

© С.Т. МАЛИНОВСКИЙ, Ю.А. СИМОНОВ, Н.Г. ЛУКЬЯНЕНКО,  
А.В. ЛОБАЧ, академик АН МССР Т.И. МАЛИНОВСКИЙ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА  
(1S, 14S)-БИЦИКЛО [ 12, 10, 0 ]-3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24-ОКТАОКСА-  
ТЕТРАКОЗАНА

В настоящее время большое внимание привлекают хиральные краун-эфиры как энантиоселективные лиганды, катализаторы асимметрического синтеза и модели ферментных систем [1, 2]. Особый интерес среди этого класса представляют бициклические соединения, проявляющие зачастую необычные комплексобразующие свойства, что обусловлено кооперативным влиянием двух полиэфирных колец [3, 4].

Ранее нами показано, что энантиоселективность комплексобразования хиральных бициклических краун-эфиров с аминокислотами и их транспорт через жидкие мембраны существенно определяются структурными особенностями лиганда [5, 6]. Настоящее сообщение посвящено рентгеноструктурному исследованию одно-

Таблица 1

Координаты базисных атомов ( $\times 10^4$ )

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$
C <sub>1</sub>	8961 (10)	1369 (3)	3936 (10)
C <sub>2</sub>	8700 (10)	1753 (4)	2451 (12)
O <sub>3</sub>	7210 (7)	1673 (3)	1936 (7)
C <sub>4</sub>	6915 (12)	1953 (4)	413 (12)
C <sub>5</sub>	6405 (12)	2568 (5)	630 (13)
O <sub>6</sub>	7628 (8)	2914 (3)	1046 (9)
C <sub>7</sub>	7229 (14)	3494 (5)	1594 (16)
C <sub>8</sub>	8499 (14)	3753 (5)	2477 (16)
O <sub>9</sub>	9047 (8)	3402 (3)	3782 (9)
C <sub>10</sub>	8008 (13)	3361 (4)	5076 (13)
C <sub>11</sub>	8728 (12)	2986 (4)	6379 (11)
O <sub>12</sub>	8939 (7)	2391 (2)	5887 (7)
C <sub>13</sub>	7581 (10)	2097 (4)	5682 (11)
C <sub>14</sub>	7898 (10)	1458 (4)	5319 (11)
O <sub>15</sub>	8605 (7)	1208 (3)	6723 (7)
C <sub>16</sub>	7790 (11)	749 (4)	7439 (11)
C <sub>17</sub>	8646 (13)	534 (4)	8869 (12)
O <sub>18</sub>	9936 (8)	229 (3)	8361 (8)
C <sub>19</sub>	9677 (13)	- 366 (4)	7924 (13)
C <sub>20</sub>	10624 (12)	- 526 (4)	6518 (12)
O <sub>21</sub>	10094 (8)	- 255 (3)	5044 (8)
C <sub>22</sub>	10897 (11)	239 (4)	4582 (13)
C <sub>23</sub>	10201 (11)	495 (4)	3085 (12)
O <sub>24</sub>	8822 (7)	762 (2)	3482 (8)

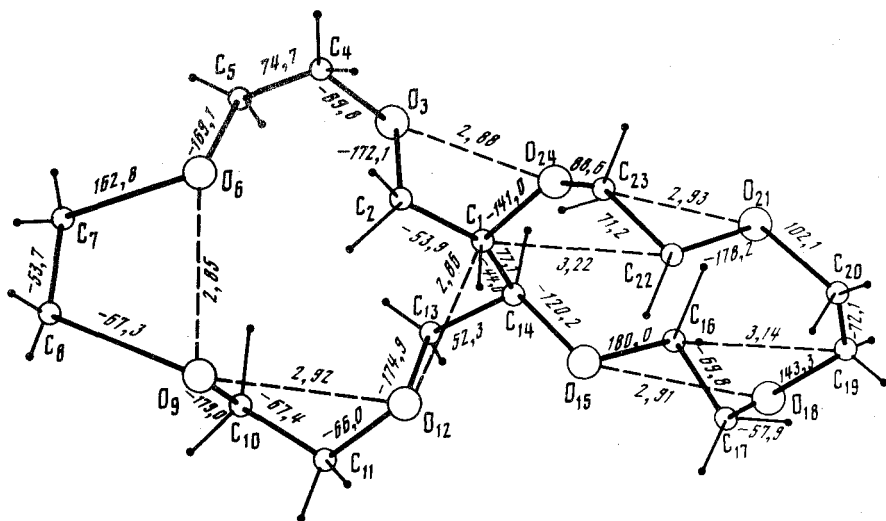
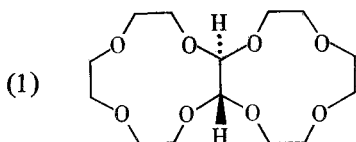


