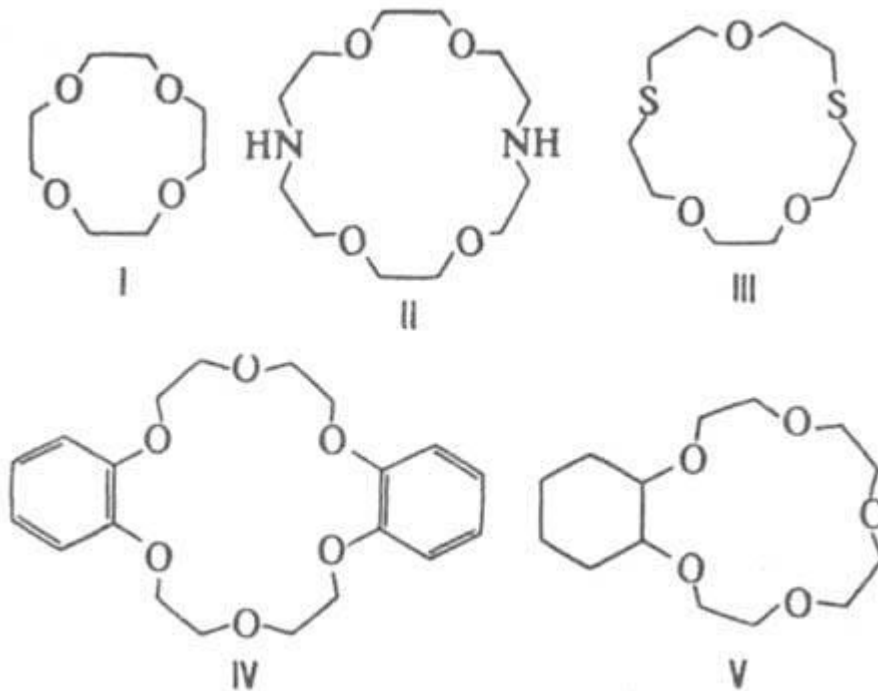


**Акцепторы катионов и
анионов. Краун-эфиры и
близкие структурные
аналоги: поданды,
лариат-эфиры.
Супрамолекулярная
фотоника**

КРАУН-ЭФИРЫ (краун-соединения), макрогетероциклич. соед., содержащие в цикле св. 11 атомов, из к-рых не менее 4 - гетероатомы, связанные между собой этиленовыми мостиками; являются полидентатными лигандами в комплексах с катионами металлов.



12-краун-4 (ф-ла I), 1,10-диаза-18-краун-6 (II), 1,7-дитиа-15-краун-5 (III), дибензо-18-краун-6 (IV), циклогексано-15-краун-5 (V).

По номенклатуре ИЮПАК, соед. I и II наз. соотв. 1,4,7,10,13-тетраоксациклододекан и 1,4, 10,13-тетраокса-7,16-диаза-циклооктадекан.

Немного о номенклатуре краун-эфиров

- 1) Указываем общее число атомов в цикле, затем через дефис – краун – и число гетероатомов**
- 2) При появлении гетероатома, отличного от O, этот гетероатом указывают перед основной частью. Например – 1,10-диаза-18-краун-6**

Свойства

-агрегатное состояние

-растворимость

**ЗНАЧЕНИЯ ЛОГАРИФМОВ КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ
КОМПЛЕКСОВ КРАУН-ЭФИРОВ С РАЗЛИЧНЫМИ
КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ**

Соединение	Р-ритель	Катионы						
		Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
15-Краун-5	H ₂ O	0,70	0,74	0,62	0,80	—	1,95	1,71
18-Краун-6	H ₂ O	0,80	2,03	1,56	0,99	0,5	2,72	3,78
	CH ₃ OH	4,36	6,05	5,35	4,62	2,51*	5,00*	6,00*
Дибензо- 18-краун-6	H ₂ O	1,16	1,67	1,08	0,83	—	1,00	1,95
	CH ₃ OH	4,36	5,00	—	3,55	—	—	4,28
Диаза-18- краун-6	CH ₃ CN	4,30	4,32	3,37	2,48	—	2,56	2,97
	CH ₃ OH	1,00	2,04	1,20	—	—	—	—

* Р-ритель – 70%-ный водный р-р CH₃OH.

