

Макроциклические фенантролиндиамиды: синтез, структура и квантово-химическое моделирование связывания анионов

В. С. Петров,^a Р. В. Зонов,^a Н. А. Авакян,^a П. С. Лемпорт,^a М. Ф. Вокуев,^a
И. А. Родин,^a В. А. Рознятовский,^a Ю. А. Устынюк,^a В. Н. Хрусталеv,^{b,c}
В. Г. Ненайденко^{a@}

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Россия

^bРоссийский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, 117198 Москва, Россия

^cИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

@E-mail: nenajdenko@gmail.com

Посвящается профессору, члену-корреспонденту РАН Г. Н. Ворожцову

Синтезирован ряд новых макроциклических 1,10-фенантролин-2,9-диамидов, отличающихся размером макроциклической полости (от 14-ти до 24х), а также количеством фенантролиндиамидных фрагментов, входящих в строение макроциклических молекул. Строение всех полученных соединений подтверждено совокупностью спектральных методов анализа, включая спектроскопию ЯМР, ИК-спектроскопию и масс-спектрометрию. Структура двух макроциклов однозначно подтверждена методом рентгеноструктурного анализа. С применением квантово-химических расчетов проведена оптимизация геометрии структур полученных макроциклов и их комплексов с анионами различной природы и геометрии. Для моделирования комплексообразования полученных макроциклов с F^- и HF_2^- проведены дополнительные расчеты с учетом гидратации этих анионов. Расчеты показывают, что 24-членный макроцикл **5** принципиально способен выступать в качестве рецептора F^- и HF_2^- анионов в органических и в водных средах.

Ключевые слова: Фенантролин, макроцикл, рецептор, анион, PCA, DFT.

Macrocyclic Phenanthrolinediamides: Synthesis, Structure and Quantum Chemical Modeling of Anion Binding

V. S. Petrov,^a R. V. Zonov,^a N. A. Avagyan,^a P. S. Lemport,^a M. F. Vokuev,^a
I. A. Rodin,^a V. A. Roznyatovsky,^a Yu. A. Ustynyuk,^a V. N. Khrustalev,^{b,c}
and V. G. Nenajdenko^{a@}

^aDepartment of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russia

^bDepartment of Inorganic Chemistry, Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University), 117198 Moscow, Russia

^cN.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

@Corresponding author E-mail: nenajdenko@gmail.com

Based on acylchloride of 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylic acid and alkylenediamines a set of new macrocyclic 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxamides has been prepared. The size of macrocyclic cavity in these compounds ranges from 14 to 24 atoms. The structure of 24-membered macrocycle consists of two phenanthroline moieties which are linked together by two alkylenediamine spacers. The structure of all the obtained compounds was confirmed by a combination of spectral analysis methods, including NMR, IR spectroscopy, and mass spectrometry. The structure of two macrocycles was unambiguously confirmed by single-crystal X-ray diffraction analysis. Using the quantum chemical calculations, we studied the potential ability of the obtained macrocycles to effectively bind anions of various nature and geometry. The computations were carried out both in the gas phase approximation and considering

*the specific solvation for the F^- and HF_2^- anions. The calculations indicate that the macrocycle **5** is capable of acting as a receptor for F^- and HF_2^- anions in both organic and aqueous media.*

Keywords: Phenanthroline, macrocycle, receptor, anion, X-ray, DFT.

Введение

1,10-Фенантролин и его производные активно исследуются в качестве лигандов для получения комплексных соединений с широким рядом катионов различных металлов.^[1,2]

Введение структурно жесткого фенантролинового фрагмента в циклические или ациклические структуры позволяет создавать новые лиганды с высокой степенью предорганизации, открывая доступ к селективным комплексообразователям.^[3-6]

Разработка экстрагентов для связывания f -элементов в настоящее время является актуальной задачей.^[7] Так, 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамиды являются перспективным классом гибридных N,O-донорных лигандов для селективного связывания и разделения лантаноидов и актиноидов. Применение таких лигандов представляется ценным для организации замкнутого ядерного топливного цикла при переработке отработанного ядерного топлива.^[8]

Еще более конформационно жесткими являются макроциклические соединения, содержащие в своем строении как минимум один гетероароматический фрагмент. Такие макроциклы являются ключевыми строительными блоками в создании материалов, обладающих ценными практическими свойствами.^[9,10]

Макроциклические полиэфирдиэфиры, политиоэфир-диэфиры и дитиоэфиры, содержащие фрагмент 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты, впервые упоминаются в работе Чандлера и соавторов^[11] (Рису-

нок 1). Также изучалась возможность селективного связывания такими макроциклами ионов Cu^+ , Ag^+ , K^+ и Ba^{2+} .^[12]

Около 20 лет назад появились первые примеры макроциклов, включающих фрагмент 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамида, при этом их число сравнительно невелико. На Рисунке 1 приведены примеры таких макроциклических соединений.

Так, в работе^[13] упоминаются 15-ти и 18-ти членные фенантролиндиамиды (Рисунки 1a и 1b, соответственно), в статье^[14] сообщается о синтезе 22-х членного макроцикла (Рисунок 1c), макроциклический фенантролинсодержащий дипептид (Рисунок 1d) впервые описан в статье^[15], однако координационные свойства этого макроцикла авторами не обсуждаются. В наших предыдущих работах^[16,17] мы сообщили о синтезе первых макроциклических производных 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамидов, в которых два фенантролиновых ядра связаны между собой линкерами пиперазина либо N,N' -диметилэтилендиамина (Рисунок 1e).

Оказалось, что такие соединения способны к селективной экстракции америция в щелочных средах.^[16]

Важно заметить, что макроциклические 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамиды ранее практически не исследовались с точки зрения их возможного применения в качестве рецепторов анионов. Проблема связывания анионов макрогетероциклическими рецепторами рассматривается на примере перхлорат-аниона в работе^[18]. Однако одной из наиболее актуальных проблем в этой области является связывание фторид-аниона.^[19,20]

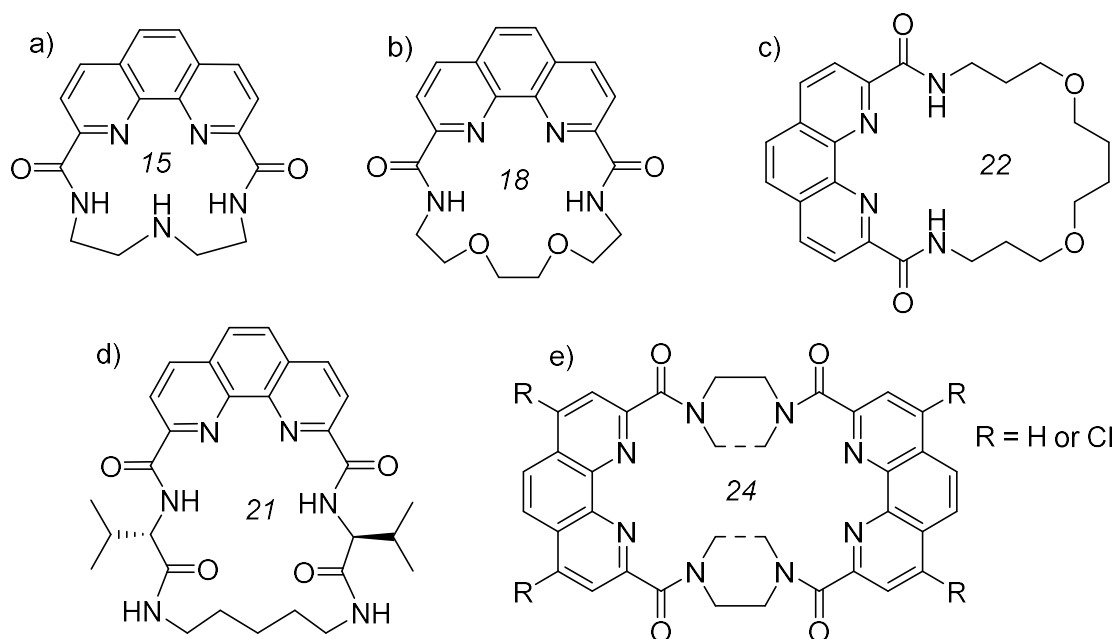


Рисунок 1. Примеры макроциклов с фрагментом 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамида.

