

УДК 548.736.562

Я. ЛИПКОВСКИ, Ю.А. СИМОНОВ, Р. ЛЮБОРАДСКИЙ, П.Н. БОУРОШ, Ю.А. ПОПКОВ

**КЛАСТЕРЫ ВОДЫ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ ГИДРАТАХ  
ВКЛЮЧЕНИЯ. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НАНОГИДРАТА  
ДЕКААЗАТРИЦИКЛО[28.2.2.2<sup>13,16</sup>]ТЕТРАТРИАКОНТАНА**

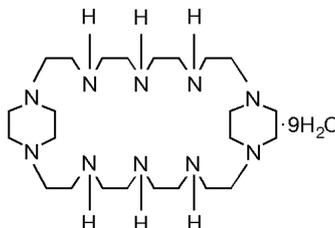
На основании рентгеноструктурного исследования макроциклического полиамина наногидрата декаазатрицикло [28.2.2.2<sup>13,16</sup>]тетратриаконтана (I) рассмотрена специфика включения сольватных молекул воды в матрицу кристалла. Молекулы воды входят в кристалл с образованием линейного кластера, связанного между собой и макроциклами водородными связями вода—вода (O—H...O) и вода—макроцикл (O—H...N и N—H...O).

**ВВЕДЕНИЕ**

Изучение закономерности формирования неорганических и органических кластеров составило главное направление научной деятельности Пауэлла [1, 2]. Им впервые отмечено, что кластеры четко проявляются в клатратных соединениях, в том числе в клатратогидратах. На основании данных рентгеноструктурного анализа в последнее десятилетие выявлено множество соединений, в которых клатратосоставляющая соединения формирует "частичные" структуры [2, 3]. Последние, с одной стороны, имеют основные признаки клатрата, но в то же время не являются координационно насыщенными. Наиболее ярким примером таких структур могут служить супрамолекулярные кристаллогидраты, в которых линейные, плоскостные или каркасные ассоциаты воды (кластеры воды) определяют основной мотив кристаллической структуры [3, 4].

Подчеркнем еще раз, что основной характерной чертой таких структур является сосуществование гидратации двух разных типов: гидрофильной и гидрофобной [3, 4]. Выявление типа гидратации макроциклических молекул составляет основную задачу исследования.

Предмет настоящей публикации составляет рентгеноструктурное исследование соединения I — клатратогидрата наногидрата декаазатрицикло[28.2.2.2<sup>13,16</sup>]тетратриаконтана. Соединение представляет супрамолекулярный гидрат с отношением макроцикл:вода = 1:9. Макроцикл в I имеет возможность для



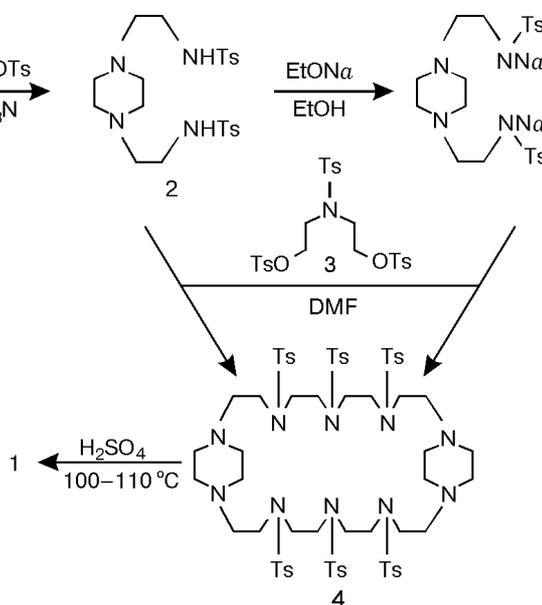
гидрофильной гидратации атомов азота цикла, в то же время основная часть макромолекулы гидрофобна.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтез

Способ синтеза и комплексообразующие способности 30-членного макроциклического полиамина представлены в работе [ 5 ].

