позволяет модифицировать растворимость металлокомплексов за счет образования соответствующих внешнесферных ассоциатов. Например, циклодекстрины и водорастворимые каликсарены повышают растворимость нерастворимых в воде частиц за счет включения их в гидрофобную полость, в то время как гидрофильная внешняя поверхность или гидрофильный ободок обеспечивают образующемуся ассоциату растворимость в воде. Поэтому циклодекстрины успешно используются для транспорта липофильных металлосодержащих катализаторов в водную фазу.⁴¹ В случае каликсаренов внешнесферная ассоциация с заряженными металлокомплексами приводит к существенному понижению растворимости, обусловленному в основном нейтрализацией заряда на ободке макроцикла. Для кукурбитурилов, наоборот, наблюдается увеличение растворимости в воде при образовании комплексов включения с заряженными бисхелатами переходных металлов, в то время как сам макроцикл растворяется только в сильноокислых водных средах. Макроциклы, имеющие липофильную внешнюю сторону и гидрофильную внутреннюю (антибиотики,¹⁴ краун-эфир,¹⁰⁰ каликсарены с гидрофобными заместителями¹⁰¹), связывая заряженные металлокомплексы, делают их липофильными. Следует отметить, что селективность связывания ион металла–каликсарен на границе раздела фаз хлороформ–вода значительно отличается от таковой в однофазной системе.¹⁰² Это обусловлено увеличением вклада энергии сольватации и десольватации в свободную энергию экстракции. Аналогичная закономерность наблюдается и при экстракции ряда заряженных комплексов меди и кобальта производными калис[4]резорцинаренов из водных растворов в хлороформный слой.¹⁰¹ Степени экстракции различных металлокомплексов производными калис[4]резорцинаренов, измеренные в одинаковых условиях, не коррелируют с соответствующими константами связывания, полученными в водно-спиртовых средах. При этом наличие ионизируемых групп, например гидроксильных у калис[4]резорцинаренов и ласалоцида, обуславливает зависимость от pH экстракции и транспорта соответствующих металлокомплексов через хлороформную мембрану.^{20,101} В настоящем обзоре мы не будем останавливаться на этих вопросах, поскольку им посвящено немало обзоров (см., например,^{102,103}).

Легкость функционализации каликсаренов является их несомненным преимуществом перед другими макроциклами, поскольку позволяет вводить необходимые заместители для эффективного связывания экстрагируемого иона и соответствующего противоиона, а также группы, обеспечивающие требуемую липофильность экстрагента или переносчика.¹⁰³ Например, введением аминотетильных и алкильных (в частности, *n*-C₁₁H₂₃) групп в калис[4]резорцинареновую матрицу удалось добиться эффективного переноса заряженных металлокомплексов.¹⁰¹ Макроцикл **18** существует в цвиттер-ионной форме благодаря внутримолекулярному переносу протона от гидроксильной группы к аминотетиль-

ной, и его транспортная способность обусловлена наличием как анионных (фенолятных), так и катионных (аммониевых) групп.



В то же время циклодекстрины эффективнее каликсаренов и кукурбитурилов увеличивают водорастворимость липофильных металлокомплексов.⁴¹ Вероятно, причина в том, что кукурбитурилы уступают циклодекстринам по растворимости в воде, а полость каликсаренов не обеспечивает столь глубокого вхождения молекулы-«гостя», как полость циклодекстринов.

2. Модифицирование спектральных свойств металлокомплексов

а. Спектроскопия ЯМР

Известно, что погружение в полость рецептора того или иного фрагмента молекулы-«гостя» приводит к изменению химических сдвигов его протонов в спектре ЯМР ^1H .¹⁰⁴ Это изменение зависит от взаимного расположения протонов «гостя» в полости «хозяина» и от структуры макроцикла. Принимая во внимание π -донорные свойства полости каликсарена, естественно предположить, что погружение в нее фрагмента внутренней сферы металлокомплекса должно приводить к более существенному сдвигу сигналов протонов в сильное поле, чем погружение в полость циклодекстрина или кукурбитурила. Сопоставляя данные РСА для комплексов включения с различными макроциклами, можно прийти к выводу, что кукурбитурилы^{51–53} и циклодекстрины³⁹ обеспечивают более глубокое включение металлокомплекса в полость, чем водорастворимые каликсарены.^{55–59} Однако изменения химических сдвигов в спектрах ЯМР ^1H оказываются при этом сравнимыми или даже меньшими, чем в случае каликсаренов.^{35, 41, 51, 57} Следует также отметить, что эффект экранирования полостью каликсарена обеспечивает дополнительные возможности для изучения структуры комплексов «гость–хозяин» вследствие более выраженной зависимости величин химических сдвигов протонов молекулы-«гостя» от ее расположения в полости хозяина.^{104–106}

Еще одна важная характеристика процесса комплексообразования — это скорость обмена между свободным и связанным с макроциклом «гостем». Скорость такого обмена для кукурбитурилов и циклодекстринов зависит от природы «гостя». В частности, авторы работы⁶⁸ отмечают медленный обмен для комплекса кукурбит[7]урила с метилвиологеном ($\sim 10^2 \text{ с}^{-1}$), в то время как скорость обмена в комплексах β -ЦД с ферроценкарбоксилатом, кобальтоценом и восстановленными формами метилвиологена составляет $\sim 10^4 \text{ с}^{-1}$. Комплексы включения водорастворимых каликсаренов с органическими катионами и заряженными металлокомплексами характеризуются быстрым в шкале времени ЯМР обменом.^{66, 71, 81} Однако при образовании комплексов включения капсульного типа, когда молекула гостя инкапсулирована между двумя молекулами каликсарена, обмен существенно замедляется.^{107–109}

Таким образом, для всех трех рассматриваемых макроциклов спектры ЯМР «гостя» и «хозяина» изменяются при их комплексообразовании. При этом для кукурбитурилов (благодаря наличию полярных порталов) и каликс[4]аренов

(имеющих ионизированные группы на ободке и π -донорную полость) преобладает эффект экранирования, приводящий к сдвигам сигналов протонов молекулы-«гостя» в сильное поле.