Получение краун-эфиров

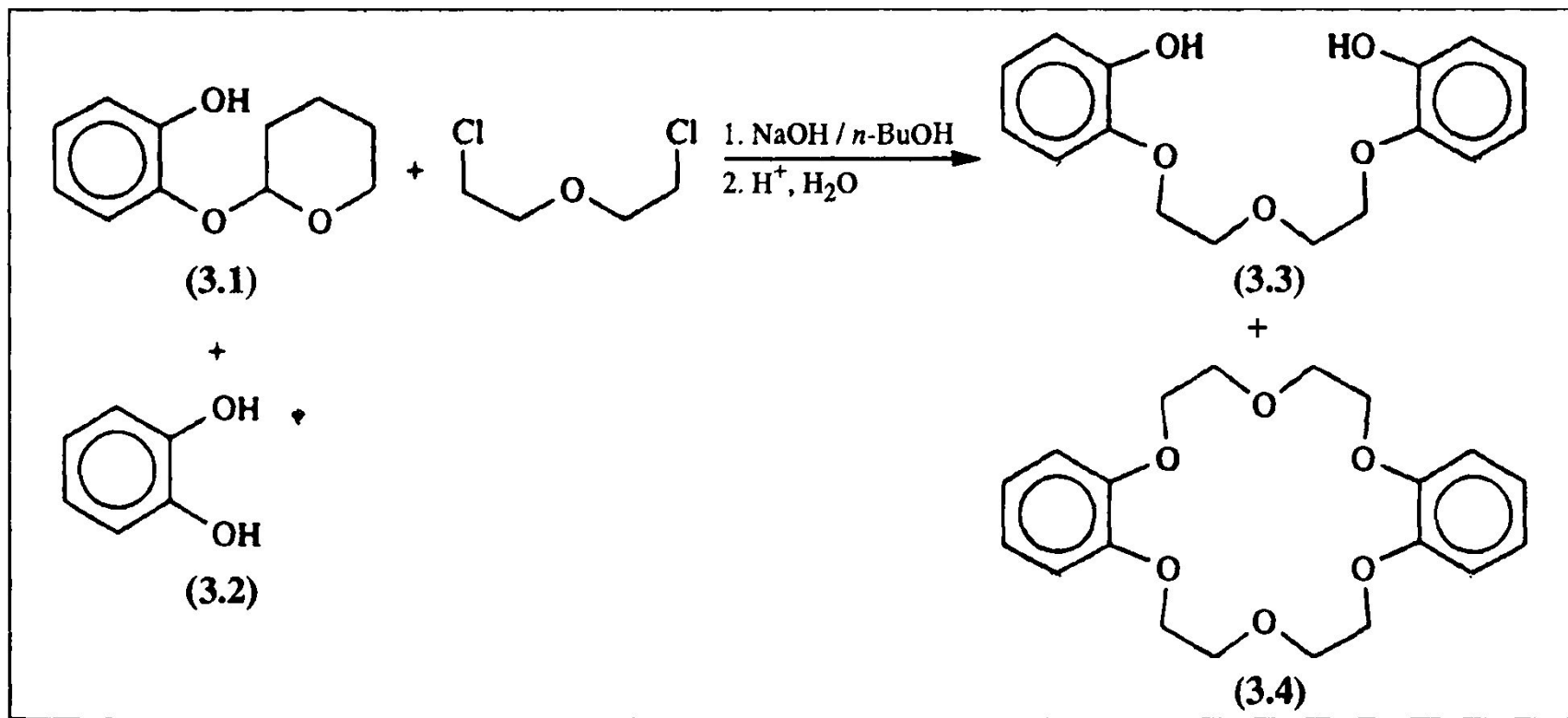
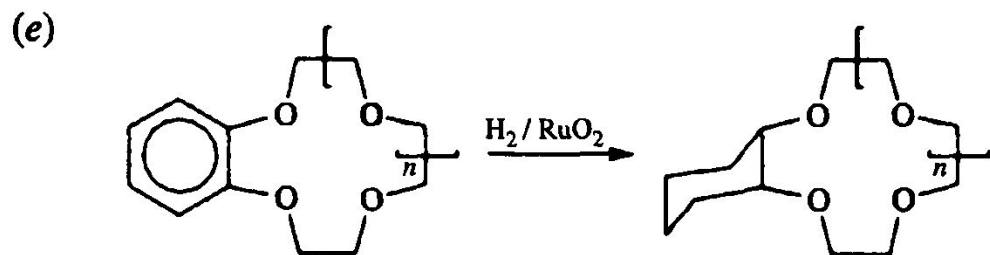
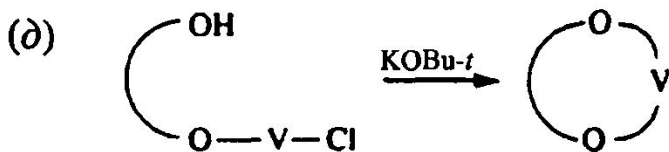
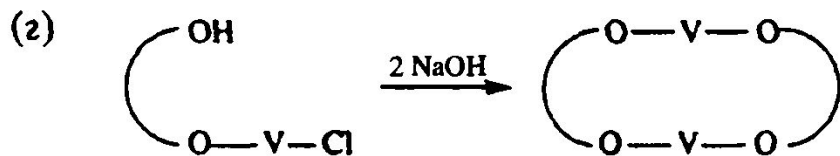
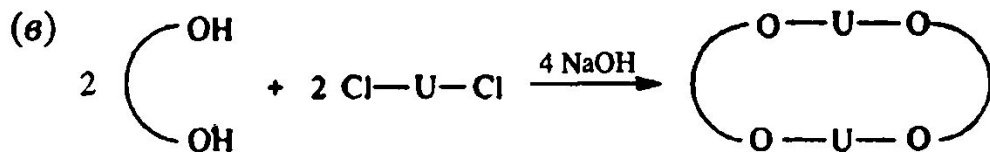
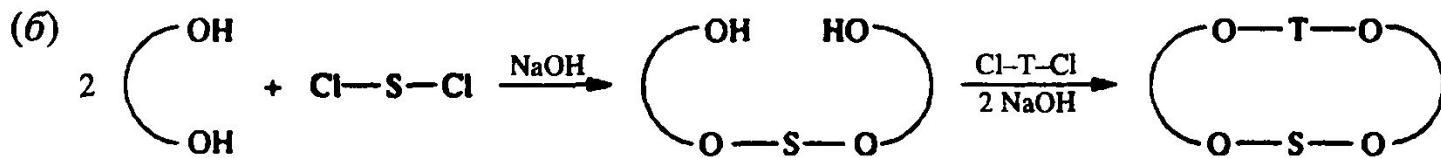
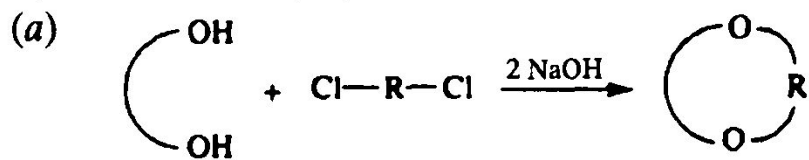
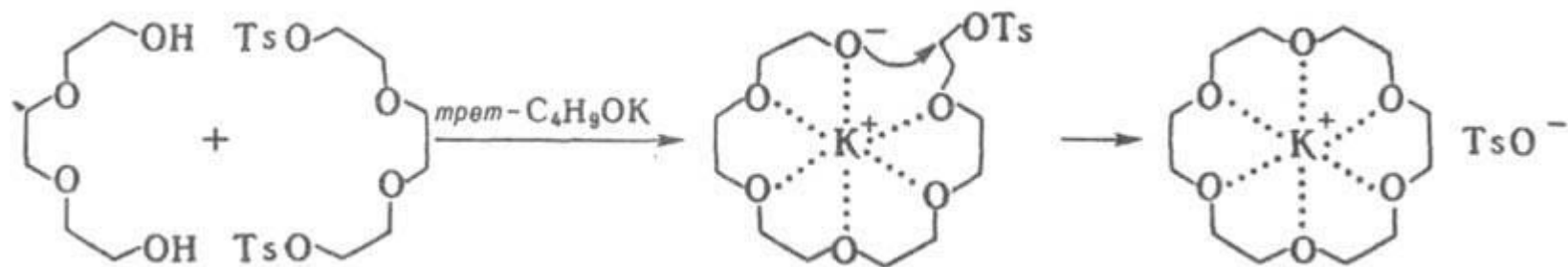
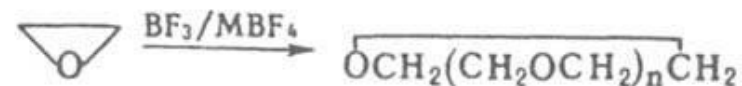
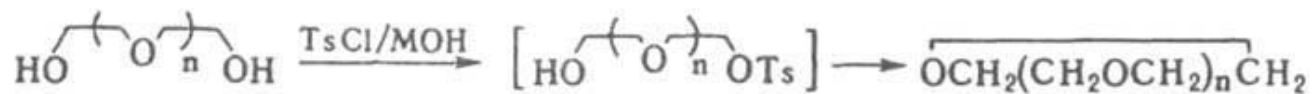
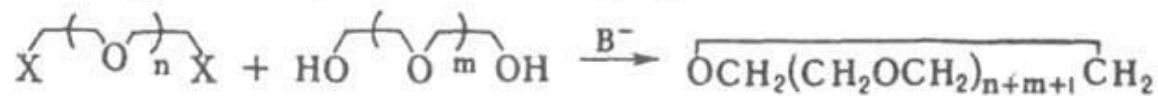
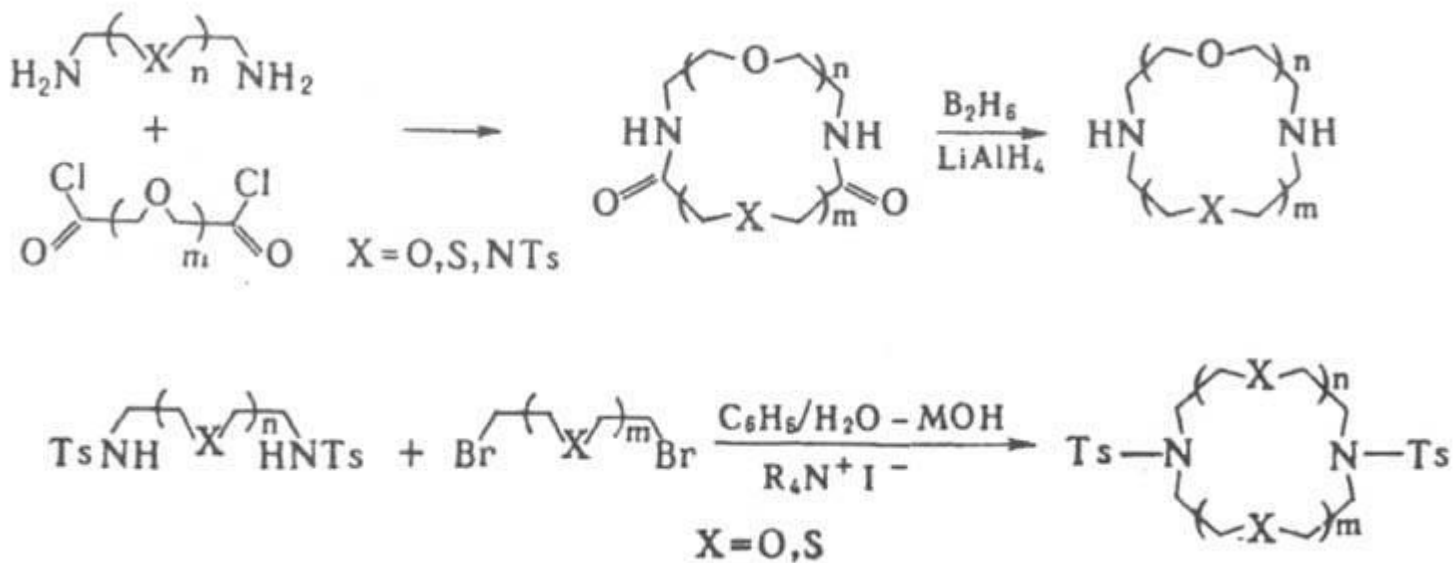


Схема 3.1. Синтез первого краун-эфира, дибензо-18-краун-6 (по Pedersen C., 1967)





Азакраун-эфиры получают: 1) ацилированием ди- или полиаминов с частично защищенными аминогруппами хлорангидами дикарбоновых к-т в условиях большого разбавления с послед. восстановлением образующихся макроциклич. диамидов: 2) алкилированием дитозилдиаминов дигалогенопроизводными или дитозилатами гликолей в присут. гидридов или гидроксидов щелочных металлов, а также в условиях межфазного катализа, напр.: Тиакраун-эфиры получают из тиааналогов полиэтиленгликолей аналогично обычным краун-эфирам или алкилированием дитиолов дигалогенидами или дитозилатами в присут. оснований.