При этом важно различать два аспекта: это распознавание и селективное связывание фторид-аниона в водном растворе и его селективное связывание и распознавание в органических растворителях. В большинстве случаев в качестве конкурентов F^- рассматриваются другие галогенид-анионы, как наиболее близкие к F^- по своему химическому поведению. Высокая энергия гидратации F^- ($-104,3 \pm 0,7$ ккал/моль)^[21] и бифторид-аниона HF_2^- ($-77,3$ ккал/моль) приводит к тому, что селективное связывание этих анионов в водных растворах достигается только такими рецепторами, которые содержат в своей структуре полости подходящего размера, а также катионные центры либо протонодонорные группы (NH , OH и др.), способные к образованию с F^- водородной связи.^[22]

Нейтральным макроциклическим рецепторам посвящены как минимум два обзора.^[23,24] Наиболее эффективно и селективно F^- связывают такие рецепторы, которые имеют полость соответствующего размера и в которой анион образует не менее 4 водородных связей.

В своей новой работе мы сосредоточились на расширении числа макроциклических 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксимидов, а также провели ряд квантово-химических расчетов, направленных на выяснение возможного потенциального применения новых макроциклов в качестве хемосенсоров для распознавания фторид-аниона.

Экспериментальная часть

Дейтерированные растворители для регистрации ЯМР спектров были приобретены из коммерческих источников и использовались без дальнейшей очистки. Триэтиламин очищали путем простой перегонки, предварительно выдержав 12 ч над гидроксидом натрия. Этилендиамин, 1,4-бутандиамин, 1,6-гександиамин и 1,8-октандиамин были приобретены из коммерческих источников и использовались без дальнейшей очистки. Хлорангидрид **1** получен в соответствии с известной методикой.^[11]

Спектры ЯМР были записаны с использованием стандартных ампул с внешним диаметром 5 мм на спектрометре Agilent 400-MR с рабочими частотами 400.1 МГц (1H) и 100.6 МГц (^{13}C). Предварительные спектры 1H ЯМР были записаны на спектрометре Magritek Spinsolve 60 с рабочей частотой 60 МГц. В качестве дейтерированных растворителей применяли $CDCl_3$ и $DMSO-d_6$. ИК спектры регистрировали на ИК спектрометре с преобразованием Фурье IR 200 фирмы Thermo Nicolet. Регистрация спектров проводилась при разрешении 4 cm^{-1} , число сканов 20.

Данные хромато-масс-спектрометрического определения были получены с использованием жидкостного хромато-масс-спектрометра высокого разрешения Xevo G3 QTof (Waters, США), оборудованного источником ионизации электро-распылением (ИЭР). В качестве подвижной фазы использовали 0,1% водный раствор муравьиной кислоты и ацетонитрил в соотношении 50-50. Скорость потока подвижной фазы составляла 0,3 мл/мин. Вводимый объем пробы составил 1,0 мкл. Условия ИЭР-МС на Orbitrap были следующими: режим регистрации положительно и отрицательно заряженных молекул; напряжение капилляра источника ионизации составляло 3500 В для положительного режима и -2500 В для отрицательного режима; температура камеры источника ионов 350 °C; температура интерфейса для трансфера ионов 325 °C; давление газа для распыления растворителя в источнике ионов (азот): 50, давление вспомогательного газа: 10, давле-

ние газа-завесы: 1. Диапазон сканирования m/z 200–1000 Да. Разрешение масс-спектрометра для анализа 30000. Для регистрации и обработки масс-спектров использовали программное обеспечение MassLynx (версия 4.2, Waters, США).

Монокристаллы макроцикла **2** были получены путем изотермической ($25\text{ }^\circ C$) кристаллизации из смеси $EtOH:CHCl_3$. Монокристаллы макроцикла **5** были получены нагреванием суспензии 3 мг соответствующего макроцикла в 1 мл DMF до полного растворения с последующим охлаждением полученного раствора до комнатной температуры.

Параметры элементарной ячейки и интенсивности отражений для кристалла соединения **2** измерены на дифрактометре Bruker D8 QUEST, оснащенный двухкоординатным детектором PHOTON-III ($T = 100\text{ K}$, MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, φ - и ω -сканирование). Обработка экспериментальных данных проведена с помощью программы SAINT^[25]. Для полученных данных проведен учет поглощения рентгеновского излучения по программе SADABS^[26]. Параметры элементарной ячейки и интенсивности отражений для кристалла соединения **5** получены на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S, оснащенный двухкоординатным детектором HyPix6000HE ($T = 100\text{ K}$, CuK_α -излучение, графитовый монохроматор, φ - и ω -сканирование). Данные были проинтегрированы и скорректированы на поглощение программой CrysAlisPro^[27].

Структуры соединений **2** и **5** определены прямыми методами и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода амино-групп в обоих соединениях выявлены объективно в разностных Фурье-синтезах и уточнены изотропно с фиксированными параметрами смещения ($U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(N)$). Атомы водорода сольватных молекул воды в соединении **5** выявлены объективно в разностных Фурье-синтезах и включены в уточнение с фиксированными позиционными параметрами (модель «наездника») и изотропными параметрами смещения ($U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(O)$). Положения остальных атомов водорода рассчитаны геометрически и включены в уточнение с фиксированными позиционными параметрами (модель «наездника») и изотропными параметрами смещения ($U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C)$ для CH_3 -групп и $1.2U_{eq}(C)$ для остальных групп). Все расчеты проведены с использованием комплексов программ SHELXTL^[28]. Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур соединений **2** и **5**·3H₂O приведены в Таблице 1. Полные данные PCA для соединений **2** и **5**·3H₂O депонированы в Кембриджском банке структурных данных, CCDC 2486245 и CCDC 2486246, соответственно.

Для определения наиболее стабильных конформаций лигандов использовалась программа CREST 3.0.^[29] Оптимизация структур конформеров свободных лигандов и вычисление относительных энергий проведено с использованием программы Priroda-19 в приближении газовой фазы на теоретическом уровне PBE/L1.^[30,31] Оптимизация структур комплексов с анионами и вычисление энергий образования комплексов проведено в программе ORCA 6.0.1.^[32] Оптимизация структур выполнена на теоретическом уровне B3LYP/6-31G(d,p) и LANL2DZ для атома цезия с учетом дисперсионной поправки D3BJ.^[33] Влияние растворителя учтено с помощью модели CPCM в приближении DMSO.