б. Электронная спектроскопия поглощения

Анализ изменений в спектрах комплексов металлов, индуцируемых взаимодействием с макроциклами, следует предвидеть анализом аналогичных изменений для индикаторов, поскольку спектральные характеристики молекул и ионов индикаторов из-за присутствия хромофорных групп и протяженной π -системы крайне чувствительны к изменению полярности микроокружения. Именно поэтому многие индикаторы успешно используются как зонды при изучении структурных и термодинамических параметров мицеллярной псевдофазы в водных растворах.¹¹⁰ Так, наиболее длинноволновые полосы поглощения ряда индикаторов (акридинового красного, акридинового оранжевого, пиронина) претерпевают красный сдвиг при образовании комплексов включения с циклодекстринами и синий сдвиг при погружении в полость сульфонатных каликс[6]аренов в водных растворах.¹¹¹ На основании известных закономерностей изменения длины волны поглощения индикатора при изменении полярности растворителя¹¹⁰ можно сделать вывод о том, что полярность микроокружения уменьшается при включении в полость циклодекстрина, но возрастает при погружении в полость водорастворимых каликсаренов.¹¹¹ Указанное различие выявляет существенную разницу между полостями обсуждаемых макроциклов. К сожалению, низкая растворимость кукурбитурилов в нейтральных водных растворах не позволяет провести сопоставление с его ассоциатами в аналогичных условиях. В работе⁴⁸ проведено сопоставление процессов образования комплексов включения β -ЦД и кукурбитурила с рядом индикаторов в среде вода–муравьиная кислота. Показано, что наличие порталов из карбонильных групп оказывает влияние на константу связывания «гость–хозяин», но изменение спектральных характеристик молекул индикатора, вызванное включением в полость кукурбитурила, аналогично изменениям в случае циклодекстрина.

Спектральные свойства комплексов переходных металлов также могут изменяться при внешнесферной ассоциации с макроциклами. Известно, что внешнесферная координация с краун-эфирами не приводит к заметным изменениям спектральных характеристик аминных и дииминных комплексов рутения,^{112, 113} в то время как реализация межмолекулярных водородных связей между гексааниокомплексами переходных металлов и протонированными полиазамакроциклами ведет к сдвигу полосы переноса заряда металл–лиганд или лиганд–металл.¹¹⁴ Аналогичные спектральные изменения наблюдаются для трис(бипиридил)рутения(II) и -кобальта(III) в результате межмолекулярных π – π -взаимодействий с молекулами ДНК.^{11, 12} Естественно, для возникновения стэкинг-взаимодействия при внешнесферном связывании трис(бипиридил)металлов с макроциклами необходимо не только наличие ароматических фрагментов, но и их определенная предорганизация. Например, включение бипиридильного фрагмента трис(бипиридил)кобальта(III) в полости водорастворимых каликсаренов (сульфонатометилованного каликс[4]резорцинарена и *n*-сульфонатоакалакс[4]арена) практически не оказывает влияния на полосу переноса заряда лиганд–металл.⁵⁷ Отметим, что увеличение конформационной подвижности каликсарена с ростом его размера при переходе от сульфонатокаликс[4]арена к сульфонатокаликс[*n*]аренам ($n = 6, 8$) приводит к росту вклада стэкинг-взаимодействий.¹¹⁵ Поэтому гипсохромный сдвиг полосы переноса заряда металл–лиганд, наблюдаемый при включении трис(бипиридил)рутения(II) в полость *n*-сульфонатока-

ликс[8]арена, также можно объяснить вкладом стэкинг-взаимодействий.¹¹⁶

В работе⁵¹ приводится пример комплекса включения кукурбит[8]урилы с *транс*-дихлоробис(этилендиамин)-кобальтом(III), в котором оба хелатных цикла претерпевают существенное искажение при погружении в полость кукурбит[8]урилы. В частности, один хелатный цикл сжимается, о чем свидетельствует укорочение связей Co–N на 0.06 Å, а второй растягивается, и соответствующие связи удлиняются на 0.05 Å. Такое изменение координационного полиэдра, естественно, приводит к изменению поля лигандов, что подтверждается соответствующими спектральными изменениями (сдвигами и изменениями интенсивности полос d–d-переходов).

Следует подчеркнуть, что включение бис- и трис(этилендиаминных) комплексов Co^{III} в полость водорастворимых каликсаренов не приводит к сколько-нибудь заметным изменениям спектра в области d–d-переходов. Это согласуется с отмеченной выше конформационной гибкостью полости каликсарена, которая подстраивается под молекулу-«гостя» при образовании комплекса включения.

Октаэдрические трисхелаты металлов могут существовать в виде двух хиральных изомеров (Δ и Λ), и спектрополяризационные свойства трис(этилендиаминных) комплексов металлов служат чувствительным инструментом для изучения конформационного состояния их подвижных хелатных циклов. Их конформации в [Co(en)₃]³⁺ в водном растворе представляют собой суперпозицию двух крайних конформаций — *lel* и *ob*, — в первой из которых связь C–C почти параллельна, а во второй перпендикулярна оси третьего порядка трисхелата¹¹⁷ (рис. 4). Известно, что движущей силой внешнесферной координации [Co(en)₃]³⁺ с циклическими и ациклическими полианионами является электростатическое притяжение, а также двух- или трехцентровая межмолекулярная водородная связь.^{118,119} Результатом этого взаимодействия является конформационный сдвиг этилендиаминного хелатного цикла в сторону *lel*-конформации, в которой протоны NH наиболее доступны для образования межмолекулярной водородной связи. Это, в свою очередь, приводит к определенным изменениям в спектре КД комплекса, свидетельствующим об увеличении доли *lel*-конформации (рис. 5).¹²⁰ Интересно, что, несмотря на более сложный характер взаимодействия, внешнесферная ассоциация с ДНК приводит к изменениям в спектре КД комплекса [Co(en)₃]³⁺, которые аналогичны изменениям, индуцируемым ассоциацией с такими простыми полианионами, как тартраты.^{10,121} Внешнесферное взаимодействие с сульфатными производными тиакаликсарена и каликс[4]резорцин-арена приводит к противоположному эффекту, т.е. к

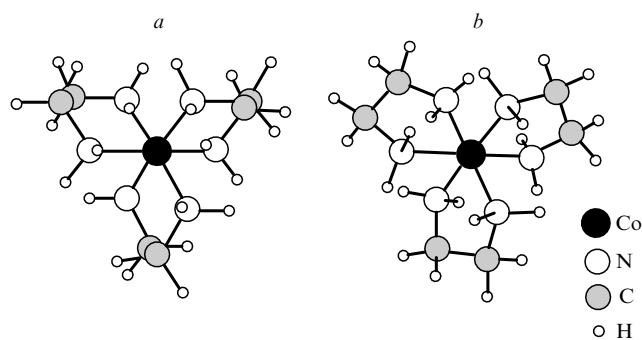


Рис. 4. Предельные *lel*- (a) и *ob*-конформации (b) этилендиаминных хелатных циклов в комплексе [Co(en)₃]³⁺.

