

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ «ХОЗЯИН-ГОСТЬ» КРАУН-ЭФИРОВ С HN-ПРОТОНОДОНОРНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Взаимодействием краун-эфиров с HN-протонодонорными молекулами получены кристаллические молекулярные комплексы «хозяин-гость» и установлено, что в зависимости от линейных размеров и способа стерического экранирования активных центров протонодонорных молекул в комплексы связываются краун-эфиры различного строения.

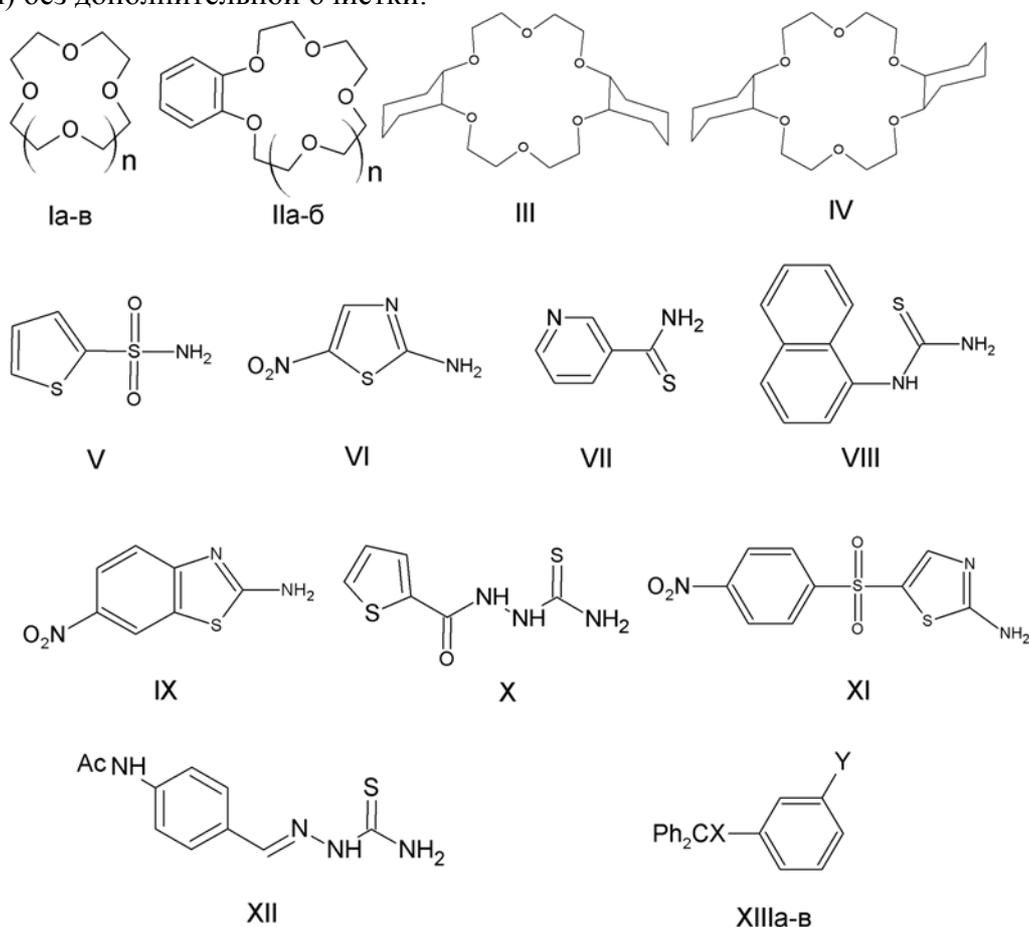
Ключевые слова: краун-эфиры, HN-протонодонорные молекулы, комплексы «хозяин-гость».

Введение.

Выяснение особенностей образования комплексов на основе межмолекулярных связывающих взаимодействий краун-эфиров («хозяев») с «гостевыми» молекулами, моделирующих распространенные природные процессы, – одна из приоритетных задач супрамолекулярной химии [1-3]. Согласно работе [4], сформулировавшей требования к «гостевым» молекулам, последние должны обладать заметным дипольным моментом и невысокой молекулярной массой.

Материалы и методы их исследования.

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе Varian VXR-300 (300 МГц), внутренний стандарт – ТМС. Краун-эфиры (III-IV, XIIIв) получены соответственно [5], соединения (I-IX, XI-XIIIа) использовали в виде коммерческих образцов, (фирмы Aldrich) без дополнительной очистки.



