

УДК 547.898

Л. С. Кикоть¹, А. Ю. Ляпунов²

¹Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра органической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина.
E-mail: kikut-leonid@yandex.ru

²Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины,
Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина

НОВЫЕ КРАУНСОДЕРЖАЩИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КЛИПСЫ НА ОСНОВЕ ДИФЕНИЛГЛИКОЛЬУРИЛА

Получены новые представители молекулярных клипс на основе дифенилгликольурилы, включающие остатки дибензо-18-краун-6. По предварительным данным синтезированные вещества могут являться эффективными комплексонами по отношению к катионам металлов и/или параквату.

Ключевые слова: краун-эфир, дифенилгликольурил, дибензо-18-краун-6, молекулярная клипса, паракват.

Краун-эфиры – циклические олигомеры этиленоксида, благодаря способности устойчиво и обратимо связывать органические и неорганические катионы и нейтральные молекулы нашли широкое применение в химии и химической технологии. Также они широко используются при создании новых макроциклических “молекул-хозяев” и супрамолекулярных структур, таких как катенаны и ротаксаны [1–5]. К сожалению, классические краун-эфиры (КЭ), их производные бензокраун-эфиры (БКЭ) и дибензокраун-эфиры (ДБКЭ) обладают недостаточной избирательностью и/или комплексообразующими свойствами, что ограничивает их применение. Повысить селективность комплексообразования или устойчивость комплексов КЭ можно, направленно модифицируя структуру КЭ. Модификация КЭ введением различных заместителей позволяет не только варьировать их комплексообразующие свойства, но и объединять в одной молекуле несколько краун-эфирных фрагментов. Особое внимание среди таких рецепторов привлекают гомо- или гетеродитопные бис(краун-эфиры), в которых два полиэфирных цикла объединены различными мостиками. В этом случае наблюдается проявление кооперативного эффекта [6–8], например, при образовании “сэндвичевых” комплексов с катионами, размер которых превышает размер внутримолекулярной полости отдельного краун-эфирного цикла (рис. 1).

При образовании комплексов состава 2 : 1 (катион : бис-КЭ) средние константы устойчивости комплексов выше по сравнению с монотопными КЭ. Комплексообразующие свойства бис-КЭ существенно зависят от структурной подготовленности лиганда, в частности от природы линкера, соединяющего краун-эфирные фрагменты. Конформационно-гибкие линкеры позволяют относительно легкую подстройку субъединиц КЭ в соответствии со стерическими требованиями субстрата, что позволяет такому лиганду образовывать комплексы с широким спектром “гостей”. Однако энергетические затраты на конформационные перестройки молекулы “хозяина” могут быть весьма высоки, что уменьшает выигрыш в энергии при комплексообразовании. Напротив, конформационно-жесткие линкеры

предопределяют взаимное пространственное расположение субъединиц КЭ, в результате чего между ними формируется псевдополость. Энергетические затраты на подготовку “хозяина” к образованию комплексов в этом случае существенно меньше, что приводит к увеличению их стабильности.

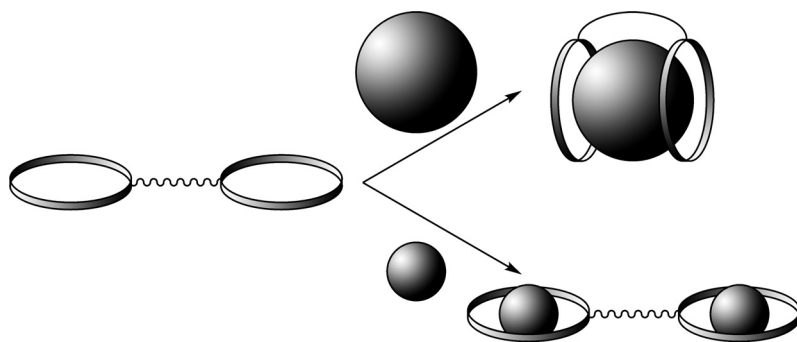
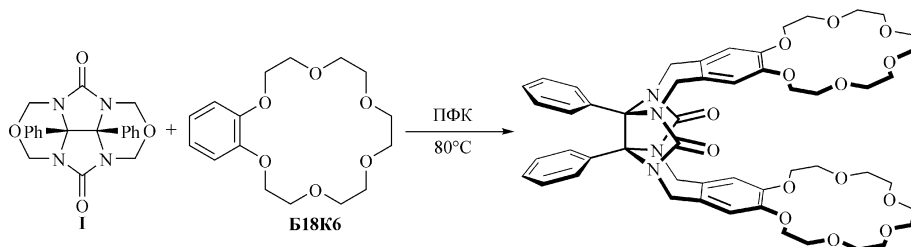