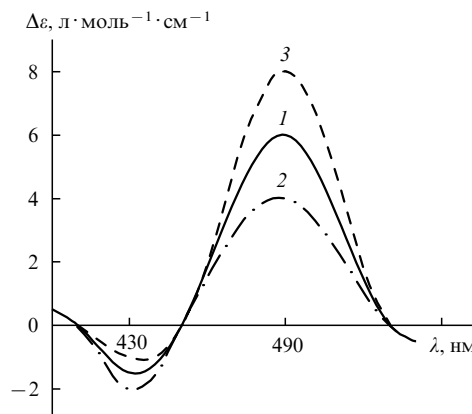


Рис. 5. Спектры КД комплекса [Co(en)₃]³⁺ в отсутствие внешнесферной координации (1) и при внешнесферной координации с тартрат-ионами (2) и *n*-сульфонатокаликс[4]ареном (3).

увеличению вращательной силы основной и уменьшению аналогичной величины дополнительной компонент спектра КД, что свидетельствует о инверсии *lel* → *ob* хелатного цикла. Как уже упоминалось выше, основной движущей силой взаимодействия углеводородных фрагментов с гидрофобной полостью циклофанов являются СН–π-взаимодействия.⁶⁵ Поэтому естественно предположить, что именно такие взаимодействия с полостью водорастворимых рецепторов являются причиной инверсии *lel* → *ob* хелатного цикла, поскольку конформация *ob* обеспечивает наибольшую доступность СН-протонов для их взаимодействия с гидрофобной полостью.

Таким образом, хироптические свойства металлокомплексов могут служить как для структурного, так и для хирального распознавания и разделения макроциклов. Принимая во внимание успешное использование оптических и хироптических свойств трисхелатов кобальта и рутения для распознавания ДНК, можно предположить перспективность применения хиральных трисхелатов для получения энантиомерно чистых хиральных искусственных макроциклов, например оксазиновых производных каликс[4]резорцин-аренов.¹²²

В заключение данного раздела следует отметить, что спектральные изменения комплексов отражают типы взаимодействий, реализующихся при их внешнесферной координации с макроциклами различной природы. В частности, погружение комплексов в жестко закрепленные полости циклодекстрина и кукурбитурилы приводит к существенному искажению лигандного окружения иона металла, в результате чего происходит гораздо более существенное изменение спектральных свойств, чем в случае конформационно нежестких каликсаренов. В то же время включение в полость каликсарена совсем иначе изменяет спектральные свойства молекулы-«гостя». Для наиболее конформационно жесткого *n*-сульфонатокаликс[4]арена и его тиааналога характерны СН–π-взаимодействия, что приводит к изменению конформации погруженного в полость этилендиаминного хелатного цикла. Большая конформационная гибкость *n*-сульфонатокаликс[8]арена позволяет ему лучше подстраиваться под структуру включенного в его полость фрагмента, например реализовать межмолекулярное π–π-взаимодействие между ароматическим фрагментом лиганда и одним из ароматических фрагментов «хозяина», что, в свою очередь, приводит к сдвигу полос переноса заряда металл–лиганд или лиганд–металл.¹¹⁹

в. Люминесцентные свойства

Еще одно практически важное следствие погружения комплекса в макроциклическую полость состоит в изменении его люминесцентных свойств. В частности, при погружении в полость циклодекстрина одного из лигандов комплексов $\text{Ln}(\text{NTA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$; NTA — 1-(2-нафтоил)-3,3,3-трифторацетон) наблюдается заметное увеличение квантового выхода люминесценции и изменение времени жизни возбужденного состояния иона лантанида.^{123, 124} Хорошо изучено изменение фотофизических свойств полипиридиллов Ru^{II} при включении их в полости циклодекстринов^{125, 126} и в «борозды» молекул ДНК.^{127, 128} В обоих случаях наблюдается усиление люминесценции в результате ограниченной дезактивации излучающего перехода комплекса Ru^{II} молекулами воды и кислорода. Увеличение интенсивности люминесценции наблюдается также при добавлении к раствору трис(бипиридил)рутения(II) в воде эквимолярного количества *n*-сульфонатокаликс[8]арена.¹¹⁶ В то же время внешнесферный ассоциат трис(бипиридил)рутения(II) с *n*-сульфонатокаликс[4]ареном в метаноле характеризуется заметно меньшей интенсивностью флуоресценции, чем свободный комплекс, а также незначительным (5 нм) bathochromным сдвигом полосы в эмиссионном спектре.¹²⁹ Причиной этого авторы работы¹²⁹ считают взаимодействие *n*-сульфонатокаликс[4]арена (противоиона) с диполем трис(бипиридил)рутения(II) в возбужденном состоянии, а также возможный фотоиндуцированный перенос электрона. Однако авторы не учитывают возможности влияния *n*-сульфонатокаликс[4]арена на фотоиндуцированное дехелатирование, обусловленное термическим переходом с изучающего триплетного уровня бипиридила на возбужденные d-подуровни.^{130, 131} В свою очередь фотофизические свойства трис(бипиридил)рутения(II) в водном растворе в значительной степени определяются эффективностью процессов фотоиндуцированного дехелатирования.¹³¹ К сожалению, пока очень мало аналогичных работ по изучению изменения люминесцентных свойств в результате включения комплексов в полости кукурбитурилов.