Синтез

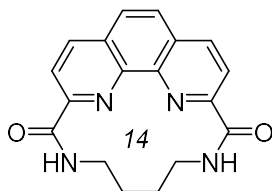
Общая методика синтеза макроциклов 2-5. Раствор соответствующего α,ω -диаминоалкана (1,5 ммоль) и 418 мкл триэтиламина (3 ммоль) в 250 мл хлористого метилена добавляли при комнатной температуре с помощью капельной воронки в течение 4 часов к раствору 1,5 ммоль хлорангидрида **1** в 250 мл хлористого метилена и перемешивали реакционную

Таблица 1. Кристаллографические данные и основные параметры уточнения структур соединений **2** и **5**·3H₂O

Соединение	2	5 ·3H ₂ O
Элементный состав	C ₁₈ H ₁₆ N ₄ O ₂	C ₃₂ H ₃₀ N ₈ O ₇
Молекулярная масса	320.35	638.64
<i>T</i> , К	100	100
λ , Å	0.71073	1.54184
Размеры монокристалла, мм ³	0.03×0.18×0.24	0.10×0.11×0.13
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁	<i>C</i> 2/с
<i>Z</i>	2	4
<i>a</i> , Å	5.18850(10)	20.8626(2)
<i>b</i> , Å	17.3909(4)	10.43111(12)
<i>c</i> , Å	8.3912(2)	13.93057(16)
β , °	105.4148(6)	106.4102(12)
<i>V</i> , Å ³	729.92(3)	2908.08
<i>d</i> _с , г·см ⁻³	1.458	1.459
μ , мм ⁻¹	0.099	0.881
<i>F</i> (000)	336	1336
θ_{max} , °	32.641	79.994
Количество измеренных отражений	16962	16340
Количество независимых отражений, <i>R</i> _{int}	5342, 0.0304	3158, 0.0343
Количество наблюдаемых отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	4899	2839
Число уточняемых параметров	223	219
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0355 / 0.0908	0.0492 / 0.1440
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (все данные)	0.0399 / 0.0937	0.0533 / 0.1481
GOF по <i>F</i> ²	1.043	1.068
<i>T</i> _{мин} ; <i>T</i> _{макс}	0.675; 0.746	0.794; 1.000
$\Delta\rho_{\text{макс}}$; $\Delta\rho_{\text{мин}}$, еÅ ⁻³	0.471; -0.217	0.360; -0.752
CCDC	2486245	2486246

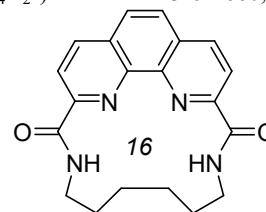
смесь в течение 48 часов. Далее растворитель отгоняли на ротаторном испарителе, твердый остаток очищали флэш-хроматографией на силикагеле 60 (Macherey-Nagel, Германия), в качестве элюента использовали CH₂Cl₂:EtOH 15:1 (соединения **2** и **5**) и ацетон:гексан 3:1 (соединения **3** и **4**)

3,8-Диаза-1(2,9)-фенантролинациклононафан-2,9-дион (2). Выход 21% (101 мг), белый порошок, *R*_f = 0.45 (элюент CH₂Cl₂:EtOH, 15:1), *T*_{пл.} = 289–291 °С. ¹H ЯМР (CDCl₃, 400 МГц) δ_H м.д.: 9.51–9.28 (м, 1H, NH), 8.75–7.97 (м, 6H, Phen), 3.95–3.35 (м, 4H), 2.41–1.40 (м, 4H). ИК (KBr) ν_{max} см⁻¹: 3364, 3288, 3192 (N-H), 3063, 2952, 2912, 2857 (C-H), 1656 (C=O), 1548, 1483, 1458 (C=C, C=N). HRMS (ESI-TOF) *m/z*: для [M+H]⁺ (C₁₈H₁₇N₄O₂⁺) вычислено 321.1346, найдено 321.1351. Низкая растворимость в CDCl₃ и DMSO-*d*₆, а также наличие в растворе различных конформеров не позволяют зарегистрировать качественные спектры ЯМР ¹³C.

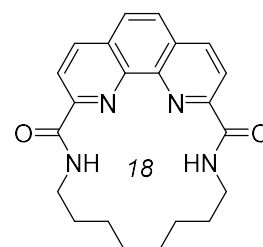


3,10-Диаза-1(2,9)-фенантролинациклоундекафан-2,11-дион (3). Выход 35% (183 мг), белый порошок, *R*_f = 0.64 (элюент ацетон:гексан 3:1), *T*_{пл.} = 273–275 °С. ¹H ЯМР (CDCl₃, 400 МГц) δ_H м.д.: 9.09–8.98 (м, 2H, NH), 8.44 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H, Phen^{3,8}), 8.35 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H, Phen^{4,7}), 7.81 (с, 2H, Phen^{5,6}), 3.72–3.58 (м, 4H, CH₂), 1.94–1.77 (м, 8H, CH₂). ¹³C ЯМР (CDCl₃, 101 МГц) δ_C м.д.: 163.4 (C=O), 149.1 (Phen^{2,9}), 143.0 (Phen^{1,10}), 137.1 (Phen^{4,7}), 129.6 (Phen^{4,6}), 126.9 (Phen^{5,6}), 120.4 (Phen^{3,8}), 39.3 (NH-CH₂), 28.5 (CH₂), 27.9 (CH₂). ИК (KBr) ν_{max} см⁻¹: 3391, 3347 (N-H), 2928, 2852 (C-H), 1683, 1665

(C=O), 1538, 1492 (C=C, C=N). HRMS (ESI-TOF) *m/z*: для [M+H]⁺ (C₂₀H₂₁N₄O₂⁺) вычислено 349.1660, найдено 349.1657.



3,12-Диаза-1(2,9)-фенантролинациклотридекафан-2,13-дион (4). Выход 33% (186 мг), белый порошок, *R*_f = 0.83 (элюент ацетон:гексан 3:1), *T*_{пл.} = 286–288 °С. ¹H ЯМР (CDCl₃, 400 МГц) δ_H м.д.: 8.55 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H, Phen^{3,8}), 8.53 – 8.46 (м, 2H, NH), 8.38 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H, Phen^{4,7}), 7.86 (с, 2H, Phen^{5,6}), 3.74–3.53 (м, 4H, NH-CH₂), 1.79–1.68 (м, 4H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.68–1.58 (м, 4H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.58–1.49 (м, 4H, CH₂-CH₂-CH₂). ¹³C ЯМР (CDCl₃, 101 МГц) δ_C м.д.: 164.4 (C=O), 150.0 (Phen^{2,9}), 144.2 (Phen^{1,10}), 137.8 (Phen^{4,7}), 130.5 (Phen^{4,6}), 127.7 (Phen^{5,6}), 121.7 (Phen^{3,8}), 39.3 (NH-CH₂), 28.1 (CH₂), 26.9 (CH₂), 24.8 (CH₂). ИК (KBr) ν_{max} см⁻¹: 3442, 3380, 3258 (N-H), 3053, 2927, 2858 (C-H), 1652 (C=O), 1537, 1494, 1470 (C=C, C=N). HRMS (ESI-TOF) *m/z*: для [M+H]⁺ (C₂₂H₂₅N₄O₂⁺) вычислено 377.1973, найдено 377.1972.