Рис. 1. Возможные схемы образования комплексов бис-КЭ

В качестве краун-эфирных фрагментов для создания бис-КЭ лучше всего подходят БКЭ, так как в реакционноспособный бензольный цикл можно легко вводить различные функциональные группы. Кроме того, между электроноизбыточным бензольным фрагментом и катионами могут возникать π - π или π ...катион стэкинг-взаимодействия, что дополнительно стабилизирует образующийся комплекс.

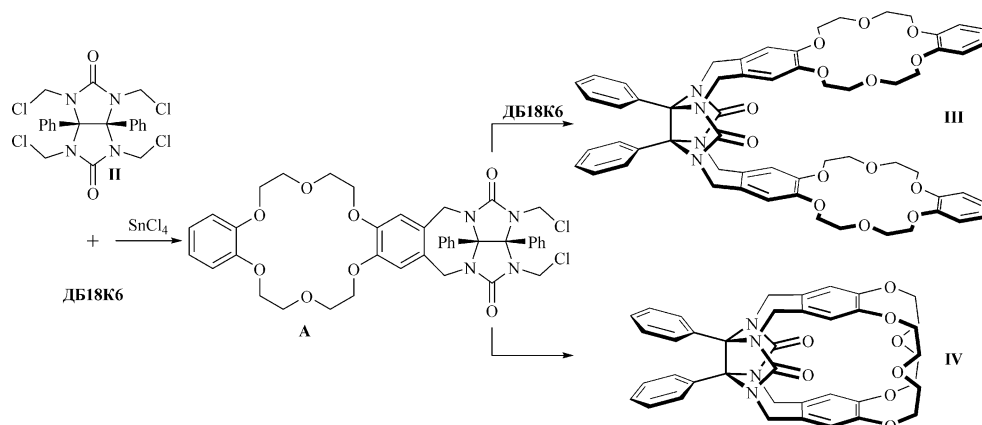
Ранее двумя независимыми коллективами авторов было показано, что использование в качестве жесткого линкера фрагмента дифенилгликольурилы должно приводить к бис-КЭ с одинаково ориентированными и пространственно близко расположенными циклами БКЭ [9, 10]. Полученные соединения образуют устойчивые комплексы с катионами щелочных металлов, а также, по данным масс-спектрометрии и ЯМР ^1H спектроскопии с производными $\text{N,N}'$ -диметилбипиридила (параквата).

Данное сообщение является продолжением серии работ по синтезу и изучению свойств молекулярных клипсов на основе БКЭ и дифенилгликольурилы. Введение дополнительных ароматических фрагментов в структуру “хозяина” должно увеличивать устойчивость его комплексов с электронодефицитными органическими субстратами, в частности с паракватом. Исходными краун-эфирными фрагментами для создания таких рецепторов должны служить ДБКЭ. Ранее описанные молекулярные клипсы на основе БКЭ и дифенилгликольурилы были получены по реакции Айнхорна [10] взаимодействием БКЭ и бис-эфира (I) в полифосфорной кислоте при нагревании:



По аналогии нами была предпринята попытка получить молекулярную клипсу из ДБКЭ. Однако замена БКЭ на ДБКЭ приводит к получению сложной смеси веществ, выделить целевые продукты откуда не удаётся, даже при проведении реакции в избытке ДБКЭ. Причина, вероятно, заключается в большой концентрации реагирующих веществ и высокой скорости реакции, в результате чего доминирующим процессом становится поликонденсация. Другим методом получения производных дифенилгликольурилы является взаимодействие более реакционноспособного тетрахлорида (II) с субстратом в условиях реакции Фриделя-Крафтса [9]. К преимуществам метода можно отнести возможность дозировки реагентов, что позволяет добиться нужной концентрации и стехиометрии в процессе реакции.