I, n = 1 (а), n = 2 (б), n = 3 (в); II, n = 1 (а), n = 2 (б); XIII, X = NH₂, Y = H (а), X = NH₃⁺ · SCN⁻, Y = H (б), X = OH, Y = SO₂NH₂ (в)

2-(Тиен-2-илкарбонил)гидразинокрботиоамид (X). Раствор 1 ммоль тиофен-2-карбогидразида, 10 ммоль тиоцианата калия в смеси 5 мл воды, 10 мл метанола и 0.3 мл 36%-ной соляной кислоты нагревали при температуре кипения реакционной смеси (~ 64 °С) 12 ч. Метанол отгоняли и к остатку добавляли 10 мл воды. Выпавший при 20 °С осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из 40 мл метанола, выход соединения (X) 98 %, т. пл. 234-236 °С. Спектр ЯМР ¹H, ДМСО-d₆, δ, м. д.: 7.20 м, 7.63 с, 9.35 с, 10.40 с (4H, NH), 7.80 с (3H, CH). Найдено, %: С 35.89; Н 3.54; N 20.93. C₆H₇N₃OS₂. Вычислено, %: С 35.81; Н 3.51; N 20.93.

Тиоцианат 1,1,1-трифенилметанаммония (XIIIб). Раствор 5 ммоль 1,1,1-трифенилметан-амина, 5 ммоль тиоцианата калия в смеси 5 мл воды, 15 мл метанола и 0.7 мл уксусной кислоты нагревали при температуре кипения реакционной смеси (~ 64 °С) 4 ч. Метанол отгоняли и к остатку добавляли 20 мл воды. Выпавший при 20 °С осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из 40 мл бензола, выход соединения (XIIIб) 69 %, т. пл. 194-196 °С. Спектр ЯМР ¹H, CDCl₃, δ, м. д.: 7.29 м (30H, CH). Найдено, %: 75.41; Н 5.75; N 8.84. C₂₀H₁₈N₂S. Вычислено, %: С 75.44; Н 5.70; N 8.80.

Молекулярные комплексы (XIV-XXXI). К 1 ммоль краун-эфира (I-IV) добавляли раствор 1 ммоль соединений (V-XIII) в смеси растворителей указанных в таблице, и растворители испаряли при 20 °С. Выделившиеся монокристаллы комплексов (XIV-XXXI) промывали той же смесью растворителей и сушили на воздухе (см. таблицу 1).

Результаты исследования и их анализ.

Цель работы – определение тенденций, влияющих на результат образования кристаллических молекулярных комплексов кислородсодержащих краун-эфиров (I-IV) – 1,4,7,10-тетраоксациклододекан, 1,4,7,10,13-пентаоксациклопентадекан, 1,4,7,10,13,16-гексаоксациклооктадекан, 2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,7,10,13-бензопентаоксациклопента-децин, 2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксациклооктадецин, *цис-син-цис* эйкосагидродибензо[b,k][1,4,7,10,13,16] гексаоксациклооктадецин и *цис-анти-цис* эйкосагидродибензо[b,k][1,4,7,10,13,16] гексаоксациклооктадецин соответственно, с HN-протонодонорными молекулами (V-XIII) и проявляющихся при изменении геометрических размеров «гостевых» молекул и способа пространственного экранирования взаимодействующих центров в «госте» и «хозяине».

Установлено, что при самопроизвольном испарении растворителей из растворов краун-эфиров (I-IV) с тиофен-2-сульфамидом (V), 5-нитро-1,3-тиазол-2-амином (VI), пиридино-3-карботиоамидом (VII), N-1-нафтилтиомочевиной (VIII), 6-нитро-1,3-бензотиазол-2-амином (IX), 2-(тиен-2-илкарбонил)гидразинокрботиоамидом (X), 5-[(4-нитрофенил)сульфонил]-1,3-тиазол-2-амином (XI), N-(4-[2-(аминокарбонотиоил)гидразоно]метилфенил)ацетамидом (XII), 1,1,1-трифенилметанаммином (XIIIа), тиоцианатом 1,1,1-трифенилметанаммония (XIIIб), и 3-[гидрокси(дифенил)метил]бензолсульфамидом (XIIIв) образуются кристаллические молекулярные комплексы. Приведены состав комплекса и его номер: [(Iв) · (V)] (XIV), [(IIб) · 2 (V)] (XV), [(IV) · (V)] (XVI), [(Iв) · (VI)] (XVII), [(IV) · 2(VI)] (XVIII), [(Iв) · (VII)] (XIX), [(IIб) · (VII)] (XX), [(IV) · 2(VII)] (XXI), [(IIа) · 2(VIII)] (XXII), [(Iв) · 2(VIII)] (XXIII), [(IV) · 2(VIII)] (XXIV), [(Iв) · 2(IX)] (XXV), [(Iв) · 2(X)] (XXVI), [(Iв) · 2(XI)] (XXVII), [(IV) · 2(XII)] (XXVIII), [(Iа) · 2(XIIIа)] (XXIX), [(Iа) · 2(XIIIб)] (XXX), [(Iв) · 2(XIIIв)] (XXXI) соответственно.