Применение краун-эфиров определяется их способностью избирательно захватывать катионы определенного типа и размера

- 1) Селективная экстракция сложных смесей
- 2) межфазный катализ
- 3) В медицине- для селективного связывания цезия-137 и стронция-90.
- 4) Переработка отходов ядерных производств.
- 5) Аналоги ионофоров
- 6) Элек

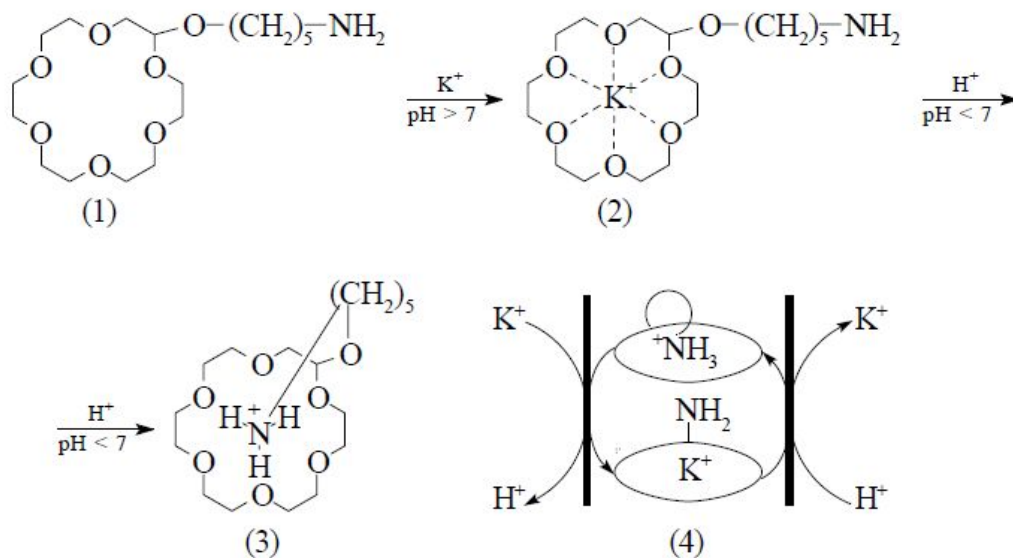


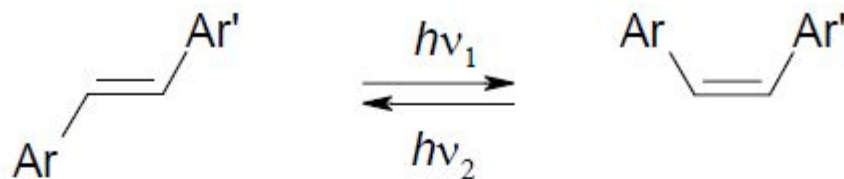
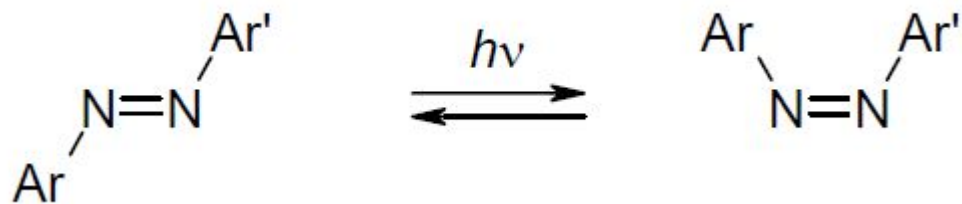
Рис. 2. Схема действия pH-откликающегося ионофора

6) Супрамолекулярная фотоника

В настоящее время формируется новое научно-техническое направление — молекулярная инженерия, призванная создавать молекулярные устройства и машины различного назначения.

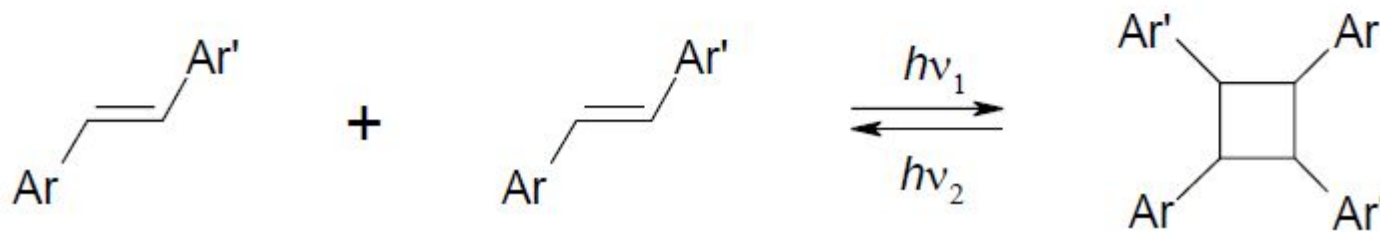
Молекулярными устройствами называют структурно организованные и функционально интегрированные молекуляр-ные системы, представляющие значительный интерес с точки зрения их применения в области супрамолекулярной технологии и нанотехнологии. Они могут быть использованы для создания молекулярных механизмов и машин для генерации, преобразования и передачи энергии и движения на наноуровнях, а также для создания наноинструмента для контроля, диагнос-тики нанокочеств материалов . Наиболее удобным способом управления молекулярными устройствами и машинами является свет, который можно легко регулировать как по длине волны, так и по количеству. Фоточувствительные системы играют значительную роль в живой природе. Так, они обеспечивают фотосинтез, зрение, фототропизм растений и фототаксис бактерий. Природная фоточувствительная система состоит как бы из двух основных блоков: **фотоантенны**, поглощающей квант света, и **функционального блока**, который воспринимает изменения, произошедшие в фотоантенне после поглощения кванта света. Поэтому в природной фоточувствительной системе свет выполняет роль пускового механизма, приводящего в действие целый ряд жизненно важных процессов. Искусственные фоточувствительные системы строятся

В качестве фотоантенн в них изучались фотохромные производные бисантраценов], спиросоединений, но чаще всего использовали производные азобензола.