В качестве модельного субстрата мы использовали симметричный дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6). Реакцию тетрахлорида (II) с 2-х кратным избытком ДБ18К6 проводили в 1,2-дихлорэтаноле в присутствии 8-и эквивалентов SnCl_4 . После обработки реакционной смеси продукт очищали колоночной хроматографией. Наряду с ожидаемым продуктом {1+2} присоединения (III) из реакционной массы удалось также в небольших количествах выделить продукт {1+1} присоединения (IV), образующийся при внутримолекулярной циклизации интермедиата (A):



Полученные соединения охарактеризованы методами ЯМР ^1H спектроскопии и ФАВ-масс-спектрометрии. В масс-спектрах эквимольных смесей (III) или (IV) с пикратами калия или натрия помимо пика молекулярного иона бис-КЭ наблюдаются пики соответствующие их комплексам состава 1:1 с катионом металла, что является следствием образования устойчивых комплексов [11]. При прибавлении параквата к раствору соединения (III) его окраска изменяется от бесцветной до желтой. Одновременно в электронном спектре поглощения (ЭСП) смеси соединения (III) с паракватом в ацетонитриле появляется полоса переноса заряда, в результате донорно-акцепторного взаимодействия электроноизбыточных фенильных фрагментов бис-КЭ (III) с электронодефицитным фрагментом дипиридила параквата. Ее интенсивность увеличивается с ростом мольного соотношения паракват : бис-КЭ (III) (рис. 2 а).

Появление этой полосы однозначно свидетельствует об образовании комплекса включения. Известно, что краун-эфир с 18-и членным циклом образуют с аммониевыми катионами плоские комплексы, что позволяет по аналогии с

клипсами на основе БКЭ предположить, что в комплексе (III) и параквата молекула последнего “зажата” между двумя краун-эфирными циклами и удерживается в псевдополости за счёт диполь-зарядных и С–С взаимодействий (рис. 2 б).

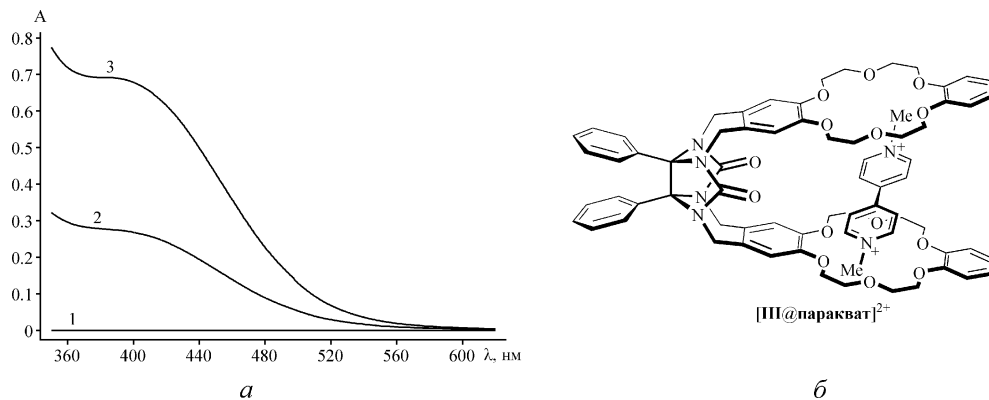


Рис. 2. ЭСП бис-КЭ (III) (1), и его смесей с паракватом в соотношениях 1 : 1 (2) и 1 : 5 (3), соответственно, в ацетонитриле (а). Предполагаемая структура комплекса бис-КЭ (III) с дикатионом параквата (б)

В ЭСП смеси соединения (IV) с паракватом полоса переноса заряда отсутствует. Вероятно, молекулярная полость в (IV) слишком мала для того, чтобы в ней мог разместиться паракват.