3. Модифицирование реакционной способности и магнитных свойств металлокомплексов, стабилизация неустойчивых комплексных форм

В разделе II уже упоминалось, что подвижное равновесие комплексобразования иона металла с лигандами может быть сдвинуто в результате формирования внешнесферного ассоциата с макроциклом. Наличие подобной стабилизации в растворах доказать весьма сложно, что и объясняет редкость подобных работ. Однако данные РСА для ассоциатов, полученных из водных растворов лабильных комплексов в условиях существования равновесия между ионами металлов, лигандами и их комплексами, показывают возможность стабилизации таких комплексов путем внешнесферной ассоциации с водорастворимыми производными каликс[*n*]аренов и каликс[4]резорцинаренами.^{55, 59, 132} Структура комплекса в кристалле, вырастающем из такого многокомпонентного раствора, определяется эффектами стабилизации как на молекулярном уровне (в результате взаимодействия типа «гость — хозяин» с макроциклом), так и на супрамолекулярном уровне (благодаря эффектам кристаллической упаковки). Ярким примером первого служит селективность кукурбит[8]урилы по отношению к *транс*-изомеру бис(этилендиамин)кобальта(III) по сравнению с *цис*-изомером при образовании комплексов включения.⁵¹ Интересно, что включение *транс*-изомера в полость макроцикла ведет к увеличению его термической устойчивости, а также в значительной степени

ингибирует его измеризацию в растворах в более термодинамически устойчивый *цис*-изомер.

Как уже упоминалось в разделе V.2.6, погружение молекулы в полость макроцикла может приводить к изменению ее спектральных характеристик в результате конформационных и структурных искажений хелатных циклов. При этом изменяется и реакционная способность частиц, попадающих в полость макроцикла, вследствие изменения энергии переходного состояния при образовании комплекса включения. Например, комплексообразование индикатора фенолового синего с сульфонатными каликс[*n*]аренами ($n = 4, 6, 8$) приводит к ингибированию его щелочного дезаминирования.¹³³ Аналогично включение этого же индикатора в полость кукурбитурилы приводит к существенному ингибированию разложения фенолового синего в кислой среде на *n*-бензохинон и диамины.⁵⁰

Количественными характеристиками реакционной способности комплексов переходных металлов служат кинетические параметры их окислительно-восстановительных реакций и реакций обмена лигандов. Катализ или ингибирование окислительно-восстановительных реакций, в частности изменение скорости внешнесферного переноса электрона металл — металл в результате внешнесферного связывания комплекса одного из участвующих переходных металлов циклодекстринами, мицелярной псевдофазой, полиазамакроциклами, ДНК и полипептидами, описаны в многочисленных работах.^{134–141} Из анализа литературных данных следует, что влияние внешнесферной ассоциации на окислительно-восстановительные свойства комплекса обусловлено двумя основными факторами. Первый — это изменение константы взаимодействия между металлокомплексами — окислителем и восстановителем. Если макроцикл является противоионом по отношению к одному из участников процесса, то в результате их внешнесферной ассоциации понижается заряд металлокомплекса. Если окислитель и восстановитель имеют противоположные заряды, то ингибирование окислительно-восстановительного процесса внешнесферной ассоциацией с макроциклом одного из реагентов естественно связать с уменьшением константы образования ионной пары между участниками процесса. Если окислитель и восстановитель имеют одинаковый заряд, то внешнесферное связывание одного из комплексов с макроциклом может, наоборот, привести к их более эффективному взаимодействию. Например, в работе¹¹⁴ была показана возможность ускорения реакций гексацианокобальтата и гексацианоферрата с иодид-ионом за счет внешнесферной ассоциации с протонированным полиазамакроциклом. Причина в нейтрализации отрицательного заряда комплексов $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, что приводит к более эффективному взаимодействию с иодид-ионом.

Второй фактор — это изменение электрохимического потенциала или энергии реорганизации, что, в соответствии с теорией Маркуса — Хаша, может привести к изменению константы скорости электронного переноса металл — металл. В работе¹⁴² изучено влияние *n*-сульфонатокаликс[4]арена на скорость внешнесферного переноса электрона в системе $\text{Fe}^{\text{II}} - \text{Co}^{\text{III}}$, где положительно заряженный комплекс Co^{III} погружен в полость *n*-сульфонатокаликс[4]арена, а отрицательно заряженный комплекс Fe^{II} — нет. Исследовали комплексы $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{ox}]^+$, $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{L-His})_2]^+$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. На основании кинетических данных, полученных для систем *n*-сульфонатокаликс[4]арен — $\text{Fe}^{\text{II}} - \text{Co}^{\text{III}}$ и для соответствующих бинарных систем, сделан вывод о том, что внешнесферная ассоциация с *n*-сульфонатокаликс[4]ареном приводит к уменьшению константы образования ионной пары $\text{Fe}^{\text{II}} - \text{Co}^{\text{III}}$ (см.¹⁴²). Особенно сильно этот эффект выражен для комплекса $[\text{Co}(\text{en})_2\text{ox}]^+$, поскольку погружение этилендиаминного

хелатного цикла в полость приводит к тому, что отрицательно заряженный оксалатный цикл, направленный от полости, препятствует образованию ионной пары с гексацианоферратом, в то время как внешнесферная ассоциация *n*-сульфонатотиакаликс[4]арена с $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ незначительно уменьшает константу ассоциации с гексацианоферратом. В разделе IV отмечалось, что внешнесферная ассоциация трис(бипиридил)кобальта(III) с *n*-сульфонатотиакаликс[4]-ареном приводит к сдвигу потенциала восстановления пары $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ вследствие стабилизации окисленной формы.⁵⁷ Аналогичные данные нельзя получить для других изученных комплексов Co^{III} вследствие их необратимого разрушения после восстановления. Однако естественно предположить, что для всех комплексов Co^{III} должен наблюдаться аналогичный эффект. В соответствии с теорией Маркуса–Хаша,^{143, 144} катодный сдвиг потенциала пары $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ должен приводить к уменьшению константы электронного переноса $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Co}^{\text{III}}$ при переходе от бинарной системы $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Co}^{\text{III}}$ к тройной системе $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Co}^{\text{III}}-n$ -сульфонатотиакаликс[4]-арен. Однако вычисленные на основании экспериментальных данных величины констант электронного переноса в тройных системах либо близки, либо даже превышают аналогичные значения в двойных системах. Следовательно, другие факторы, например энергия реорганизации, оказывают влияние на величину константы электронного переноса при переходе от двойной к тройной системе. Интересно отметить, что увеличение константы скорости наблюдается только для тех комплексов $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{ox}]^+$, для которых включение в полость *n*-сульфонатотиакаликс[4]арена сопровождается изменением конформации хелатного цикла. В заключение следует подчеркнуть, что механизм необычного влияния каликсарена на скорость переноса электрона пока не ясен и требует дополнительных исследований.