Рис. 1. Молекулярная структура краун-эфира (1); указаны торсионные углы в градусах и некоторые внутримолекулярные контакты в Å

го из представителей хиральных бициклических краун-эфиров – (1*S*, 14*S*)-бицикло [12, 10, 0]-3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24-октаоксатетракозана [6]:



Бесцветные монокристаллы (1) получены перекристаллизацией из гексанового раствора. Для рентгеноструктурного анализа отобран образец призматического габитуса с линейными размерами 0,3 × 0,4 × 1,6 мм. Кристалл относится к ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки  $a = 9,253(3)$ ,  $b = 23,163(3)$ ,  $c = 8,265(3)$  Å, пространственная группа симметрии  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 4$ , состава  $C_{16}H_{30}O_8$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 1,237$  г/см<sup>3</sup>.

Экспериментальный материал получен на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении в дифрактометре ДАР-УМБ  $\omega$ - $\theta/2\theta$ -методом сканирования. Для определения и уточнения структуры использовано 1663 отражения с  $I \geq 3\sigma$ . Структура решена в рамках комплекса программ SHELX-86 [7], уточнена в анизотропном приближении для атомов С и О и изотропном для Н в полноматричном варианте с помощью программы YANX [8]. Заключительный  $R$ -фактор равен 0,072. Координаты базисных атомов структуры приведены в табл. 1.

На рис. 1 представлена проекция молекулярной структуры (1) на среднюю плоскость молекулы и приведены значения торсионных углов. Их анализ указывает на *S*, *S*-конфигурацию узловых атомов углерода. Сопряженные 12- и 14-членные циклы существенно некомпланарны. Нормали к плоскостям, проведенным через атомы кислорода двух циклов, составляют угол  $41,2^\circ$ . При этом атомы  $O_{15}$ ,  $O_{18}$ ,  $O_{21}$  и  $O_{24}$  компланарны с точностью до  $\pm 0,02$  Å, а атомы  $O_3$ ,  $O_6$ ,  $O_9$  и  $O_{12}$  – до  $\pm 0,06$  Å.

Конформация 12-членного цикла по Дейлу описывается как [6, 6] с угловыми фрагментами при  $C_{17}$  и  $C_{23}$  [9], что совпадает с найденной для 12-краун-4 [10] и, по-видимому, из-за малого размера цикла является единственно возможной. Цикл

Таблица 2

Межатомные расстояния (Å) и валентные углы (градусы)

