

Э. В. Ганин

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛОВ
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С АМИДОСУЛЬФОКИСЛОТОЙ

На основании образования соединений включения — 18,19-бенз-1,16-диаза-4,7,10,13-тетраоксациклоэйкоса-17,20-диона с амидосульфокислотой и водой состава 1 : 1 : 1 при взаимодействии 11...20-членных макроциклических оксиэтилен-амидов фталевой кислоты с амидосульфокислотой установлено, что эффективными в образовании соединений «гость—хозяин» являются 18...20-членные оксиэтиленовые макрогетероциклы, имеющие в составе гетероциклической полости шесть кислородных атомов.

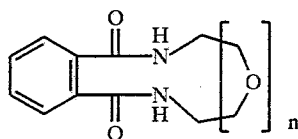
Обнаружением способности краун-эфиров («хозяев») к образованию с протонодонорными молекулами («гостями») кристаллических молекулярных соединений «гость—хозяин» [1, 2], основой связывания которых является система водородных связей, введен нетрадиционный класс гетероциклических систем, реакционная способность которых зависит от размера, стерического и стереоэлектронного строения полости макрогетероцикла. На примере 18-краун-6 в работе [3] указаны требования к «гостю», обеспечивающие связывание им кислородсодержащего краун-эфира. Так, «гостю» необходимо быть СН, NH, OH-протонодонорной молекулой невысокой молекулярной массы с заметным дипольным моментом. Характеристики краун-эфиров, обеспечивающие эффективное взаимодействие «гость—хозяин», в литературе не обсуждены.

Для выявления существенных признаков кислородсодержащих краун-эфиров, обеспечивающих связывание ими протонодоноров в соединениях «гость—хозяин», «гостевой» моделью выбрана амидосульфокислота, как вполне соответствующая требованиям, выдвинутым в работе [3]. Являясь сильной кислотой с pK_a 0,130 (25 °C) [4], в растворах и твердом состоянии она имеет строение цвиттер-иона ($H_3N^+S^-O_3$). Свойства «гостя» позволяют выявить границы эффективной реакционной способности («макроциклический эффект» [5]) кислородсодержащего краун-эфира в обсуждаемом взаимодействии. В ряде работ [6—9] при взаимодействии 12...24-членных кислородсодержащих краун-эфиров, их бензо- и циклогексаноаналогов с амидосульфокислотой в водно-спиртовой среде с выходами, близкими к количественным, выделены стабильные кристаллические соединения включения «гость—хозяин» эквимольного состава со следующими «хозяевами» (расстояние от атома N амидосульфокислоты до средней плоскости гетероатомов краун-эфира, Å): 12-краун-4 (2,979...3,130 — укороченные контакты; состав «гость—хозяин», 6 : 4 [6], 15-краун-5 (1,76 [7]), бензо-15-краун-5 (1,86 [7]), 18-краун-6 (0,97 [8]), бензо-18-краун-6 (0,98 [8]), бензоциклогексано-18-краун-6 (не определено [9]), *цис-син-цис*-диастереомер дициклогексано-18-краун-6 (1,58 [8]), *цис-анти-цис*-диастереомер дициклогексано-18-краун-6 (1,97 [8]). В соединениях «гость—хозяин» 18-членные краун-эфиры связаны «катионной» частью амидосульфокислоты тремя классическими водородными связями — через каждый следующий кислородный атом гетерокольца [8]. Для 15-членных краун-эфиров способ связывания с «гостем» носит коллективный (би- и

трифуркированный) характер, причем отстояние компонент, отражающее эффективность связывания, в последнем случае заметно больше, чем в соединениях, образованных аналогичными 18-членными циклогомологами. В соединении включения амидосульфокислоты с 12-краун-4 состава 6 : 4 две молекулы «гостя» в связывании с «хозяином» участия не принимают и расположены в стороне от центра плоскости гетерокольца «хозяина», выполняя роль сольвента [6]. Увеличенные расстояния между компонентами, способ координации и неполное связывание «гостя» в соединении «гость—хозяин» делает последний объект неклассическим, а 12-краун-4, тем самым, вехой эффективности краун-эфиров в обсуждаемом взаимодействии. Содержащие восемь кислородных атомов 22- и 24-членные краун-эфиры соединений включения «гость—хозяин» с амидосульфокислотой не образуют, ограничивая выбор краун-эфиров, пригодных к связыванию «гостей» с одной протонодонорной группой в соединения «гость—хозяин».

С учетом характера связывания и отстояния компонент в рассмотренных объектах эффективными для стабилизации протонодонорного «гостя» в соединении «гость—хозяин» можно считать содержащие шесть кислородных атомов краун-эфиры 18-членные, 15-членные — пригодными.