3,6,10,13-Тетрааза-1,8(2,9)-дифенантролинациклотетрадекафан-2,7,9,14-тетраон (5). Выход 33% (145 мг), белый порошок, $R_f = 0.64$ (элюент $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{EtOH } 15:1$), $T_{\text{пл.}} = 294-296^\circ\text{C}$. ^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц) δ_{H} м.д.: 9.45 (с, 4H, NH), 8.68 (д, $J = 8.3$ Hz, 4H, Phen^{3,8}), 8.41 (д, $J = 8.3$ Hz, 4H, Phen^{4,7}), 8.11 (с, 4H, Phen^{5,6}), 3.96–3.91 (м, 8H, CH₂). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 101 МГц) δ_{C} м.д.: 164.7 (C=O), 149.5 (PhenC^{2,9}), 143.6 (PhenC^{1',10'}), 138.2 (PhenC^{4,7}), 130.3 (PhenC^{4',6'}), 127.9 (PhenC^{5,6}), 121.0 (PhenC^{3,8}). ИК (KBr) ν_{max} см⁻¹: 3375, 3284 (N-H), 3067, 2933, 2873 (C-H), 1657, 1651, 1645 (C=O), 1537, 1493, 1431 (C=C, C=N). HRMS (ESI-TOF) m/z : для $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{N}_8\text{O}_4$) вычислено 585.1993, найдено 585.1990; для $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ($\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{NaN}_8\text{O}_4$) вычислено 607.1813, найдено 607.1810.

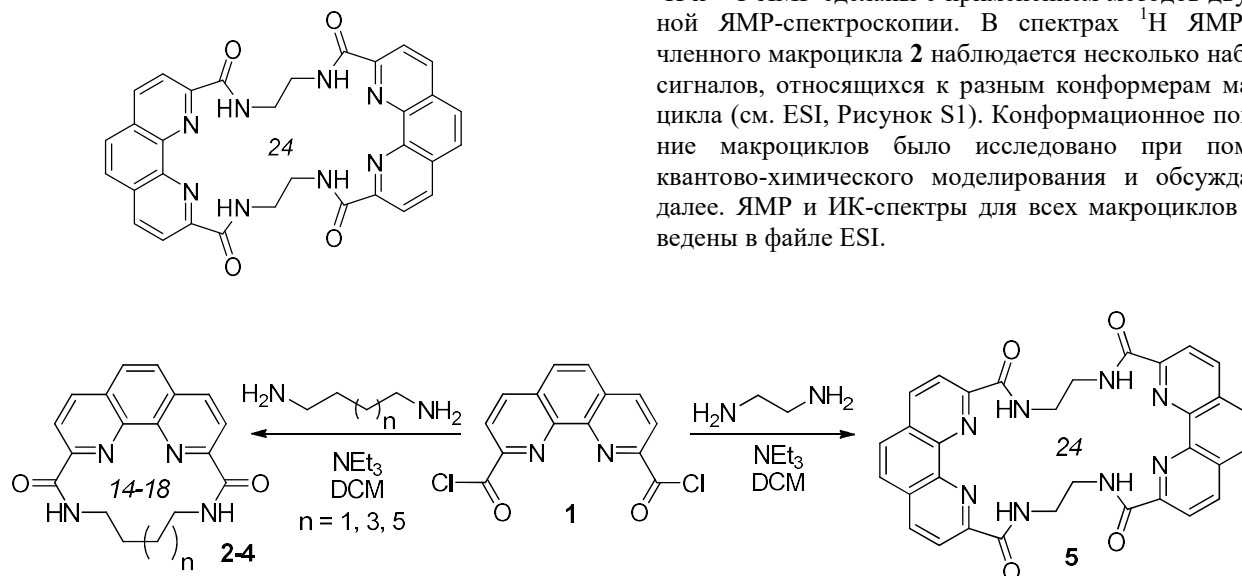


Схема 1. Синтез макроциклов 2-5.

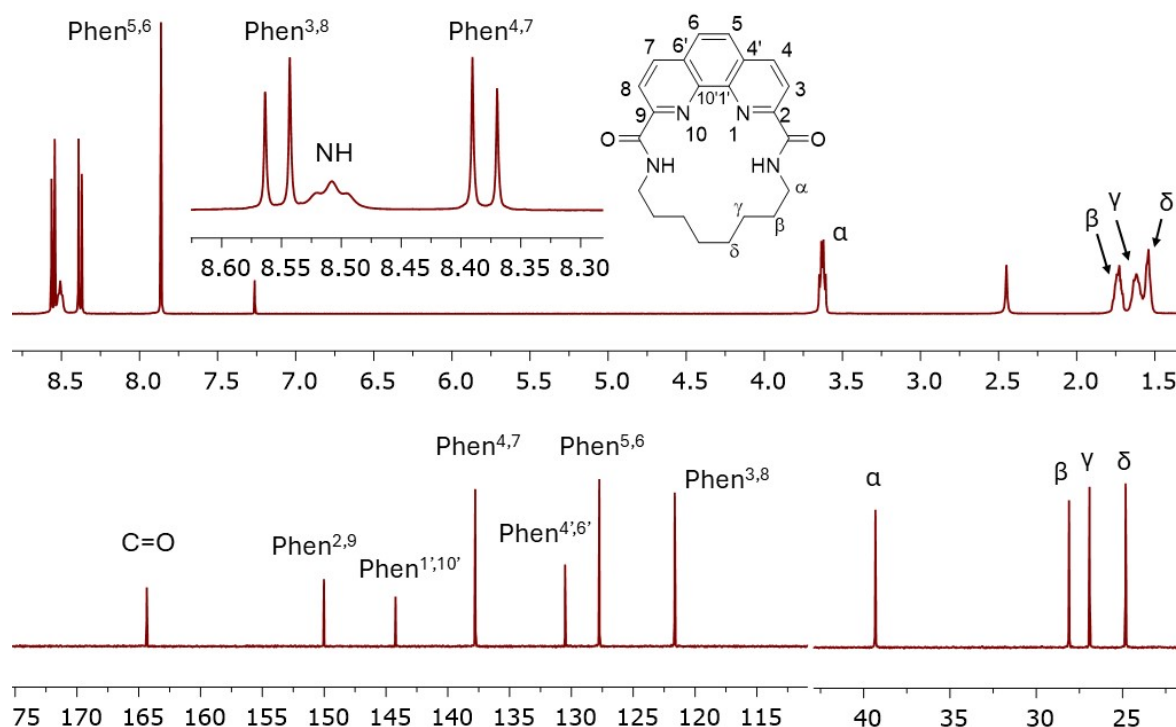


Рисунок 2. Отнесения сигналов в спектрах ^1H и ^{13}C ЯМР макроцикла 4.

Обсуждение результатов

Хлорангидрид **1** вводили в реакцию с α,ω -диамино-алканами, получая с выходами до 36% макроциклы **2-4** с размерами макроциклических полостей от 14 до 18. В случае этилен-1,2-диамина с выходом 33% получен 24-членный макроцикл **5**, содержащий в своей структуре два фенантролиндиамидных остова (Схема 1).

Макроциклы **2-5** представляют собой белые порошки, растворимые в хлороформе и ДМСО. На Рисунке 2 для примера приведены спектры ^1H и ^{13}C ЯМР для макроцикла **4**. Полные отнесения сигналов в спектрах ^1H и ^{13}C ЯМР сделаны с применением методов двумерной ЯМР-спектроскопии. В спектрах ^1H ЯМР 14-членного макроцикла **2** наблюдается несколько наборов сигналов, относящихся к разным конформерам макроцикла (см. ESI, Рисунок S1). Конформационное поведение макроциклов было исследовано при помощи квантово-химического моделирования и обсуждается далее. ЯМР и ИК-спектры для всех макроциклов приведены в файле ESI.