Атомы	Расстояния	Атомы	Углы
C <sub>4</sub> -O <sub>3</sub>	1,442 (11)	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	112,2 (7)
C <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>	1,455 (11)	C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	112,3 (8)
C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub>	1,512 (14)	O <sub>6</sub> C <sub>5</sub> C <sub>4</sub>	108,1 (8)
O <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	1,429 (12)	C <sub>7</sub> O <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	112,9 (8)
C <sub>7</sub> -O <sub>6</sub>	1,465 (12)	C <sub>9</sub> C <sub>7</sub> O <sub>6</sub>	108,5 (9)
C <sub>8</sub> -C <sub>7</sub>	1,508 (17)	O <sub>9</sub> C <sub>8</sub> C <sub>7</sub>	114,4 (9)
O <sub>9</sub> -C <sub>8</sub>	1,443 (13)	C <sub>10</sub> O <sub>9</sub> C <sub>8</sub>	110,9 (8)
C <sub>10</sub> -O <sub>9</sub>	1,442 (12)	C <sub>11</sub> C <sub>10</sub> O <sub>9</sub>	105,5 (8)
C <sub>11</sub> -C <sub>10</sub>	1,535 (13)	O <sub>12</sub> C <sub>11</sub> C <sub>10</sub>	113,5 (7)
O <sub>12</sub> -C <sub>11</sub>	1,450 (9)	C <sub>13</sub> O <sub>12</sub> C <sub>11</sub>	111,4 (7)
C <sub>13</sub> -O <sub>12</sub>	1,439 (10)	C <sub>14</sub> C <sub>13</sub> O <sub>12</sub>	108,2 (7)
C <sub>14</sub> -C <sub>13</sub>	1,538 (11)	C <sub>1</sub> C <sub>14</sub> C <sub>13</sub>	113,6 (7)
C <sub>1</sub> -C <sub>14</sub>	1,522 (12)	O <sub>15</sub> C <sub>14</sub> C <sub>13</sub>	108,3 (7)
O <sub>15</sub> -C <sub>14</sub>	1,453 (10)	O <sub>15</sub> C <sub>14</sub> C <sub>1</sub>	104,7 (7)
C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	1,534 (11)	C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>14</sub>	114,9 (7)
O <sub>24</sub> -C <sub>1</sub>	1,461 (9)	O <sub>24</sub> C <sub>1</sub> C <sub>14</sub>	105,4 (7)
		O <sub>24</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	109,7 (7)
		C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	108,1 (7)
C <sub>16</sub> -O <sub>15</sub>	1,431 (10)	C <sub>16</sub> O <sub>15</sub> C <sub>14</sub>	112,9 (7)
C <sub>17</sub> -C <sub>16</sub>	1,508 (13)	C <sub>17</sub> C <sub>16</sub> O <sub>15</sub>	107,0 (8)
O <sub>18</sub> -C <sub>17</sub>	1,448 (12)	O <sub>18</sub> C <sub>17</sub> C <sub>16</sub>	111,5 (8)
C <sub>19</sub> -O <sub>18</sub>	1,446 (11)	C <sub>19</sub> O <sub>18</sub> C <sub>17</sub>	113,6 (8)
C <sub>20</sub> -C <sub>19</sub>	1,501 (14)	C <sub>20</sub> C <sub>19</sub> O <sub>18</sub>	109,4 (8)
O <sub>21</sub> -C <sub>20</sub>	1,455 (11)	O <sub>21</sub> C <sub>20</sub> C <sub>19</sub>	110,2 (8)
C <sub>22</sub> -O <sub>21</sub>	1,414 (10)	C <sub>22</sub> O <sub>21</sub> C <sub>20</sub>	113,4 (8)
C <sub>23</sub> -C <sub>22</sub>	1,514 (13)	C <sub>23</sub> C <sub>22</sub> O <sub>21</sub>	108,3 (8)
O <sub>24</sub> -C <sub>23</sub>	1,456 (11)	O <sub>24</sub> C <sub>23</sub> C <sub>22</sub>	110,8 (8)
		C <sub>23</sub> O <sub>24</sub> C <sub>1</sub>	113,0 (7)

близок к centrosимметричному по своей геометрии. При такой конформации цикла неминуемо должны возникать напряженные 1,4-CH<sub>2</sub>...CH<sub>2</sub> и 1,4-O...O взаимодействия [11].

Действительно, в угловых фрагментах реализованы контакты O<sub>24</sub>...O<sub>21</sub> = 2,93; O<sub>15</sub>...O<sub>18</sub> = 2,91; C<sub>22</sub>...C<sub>1</sub> = 3,22 и C<sub>16</sub>...C<sub>19</sub> = 3,14 Å. При сохранении транс-ротамеров по большинству C-O-связей (кроме O<sub>24</sub>-C<sub>23</sub> и C<sub>17</sub>-O<sub>18</sub>) многие из них (рис. 1) искажены и отклоняются от оптимального значения на 37-58°.

В более гибком 14-членном цикле наблюдаются существенные отклонения от энергетически выгодных транс-ротамеров по C-O-связям. Действительно, 4 связи C-O из 8 находятся в гош-форме. Кроме того, наличие бутненовой C<sub>13</sub>...C<sub>14</sub>...C<sub>1</sub>...C<sub>2</sub> цепочки значительно расширяет конформационную гибкость цикла. По Дейлу такую информацию можно описать как [3 1 3 4 3] [9]. В цепи O<sub>3</sub>...C<sub>13</sub> угловые фрагменты реализованы при C<sub>4</sub> (действительный), C<sub>8</sub> и C<sub>11</sub> (мнимый). Взаимодействия O<sub>9</sub>...O<sub>12</sub> = 2,92 и O<sub>6</sub>...O<sub>9</sub> = 2,85 Å носят характер отталкивания. В действительном угловом фрагменте взаимодействия носят стабилизирующий характер притяжения. Конформация цикла стабилизирована 1,4-C-N...O взаимодействиями C<sub>14</sub>...O<sub>3</sub> = 2,91 и C<sub>1</sub>...O<sub>12</sub> = 2,86 Å в бутненовом фрагменте C<sub>13</sub>...C<sub>14</sub>...C<sub>1</sub>...C<sub>2</sub>.

