

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОАЗАКРАУН-ЭФИРОВ С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ, АММОНИЯ И АНИОНОМ ФТОРА



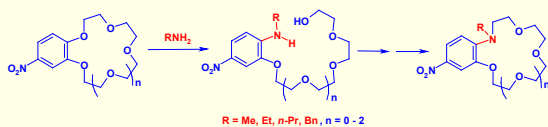
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

С.К. Сазонов¹, С.Н. Дмитриева¹, Н.А. Курчаев¹,
Л.Г. Кузьмина², А.И. Ведерников¹, С.П. Громов¹

¹ Центр фотохимии РАН, ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Мос
² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва



ВВЕДЕНИЕ: Ранее нами был разработан синтез нитропроизводных *N*-алкилбензоазакраун-соединений методом ступенчатой трансформации макроцикла нитробензоазакраун-эфиров и изучены пространственная структура и комплексообразующие свойства полученных соединений по отношению к катионам металла и аммония [1-5].



В настоящей работе всесторонне исследована эффективность протекания реакции *N*-деметилирования нитро-*N*-метилбензоазакраун-эфиров под действием иодида аммония в безводном MeCN при нагревании. Сопоставлены структурные особенности и комплексообразующие характеристики полученных нитробензоазакраун-эфиров содержащих *N*-H группу, *N*-алкильных производных бензоазакраун-эфиров, а также ряда модельных соединений.

1 Исследование эффективности протекания реакции *N*-деметилирования нитро-*N*-метилбензоазакраун-эфиров.

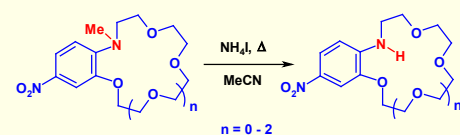
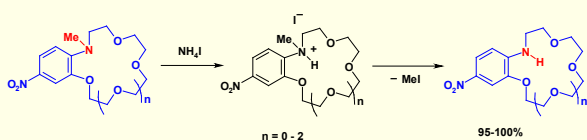


Таблица 1. Условия реакции деметилирования *N*-метилбензоазакраун-эфиров и модельных нитроанилинов.

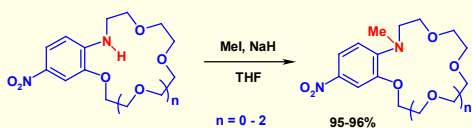
Исходное соединение	Температура, °С	Время, ч	Возврат исходного, %	Степень превращения, %	Выход ^а продукта, %
	82	100	0	95	95
	130	55	0	95	95
	82	100	0	0	0
	130	100	0	100	100
	82	100	78	19	88
	130	100	57	41	96
	130	255	0	98	98
	82	100	100	0	0
	82	100	100	0	0
	130	100	100	0	0
	82	100	27	71	98

^а В пересчёте на вступившее в реакцию исходное соединение.
^б Реакцию проводили без NH₄I.
^с Реакцию проводили в присутствии Bu₄N⁺.

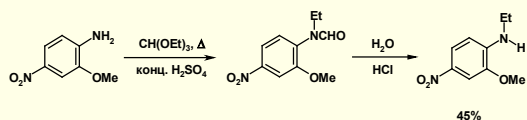
2 Предполагаемый механизм образования *N*-деметилированных нитробензоазакраун-эфиров.



3 Обратная реакция *N*-метилирования нитробензоазакраун-эфиров.



4 Синтез модельного *N*-этил-2-метокси-4-нитроанилина.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №16-03-00267), Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26) и программы президиума РАН № 38.

5 Пространственное строение нитробензоазакраун-эфиров в MeCN-*d*₃.