В заключение отметим, что нами впервые получены молекулярные клипсы на основе ДБКЭ и дифенилгликольурилы. Количественное изучение их комплексообразующих свойств является предметом наших дальнейших исследований.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе “Varian VXR-300” с рабочей частотой 300 МГц в CDCl_3 . Масс-спектры получали на масс-спектрометре VG 7070EQ (Xe, 8 кВ) в матрице 3-нитробензилового спирта. УФ спектры записывали на спектрофотометре Spersord M 40. Препаративную колоночную хроматографию осуществляли на силикагеле Silica gel 60 (0,063–0,200 мм, “Acros”). Чистоту всех синтезированных веществ контролировали методом ТСХ (Sorbfil УФ-254). Температуры плавления измерены в открытых капиллярах и не исправлены. Тетрахлорид (II) синтезировали, как описано [9]. Коммерчески доступный ДБ18К6 (“Acros”) использовали без дополнительной очистки.

37b, 37c-Дифенил-6,7,9,10,13,15,18,19,21,22,29,30,32,33,36,37b,37c,38,41,42, 44,45-докосагидро-5,8,11,17,20,23,28,31,34,40,43,46-додекаокса-13a,14a,36a,37a-тетраазабензо[10',11']циклооктадека[1',2':4,5]бензо[1,2-f]бензо[10'',11'']циклооктадека[1'',2'':4',5']бензо[1',2':5,6]азулено[2,1,8-ija]азулен-14,37-дион (III) и 26b,26c-дифенил-6,9,10,12,13,18,19,21,22,25,26b,26c-додекагидро-15,3:16,2-диметено-8,11,14,17,20,23-гексаокса-4a,5a,25a,26a-тетраазаазулено[2,1,8-ija]циклооктадека[1',2':4,5]бензо[1,2-f]азулен-5,26-дион (IV). К раствору 0,5 г (1,02 ммоль) тетрахлорида (II) и 0,756 г (2,1 ммоль) ДБ18К6 в 50 мл 1,2-дихлорэтана прибавляли 1 мл SnCl_4 (8,5 ммоль) и перемешивали смесь при комнатной температуре в атмосфере аргона 48 ч. Затем реакционную смесь кипятили 8 ч,

прибавляли 5 мл 6N HCl и кипятили ещё 1 ч. В остывшую реакционную массу прибавляли 20 мл хлороформа, отделяли органический слой, промывали 5%-ным раствором HCl, водой и сушили над MgSO₄. Растворитель удаляли в вакууме, к остатку прибавляли 20 мл ацетонитрила, нерастворившийся осадок отфильтровывали и промывали ацетонитрилом (4×10 мл). Ацетонитрильные маточники упаривали, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле в системе хлороформ : метанол 25 : 1. Получали (III) в виде белого порошка. Выход 150 мг (14%), т. пл. 239–240°C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д., (J, Гц): 3,82–4,26 м (36H, CH₂O, NCH₂), 4,66 д (4H, NCH₂, J = 15,9), 6,77 с (4H, C₆H₂), 6,80–6,91 м (8H, C₆H₄), 7,02–7,18 м (10H, C₆H₅). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 1062 (M⁺, 100), 1085 (M+Na⁺, 30), 1101 (M+K⁺, 10).

Осадок, полученный после фильтрования ацетонитрила, высушивали и перекристаллизовывали из толуола. Получали (IV) в виде бесцветных кристаллов. Выход 40 мг (5%), т. пл. > 350°C (разл.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д., (J, Гц): 3,54–3,71 м (4H, CH₂O), 3,83–3,99 м (4H, CH₂O), 4,08 д (4H, NCH₂, J = 15,2), 4,25–4,48 м (8H, CH₂O), 4,56 д (4H, NCH₂, J = 15,2), 6,88 с (4H, C₆H₂), 7,05–7,25 м (10H, C₆H₅). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 703 (M+H⁺, 100), 725 (M+Na⁺, 6), 741 (M+K⁺, 2).