Величины торсионных углов по цепочке  $O_{15} \dots C_{14} \dots C_{13} \dots O_{12}$  равны соответственно  $118,1$ ,  $-52,3$  и  $-174,9^\circ$ , что приводит к сокращению  $O_{15} \dots O_{12}$  расстояния до  $2,85 \text{ \AA}$ . Аналогичная ситуация наблюдается и в симметричном фрагменте, где расстояние  $O_{24} \dots O_3$  равно  $2,88 \text{ \AA}$ .

В табл. 2 приведены межатомные расстояния и валентные углы. Торсионные углы приведены на рис. 1.

Средние межатомные расстояния и валентные углы полиоксиэтиленового фрагмента в 12-членном цикле  $C-C = 1,508$ ,  $C-O = 1,442 \text{ \AA}$ ,  $CCO = 109,5^\circ$ ,  $COC = 113,2^\circ$ , в 14-членном цикле  $C-C = 1,518$ ,  $C-O = 1,446 \text{ \AA}$ ,  $CCO = 110,4^\circ$ ,  $COC = 111,8^\circ$ , а в бутиленовом фрагменте  $C-C = 1,552 \text{ \AA}$ ,  $C_{13}C_{14}C_1 = 113,6^\circ$ ,  $C_{14}C_1C_2 = 114,9^\circ$ . Отдельные молекулы биядерного краун-эфира в кристаллической решетке связаны вандерваальсовским взаимодействием.

Институт прикладной физики  
Академии наук МССР, Кишинев

Поступило  
25 VII 1988

Физико-химический институт им. А.В. Богатского  
Академии наук УССР, Одесса

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Calverley M.J., Dale I.* — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1981, vol. 19, p. 684–686.
2. *Kimura K., Sacamoto H., Kosci J., Shono T.* — Chem. Lett. 1985, № 8, p. 1241–1244.
3. *Scott T.J., Bradshaw J.S., Izatt R.M.* — J. Heterocycl. Chem., 1982, vol. 19, p. 3–19.
4. Progress in Macrocyclic Chemistry / Ed. R.M. Izatt, J.J. Christensen. N.Y.; Chichester; Brisbane; Toronto: J. Wiley and Sons, 1981, vol. 2, 347 p.
5. *Богатский А.В., Лукьяненко Н.Г., Назарова Н.Ю. и др.* — ДАН, 1984, т. 275, № 3, с. 633–635.
6. *Лукьяненко Н.Г., Лобач А.В., Лямцева Л.Н. и др.* — ЖОрХ, 1988, т. 24, № 2, с. 324–331.
7. *Sheldrick J.* — SHELX-86, Universität Gottingen, 1986, S. 1–49.
8. *Гепп Р.Г., Яновский А.Н., Стрючков Ю.Т.* — Кристаллография, 1983, т. 28, с. 1029.
9. *Dale J.* — Acta Chem. Scand., 1973, vol. 27, № 6, p. 115.
10. *Groth P.* — Ibid., 1978, vol. A32, p. 279.
11. *Ганин Ю.Г., Симонов Ю.А., Малиновский Т.И.* — Изв. АН МССР. Сер. физ.-техн. и матем. наук, 1985, № 1, с. 18–22.

УДК 548.732

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

© П.В. ПЕТРАШЕНЬ, Ф.Н. ЧУХОВСКИЙ

### ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФАЗЫ РЕНТГЕНОВСКОЙ ВОЛНЫ, ДИФРАГИРОВАННОЙ НА СЛОИСТОЙ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ

(Представлено академиком Б.К. Вайнштейном 19 VII 1988)

Применение рентгеновской дифракции для диагностики многослойных кристаллических структур является важной практической задачей, которой за последние годы посвящено большое количество публикаций. Ключевой проблемой в этой области является неоднозначность получаемого из кривой дифракционного отражения (КДО) профиля комплексной отражательной способности (КОС) по толщине структуры. Практические успехи этого направления связаны, как правило, с ситуациями, в которых имеющаяся априорная информация позволяет резко ограничить класс допустимых решений [1–6].