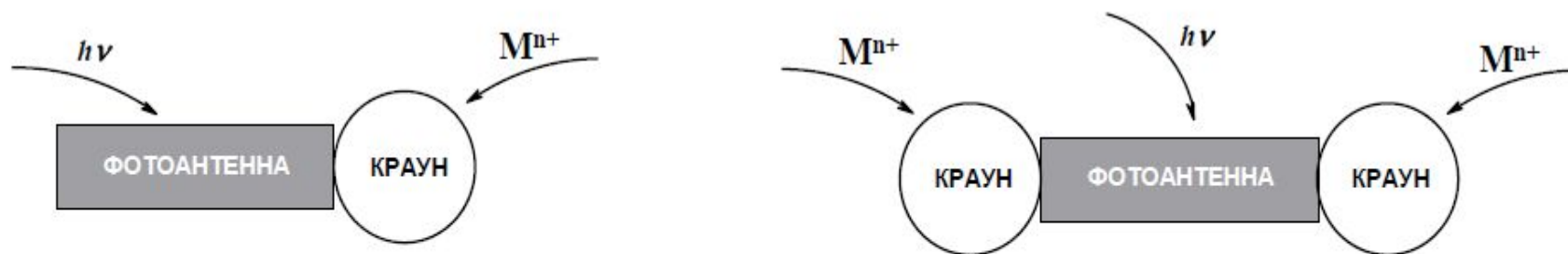


транс-изомер

цис-изомер



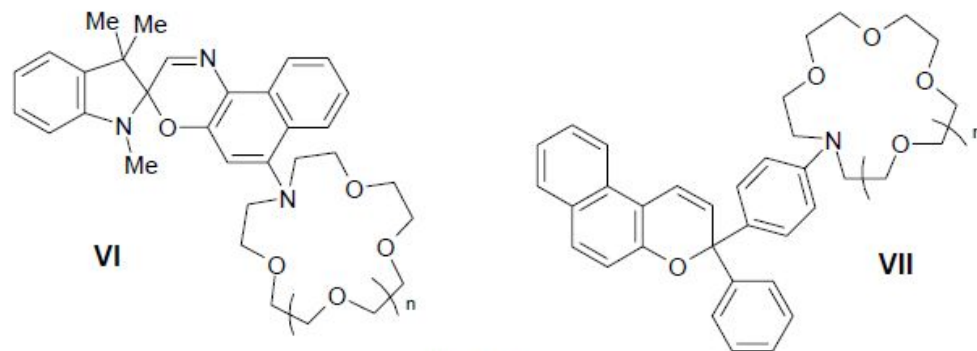
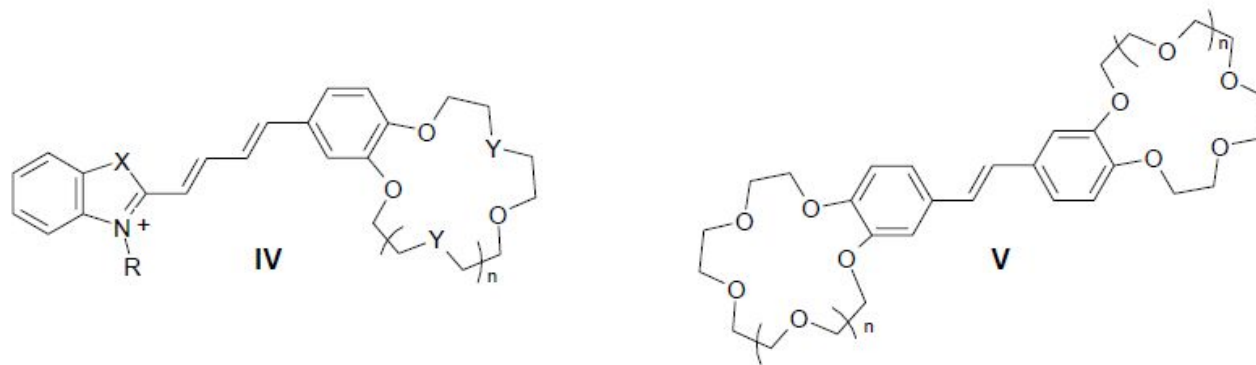
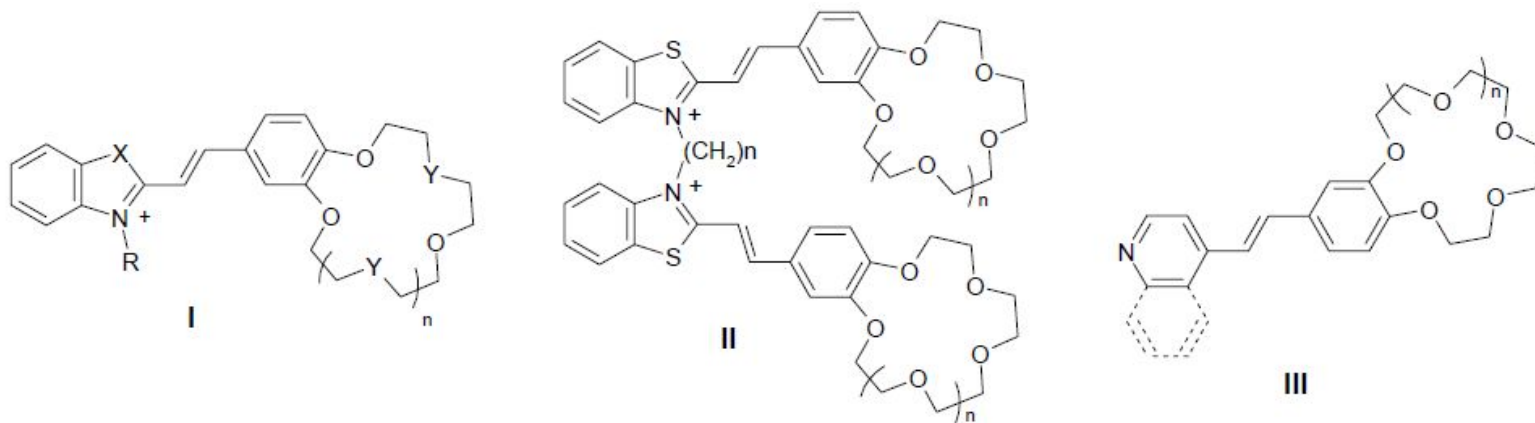
В качестве функционального блока в искусственных светочувствительных системах чаще всего используют краун-соединения. Это макроциклические соединения, содержащие гетероатомы с неподеленными электронными парами, которые способны дотироваться на образование координационных связей с ионом металла. Одним из фундаментальных свойств этих молекул является их способность вместе с ионами или другими молекулами к самосборке в растворах в системы более высокой степени сложности [Таким образом, фотопереклюаемые молекулярные устройства на основе соединений, способных к фотоструктурным (фотохромным) превращениям, и краун-соединений схематично могут быть представлены следующим образом: это гибридные молекулы, которые должны содержать в качестве



фотопереклюаемые молекулярные устройства

Если связать ковалентными связями фрагменты краун-соединения и фотохромного соединения таким образом, чтобы, по крайней мере, один гетероатом макроцикла находился в сопряжении с хромофором, то самосборка в растворах в супрамолекулярные структуры позволит изменять спектральные и фотохимические характеристики фотохромного фрагмента молекулы, а с помощью света в свою очередь можно будет управлять самосборкой таких краунсодержащих молекул. Этим условиям удовлетворяют новые типы искусственных светочувствительных систем на основе неописанных ранее краунсодержащих и несодержащих краун-эфирный фрагмент стироловых, бисстириловых и бутадиенильных красителей, гетарилфенилэтиленов, дигетарилэтиленов, стильбенов, содержащих фотопереключаемую двойную углерод-углеродную связь, а также спиронафтоксазинов и нафтопиранов, способных к фотоиндуцированной электроциклической реакции.

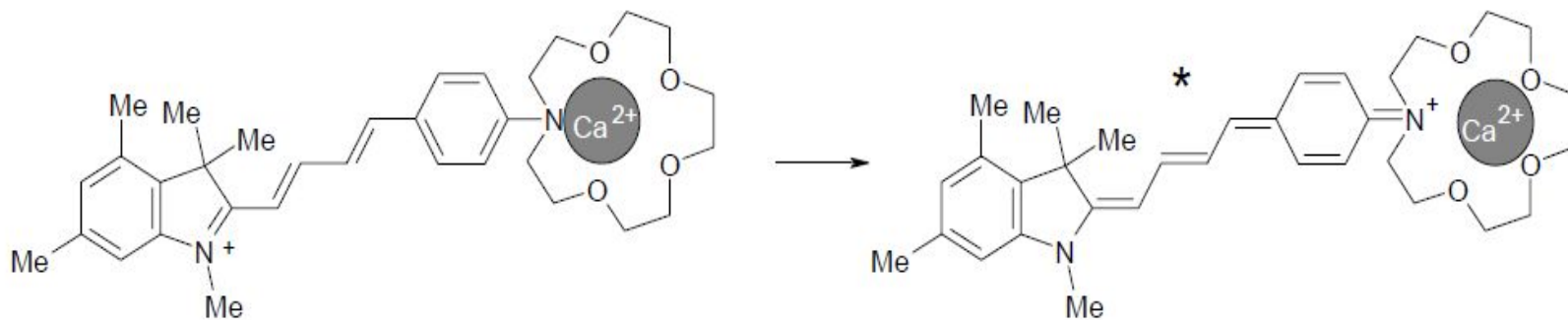
В системах первого типа - в краунсодержащих стироловых красителях (I) варьировали гетероциклический остаток, заместители при атоме азота гетероциклического остатка, размер и природу краун-эфирного фрагмента. Второй изученный тип систем – бискраунсодержащие стироловые красители (II), в которых два фрагмента красителя соединены ковалентным мостиком. В случае оба краун-эфирных фрагмента способны одновременно участвовать в комплексообразовании.