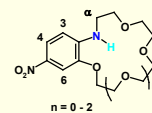
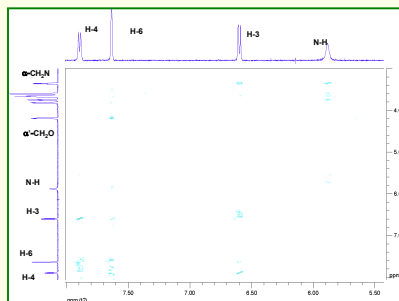
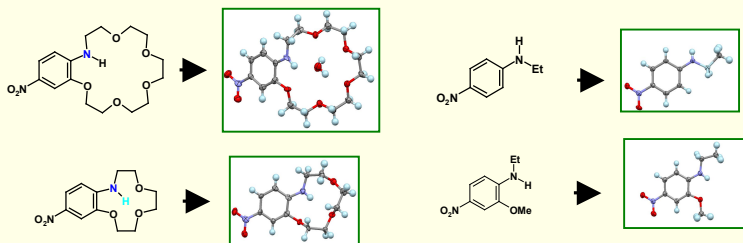


Рис. 1. Фрагмент NOESY спектра нитробензоазакраун-15-краун-5-эфира, MeCN-*d*₃.

6 PCA нитробензоазакраун-эфиров и модельных нитроанилинов.



7 Константы устойчивости азакраун-эфиров с катионами щелочных, щелочноземельных металлов, ионами (этил)аммония.

Таблица 2.

Лиганд	log K _f (log K _f)						
	NH ₄ ⁺	EtNH ₃ ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺
	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	-	1.7	0.9
	1.8	1.2	-	2.6	0.7	2.3	1.4
	1.7	1.4	-	2.7	1.9	3.8	4.2 (1.6)
	2.5	1.9	1.7	3.0	2.6	4.4	>5
	2.3	1.5	1.7	3.2	2.1	4.2	4.6
	3.8	3.6	2.5	3.6	4.2	>5	>5

* Опубликованные данные [3, 4]

ЯМР ¹H-титрование в MeCN-*d*₃

8 Константы связывания нитробензоазакраун-эфиров и модельных нитроанилинов с анионом фтора (в составе Bu₄N⁺F⁻·3H₂O).

Таблица 3.

Лиганд	log K _{fluo}	
	DMSO- <i>d</i> ₆	MeCN- <i>d</i> ₃
	1.8	1.9
	1.9	2.0
	1.8	1.9
	2.0	2.1
	2.0	1.9

ЯМР ¹H-титрование

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

- Разработан метод синтеза новых нитробензоазакраун-эфиров реакцией *N*-деметилирования нитропроизводных *N*-метилбензоазакраун-эфиров под действием иодида аммония при нагревании в безводном MeCN, позволяющий получать целевые соединения с выходами 95-100%.
- Изучена пространственная структура полученных соединений методами ЯМР-спектроскопии и PCA. Найдена практически плоская геометрия атома азота макроцикла, в котором протоны NH-групп ориентированы строго внутрь макроцикла.
- Методом ЯМР ¹H-титрования исследованы комплексообразующие свойства нитробензоазакраун-эфиров по отношению к катионам щелочных, щелочноземельных металлов, ионам аммония и аниону фтора в MeCN-*d*₃. Установлено, что нитробензоазакраун-эфиры в качестве комплексообразователей на указанные катионы существенно уступают *N*-алкильным производным с тем же размером макроцикла, но способными связывать анион фтора за счёт образования водородных связей с NH-фрагментами макроциклов.
- Полученные нитропроизводные бензоазакраун-эфиров представляют интерес в качестве синтонов для синтеза функциональных производных по атому азота макроцикла.

Литература:

- [1] Gromov S. P., et al. *Synthesis*, 2003, 593.
- [2] Громов С. П. и др. *Журн. орган. хим.*, 2004, 1247.
- [3] Дмитриева С. Н. и др. *Изв. АН. Сер. хим.* 2010, 1167.
- [4] Дмитриева С. Н. и др. *Журн. орган. хим.*, 2011, 47, 1081.
- [5] Дмитриева С. Н. и др. *Изв. АН. Сер. хим.* 2015, 1726.

Лаборатория синтеза и супрамолекулярной химии фотоактивных соединений:

<http://suprachem.photonics.ru>