Нам удалось вырастить монокристаллы макроцикла **2** и однозначно подтвердить его структуру методом рентгеноструктурного анализа (Рисунок 3).

Кристаллическая упаковка **2** состоит из гофрированных лент, которые образуются за счет водородных связей $O\cdots HN$ между соседними молекулами макроцикла вдоль кристаллографической оси *b* (Рисунок 4). Длины связей $O\cdots HN$ равны 2.023(2) Å и 2.053(2) Å, угол OHN 173.2(2)° и 175.9(2)° соответственно.

Структуру 24-членного макроцикла **5** также удалось однозначно подтвердить при помощи рентгеноструктурного анализа монокристаллов (Рисунок 5).

В структуре макроцикла **5** присутствуют три координированных молекулы воды (Рисунок 5а), одна из которых находится в координационной полости макроцикла и координирована к азотам фенантролинового остова ($N(1)\cdots HO(3)$ 2.233 Å и $N(4)H\cdots O(3)$ 2.168 Å, NHO 167.7° и 156.4° соответственно), а две другие молекулы воды находятся вне полости молекулы макроцикла и координированы к атомам кислорода карбонильных групп ($O(1)\cdots HO(4)$ 1.849 Å и $O(2)\cdots HO(4)$ 2.139 Å, OH 164.2° и 164.9°). Молекула макроцикла **5** имеет ось симметрии второго порядка (C_2). В кристаллической упаковке $5\cdot 3H_2O$ молекулы макроцикла образуют цепочки вдоль кристаллографической оси *c* (Рисунок 6).

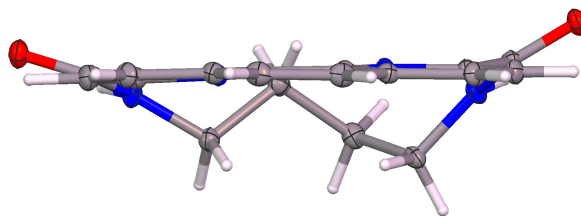
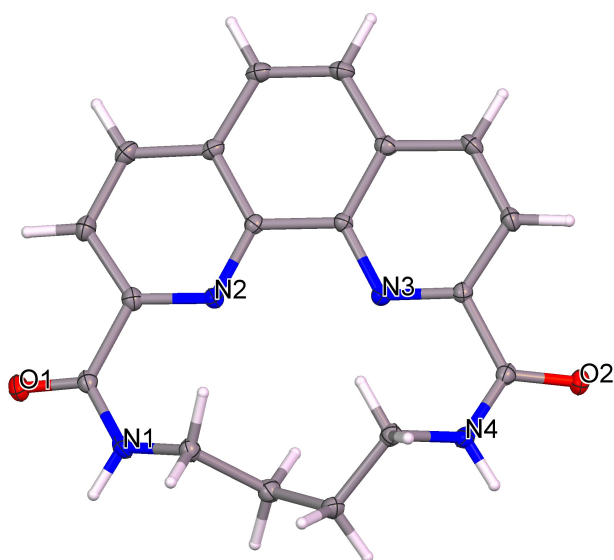


Рисунок 3. РСА-структура макроцикла **2** в двух проекциях. Атомы, за исключением водорода, представлены в виде эллипсоидов тепловых колебаний ($p = 50\%$).

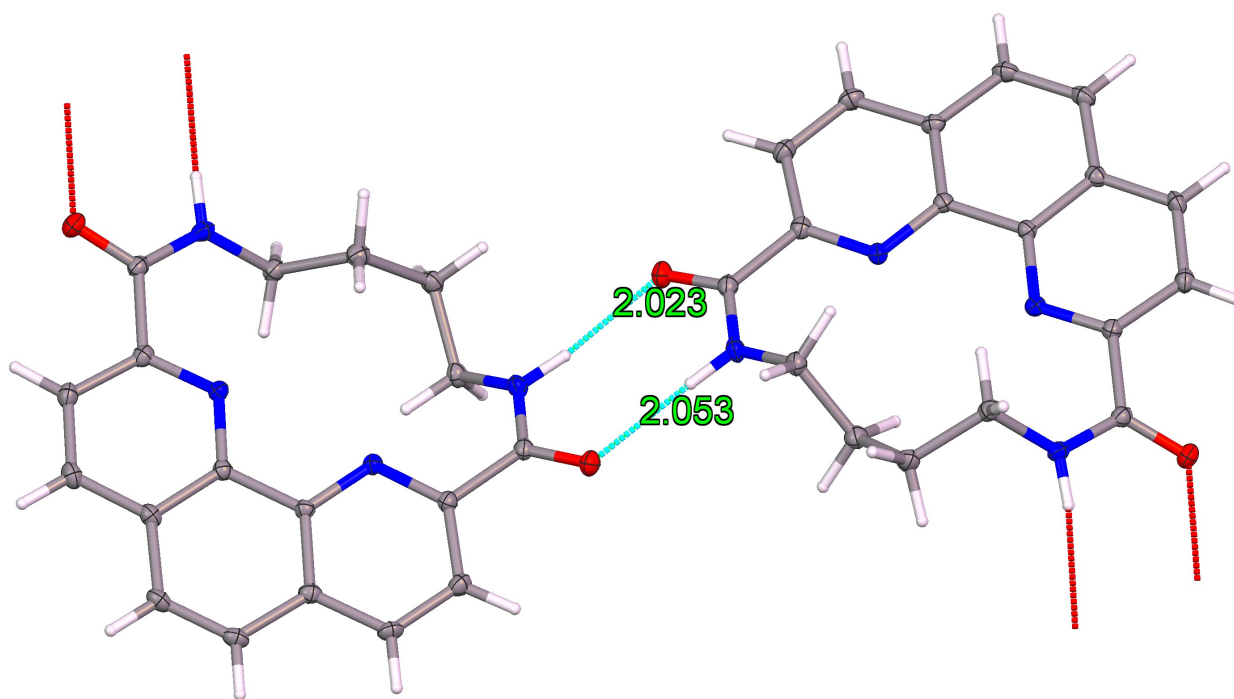


Рисунок 4. Фрагмент кристаллической упаковки макроцикла **2**. Синими пунктирными линиями обозначены водородные связи. Атомы, за исключением водорода, представлены в виде эллипсоидов тепловых колебаний ($p = 50\%$).