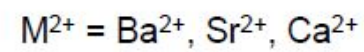
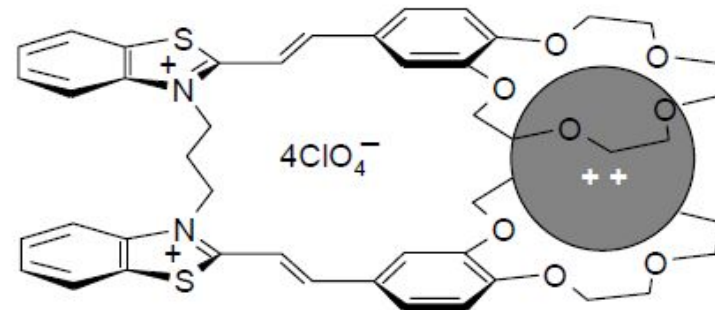
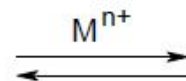
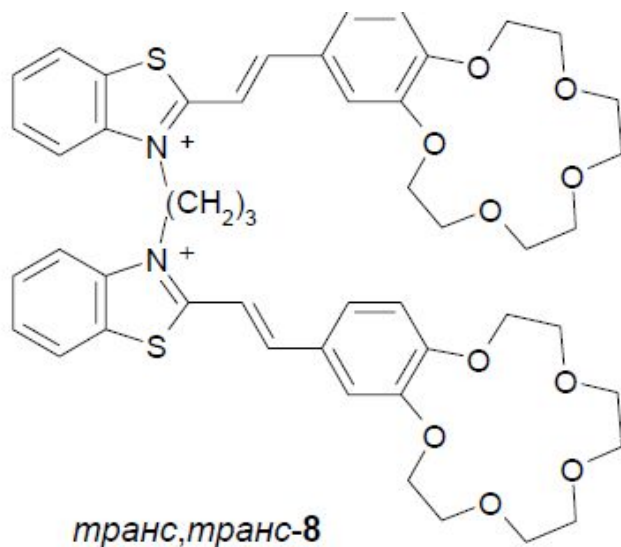
$n = 1, 2$

Третий тип светочувствительных систем – краунсодержащие гетарилфенилэтилены (III), в которых использовались различные гетероциклические остатки и краун-эфирные фрагменты. Четвертый тип – краунсодержащие бутадиенильные красители (IV), в которых варьировались гетероциклический остаток, заместитель у атома азота и краун-эфирный фрагмент. В бискраунсодержащих стильбенах (V), спиронафтоксазинах (VI) и нафтопиранах (VII) варьировали размер краун-эфирных фрагментов.

В ряду бутадиенильных красителей обнаружили пример фотоуправляемого молекулярного устройства со временем переключения 20 пс. В комплексе красителя (2) ион кальция имеет координационные связи со всеми гетероатомами (схема 4), однако при облучении светом связь кальций-азот разрывается в результате реакции фотодиссоциации и вновь образуется при переходе из возбужденного в основное состояние

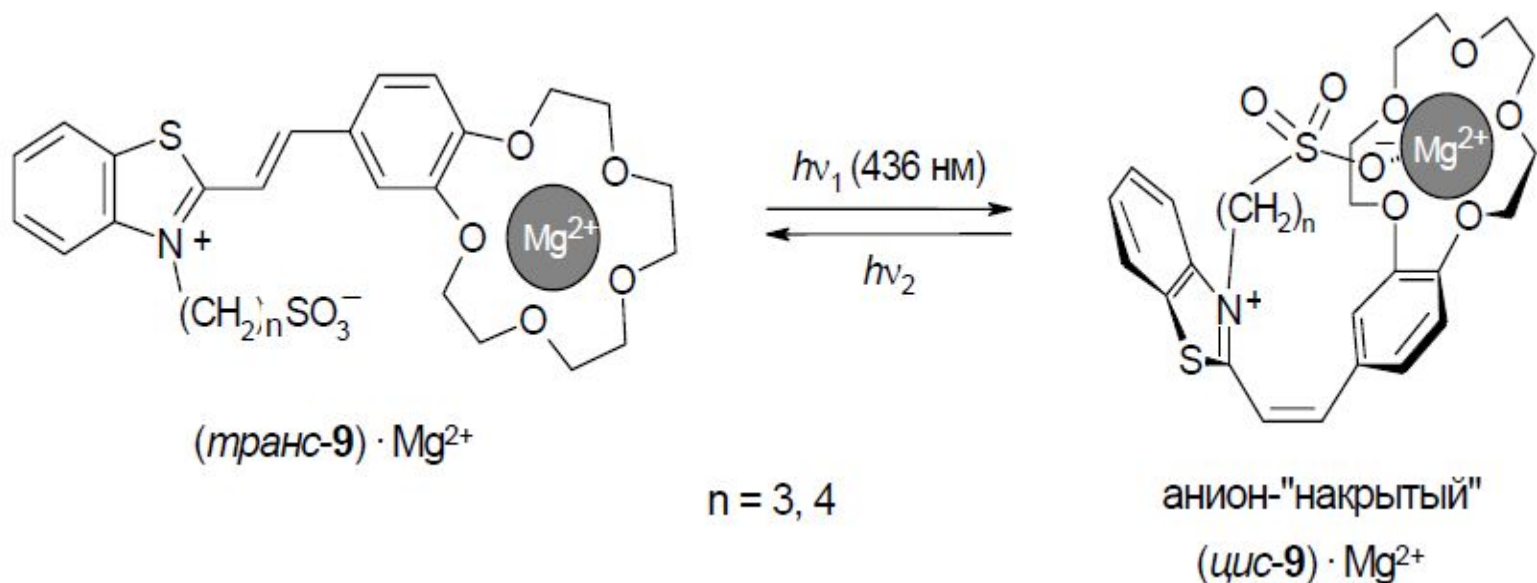


МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПИНЦЕТЫ



Анион-накрытые комплексы.

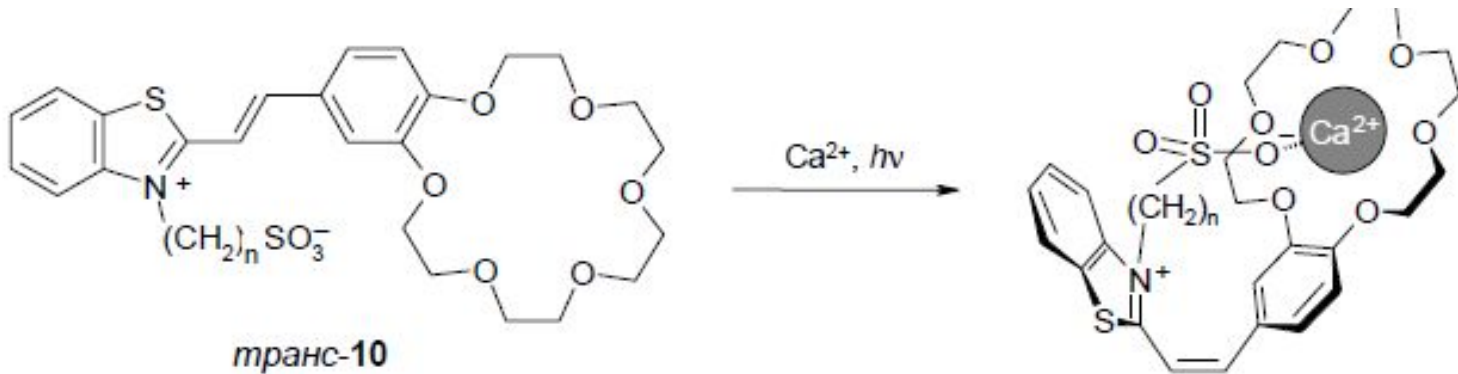
В случае стирилового красителя (9, $n = 3$), у атома азота которого находится заместитель с терминальной сульфогруппой, обладающей лигандными свойствами наблюдали очень интересное поведение. Эта группа в транс-форме красителя не способна дотягиваться до иона металла, находящегося в краун-эфирной полости, однако в цис-форме образуется достаточно прочная координационная связь с ионом металла. Такой анион-“накрытый” комплекс при комнатной температуре стабилен.

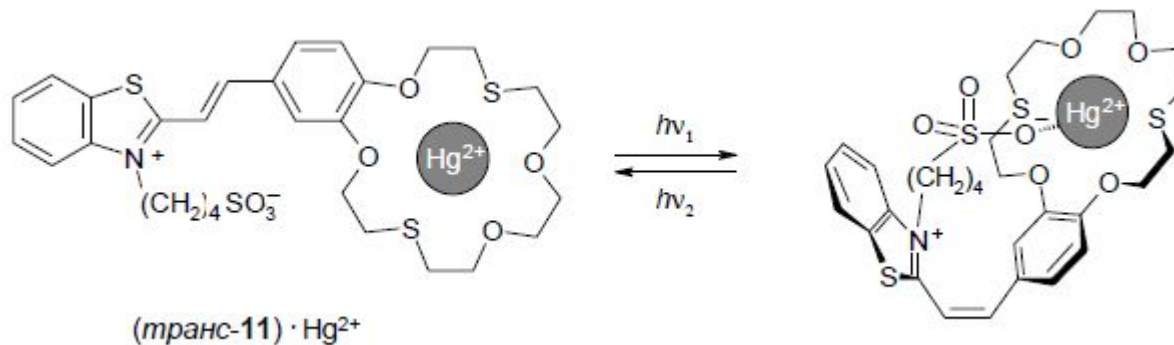


При этом длинноволновые максимумы поглощения транс- и цис-формы отличаются очень сильно, почти на 70 нм, что позволяет осуществлять полное молекулярное фотопереключение из транс- в цис-форму и обратно с высокими квантовыми выходами ($\phi \sim 0.5$).