Для синтеза декаазатрицикло[28,2.2.2<sup>13,16</sup>]тетраэтриаконтана использовали общую процедуру, предложенную Рихманом и Аткинсом [ 6 ]. Исходный N,N'-бис(2-*n*-толуолсульфониламиноэтил)пиперазин (2) может быть получен различными путями [ 7, 8 ], один из которых представлен на схеме:



Его циклизация с *трис*-(*n*-толуолсульфонил)диэтаноламином (3) в среде сухого ДМФА при 100—110 °С в присутствии K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> проходит через образование дикалиевой соли (2) *in situ*, что дает большое количество побочных продуктов. Для уменьшения их числа была предварительно выделена в свободном виде динатриевая соль N,N'-бис(2-*n*-толуолсульфониламиноэтил)пиперазина. При такой схеме синтеза образуется также продукт конденсации [1+1], который может быть отделен от (4) перекристаллизацией. Снятие тозильной защиты проводилось концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с последующей обработкой реакционной смеси концентрированной щелочью и экстракцией целевого продукта (I) горячим бензолом.

### Рентгеноструктурное исследование

Для РСА отобран бесцветный монокристалл призматического габитуса. Кристалл относится к моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки (табл. 1), уточненными по 30 отражениям в дифрактометре наклонного типа ДАР-УМБ на MoK<sub>α</sub> (графитовый монохроматор) излучении. Экспериментальный материал получен ω-θ/2θ-сканированием с послойной регистрацией рефлексов на ди-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и параметры уточнения для структуры I

Эмпирическая формула	C <sub>24</sub> H <sub>72</sub> N <sub>10</sub> O <sub>9</sub>
Молекулярный вес	644,92
Длина волны, MoK <sub>α</sub> , Å	0,71073
Сингония, пространственная группа	Моноклинная, C2/c
Параметры элементарной ячейки	
<i>a</i> , Å	14,117(3)
<i>b</i> , Å	19,285(4)
<i>c</i> , Å	14,344(3)
β, град	99,09(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3856,1(14)
<i>Z</i> , ρ <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	4, 1,111
μ (Mo), мм <sup>-1</sup>	0,084
Размеры кристалла, мм	0,30 × 0,25 × 0,70
Диапазон углов θ, град	2,11 — 25,22
Диапазон индексов	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 22, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Число измеренных рефлексов	1673/1584 [ <i>R</i> (внутр.) = 0,0633]
Число рефлексов в МНК / число параметров	1584/244
<i>GOOF</i>	1,090
Заключительный <i>R</i> -фактор	
[ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0674, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1719
<i>R</i> -фактор (по всему массиву)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0674, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1719
Остаточные пики Δρ(max) и Δρ(min), е·Å <sup>-3</sup>	0,283 и -0,253

Т а б л и ц а 2

Координаты (×10<sup>4</sup>) и эквивалентные изотропные параметры (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) для I (*U*<sub>экв</sub> определяется как 1/3(*U*<sub>11</sub> + *U*<sub>22</sub> + *U*<sub>33</sub>))

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>экв</sub>	Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>экв</sub>
N(1)	-3361(3)	5847(2)	-3686(3)	50(1)	N(13)	2143(3)	3364(2)	2185(2)	45(1)
C(2)	-3401(4)	5225(2)	-4280(3)	63(2)	C(14)	2513(4)	3088(2)	3136(3)	54(1)
C(3)	-3934(4)	4646(2)	-3857(3)	68(2)	C(15)	2686(4)	3633(3)	3913(3)	57(1)
N(4)	-3537(3)	4430(2)	-2872(3)	54(1)	C(16)	1674(3)	3063(3)	485(3)	61(1)
C(5)	-2525(4)	4225(2)	-2761(3)	55(1)	C(17)	2084(4)	2807(3)	1480(3)	59(1)
C(6)	-2165(3)	4026(2)	-1738(3)	53(1)	O(1w)	0	1513(3)	2500	63(2)
N(7)	-1139(3)	3872(2)	-1600(3)	51(1)	O(2w)	5000	2509(3)	2500	84(2)
C(8)	-739(4)	3737(3)	-606(3)	60(1)	O(3w)	-415(4)	2152(3)	707(3)	78(1)
C(9)	327(3)	3601(3)	-502(3)	53(1)	O(4w)	4908(3)	3456(2)	939(3)	69(1)
N(10)	722(3)	3365(2)	467(3)	48(1)	O(5w)	3436(4)	4345(2)	1407(3)	72(1)
C(11)	783(4)	3929(2)	1172(3)	51(1)	O(6w)	5000	116(3)	2500	82(2)
C(12)	1189(4)	3665(3)	2155(3)	55(1)					