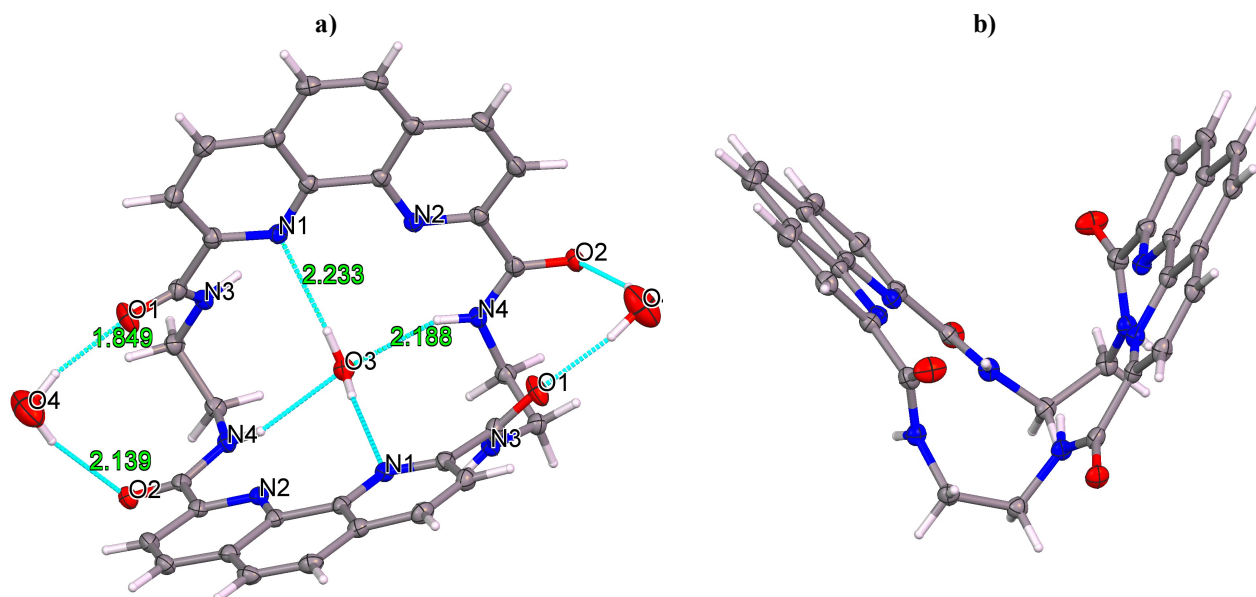


Рисунок 5. PCA-структура $5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в двух проекциях. Атомы, за исключением водорода, представлены в виде эллипсоидов тепловых колебаний ($p = 50\%$). Синими пунктирными линиями обозначены водородные связи. Молекулы воды в (b) не показаны для ясности.

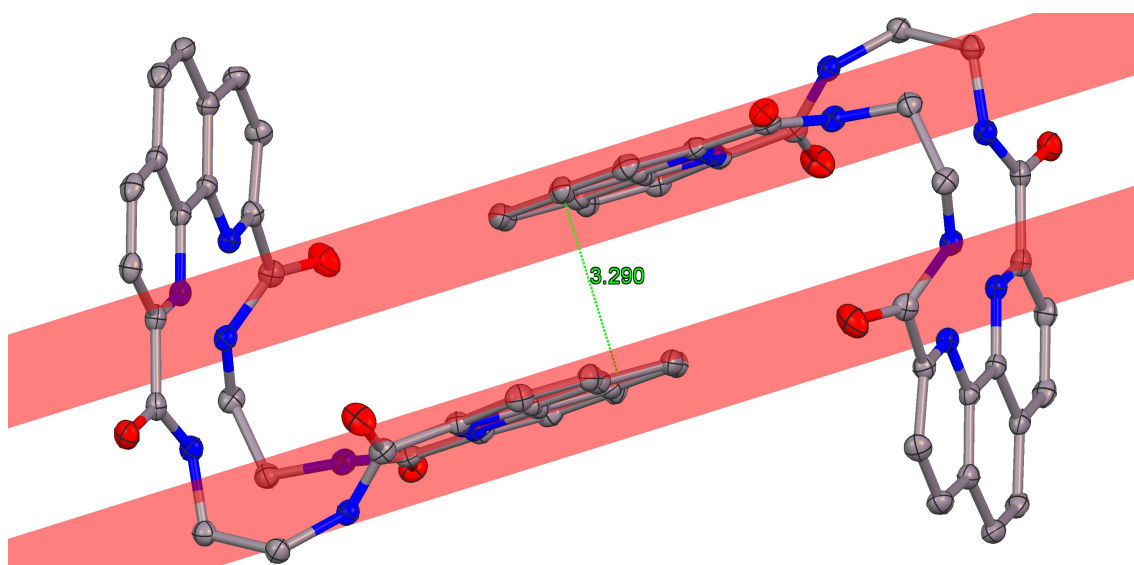


Рисунок 6. Фрагмент кристаллической упаковки $5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Атомы представлены в виде эллипсоидов тепловых колебаний ($p = 50\%$). Молекулы воды и атомы водорода не показаны для ясности.

Межплоскостные расстояния между фенантролиновыми фрагментами равны 3.290 Å. Зеленой пунктирной линией обозначено расстояние между двумя плоскостями, в которых лежат фрагменты 1,10-фенантролина.

Далее нами проведены квантово-химические расчеты. Так, с использованием программ конформационного поиска нами были обнаружены, а затем оптимизированы на теоретическом уровне РВЕ/L1 в приближении газовой фазы локальные минимумы, соответствующие трем основным конформерам макро-

циклов **2–4** (Рисунок 7). Относительные энергии конформеров для макроциклов **2–4** приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Относительные энергии конформеров I–III макроциклов **2–4** (ΔG , ккал/моль).

Макроцикл	Конформер		
	I	II	III
2	0.0	1.5	3.8
3	0.0	7.0	15.0
4	0.0	12.3	20.8

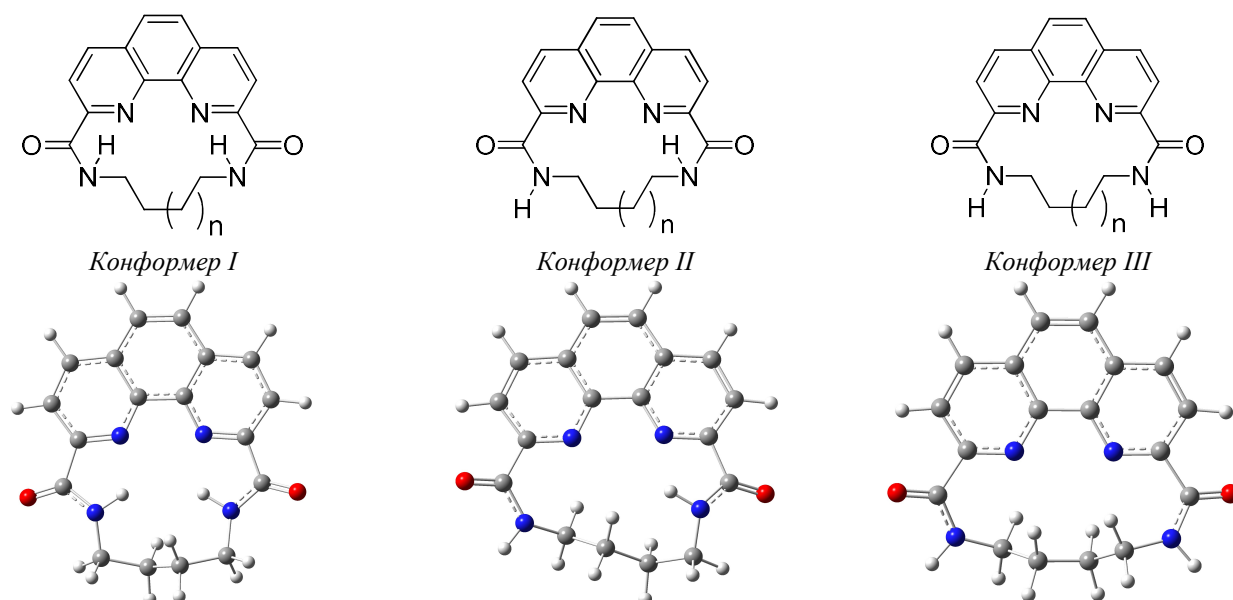


Рисунок 7. Оптимизированные структуры конформеров макроциклов на примере 2.