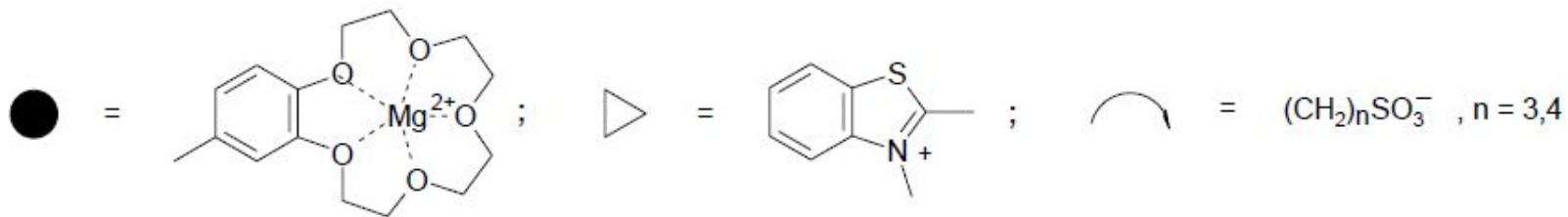
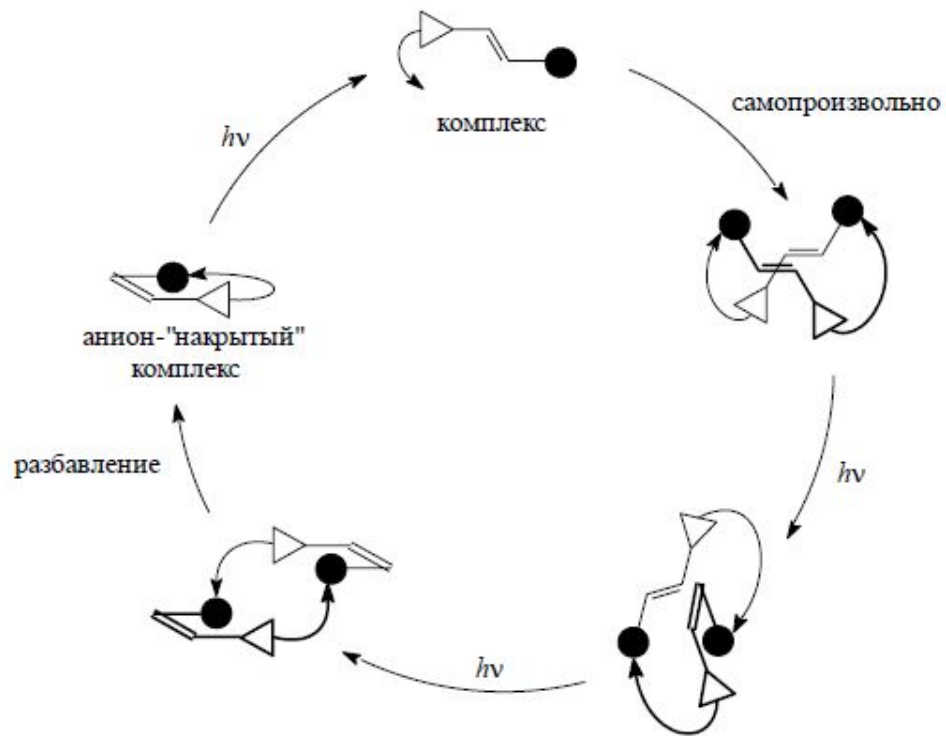
Еще одним интересным свойством красителя было то, что его цис-форма способна связывать ион металла в 500 раз более прочно, чем транс-форма. В результате с помощью света мы можем управлять реакцией комплексообразования, которая сама по себе не является фоточувствительной. Такие супрамолекулы принято называть фотоуправляемыми или фотопереключаемыми молекулярными устройствами. Впервые были получены на основе краунсодержащих стироловых красителей фотопереключаемые молекулярные устройства

Образование анион-“накрытых” комплексов является ионселективной реакцией. Например, краситель (10) образует прочный анион-“накрытый” комплекс с ионом кальция (схема 8), но не образует с ионом магния. Дитиакраунсодержащий краситель образует анион-“накрытый” комплекс с ионом ртути, но не образует комплекса с близким по размеру ионом кальция





Более детальные исследования поведения краунсодержащих стироловых красителей в присутствии ионов металлов и при облучении показали, что процессы, происходящие в растворе, достаточно сложны (схема 10). Внизу схемы представлены условные обозначения функциональных фрагментов. В присутствии ионов металлов красители собираются самопроизвольно в димерные комплексы, в которых протекает фотоизомеризация стироловых красителей, причем для полной изомеризации димерного комплекса в анион-“накрытый” комплекс необходимо два кванта света. Образующийся анион-“накрытый” комплекс может быть вновь превращен в транс-форму при облучении светом с более короткой длиной волны



ПОДАНДЫ (Феггле, Вебер,

1979)

Подандами называют ациклические хозева с центрами связывания в виде «подвесок». Простейшие поданды – это ациклические аналоги краун-эфиров; например, диметилловый эфир пентаэтиленгликоля (3.11) подобен 18-краун-6 или его диольному аналогу (3.12).

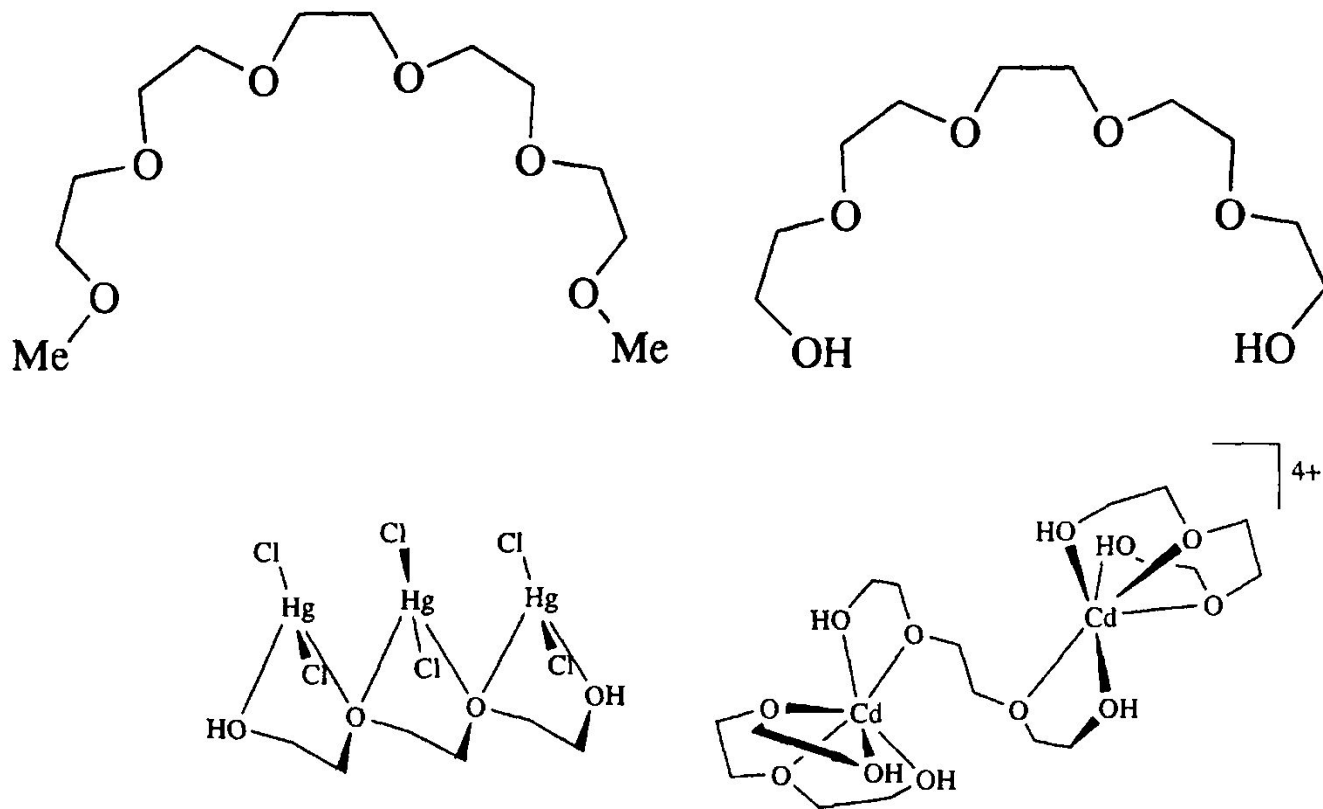
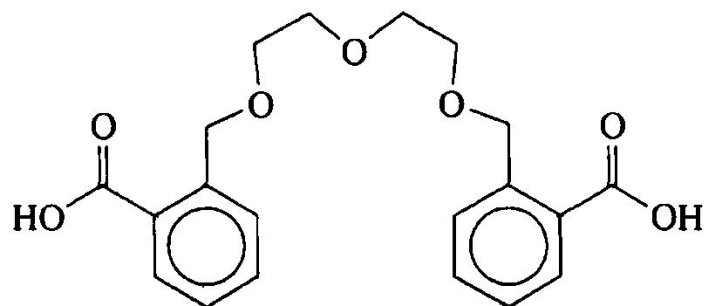