Комплексы переходных металлов представляют огромный интерес и с точки зрения их магнитных свойств. Как известно, спиновое состояние комплексов переходных металлов и, соответственно, их магнитные свойства определяются главным образом природой лигандов первой координационной сферы. Однако в литературе есть интересные примеры влияния кристаллической решетки¹⁴⁴ и фазовых переходов^{145, 146} на спиновое состояние комплексов Co^{II} и Fe^{II} соответственно. Можно предположить, что искажения лигандного окружения, индуцируемые погружением металлокомплекса в полость макроцикла, могут также приводить к подмешиванию возбужденного спинового состояния к основному состоянию комплекса, что должно вызывать изменения спинового состояния и, соответственно, температуры спинового перехода (высокий спин–низкий спин или наоборот). Известно, например, что с ростом давления наблюдается дестабилизация высокоспинового и относительная стабилизация низкоспинового состояний трис(этилендиамин)кобальта(II), поскольку высокоспиновое состояние Co^{II} характеризуется большей длиной связи $\text{Co}-\text{N}$ по сравнению с низкоспиновым.¹⁴⁷ Интересно, что аналогичный эффект оказывает и внутреннее давление полости цеолита, приводя к дестабилизации высокоспинового состояния трис(бипиридил)кобальта(II).^{148–150} Можно ожидать подобного эффекта и при попадании металлокомплексов в макроциклические полости, однако таких данных в литературе пока нет.

VI. Заключение

Образование внешнесферных ассоциатов комплексов переходных металлов с циклодекстринами, кукурбитурилами и водорастворимыми каликсаренами имеет много общего с формированием комплексов включения с органическими субстратами, которое служит основой для разработки

новых методик распознавания. В то же время включение в полости макроциклов комплексов переходных металлов наиболее перспективно для модифицирования их физико-химических свойств и для разработки переключаемых систем как фрагментов молекулярных устройств и машин. Анализ структурных и термодинамических характеристик внешнесферных ассоциатов комплексов переходных металлов с перечисленными макроциклами позволяет выделить следующие свойства водорастворимых каликс[*n*]аренов, обуславливающие их уникальность как молекулярных контейнеров для металлокомплексов.

1. π-Донорный характер полости каликс[*n*]аренов, который определяет как природу взаимодействий «гость–хозяин» ($\text{CH}-\pi$, $\pi-\pi$), так и полярность микроокружения включенной в полость частицы или ее фрагмента.

2. Конформационная подвижность полости каликс[*n*]аренов, позволяющая гибко подстраиваться под структуру «гостя» и в зависимости от значения *n* реализовывать разнообразные взаимодействия «гость–хозяин».

3. Полифункциональность каликсаренов, в частности наличие заместителей на верхнем и нижнем ободках и гидрофобной полости как дополнительного центра связывания, обеспечивает большое разнообразие комплексов, образующихся в многокомпонентной системе ион металла–лиганд–каликсарен.

4. Определяющий вклад электростатических взаимодействий в общую энергию Гиббса комплексообразования водорастворимых каликсаренов приводит к более ярко выраженной зависимости процесса комплексообразования от значения pH и величины электрохимического потенциала.

Таким образом, накопленные к настоящему моменту данные свидетельствуют о том, что внешнесферные ассоциаты водорастворимых каликсаренов с комплексами переходных металлов являются перспективной основой создания супрамолекулярных систем, свойства которых могут перекладываться с помощью внешнего воздействия.

Литература

1. A.Harriman, R.Ziessel. *Coord. Chem. Rev.*, **171**, 331 (1998)
2. F.M.Raymo. *Adv. Mater.*, **14**, 401 (2002)
3. R.Ballardini, V.Balzani, A.Credi, M.T.Gandolfi, M.Venturi. *Acc. Chem. Res.*, **34**, 445 (2001)
4. V.Balzani, A.Credi, M.Venturi. *Molecular Devices and Machines. A Journey into the Nanoworld*. Wiley-VCH, Weinheim, 2003
5. B.P.Rosen. *Top. Curr. Genet.*, **14**, 485 (2006)
6. A.J.Thomson, H.B.Gray. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2**, 155 (1998)
7. В.Е.Миронов, И.Д.Исаев. *Введение в химию внешнесферных комплексных соединений металлов в растворах*. Изд-во Красноярского ун-та, Красноярск, 1986
8. *Calixarenes in Action*. (Eds L.Mandolini, R.Ungaro). Imperial College Press, London, 2000
9. *Calixarenes in the Nanoworld*. (Eds J.Vicens, J.Harrowfield). Springer-Verlag, Dordrecht, 2007
10. L.-N.Ji, X.-H.Zou, J.-G.Liu. *Coord. Chem. Rev.*, **216–217**, 513 (2001)
11. X.-L.Wang, H.Chao, H.Li, X.-L.Hong, Y.-J.Liu, L.-F.Tan, L.-N.Ji. *J. Inorg. Biochem.*, **98**, 1143 (2004)
12. C.V.Sastri, D.Eswaramoorthy, L.Giribabu, B.G.Maiya. *J. Inorg. Biochem.*, **94**, 138 (2003)
13. L.F.Lindoy. *Coord. Chem. Rev.*, **148**, 349 (1996)
14. Ch.D.Caldwell, A.L.Crumbliss. *Inorg. Chem.*, **37**, 1906 (1998)
15. I.Batinić-Haberle, I.Spasojević, Y.Jang, R.A.Bartsch, A.L.Crumbliss. *Inorg. Chem.*, **37**, 1438 (1998)
16. J.Shaw, G.W.Everett. *Inorg. Chem.*, **24**, 1917 (1985)
17. F.Takusagawa, J.Shaw, G.W.Everett. *Inorg. Chem.*, **27**, 3107 (1988)
18. P.S.K.Chia, L.F.Lindoy, G.W.Walker, G.W.Everett. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2533 (1991)
19. J.H.Fendler. *Chem. Eng. News*, **62**, 25 (1984)