Таблица 3. Изменение свободной энергии в реакции (1) (ΔG , ккал/моль).

	ClO_4^-	Cl^-	CN^-	NO_3^-	HF_2^-	F^-
2	+5.2	+5.2	+4.2	+3.2	-12.3	-30.4
3	+5.0	+3.8	-0.7	+1.0	-18.5	-34.3
4	+0.7	-0.3	-5.5	-4.3	-23.5	-40.0

Из представленных данных важно заметить, что во всех случаях конформер I наиболее предпочтителен, при этом относительные энергии конформеров II и III значительно растут при переходе от 14-членного макроцикла 2 к 16- и 18-членным макроциклам 3 и 4, соответственно.

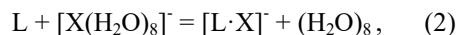
Оптимизированные структуры конформера I для макроциклов 2-4 были использованы для моделирования связывания этими макроциклами анионов различной природы и геометрии. Структуры возможных комплексов были оптимизированы на теоретическом уровне B3LYP/6-31G(d,p) с учетом дисперсионной поправки gd3bj, при этом для учета поля растворителя изначально использовалось приближение континуальной модели (PCM/DMSO). Для получения количественной характеристики эффективности связывания были вычислены изменения свободных энергий в реакции (1):



где $\text{X}^- = \text{ClO}_4^-, \text{Cl}^-, \text{CN}^-, \text{NO}_3^-, \text{HF}_2^-, \text{F}^-$.

В Таблице 3 анионы расположены в порядке увеличения эффективности их связывания с макроциклами 2-4. Представленные данные иллюстрируют наибольшую термодинамическую стабильность комплексов с фторид- и гидрофторид-анионами в рамках выбранной модели. При этом во всех случаях эффективность связывания растет с увеличением размера макроциклической полости. Так, наиболее отрицательные значения изменения свободной энергии при комплексообразовании со фторид-анионом достигнуты в случае образования комплекса макроцикла 4 с фторид-анионом.

Для получения более точной оценки энергии образования анионных комплексов, на том же теоретическом уровне было проведено моделирование комплексообразования макроциклами 2-5 по реакции (2) с учетом гидратации F^- и HF_2^- анионов:



где $\text{X}^- = \text{HF}_2^-, \text{F}^-$.

В Таблице 4 приведены соответствующие значения изменений свободной энергии.

Таблица 4. Изменение свободной энергии в реакции (2) (ΔG , ккал/моль).

Макроцикл	Анион	
	HF_2^-	F^-
2	+17.6	+16.6
3	+11.4	+12.7
4	+6.4	+7.0
5	-2.1	-1.0

Несмотря на общее сохранение тренда, энергии образования анионных комплексов в данной модели значительно возрастают из-за высокой энергии гидратации F^- и HF_2^- .

Так, отрицательные значения изменения свободной энергии были получены лишь для 24-членного макроцикла 5, что показывает большую термодинамическую устойчивость комплексов этого макроцикла с F^- и HF_2^- -анионами. Оптимизированные структуры этих комплексов представлены на Рисунке 8.

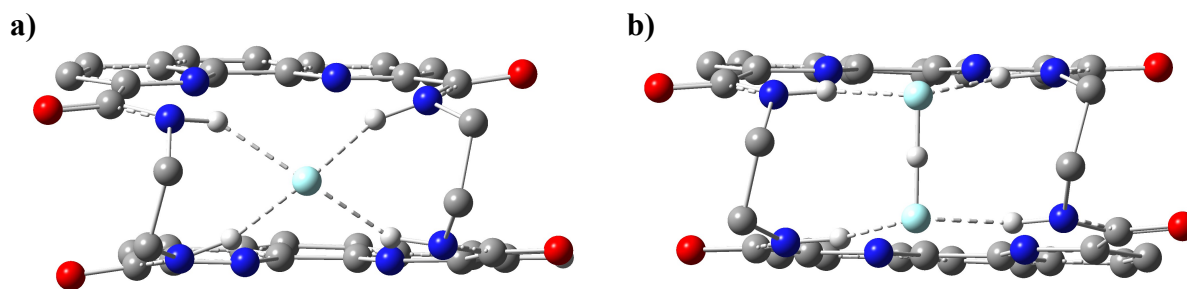


Рисунок 8. Оптимизированные структуры комплексов **5** с (а) F^- и (б) HF_2^- -анионом. Н-атомы, за исключением принимающих участие в образовании водородной связи, скрыты.

Отрицательное значение свободной энергии комплексообразования макроцикла **5** говорит о возможности связывания F^- и HF_2^- как в органических, так и в водных средах.

Заключение

На основе дихлорангидрида 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты **1** и алифатических диаминов с различной длиной алкиленового мостика получен ряд новых макроциклических фенантролиндиаминов **2-4** с размером макроциклической полости 14, 16 и 18, соответственно.

Проведенные квантово-химические расчеты показали, что макроциклы **2-4** потенциально способны образовывать комплексы со фторид-анионами, при этом с увеличением макроциклической полости эффективность связывания растет.

Реакция дихлорангидрида **1** с этилендиаминотом приводит к макроциклу **5**, который содержит в своем строении два фенантролиндиамидных фрагмента, связанных этиленовыми мостиками. Квантово-химическое моделирование, проведенное с учетом специфической сольватации F^- и HF_2^- анионов показало, что образующиеся комплексные анионы характеризуются отрицательным значением свободной энергии образования. Данная энергетическая характеристика может свидетельствовать о термодинамической устойчивости образующихся комплексных анионов в различных средах, исходя из чего макроциклический фенантролиндиамида **5** является наиболее перспективным объектом.

Благодарности. Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова, регистрационный номер АААА-А21-121012290046-4. Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета. Предварительные спектры 1H ЯМР были зарегистрированы на спектрометре Magritek Spinsolve 60 HF, идентификатор в системе «Истина МГУ» 545023931. Авторы выражают благодарность Б.Н. Тарасевичу за регистрацию ИК-спектров.

Вклад авторов. В.С. Петров: Написание первоначального варианта; Эксперимент/Исследование; Формальный анализ. Р.В. Зонов: Написание первоначального варианта; Формальный анализ; Программное обеспечение.

Н.А. Авакян: Формальный анализ; Проверка; Рецензирование и редактирование. П.С. Лемпорт: Концептуализация; Методология; Проверка; Рецензирование и редактирование. М.Ф. Вокуев: Эксперимент/Исследование; Формальный анализ. И.А. Родин: Ресурсы. В.А. Рознятовский: Эксперимент/Исследование; Формальный анализ. Ю.А. Устынюк: Ресурсы. В.Н. Хрусталева: Эксперимент/Исследование; Формальный анализ. В.Г. Ненайденко: Руководство.