Т а б л и ц а 3

Межатомные расстояния  $d$  (Å) и валентные углы  $\omega$  (град) в структуре I

Связь	$d$	Связь	$d$
N(1)—C(2)	1,467(6)	N(10)—C(16)	1,461(6)
C(2)—C(3)	1,527(7)	N(10)—C(11)	1,479(5)
C(3)—N(4)	1,494(6)	C(11)—C(12)	1,523(6)
N(4)—C(5)	1,466(6)	C(12)—N(13)	1,461(6)
C(5)—C(6)	1,524(6)	N(13)—C(17)	1,468(6)
C(6)—N(7)	1,462(6)	N(13)—C(14)	1,481(6)
N(7)—C(8)	1,471(6)	C(14)—C(15)	1,523(7)
C(8)—C(9)	1,512(7)	C(15)—N(1)#1	1,456(6)
C(9)—N(10)	1,485(6)	C(16)—C(17)	1,535(7)
Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
C(15)#1—N(1)—C(2)	113,5(4)	C(11)—N(10)—C(9)	112,8(3)
N(1)—C(2)—C(3)	110,0(4)	N(10)—C(11)—C(12)	111,1(4)
N(4)—C(3)—C(2)	116,4(4)	N(13)—C(12)—C(11)	111,7(4)
C(5)—N(4)—C(3)	113,1(4)	C(12)—N(13)—C(17)	108,6(3)
N(4)—C(5)—C(6)	110,1(4)	C(12)—N(13)—C(14)	111,1(4)
N(7)—C(6)—C(5)	110,7(4)	C(17)—N(13)—C(14)	110,2(3)
C(6)—N(7)—C(8)	112,8(4)	N(13)—C(14)—C(15)	114,8(4)
N(7)—C(8)—C(9)	110,5(4)	N(1)#1—C(15)—C(14)	110,3(4)
N(10)—C(9)—C(8)	111,5(4)	N(10)—C(16)—C(17)	110,8(4)
C(16)—N(10)—C(11)	109,1(4)	N(13)—C(17)—C(16)	112,1(4)
C(16)—N(10)—C(9)	110,3(4)	—	—

Примечание. Операция симметрии: #1||  $-x, -y + 1, -z$ .

фрактометре ДАР-УМБ. Основные характеристики эксперимента и расчета приведены в табл. 1.

Структура решена прямым методом по 1673 рефлексам с  $I \geq 2\sigma(I)$  в рамках комплекса программ SHELX-86 [9]. Уточнение проведено методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода от NH-групп и в молекулах H<sub>2</sub>O найдены объективно из разностных синтезов Фурье, параметры CH<sub>2</sub>-групп рассчитаны геометрически. В процессе расшифровки кристаллической структуры выявлено, что соединение является кристаллогидратом. Соотношение макроцикл:вода равно 1:9. При этом вода занимает три общие и три частные (на двойных осях симметрии) позиции в пространственной группе C2/c. Все расчеты по уточнению выполнены по программе SHELXL-93 [10]. Заключительные координаты базисных атомов приведены в табл. 2, а межатомные расстояния и валентные углы структуры I — в табл. 3.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Роль воды в формировании структуры I

На рис. 1 представлен фрагмент кристаллической структуры I. По характеру взаимодействий между компонентами супрамолекулярного комплекса последний может быть отнесен к семиклатратным соединениям. В них кроме упаковочных

сил (по Китайгородскому [ 11 ]) определяющими являются водородные связи между молекулами воды и между сольватной водой и макроциклом. Можно четко разделить молекулы  $H_2O$  по структурным функциям на три типа. Все они образуют разветвленную систему Н-связей, параметры которых приведены в табл. 4.