20. I.Spasojević, I.Batinić-Haberle, P.L.Choo, A.L.Crumbliss. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 5714 (1994)
21. J.D.Lamb, J.J.Christensen, S.R.Izatt, K.Bedke, M.S.Astin, R.M.Izatt. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3399 (1980)
22. J.-M.Lehn. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 90 (1988)
23. C.J.Pedersen. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 1021 (1988)
24. H.M.von Colquhoun, J.F.Stoddart, D.J.Williams. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 487 (1986)
25. H.M.von Colquhoun, J.F.Stoddart, D.J.Williams, J.B.Wolstenholme, R.Zarzycki. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, 1051 (1981)
26. R.Ballardini, M.T.Gandolfi, V.Balzani, F.H.Kohnke, J.F.Stoddart. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 692 (1988)
27. A.L.Crumbliss, I.Batinić-Haberle, I.Spasojević. *Pure Appl. Chem.*, **68**, 1225 (1996)
28. I.Batinić-Haberle, I.Spasojević, A.L.Crumbliss. *Inorg. Chem.*, **35**, 2352 (1996)
29. F.Peter, M.Gross, M.W.Hosseini, J.M.Lehn, R.B.Sessions. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1067 (1981)
30. B.Dietrich, M.W.Hosseini, J.M.Lehn, R.B.Sessions. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1282 (1981)
31. D.R.Alston, A.M.Z.Slawin, J.F.Stoddart, D.J.Williams, R.Zarzycki. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 1184 (1988)
32. D.R.Alston, A.M.Z.Slawin, J.F.Stoddart, D.J.Williams. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **24**, 786 (1985)
33. T.Matsue, T.Kato, U.Akiba, T.Osa. *Chem. Lett.*, 1825 (1985)
34. A.Mirzozian, A.E.Kaifer. *Chem. – Eur. J.*, **3**, 1052 (1997)
35. W.S.Jeon, K.Moon, S.H.Park, H.Chun, Y.H.Ko, J.Y.Lee, E.S.Lee, S.Samal, N.Selvapalam, M.V.Rekharsky, V.Sindelar, D.Sobransingh, Y.Inoue, A.E.Kaifer, K.Kim. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12984 (2005)
36. N.Kobayashi, M.Opallo. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 477 (1990)
37. A.Harada, S.Yamamoto, S.Takahashi. *Organometallics*, **8**, 2560 (1989)
38. E.Zitha-Bovens, H.van Bekkum, J.A.Peters, C.F.G.C.Geraldes. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 287 (1999)
39. L.B.Luo, Y.Chen, H.-L.Chen, Z.-Y.Zhang, Z.-Y.Zhou, T.C.W.Mak. *Inorg. Chem.*, **37**, 6147 (1998)
40. F.von Vögtle, W.M.Müller. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **18**, 623 (1979)
41. F.Hapiot, S.Tilloy, E.Monlier. *Chem. Rev.*, **106**, 767 (2006)
42. M.D.Johnson, J.G.Bernard. *Chem. Commun.*, 185 (1996)
43. J.W.Lee, S.Samal, N.Selvapalam, H.-J.Kim, K.Kim. *Acc. Chem. Res.*, **36**, 621 (2003)
44. О.А.Герасько, Д.Г.Самсоненко, В.П.Федин. *Успехи химии*, **71**, 840 (2002)
45. D.Whang, J.Heo, J.H.Park, K.Kim. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 78 (1998)
46. M.N.Sokolov, A.V.Virovets, D.N.Dybtssev, O.A.Gerasko, V.P.Fedin, R.Hernandez-Molina, W.Clegg, A.G.Sykes. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 1659 (2000)
47. J.Heo, J.Kim, D.Whang, K.Kim. *Inorg. Chim. Acta*, **297**, 307 (2000)
48. Y.-M.Jeon, J.Kim, D.Whang, K.Kim. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9790 (1996)
49. H.-J.Buschmann, E.Schollmeyer. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, **29**, 167 (1997)
50. H.-J.Buschmann, E.Schollmeyer. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, **14**, 91 (1992)
51. T.V.Mitkina, M.N.Sokolov, D.Yu.Naumov, N.V.Kuratieva, O.A.Gerasko, V.P.Fedin. *Inorg. Chem.*, **45**, 6950 (2006)
52. Т.В.Митькина, Д.Ю.Наумов, Н.В.Куратьева, О.А.Герасько, В.П.Федин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 25 (2006)
53. Т.В.Митькина, Д.Ю.Наумов, О.А.Герасько, Ф.М.Долгушин, К.Висент, Р.Юсар, М.Н.Соколов, В.П.Федин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2414 (2004)
54. S.-Y.Kim, I.-S.Jung, E.Lee, J.Kim, S.Sakamoto, K.Yamaguchi, K.Kim. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 2119 (2001)
55. J.L.Atwood, G.W.Orr, F.Hamada, R.L.Vincent, S.G.Bott, K.D.Robinson. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2760 (1991)
56. P.J.Nichols, C.L.Raston, J.W.Steed. *Chem. Commun.*, 1062 (2001)