Список литературы

References

1. Bencini A., Lippolis V. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2096–2180. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.04.008>.
2. Alreja P., Kaur N. *RSC Adv.* **2016**, 6, 23169–23217. <https://doi.org/10.1039/C6RA00150E>.
3. Aragoni M.C., Arca M., Bencini A., Biagini S., Blake A.J., Caltagirone C., Demartin F., De Filippo G., Devillanova F.A., Garau A., Gloe K., Isaia F., Lippolis V., Valtancoli B., Wenzel M. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 8391–8404. <https://doi.org/10.1021/ic800548p>.
4. Bazzicalupi C., Bencini A., Biagini S., Bianchi A., Faggi E., Giorgi C., Marchetta M., Totti F., Valtancoli B. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 8049–8063. <https://doi.org/10.1002/chem.200900283>.
5. Casula A., Nairi V., Fernández-Moreira V., Laguna A., Lippolis V., Garau A., Gimeno M.C. *Dalton Trans.* **2015**, 44, 18506–18517. <https://doi.org/10.1039/C5DT02723C>.
6. Ishida M., Naruta Y., Tani F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 91–94. <https://doi.org/10.1002/anie.200904859>.
7. Kalyakin S.N., Mulagaleeva M.A., Kuzmin V.I., Kuzmina A.A. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* **2023**, 66(1), 56–64. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236601.6674>.
8. Gutorova S.V., Logunov M.V., Voroshilov Yu.A., Babain V.A., Shadrin A.Yu., Podoyntsyn S.V., Kharitonov O.V., Firsova L.A., Kozlitin E.A., Ustyuyuk Yu.A., Lempert P.S., Nenajdenko V.G., Voronina A.V., Volkovich V.A., Polovov I.B., Dvoeglazov K.N., Mochalov Yu.S., Vidanov V.L., Kascheev V.A., Zaikov Yu.P., Kovrov V.A., Holkina A.S., Suntsov D.Yu., Filimonova E.D., Shmidt O.V., Volk V.I., Melentev A.B., Korchenkin K.K., German K.E., Pokhitonov Yu.A., Tananaev I.G., Pavlyukevich E.Yu., Bagautdinova O.A., Alekseenko V.N., Podrezova L.N., Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Kaptakov V.O., Tkachenko L.I., Kalmykov S.N. *Russ. J. Gen. Chem.* **2024**, 94, 243–430. <https://doi.org/10.1134/S1070363224150015>.

9. Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P., Averin A.D., Yakushev A.A., Tomilova L.G., Dubinina T.V., Tsivadze A.Yu., Gorbunova Yu.G., Martynov A.G., Konarev D.V., Khasanov S.S., Lyubovskaya R.N., Lomova T.N., Korolev V.V., Zenkevich E.I., Blaudeck T., von Borczyskowski Ch., Zahn D.R.T., Mironov A.F., Bragina N.A., Ezhov A.V., Zhdanova K.A., Stuzhin P.A., Pakhomov G.L., Rusakova N.V., Semenishyn N.N., Smola S.S., Parfenyuk V.I., Vashurin A.S., Makarov S.V., Dereven'kov I.A., Mamardashvili N.Zh., Kurtikyan T.S., Martirosyan G.G., Burmistrov V.A., Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Pritmov D.A., Grin M.A., Suvorov N.V., Tsigankov A.A., Fedorov A.Yu., Kuzmina N.S., Nyuchev A.V., Otvagin V.F., Kustov A.V., Belykh D.V., Berezin D.B., Solovieva A.B., Timashev P.S., Milaeva E.R., Gracheva Yu.A., Dodokhova M.A., Safronenko A.V., Shpakovsky D.B., Syrbu S.A., Gubarev Yu.A., Kiselev A.N., Koifman M.O., Lebedeva N.Sh., Yurina E.S. *Macroheterocycles* **2020**, *13*, 311–467. <https://doi.org/10.6060/mhc200814k>.
10. Zhdanova K., Vyal'ba F., Bragina N. *Macroheterocycles* **2024**, *17*, 150–179. <https://doi.org/10.6060/mhc245875z>.
11. Chandler C.J., Deady L.W., Reiss J.A., Tzimos V. *J. Heterocyclic Chem.* **1982**, *19*(5), 1017–1019. <https://doi.org/10.1002/jhet.5570190507>.
12. Chandler C.J., Deady L.W., Reiss J.A. *J. Heterocyclic Chem.* **1986**, *23*(5), 1327–1330. <https://doi.org/10.1002/jhet.5570230511>.
13. Figueiredo J., Carreira-Barral I., Quesada R., Mergny J.-L., Cruz C. *Bioorg. Med. Chem.* **2022**, *73*, 116971. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2022.116971>.
14. Smith D.J., Blake A.J., Wilson C., Champness N.R. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12257. <https://doi.org/10.1039/c1dt10815h>.
15. Colombo F., Annunziata R., Raimondi L., Benaglia M. *Chirality* **2006**, *18*, 446–456. <https://doi.org/10.1002/chir.20283>.
16. Lempert P.S., Petrov V.S., Matveev P.I., Leksina U.M., Roznyatovsky V.A., Gloriozov I.P., Yatsenko A.V., Tafeenko V.A., Dorovatovskii P.V., Khrustalev V.N., Budylin G.S., Shirshin E.A., Markov V.Yu., Goryunkov A.A., Petrov V.G., Ustynyuk Yu.A., Nenajdenko V.G. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, *24*, 10261. <https://doi.org/10.3390/ijms241210261>.
17. Ustynyuk Yu.A., Petrov V.S., Lempert P.S., Roznyatovsky V.A., Nenajdenko V.G. *Russ. J. Org. Chem.* **2023**, *59*, 1709–1713. <https://doi.org/10.1134/S1070428023100056>.
18. Syrbu S., Ivanova Y., Pukhovskaya S., Kiselev A., Plotnikova A., Torshina N. *Macroheterocycles* **2024**, *17*, 300–305. <https://doi.org/10.6060/mhc245796s>.
19. Manna U., Das G., Hossain A. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *454*, 214357. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214357>.
20. Zhou Y., Zhang J.F., Yoon J. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5511–5571. <https://doi.org/10.1021/cr400352m>.
21. Zhan C.-G., Dixon D.A. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2020–2029. <https://doi.org/10.1021/jp0311512>.
22. Kang J., Sohn D.H., Kim N., Jang S. *New J. Chem.* **2019**, *43*, 13690–13695. <https://doi.org/10.1039/C9NJ01436E>.
23. Xiong S., Kishore M.V.N., Zhou W., He Q. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *461*, 214480. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214480>.
24. Mohammed F.A., Xiao T., Wang L., Elmes R.B.P. *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 11812–11836. <https://doi.org/10.1039/D4CC04521A>.
25. Bruker, *SAINT*, Bruker AXS Inc., Madison, WI, **2013**.
26. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. *J. Appl. Cryst.* **2015**, *48*, 3–10. <https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>.
27. Rigaku Oxford Diffraction, CrysAlisPro, Version 1.171.41.117a; Rigaku Oxford Diffraction: Oxford, UK, **2021**.
28. Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr.* **2015**, *C71*, 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
29. Pracht P., Bohle F., Grimme S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 7169–7192. <https://doi.org/10.1039/C9CP06869D>.
30. Laikov D.N., Ustynyuk Yu.A. *Russ. Chem. Bull.* **2005**, *54*, 820–826. <https://doi.org/10.1007/s11172-005-0329-x>.
31. Laikov D.N. *J. Chem. Phys.* **2020**, *153*, 114121. <https://doi.org/10.1063/5.0014639>.
32. Neese F. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78. <https://doi.org/10.1002/wcms.81>.
33. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465. <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>.

Received 03.10.2025

Accepted 21.10.2025