Молекула воды  $O6w$  во взаимодействиях с другими сольватными молекулами участия не принимает. Она ответственна за образование димера из двух макроциклов, связанных осью второго порядка. Параметры водородной связи  $O6w...N7$  2,952 Å,  $H...N7$  2,10 Å, угол при Н 172°.

Молекула воды  $O5w$  связана с тремя атомами азота  $N1$  (3,308 Å),  $N4$ (3,151 Å),  $N13$  (2,966 Å) и одной молекулой воды  $O4w$ . Остальные (в асимметричном фрагменте структуры) четыре молекулы воды  $O1w—O4w$  формируют за счет водородных связей цепочечную структуру, направленную вдоль оси  $z$  кристалла. Все молекулы воды, входящие в эту цепочку, взаимодействуют с гидрофильной частью макроцикла за счет  $O—H...N$  водородных связей (см. табл. 4).

Таким образом, цепочки из молекул  $H_2O$  (см. рис. 1, 2) объединяют в трехмерный каркас все компоненты супрамолекулярного комплекса I. В то же время цепочки из молекул воды заполняют межмолекулярное пространство, образованное при укладке объемных тридцатичленных макроциклических полиаминов.

Ближайшим аналогом такого типа вхождения воды в супрамолекулярную систему можно считать комплекс 18-краун-6 с глицин-глицином и водой [ 3 ].