Таблица 1- Выходы, температуры плавления, спектры ЯМР ^1H и данные элементного анализа комплексов (XIV – XXXI)

№	Выход, %	Т. пл., °С (растворители для кристаллизации)	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
				С	Н	N		С	Н	N
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
XIV	79	115-116 (метанол-этилацетат, 1:2)	Ацетон- d_6 : 3.57 с (24H, CH_2O), 6.80 с (2H, NH), 7.13 м, 7.59 м, 7.75 м (3H, CH)	44.82	6.80	3.32	$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{NO}_8\text{S}_2$	44.95	6.84	3.28
XV	67	119-121 (ацетон-гексан, 1:1)	Ацетон- d_6 : 3.58 с, 3.61 с, 3.68 с, 3.82 м, 4.11 м (20H, CH_2O), 6.82 с (4H, NH), 6.87 м (4H, CH), 7.11 м, 7.59 м, 7.75 м (6H, CH)	45.17	5.33	4.43	$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_4$	45.13	5.36	4.39
XVI	88	103-104 (ацетон-гексан, 1:2)	Ацетон- d_6 : 1.25-1.78 м, 3.59 м (36H, CH), 6.81 с (2H, NH), 7.12 м, 7.59 м, 7.75 м (3H, CH)	53.87	7.66	2.64	$\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{NO}_8\text{S}_2$	53.81	7.71	2.62
XVII	96	168-170 (метанол-бензол, 1:2)	ДМСО- d_6 : 3.50 с, (24H, CH_2O), 8.22 с (1H, CH), 8.74 с (2H, NH)	44.09	6.57	10.34	$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_8\text{S}$	44.00	6.65	10.26
XVIII	93	190-192 (ацетон-гексан, 1:2)	ДМСО- d_6 : 1.19-1.46 м, 3.53 м (36H, CH), 8.22 с (2H, CH), 8.74 с (4H, NH)	47.19	6.32	12.75	$\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{S}_2$	47.12	6.39	12.68
XIX	91	120-122 (метанол-этилацетат, 1:3)	Метанол- d_4 : 3.60 с (24H, CH_2O), 7.45 м, 8.26 м, 8.60 м, 9.00 м (4H, CH)	53.68	7.54	6.93	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$	53.71	7.51	6.96
XX	96	140-142 (метанол-этилацетат, 1:2)	ДМСО- d_6 : 3.55 м, 3.73 м, 4.05 м (20H, CH_2), 6.90 м (4H, CH), 7.43 м, 8.18 м, 8.64 м, 8.99 м (4H, CH)	58.59	6.83	6.31	$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$	58.65	6.71	6.22
XXI	71	115-116 (ацетон-гексан, 1:4)	ДМСО- d_6 : 1.19-1.71м, 3.55 м (36H, CH), 7.44 м, 8.19 м, 8.65 м, 8.99 м (8H, CH)	57.61	7.59	8.38	$\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_7\text{S}_2$	57.63	7.56	8.40
XXII	83	141-143 (метанол-этилацетат, 1:1)	ДМСО- d_6 : 3.60 с, 3.75 т, 4.02 т (16H, CH_2), 6.86 м, 6.93 м (4H, CH), 7.53 м, 7.90 м (14H, CH)	64.32	6.06	8.31	$\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}_2$	64.26	5.99	8.33