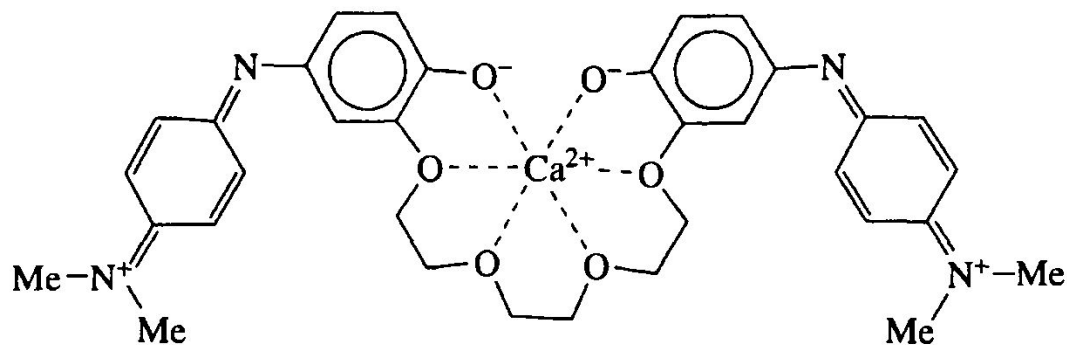
Рис. 3.5. Чередующиеся координационные формы простого подандного тригидроксиэтиленгликоля

Теория жесткой концевой группы

Из-за высокой конформационной гибкости подандов эти молекулы могут находиться в виде конформеров, в которых лишь часть активных центров образует связи с гостем. При введении на концы молекул жестких (в смысле их обязательного участия в комплексообразовании) функциональных групп (арилом, сложным эфиром, амидом и т.д.) то возникает более строгая организация в строении поданда и/или внутренней координационной сферы «ГОСТЯ»

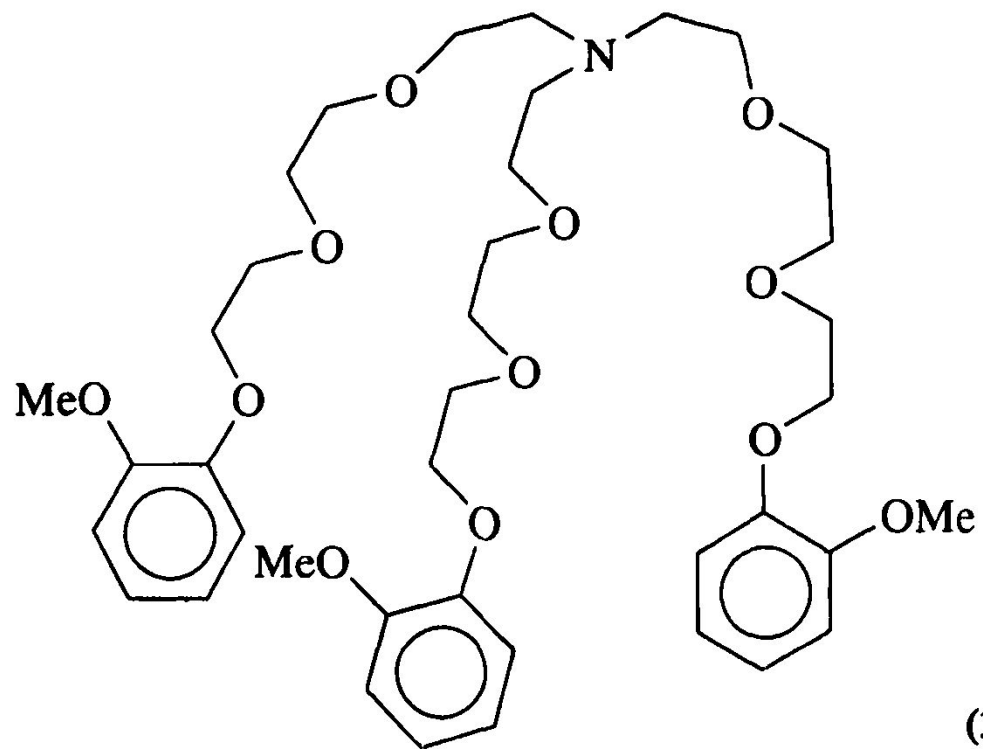


(3.15)



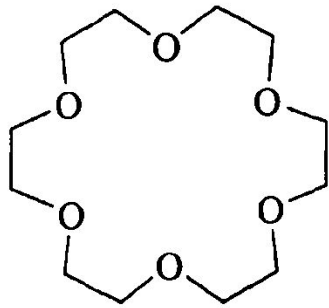
(3.16)

Триподальные молекулы способны к более полному инкапсулированию "гостя"



(

Лариат-эфиры (la reata – веревка)

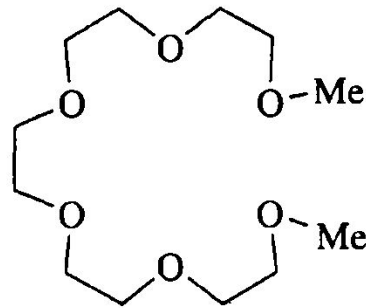


18-Краун-6

(3.6)

lg K

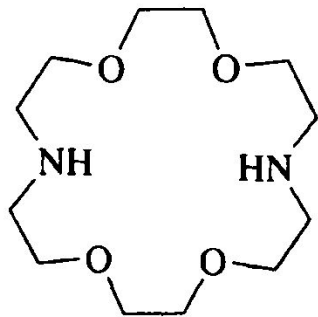
6.08



Диметилловый эфир
пентаэтиленгликоля (EG5)

(3.11)

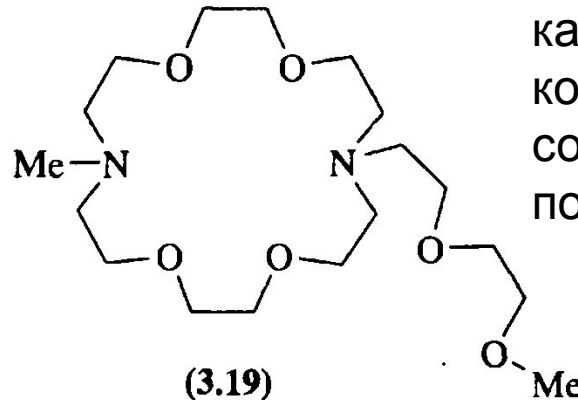
2.3



(3.18)