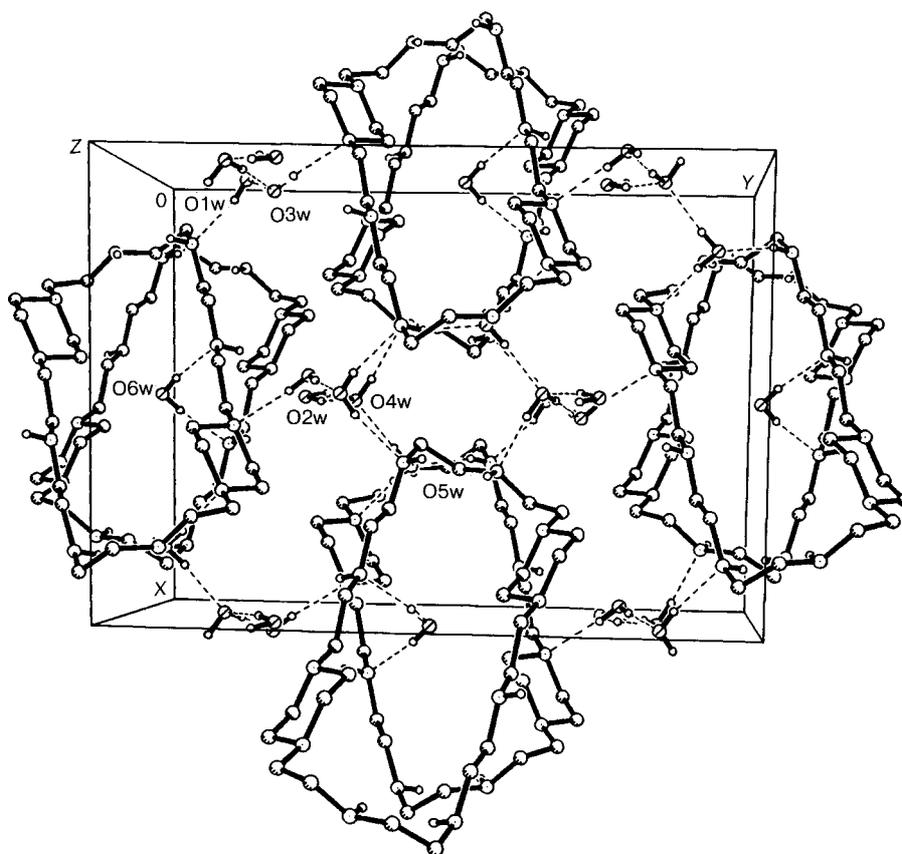


Рис. 1. Кристаллическая структура I с нумерацией атомов воды

Т а б л и ц а 4

## Геометрические параметры водородных связей в I

D—H	H...A	D...A	∠(DHA)	Преобразование симметрии
0,92(5)	2,43(5)	3,308(6)	162(4)	N1—H1N1...O5w_#1
0,82(4)	2,34(5)	3,151(6)	166(4)	N4—H1N4...O5w_#1
0,83(6)	2,06(6)	2,865(5)	164(7)	O1w—H1w1...N4_#2
1,00(7)	1,89(8)	2,877(5)	171(7)	O2w—H1w2...O4w
0,87(9)	1,96(9)	2,829(5)	170(7)	O3w—H1w3...O1w
0,78(10)	2,12(10)	2,888(7)	171(9)	O3w—H2w3...N10
0,98(6)	1,85(6)	2,827(7)	175(5)	O4w—H1w4...O3w_#3
0,86(8)	1,93(8)	2,766(6)	165(7)	O4w—H2w4...N1_#4
0,87(5)	1,99(6)	2,855(7)	173(4)	O5w—H1w5...O4w
1,01(11)	1,98(1)	2,967(6)	164(8)	O5w—H2w5...N13
0,86(5)	2,10(5)	2,953(5)	172(5)	O6w—H1w6...N7_#3

П р и м е ч а н и е. Операции симметрии: #1  $-x, -y + 1, -z$ ; #2  $x + 1/2, -y + 1/2, z + 1/2$ ; #3  $-x + 1/2, -y + 1/2, -z$ ; #4  $x + 1, -y + 1, z + 1/2$ .