57. A.R.Mustafina, V.V.Skripacheva, A.T.Gubaidullin, Sh.K.Latipov, A.V.Toropchina, V.V.Yanilkin, S.E.Solovieva, I.S.Antipin, A.I.Konovalev. *Inorg. Chem.*, **44**, 4017 (2005)
58. C.B.Smith, L.J.Barbour, M.Makha, C.L.Raston, A.N.Sobolev. *Chem. Commun.*, 950 (2006)
59. Y.Liu, D.-S.Guo, H.-Y.Zhang, S.Kang, H.-B.Song. *Cryst. Growth Des.*, **6**, 1399 (2006)
60. C.P.Johnson, J.L.Atwood, J.W.Steed, C.B.Bauer, R.D.Rogers. *Inorg. Chem.*, **35**, 2602 (1996)
61. J.W.Steed, C.P.Johnson, C.L.Barnes, R.K.Juneja, J.L.Atwood, S.Reilly, R.L.Hollis, P.H.Smith, L.L.Clark. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11426 (1995)
62. S.J.Dalgarno, J.L.Atwood, C.L.Raston. *Cryst. Growth Des.*, **6**, 174 (2006)
63. G.Arena, A.Casnati, A.Contino, A.Magri, F.Sansone, D.Sciotto, R.Ungaro. *Org. Biomol. Chem.*, **4**, 243 (2006)
64. Y.Liu, D.-S.Guo, H.-Y.Zhang. *J. Mol. Struct.*, **734**, 241 (2005)
65. T.Fujimoto, R.Yanagihara, K.Kobayashi, Y.Aoyama. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 2113 (1995)
66. К.Райхардт. *Растворители и эффекты среды в органической химии*. Мир, Москва, 1991
67. M.V.Rekharsky, Y.Inoue. *Chem. Rev.*, **98**, 1875 (1998)
68. H.-J.Kim, W.S.Jeon, Y.H.Ko, K.Kim. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **99**, 5007 (2002)
69. M.V.Rekharsky, Y.Inoue. In *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*. (Eds J.L.Atwood, J.W.Steed). Marcel Dekker, New York, 2004
70. G.Arena, A.Contino, F.G.Gulino, A.Magri, F.Sansone, D.Sciotto, R.Ungaro. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 1597 (1999)
71. G.Arena, A.Casnati, A.Contino, F.G.Gulino, D.Sciotto, R.Ungaro. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 419 (2000)
72. G.Arena, A.Casnati, L.Mirone, D.Sciotto, R.Ungaro. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 1999 (1997)
73. A.R.Mustafina, S.V.Fedorenko, N.A.Makarova, E.Kh.Kazakova, Z.G.Bazhanova, V.E.Kataev, A.I.Konovalev. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, **40**, 73 (2001)
74. N.Kon, N.Iki, S.Miyano. *Org. Biomol. Chem.*, **1**, 751 (2003)
75. R.Fiammengio, P.Timmerman, F.de Jong, D.N.Reinholdt. *Chem. Commun.*, 2313 (2000)
76. N.Iki, T.Fujimoto, S.Miyano. *Chem. Lett.*, 625 (1998)
77. N.Iki, S.Miyano. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, **41**, 99 (2001)
78. R.Amirov, Z.McMillan, A.Mustafina, I.Chukurova, S.Solovieva, I.Antipin, A.Konovalev. *Inorg. Chem. Commun.*, **8**, 821 (2005)
79. Y.Liu, E.-C.Yang, Y.Chen, D.-S.Guo, F.Ding. *Eur. J. Org. Chem.*, 4581 (2005)
80. Y.Liu, D.-S.Guo, H.-Y.Zhang, Y.-H.Ma, E.-C.Yang. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 3428 (2006)
81. А.Р.Мустафина, В.В.Скрипачева, В.П.Губская, М.Грюнер, С.Е.Соловьева, И.С.Антипин, Э.Х.Казакова, А.И.Коновалов, В.Д.Хабихер. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1453 (2004)
82. V.Balzani, A.Credi, F.M.Raymo, J.F.Stoddart. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3348 (2000)
83. B.Schlicke, L.de Cola, P.Belser, V.Balzani. *Coord. Chem. Rev.*, **208**, 267 (2000)
84. A.Harada. *Acc. Chem. Res.*, **34**, 456 (2001)
85. E.Iglesias. *J. Org. Chem.*, **71**, 4383 (2006)
86. W.L.Mock, J.Pierpont. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1509 (1990)
87. J.W.Lee, Y.H.Ko, S.-H.Park, K.Yamaguchi, K.Kim. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 746 (2001)
88. K.Kim. *Chem. Soc. Rev.*, **31**, 96 (2002)
89. A.Arduini, F.Ciesca, M.Fragassi, A.Pochini, A.Secchi. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 278 (2005)
90. H.Matsumiya, Y.Terazono, N.Iki, S.Miyano. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1166 (2002)
91. M.Takehita, S.Shinkai. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 1088 (1995)
92. S.Shinkai, K.Araki, T.Matsuda, N.Nishiyama, H.Ikeda, I.Takasu, M.Iwamoto. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9053 (1990)
93. P.Mukhopadhyay, P.Y.Zavalij, L.Isaacs. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14093 (2006)
94. R.Isnin, C.Salam, A.E.Kaifer. *J. Org. Chem.*, **56**, 35 (1991)