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
XXIII	83	188-190 (метанол-этилацетат, 1:1)	DMCO-d ₆ : 3.50 с, (24H, CH ₂ O), 7.53 с, 7.90 м (14H, CH)	61.14	6.57	8.41	C ₃₄ H ₄₄ N ₄ O ₆ S ₂	61.05	6.63	8.38
XXIV	88	186-188 (метанол-этилацетат, 1:1)	DMCO-d ₆ : 1.22-1.68 м, 3.52 м (36H, CH), 7.53 м, 7.93 м (14H, CH)	64.94	7.29	7.31	C ₄₂ H ₅₆ N ₄ O ₆ S ₂	64.92	7.26	7.21
XXV	80	258-260 (ацетон-гексан, 1:2)	DMCO-d ₆ : (24H, CH ₂), 7.40 д, 8.09 д, 8.66 с (6H, CH), 8.21 с (4H, NH)	47.74	5.27	12.94	C ₂₆ H ₃₄ N ₆ O ₁₀ S ₂	47.70	5.23	12.84
XXVI	80	184-186 (метанол-бензол, 1:3)	DMCO-d ₆ : 3.50 с (24H, CH ₂ O), 7.16 м, 7.63 с, 9.34 с, 10.39 с (4H, NH), 7.80 м (2H, CH)	43.19	5.70	12.63	C ₂₄ H ₃₈ N ₆ O ₈ S ₄	43.23	5.74	12.60
XXVII	89	154-156 (ацетон-гексан, 1:2)	DMCO-d ₆ : 3.50 м (24H, CH ₂ O), 7.78 с (2H, CH), 8.21 с (4H, NH), 8.12 д, 8.38 д (8H, CH)	43.19	4.64	10.11	C ₃₀ H ₃₈ N ₆ O ₁₄ S ₄	43.16	4.59	10.07
XXVIII	81	240-244 (метанол-этилацетат, 1:4)	DMCO-d ₆ : 2.04 с (6H, CH ₃), 1.22-1.71 м и 3.55 м (36H, CH), 7.58 д, 7.69 д (8H, CH), 7.97 с, 10.05 с, 11.31 с (8H, HN)	56.85	7.16	13.26	C ₄₀ H ₆₀ N ₈ O ₈ S ₂	56.64	7.25	13.07
XXIX	81	94-95 (метанол)	CDCl ₃ : 1.86 с (4H, NH), 3.70 с (16H, CH ₂ O), 7.20-7.32 м (30H, CH)	79.53	7.24	4.05	C ₄₆ H ₅₀ N ₂ O ₄	79.51	7.25	4.03
XXXI	98	174-176 (ацетон-гексан, 1:2)	Метанол-d ₄ : 3.62 с (24H, CH ₂ O), 7.27 м, 7.44 м (28H, CH)	63.71	6.24	2.99	C ₅₀ H ₅₈ N ₂ O ₁₂ S ₂	63.66	6.20	2.97

Примечание. Указано объемное соотношение растворителей для кристаллизации

Видно (см. таблицу), что при образовании кристаллических молекулярных комплексов типа «хозяин-гость» с нейтральными ароматическими НН-протонодонорными молекулами (V-VIII) наиболее эффективными являются 18-членные краун-эфир, имеющие эквивалентно пространственно экранированные стороны полости макроцикла (Iв, IV), что не противоречит данным работ [5-7].

Установлено, что с ростом протяженности «гостевой» НН-протонодонорной молекулы, соединения (IX-XI, XIIIв), более эффективным лигандом является краун-эфир (Iв).

Дальнейшее увеличение протяженности «гостевой» молекулы (XI), [максимальный размер «гостевой» молекулы согласно "Advanced Chemistry Development 5.11" [8] составляет $> 13.5 \text{ \AA}$] приводит к образованию кристаллического молекулярного комплекса с краун-эфиром (IV). Это связано, по видимому, с необходимостью пространственной соразмерности молекул «гостя» и «хозяина». Экранирование НН-протонодонорного центра в «гостевых» молекулах (XIIIа,б) объемным трифенилметильным заместителем позволило при использовании молекул (XIIIа,б) зафиксировать в кристаллических комплексах «хозяин-гость» (XXIX, XXX) краун-эфир (Iа), для которого известны лишь несколько примеров подобного связывания [9-11].

Выводы:

Описанные особенности взаимодействия краун-эфиров (I-IV) с различно пространственно экранированными НН-протонодонорными молекулами (V-XIII), приводящие к образованию кристаллических молекулярных комплексов «хозяин-гость» (XIV-XXXI), могут быть учтены как составная часть при моделировании молекулярных взаимодействий сравнительно крупных природных молекул [1-3], а также явиться химической основой разделения смесей краун-эфиров аналогично изложенному в работах [5-6].