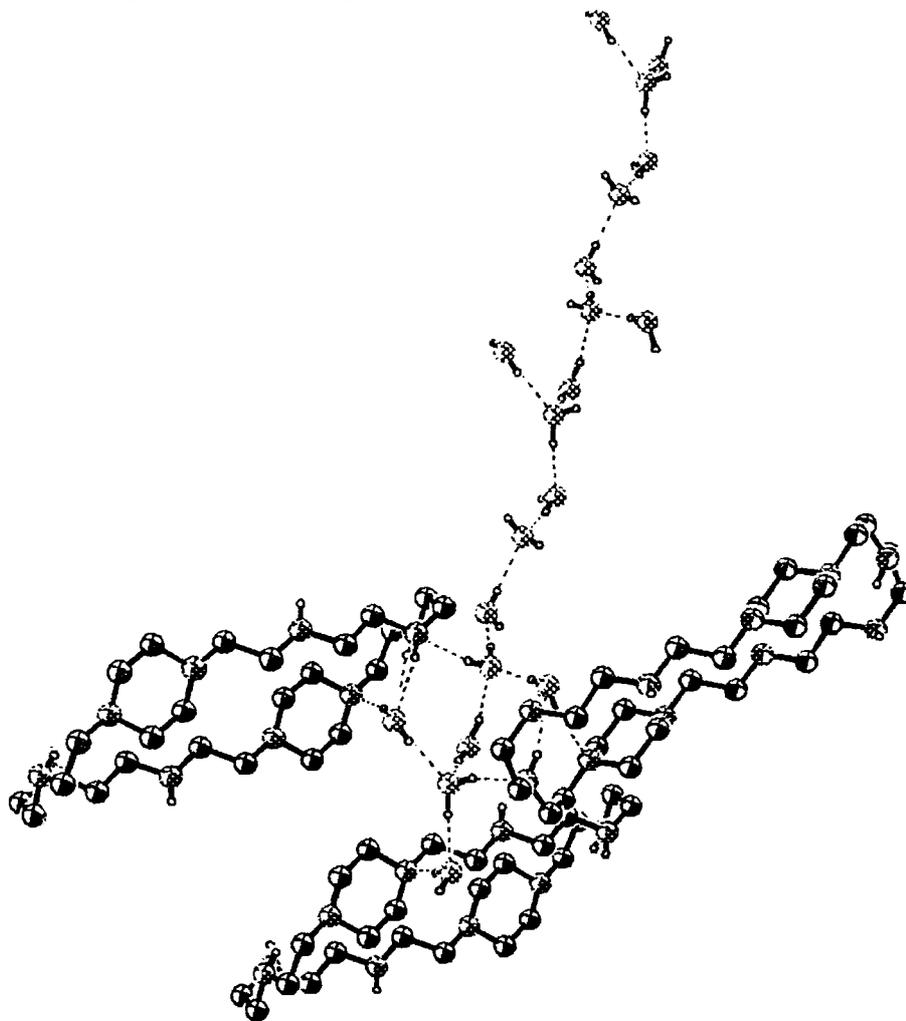


Рис. 2. Линейный кластер воды и его взаимодействие с макроциклом

В [3] линейные ассоциаты молекул  $H_2O$  связаны с гидрофильной частью дипептида. Обратим внимание на факт, что при формальном отнесении этого соединения к комплексам типа хозяин—гость трудно определить основной элемент системы (хозяина). Им могут являться как макроцикл, так и линейный кластер из молекул воды, которые диктуют архитектуру кристалла.

Из рис. 2 видно, что ассоциаты воды заполняют пустоты в упаковке макроциклов. Вместе с этим вода с гидрофильными элементами макроцикла является структурообразующим элементом системы. Анализ вхождения молекул  $H_2O$  в данный кристалл может являться еще одним примером многообразия водных ассоциатов в супрамолекулярных кристаллах: точечное ( $D_0$ ), линейное ( $D_1$ ), плоскостное ( $D_2$ ) и каркасное ( $D_3$ ).

Анализ упаковки соединения I показывает, что молекула  $Obw$  входит как точечная (размерность  $D_0$ ), молекулы  $O1w—O4w$  образуют одномерный ( $D_1$ ) кластер. Примерами каркасного или плоскостного вхождения молекул воды в супрамолекулярную систему могут служить: 1,10-диаза-18-краун-6·9 $H_2O$  — каркас ( $D_3$ ) [12] и 18-краун-6- $C_3H_7NH_3F \cdot 10H_2O$  — слоистая ( $D_2$ ) [13].

#### **Молекулярная структура декаазатрицикло[28.2.2.2<sup>13,16</sup>]тетратриаконтана**

Макроциклические полиамины большого размера могут служить основой для получения новых гидратных органических / неорганических материалов и супрамолекулярными полупроводниками, фото-, электрокатализаторами, магнитными материалами и т.д. [14, 15]. При комплексообразовании большие макроциклические полиамины образуют, как правило, двухъядерные комплексы с  $3d$ -металлами [16]. При этом они выступают как нейтральные лиганды или катионы, протонируя свои аминогруппы.

Специальный интерес представляют геометрические и конформационные параметры декаазатрицикло[28.2.2.2<sup>13,16</sup>]тетратриаконтана, которые отсутствовали ранее в литературе.

На рис. 3 представлена отдельная молекула макроцикла в проекции на плоскость донорных атомов. Молекула существенно неплоская, и выход донорных атомов из средней плоскости достигает  $\pm 0,635 \text{ \AA}$ . Значения торсионных углов по независимой части цикла приведены в табл. 5. Отметим, что в двух из трех  $C(sp^3)$ -,  $C(sp^3)$ -связей в этиленаминовых фрагментах реализуется *транс(анти)*-конфигурация, которая для классических краун-эфиров менее предпочтительна, чем *гош*.

В целом тридцатичленный центросимметричный макроциклический амид можно рассматривать как двухугловой [17, 18] с "псевдо"-углами при атомах  $C(3)$  и  $C(3)^*$ . Большинство  $C—N$ -связей в этиламиновой цепочке находится в *транс*-конформации. Расстояния в цикле характерны для макроциклических полиамидов [19, 20]. Средние расстояния в полиэтиламиновой цепочке  $C(sp^3)—C(sp^3)$  1,521  $\text{ \AA}$ ,  $C(sp^3)—N$  1,470  $\text{ \AA}$ ,  $C(sp^3)—N(pip)$  1,483  $\text{ \AA}$ , углы  $CNC$  близки к тетраэдрическим (см. табл. 3). Геометрические параметры не отличаются существенно от других циклических полиамидов, в частности в [4, 7, 13, 16, 20]. В последнем  $C—N$  в пределах 1,448 — 1,463,  $C—C$  1,492 — 1,507  $\text{ \AA}$ . Пиперазиновые фрагменты имеют конформацию кресла. Для формирования биядерного комплекса с  $3d$ -металлом требуется существенная конформационная перестройка макроцикла, обеспечивающая ориентации электронных пар атомов азота для координации к меди. По крайней мере два различных комплекса меди(II) с макроциклом I по данным [5] образуются в растворе.