95. V.V.Skripacheva, A.R.Mustafina, V.A.Burilov, L.F.Galiullina, Sh.K.Latypov, S.E.Solov'eva, I.S.Antipin, A.I.Kononov. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, **56**, 369 (2006)
96. J.Alvares, Y.Wang, M.Gomez-Kaifer, A.E.Kaifer. *Chem. Commun.*, 1455 (1998)
97. Y.Wang, J.Alvarez, A.E.Kaifer. *Chem. Commun.*, 1457 (1998)
98. W.S.Jeon, H.-J.Kim, C.Lee, K.Kim. *Chem. Commun.*, 1828 (2002)
99. T.Matsue, D.H.Evans, T.Osa, N.Kobayashi. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3411 (1985)
100. I.Spasojević, A.L.Crumbliss. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4021 (1998)
101. S.V.Fedorenko, A.R.Mustafina, A.U.Ziganshina, E.Kh.Kazakova, A.I.Kononov. *Mater. Sci. Eng., C*, **18**, 271 (2001)
102. J.-P.Behr, M.Kirch, J.-M.Lehn. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 241 (1985)
103. H.C.Visser, D.N.Reinholdt, F.de Jong. *Chem. Soc. Rev.*, **23**, 75 (1994)
104. M.Pons, O.Millet. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **38**, 267 (2001)
105. *NMR in Supramolecular Chemistry*. (Ed. M.Pons). Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 1999
106. C.A.Hunter, M.J.Packer, C.Zonta. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **47**, 27 (2005)
107. A.Shivanyuk, E.F.Paulus, V.Böhmer. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 2906 (1999)
108. V.Böhmer, M.O.Vysotsky. *Aust. J. Chem.*, **54**, 671 (2001)
109. M.H.K.Ebbing, M.-J.Villa, J.-M.Valpuesta, P.Prados, J.de Mendoza. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **99**, 4962 (2002)
110. L.P.Novaki, O.A.El Seoud. *Langmuir*, **16**, 35 (2000)
111. Y.Liu, B.-H.Han, Y.-T.Chen. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 4678 (2002)
112. I.Ando, D.Ishimura, K.Ujimoto, H.Kurihara. *Inorg. Chem.*, **35**, 3504 (1996)
113. I.Ando, M.Higashi, K.Ujimoto, H.Kurihara. *Inorg. Chim. Acta*, **282**, 247 (1998)
114. F.Pina, A.J.Parola. *Coord. Chem. Rev.*, **185–186**, 149 (1999)
115. M.Megyesi, L.Biczok. *Chem. Phys. Lett.*, **424**, 71 (2006)
116. C.Li, T.Hatano, M.Takeuchi, S.Shinkai. *Tetrahedron*, **60**, 8037 (2004)
117. I.Katsuki, Y.Motoda, Y.Sunatsuki, N.Matsumoto, T.Nakasima, M.Kojima. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 629 (2002)
118. K.Miyoshi, Yu.Sakamoto, A.Ohguni, H.Yoneda. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2239 (1985)
119. M.Kinpara, W.Kawamizu, A.Tatehata. *Inorg. Chem. Commun.*, **3**, 442 (2000)
120. T.Nakashima, J.Mishiro, M.Ito, G.Kura, Y.Ikuta, N.Matsumoto, K.Nakajima, M.Kojima. *Inorg. Chem.*, **42**, 2323 (2003)
121. F.Ascoli, M.Branca, C.Mancini, B.Pispisa. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **23**, 1213 (1972)
122. R.Arnecke, V.Böhmer, E.F.Paulus, W.Vogt. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3286 (1995)
123. S.S.Braga, R.A.Sa Ferreira, I.S.Goncalves, M.Pillinger, J.Rocha, J.J.C.Teixeira-Dias, L.D.Carlos. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 11430 (2002)
124. J.A.Fernandes, S.S.Braga, R.A.Sa Ferreira, M.Pillinger, L.D.Carlos, P.Ribeiro-Claro, I.S.Goncalves. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, **55**, 329 (2006)
125. J.I.Cline III, W.J.Dressick, J.N.Demas, B.A.DeGraff. *J. Phys. Chem.*, **89**, 94 (1985)
126. W.Y.Xu, A.Jain, B.A.Betts, J.N.Demas, B.A.DeGraff. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 251 (2002)
127. Q.-X.Zhen, B.-H.Ye, J.-G.Liu, Q.-L.Zhang, L.-N.Ji, L.Wang. *Inorg. Chim. Acta*, **303**, 141 (2000)
128. J.-G.Liu, B.-H.Ye, H.Chao, Q.-X.Zhen, L.-N.Ji. *Chem. Lett.*, 1085 (1999)
129. M.Chiba, H.-B.Kim, N.Kitamura. *J. Photochem. Photobiol., A*, **151**, 67 (2002)
130. J.Van Houten, R.J.Watts. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4853 (1976)
131. W.J.Vining, J.V.Caspar, T.J.Meyer. *J. Phys. Chem.*, **89**, 1095 (1985)
132. A.T.Gubaidullin, Yu.E.Morozova, A.R.Mustafina, E.Kh.Kazakova, I.A.Litvinov, A.I.Kononov. *Mendeleev Commun.*, 9 (1999)
133. W.Tao, M.Barra. *J. Org. Chem.*, **66**, 2158 (2001)
134. P.Neto-Ponce, F.Sánchez, F.Pérez, A.García-Santana, P.Pérez-Tejeda. *Langmuir*, **17**, 980 (2001)
135. M.Morillo, C.Denk, P.Pérez, M.López, A.Sánchez, R.Prado, F.Sánchez. *Coord. Chem. Rev.*, **204**, 173 (2000)
136. R.Prado-Gotor, R.Jimenez, P.López, P.Pérez, C.Gomez-Herrera, F.Sánchez. *Langmuir*, **14**, 1539 (1998)
137. R.Prado-Gotor, R.Jimenez, P.Pérez-Tejeda, M.López-López, F.Sánchez. *Chem. Phys.*, **263**, 139 (2001)
138. P.López-Cornejo, R.Prado-Gotor, C.Gomez-Herrera, R.Jimenez, F.Sánchez. *Langmuir*, **19**, 5991, (2003)
139. R.de la Vega, P.Pérez-Tejeda, P.López-Cornejo, F.Sánchez. *Langmuir*, **20**, 1558 (2004)
140. P.López-Cornejo, P.Pérez, F.García, R.de la Vega, F.Sánchez. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5154 (2002)
141. P.López-Cornejo, R.Prado-Gotor, A.García-Santana, F.Pérez, F.Sánchez. *Langmuir*, **19**, 3185 (2003)
142. A.R.Mustafina, V.G.Shtyrlin, L.Ya.Zakharova, V.V.Skripacheva, R.R.Zairov, S.E.Solov'eva, I.S.Antipin, A.I.Kononov. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, (2007) (in the press)
143. R.A.Marcus, N.Sutin. *Biochim. Biophys. Acta*, **811**, 265 (1985)
144. M.D.Newton. *Chem. Rev.*, **91**, 767 (1991)
145. Sh.Hayami, K.Hashiguchi, G.Juhász, M.Ohba, H.Ökawa, Y.Maeda, K.Kato, K.Osaka, M.Takata, K.Inoue. *Inorg. Chem.*, **43**, 4124 (2004)
146. T.Fujigaya, D.-L.Jiang, T.Aida. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14690 (2003)
147. Y.Bodenthin, U.Pietsch, H.Möhwald, D.G.Kurth. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 3110 (2005)
148. W.H.Jolley, D.R.Stranks, T.W.Swaddle. *Inorg. Chem.*, **29**, 385 (1990)
149. K.Mizuno, J.H.Lunsford. *Inorg. Chem.*, **22**, 3484 (1983)
150. S.K.Tiwary, S.Vasudevan. *Inorg. Chem.*, **37**, 5239 (1998)

OUTER-SPHERE ASSOCIATION OF CALIXARENES AND OTHER MACROCYCLIC LIGANDS WITH METAL COMPLEXES AS THE BASIS FOR THE DESIGN OF MOLECULAR DEVICES

A.R.Mustafina, V.V.Skripacheva, A.I.Kononov

A.E.Arbusov Institute of Organic and Physical Chemistry

Kazan Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences

8, Ul. Acad. Arbuzova, 420088 Kazan, Russian Federation, Fax +7(843)273–2253

The regular features of the formation of outer-sphere associates of water-soluble calixarenes with metal complexes in solutions and their structure in the solid state are analysed. The results are compared with analogous data for other outer-sphere macrocyclic ligands. Some physicochemical properties of the outer-sphere associates are considered as regards their possible use for the development of new technologies and materials.

Bibliography — 150 references.

Received 14th May 2007