Перспективой последующих исследований в данном направлении научных исследований является определение зависимости таких комплексов от линейных размеров и способов стерического экранирования активных центров НН-протонодонорных молекул в комплексы различного строения.

Список литературы

1. *Химия комплексов «гость-хозяин»* / под. ред. Ф. Фегтле, Э. Вебера. – М.: Мир, 1988. – 512 с.
2. *Comprehensive supramolecular chemistry* / eds.: J-M. Lehn, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Wogtle, Oxford – New York – Tokyo: Pergamon, 1996. – Vol. 1-11.
3. *Лен Ж-М.* Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы. – Новосибирск: Наука, 1998. – 334 с.
4. *Elbasyony A., Brugge H.J., Deuten K., et al.* Host-guest complexes of 18-crown-6 with neutral molecules possessing the structure element XH_2 ($\text{X} = \text{O}, \text{N}, \text{C}$) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – V.105, N 22. – P.6568-6577.
5. *Ganin, E. V., Makarov, V. F., Kotlyar, S. A., Luk'yanenko, N. G.* Isolation and separation of *cis-syn-cis* and *cis-anti-cis* diastereomers of dicyclohexano-18-crown-6 complexes with organic NH-acids // *Zh. Obshch. Khim.* – 1988. – Vol. 58, No 6. – P. 1309-1313.
6. *Ганин Э.В., Макаров В.Ф., Никитин В.И.* Различная способность *цис-син-цис* (А) и *цис-анти-цис*-диастереомеров (В) дициклогексано-18-краун-6 к образованию комплексов с нитроанилинами // *Укр. хим. журн.* – 1988. – Т.54, № 3. – С.308-310.
7. *Ганин Э.В.* Реакционная способность макрогетероциклов во взаимодействии с амидосульфокислотой // *Химия гетероцикл. соедин.* – 1997. – № 11. – С.1571-1573.

8. Комплекс программ "Advanced Chemistry Development Inc.", Version 5.11 (Free). Toronto, Ontario M5H 3V9, Canada, 2001. <http://acdlabs.com>.
9. *Babaian E.A., Huff M., Tibbals F.A., Hencir D.C.* Synthesis and Structural Characterization of $(\text{Ph}_3\text{SiOH})_2$ -12-c-4. A Model for Chemistry occurring at the Sediment-Water Interface in Natural Waters // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1990. – No 4. – P. 306-307.
10. *Y.A.Simonov, M.S.Fonari, A.A.Dvorkin et al.* An X-ray study of a 12-crown-4 host-guest complex. Crystal structure of 4:6 complex between 12-crown-4 and amidosulfuric acid // *J. Inclusion phenomena.* – 1993. – Vol.16. – P.315-327.
11. *Michalides A., Henschel D., Blaschette A., Jones P.G.* Supramolecules of Crown Ethers with Geminal Sulfones: Synthesis of Four Binary Complexes and Crystal Structure of $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4$ -2 $\text{H}_2\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ // *Z. Naturforsch.* – 1995. – Bd. 50b. – S. 1018-1024.

Особливості утворення комплексів "хазяїн-гість" краун-етерів з HN-протондонорними молекулами.

Васильєва М.Г., Горличенко М.Г., Шевченко С.В., Шепеліна С.І., Ганін Э.В.

Взаємодією краун-етерів з HN-протондонорними молекулами отримані кристалічні молекулярні комплекси "хазяїн-гість" і встановлено, що в залежності від лінійних розмірів і способу стеричного екранування активних центрів протондонорних молекул у комплекси зв'язуються краун-етери різної будови.

Ключові слова: краун-етери, HN-протондонорні молекули, комплекси "хазяїн-гість".

Characteristics of formation of complexes "host-guest" of crown-ethers with HN-protondonor molecules
Vasileva M.G., Gorlichenko M.G., Shevchenko S.V., Shepelina S.I., Ganin E.V.

The interaction of crown-ethers with HN-protondonor molecules obtained crystalline molecular complexes "host-guest" and found, that depending on linear dimensions and method of steric masking of active centres HN-protondonor molecules various structures crown-ethers can be combined in complexes.

Key words: crown-ethers, HN-protondonor molecules, complexes "host-guest".