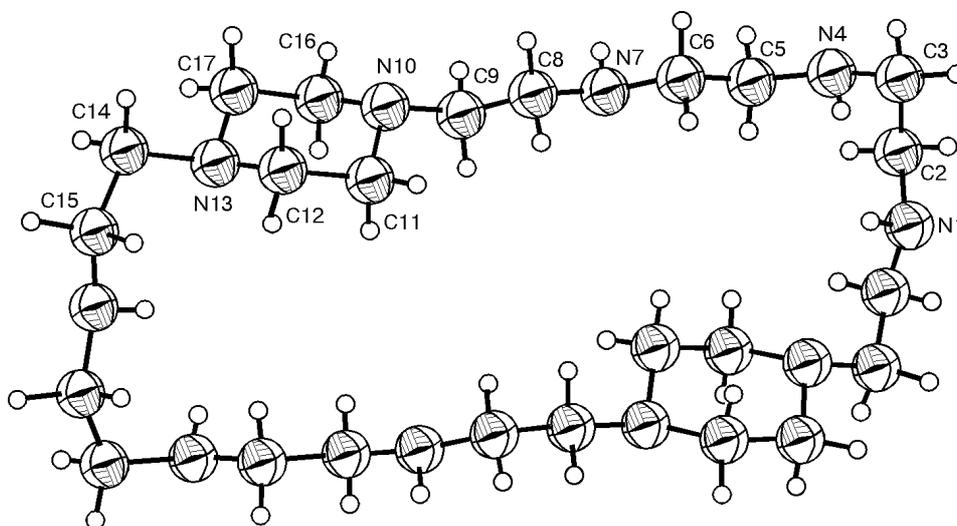


Рис. 3. Молекулярная структура декаазатрицикло[28.2.2.2<sup>13,16</sup>]тетратриаконтана I и нумерация атомов в нем

Т а б л и ц а 5

Торсионные углы  $\omega$  (град) в структуре I

Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
C15_#1—N1—C2—C3	166,78(0,39)	N10—C11—C12—N13	58,59(0,55)
N1—C2—C3—N4	-57,73(0,62)	C11—C12—N13—C17	-56,75(0,50)
C2—C3—N4—C5	-55,57(0,61)	C11—C12—N13—C14	-178,10(0,38)
C3—N4—C5—C6	178,90(0,40)	C12—N13—C14—C15	-64,62(0,53)
N4—C5—C6—N7	-175,59(0,38)	C17—N13—C14—C15	174,95(0,40)
C5—C6—N7—C8	174,90(0,40)	N13—C14—C15—N1_#1	-58,07(0,53)
C6—N7—C8—C9	-178,38(0,40)	C14—C15—N1#1—C2#1	166,90(0,50)
N7—C8—C9—N10	-171,79(0,38)	C11—N10—C16—C17	56,48(0,52)
C8—C9—N10—C16	164,88(0,40)	C9—N10—C16—C17	-179,16(0,39)
C8—C9—N10—C11	-72,89(0,50)	C12—N13—C17—C16	56,38(0,51)
C16—N10—C11—C12	-57,21(0,51)	C14—N13—C17—C16	178,28(0,40)
C9—N10—C11—C12	179,89(0,40)	N10—C16—C17—N13	-57,79(0,56)

Примечание. Операция симметрии: #1  $-x, -y + 1, -z$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные результаты последних лет и в первую очередь результаты рентгеновской кристаллографии позволяют открытие клатратообразования Пауэлла толковать расширенно. Введенная А.И. Китайгородским [11] классификация по характеру взаимодействия компонентов смешанного кристалла (часто супрамолекулярной системы) рассматривает две группы смешанных кристаллов — упаковочные и решетчатые. В реальных супрамолекулярных системах практически не бывает этих крайних случаев, и мы имеем в кристалле оба признака вхождения второй (гостевой) молекулы. В рассмотренном в настоящей статье соединении имеются молекулы  $H_2O$ , объединенные в кластер, мостиковая молекула  $O5w$  и молекула воды  $O6w$ , не объединенная с остальной гидратной оболочкой кристалла.