Литература

1. Gokel G. W., Leevy W. M., Weber M. E. Crown ethers: sensors for ions and molecular scaffolds for materials and biological models // Chem. Rev. – 2004. – Vol. 104, № 5. – P. 2723–2750.
2. Lehn J.-M. Supramolecular Chemistry: concepts and perspectives, Wiley-VCH, Weinheim, 1995. – 281 p.
3. Steed J. W., Atwood J. L. Supramolecular chemistry. – Wiley, New York, 2000. – 745 p.
4. Supramolecular fullerene chemistry: a comprehensive study of cyclophane-type mono- and bis-crown ether conjugates of C₇₀ / M. J. Fis, P. Seiler, L. A. Muslinkina, M. Badertscher, E. Pretsch, F. Diederich, R. Alvarado, L. Echegoyen, I. P. Nunez // Helv. Chim. Acta. – 2002. – Vol. 85, №7. – P. 2009–2055.
5. Ground state equilibrium thermodynamics and switching kinetics of bistable [2]rotaxane switched in solution, polymer gels, and molecular electronic devices / J. W. Choi, A. H. Flood, D. W. Steuerman, S. Nygaard, A. B. Braunschweig, N. N. P. Moonen, B. W. Laursen, Y. Luo, E. DeIonno, A. J. Peters, J. O. Jeppesen, K. Xu, J. F. Stoddart, J. R. Heath // Chem. Eur. J. – 2006. – Vol. 12, № 2. – P. 261–279.
6. Cacciapaglia R., Di Stefano S., Mandolini L. Size-selective catalysis of ester and anilide cleavage by the dinuclear barium(II) complexes of cis- and trans-stilbenobis(18-crown-6) // J. Org. Chem. – 2002. – Vol. 67, № 2. – P. 521–525.
7. Supramolecular catalysis of ester and amide cleavage by a dinuclear barium(II) complex / R. Cacciapaglia, S. Di Stefano, E. Kelderman, L. Mandolini // Angew. Chem., Int. Ed. – 1999. – Vol. 38, № 3. – P. 348–351.
8. Hartley J. H., James T. D., Ward C. J. Synthetic receptors // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. – 2000. – № 19. – P. 3155–3184.
9. Sijbesma R. P., Nolte R. J. M. Synthesis of concave receptors derived from diphenylglycoluril // Rec. Trav. Chem. Pays-Bas. – 1993. – V. 112. – P. 643–647.
10. Buc[бензо-18-краун-6]-4,5-илметил-1,3,4,6-дифенилгликольурил – первый представитель нового класса бис(краун-эфиров): синтез и кристаллическая структура его комплекса с пикратом натрия / Н. Г. Лукьяненко, В. Н. Пастушок, М. М. Ботошанский, М. С. Фонарь, Ю. А. Симонов // Журн. неорг. химии. – 2006. – Т. 51, № 12. – С. 2018–2025.
11. Vincenti M. Special feature: perspective. Host-guest chemistry in the mass spectrometer // J. Mass Spectrom. – 1995. – Vol. 30, № 7. – P. 925–939.

Л. С. Кікоть¹, О. Ю. Ляпунов²

¹Одеський національний університет імені І. І. Мечнікова, кафедра органічної хімії, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна, e-mail: kikit-leonid@yandex.ru

²Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

НОВІ КРАУНОВІСНІ МОЛЕКУЛЯРНІ КЛІПСИ НА ОСНОВІ ДИФЕНІЛГЛІКОЛЬУРИЛУ

Резюме

Отримані нові представники молекулярних кліпс на основі дифенілгликольурилу, які включають залишки дибензо-18-краун-6. За попередніми даними синтезовані сполуки можуть бути ефективними комплексонами по відношенню до катіонів металів та/або параквату.

Ключові слова: краун-етер, дифенілгликольурил, дибензо-18-краун-6, молекулярна кліпса, паракват.

L. S. Kikot¹, A. Yu. Lyapunov²

¹Odessa I. I. Mechnikov National University, Department of Organic Chemistry, Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082 Ukraine. E-mail: kikit-leonid@yandex.ru

²A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lustdorfskaya doroga, 86, Odessa, 65080 Ukraine

NEW CROWNCONTAINING MOLECULAR CLIPS BASED ON DIPHENYLGLYCOLURIL

Summary

New molecular clips representatives based on the diphenylglycoluril which include dibenzo-18-crown-6 have been obtained. According to the preliminary data the synthesized compounds could serve as efficient complexones for metal cations and/or paraquat.

Keywords: crown ether, diphenylglycoluril, dibenzo-18-crown-6, molecular clip, paraquat.