В подтверждение изложенного и выявления приоритета размера или числа кислородных атомов полости макрогетероцикла проведено взаимодействие 11-, 14-, 17- и 20-членных макроциклических оксиэтилендиамидов фталевой кислоты Ia—г, содержащих 3,4,5 и 6 кислородных атомов в гетерокольце соответственно, с амидосульфокислотой в водно-метанольной среде. Образование стабильного кристаллического соединения включения «гость—хозяин» лишь в случае использования 20-членного, содержащего шесть кислородных атомов, макроциклического диамида Ig указывает на приоритетную роль в связывании числа электронодонорных кислородных атомов в гетерокольце краун-соединения.



Ia—г

Ia n = 1, б n = 2, в n = 3, г n = 4

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектр записан на спектрометре ИКС-29 в таблетке КВг. Спектр ПМР зарегистрирован на приборе Tesla BS-467 в CDCl_3 , внутренний стандарт ГМДС. ТСХ проведен на пластинках Silufol, элюент метанол—хлороформ, 1 : 8, с проявлением нингидрином при 200 °С. При ТСХ образец разрушается и диамид Ig проявляется бурым, амидосульфокислота — серым пятном на розовом фоне с R_f 0,51 и 0,46 соответственно. Макроциклические диамиды Ia—г получены как описано в работе [10].

Соединение включения 18,19-бенз-4,7,10,13-тетраоксациклоэйкоса-17,20-диона с амидосульфокислотой и водой состава 1 : 1 : 1. К раствору диамида Ig (366 мг, 1 ммоль) в 20 мл метанола при 64 °С добавляют раствор амидосульфокислоты (97 мг, 1 ммоль) в 5 мл воды и оставляют кристаллизоваться при 20 °С. Выход соединения включения 435 мг (90%), $T_{\text{пл}}$ 166...168 °С. ИК спектр: 3420 (H_2O), 3290 (NH), 1625 (CO), 1100 cm^{-1} (COC); согласно данным работы [11], ν СО диамида Ig 1640 cm^{-1} . Спектр ПМР: 3,10 (2H, с, H_2O); 3,97 (20H, м, CH_2O и CH_2N); 7,60 (2H, уш. с, NH); 7,80 (4H, м, Ph); 8,50 (3H, уш. с, H_3N^+). Найдено, %: C 44,71; H 6,40; N 8,93; S 6,80. $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{S}$. Вычислено, %: C 44,90; H 6,49; N 8,73; S 6,66. Нагревание 100 мг образца при 100 °С и давлении 0,1 мм рт. ст. в течение 1 ч приводит к убыли 3,8% его массы, что соответствует потере 1 моль воды (вычислено 3,75%).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cram D. J., Cram J. M.* // *Acc. Chem. Res.* — 1978. — N 11. — P. 8.
2. *Химия комплексов «гость—хозяин». Синтез, структуры и применения / Под ред. Ф. Фетгле и Э. Вебера.* — М.: Мир, 1988. — 511 с.
3. *Elbasyony A., Brügge H. J., Deuten K., Dickel M., Knochel A., Koch K.U., Kopf J., Melzer D., Rudolph S.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1983. — Vol. 105. — P. 6568.
4. *Руководство по неорганическому синтезу: В 6 т. / Под ред. Г. Брауэра.* — М.: Мир, 1985. — Т. 2. — С. 338.
5. *Яцимирский К. Б.* // *ТЭХ.* — 1980. — Т. 16. — С. 34.
6. *Simonov Y. A., Fonari M. S., Dvorkin A. A., Malinowsky T. I., Lipkowski J., Ganin E. V.* // *J. Incl. Phenomena.* — 1993. — Vol. 16. — P. 315.
7. *Дворкин А. А., Симонов Ю. А., Сувинска К., Липковский Я., Малиновский Т. И., Ганин Э. В., Котляр С. А.* // *Кристаллография.* — 1991. — Т. 36. — С. 62.
8. *Fonar M. S., Simonov Y. A., Dvorkin A. A., Malinowsky T. I., Ganin E. V., Kotlyar S. A., Makarov V. F.* // *J. Incl. Phenomena.* — 1989. — Vol. 7. — P. 613.
9. *Ганин Э. В., Макаров В. Ф., Котляр С. А., Лукьяненко Н. Г.* // *Укр. хим. журн.* — 1990. — Т. 56. — С. 440.
10. *Ганин Э. В., Аникин В. Ф., Камалов Г. Л.* // *ХГС.* — 1981. — № 6. — С. 846.
11. *Аникин В. Ф., Ганин Э. В., Розынов Б. В., Захарова Р. М., Камалов Г. Л.* // *ХГС.* — 1982. — № 2. — С. 246.

Физико-химический институт
защиты окружающей среды и человека
Министерства образования и НАН Украины,
Одесса 270100

Поступило в редакцию 17.04.97