Работа поддержана грантом Польской АН (КВН 3Т 09А 07710), за что авторы выражают благодарность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Powell H.M.* // J. Chem. Soc. – 1948. – **1**. – P. 61 – 73.
2. *Davies J.E.D., Ketula W., Powell H.M., Smith N.O.* // J. Inclusion Phenom. – 1983. – **1**, N 1. – P. 3 – 45.
3. *Lipkowski J., Udachin K., Simonov Yu.A., Soldatov D.* Current challenges on Large Supramolecular assemblies (Nato Science Series). – Ed. G. Tsoncaries. – Kluwer Academic Publishers, 1999. – P. 157 – 171.
4. *Lipkowski J., Kulikov O.V., Zielenkiewicz W.* // Supramolec. Chem. – 1992. – **1**, N 1. – P. 73 – 79.
5. *Желтвай И.И., Попков Ю.А., Дзюба С.В.* // Украинск. хим. журн. – 1998. – **64**, № 12. – С. 132 – 136.
6. *Richman J.E., Atkins T.J.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1974. – **96**, N 7. – P. 2268 – 2270.
7. *Драгомирецька О.И., Орфеев В.С., Попков Ю.А., Андронаті С.А.* // Докл. АН УССР. – 1987. – № 1. – С. 38 – 42.
8. *Попков Ю.А., Ганин Э.В., Желтвай И.И.* // Украинск. хим. журн. – 1994. – **60**, № 10. – С. 718 – 720.
9. *Sheldrick G.* SHELX86. // Acta Crystallogr. – 1990. – **A46**, N 6. – P. 467 – 473.
10. SHELXL93. *Sheldrick G.M.* Program for the refinement of crystal structure. – Germany: University of Gottingen, 1993.
11. *Кутайгородский А.И.* Смешанные кристаллы. – М: Наука, 1983. – 278 с.
12. *Udachin K.A., Lipkowski J.* // Mendeleev Commun. – 1995. – **3**. – P. 237 – 238.
13. *Udachin K.A., Lipkowski J.* // Ibid. – **2**. – P. 237 – 238.
14. *Munakata M., Wu L.P., Kuroda-Sowa T.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1997. – **70**. – P. 1727 – 1734.
15. *Petraszekiewicz M., Mrozinski J., Sat R. et al.* // X International Symposium on Molecular Recognition and Inclusion. Collected Abstracts. – Warsaw, 1998. – P. 4 – 27.
16. *Allen F.H., Kennard O.* // Chemical Design Automation News. – 1993. – **8**, N 1. – P. 31 – 37.
17. *Dale J.* // Acta Chem. Scand. – 1973. – **27**, N 12. – P. 1115 – 1129.
18. *Dale J.* // Israel J. Chem. – 1980. – **20**, N 1. – P. 3 – 11.
19. *Thuery P., Keller N., Lance M., Vigner J.-D., Nierlich M.* // Acta Crystallogr. – 1995. – **C51**, N 10. – P. 1407 – 1411.
20. *Schumann H., Böttger U.A., Zietzke K. et al.* // Chem. Ber. Recueil. – 1997. – **130**, N 2. – P. 267 – 277.

*Институт физической химии ПАН  
Варшава, Польша  
Институт прикладной физики АН Молдовы  
Кишинев, Молдова*

*E-mail: simonov.xray@phys.asm.md  
Физико-химический институт НАНУ  
им. А. В. Богатского,  
Одесса, Украина*

*Статья поступила  
11 февраля 1999 г.*