lg K

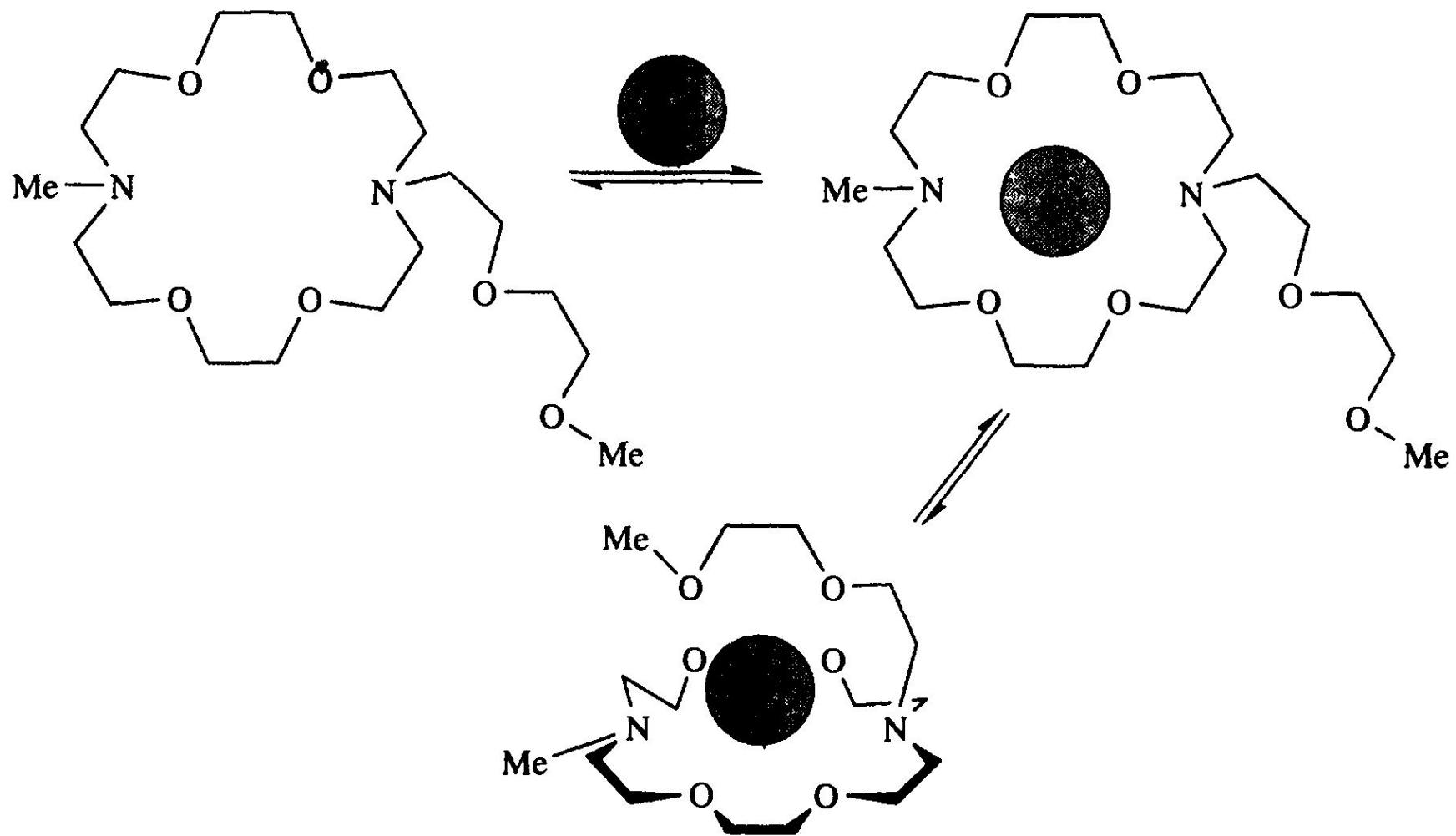
2.04



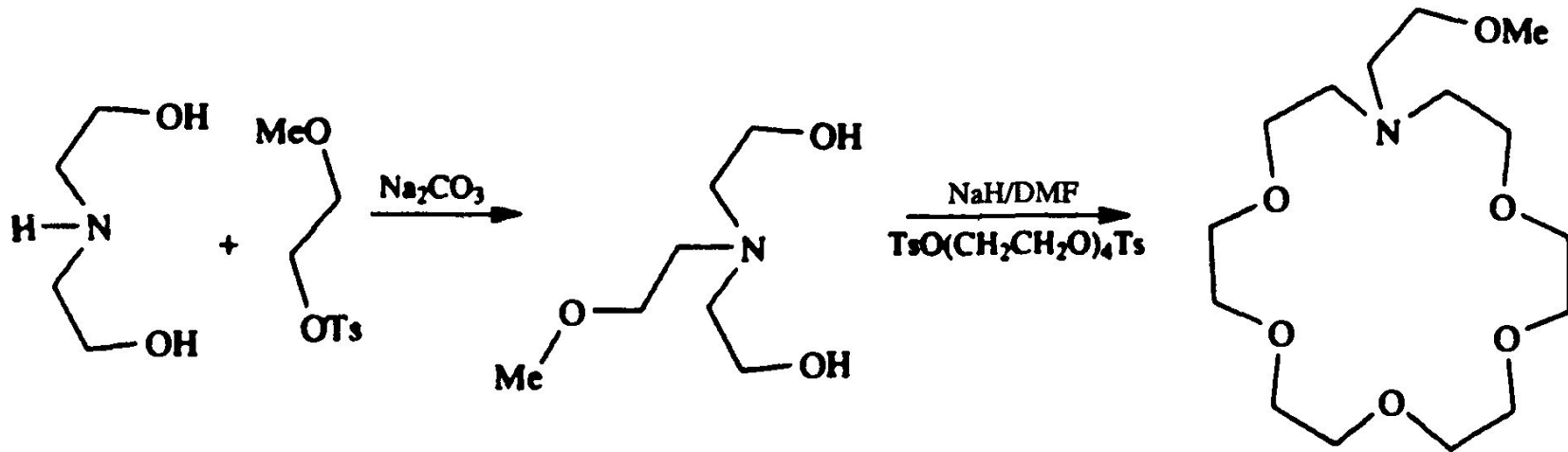
(3.19)

4.8

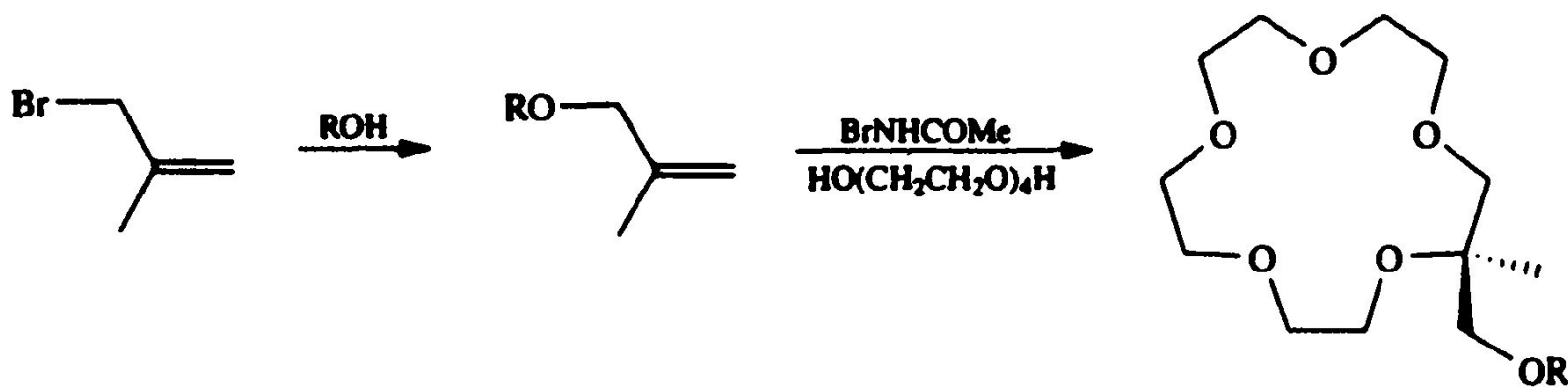
Термин лариат-эфир относится к краун-эфиру или похожему макро-циклическому производному с одним или более дополнительных фрагментов, введенных для увеличения его способности к катионному комплексообразованию путем создания при связывании подобия трехмерной структуры



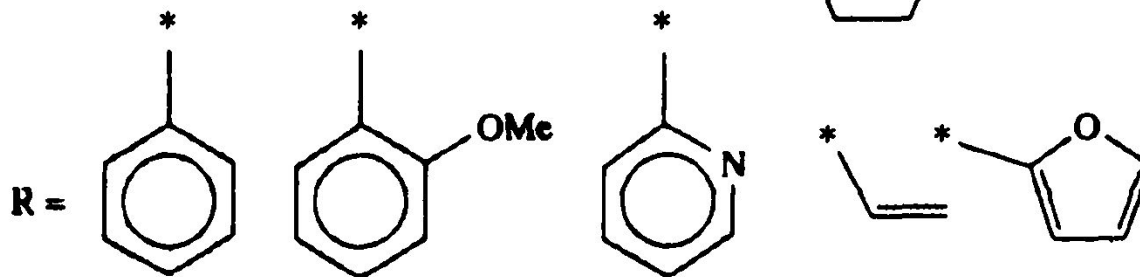
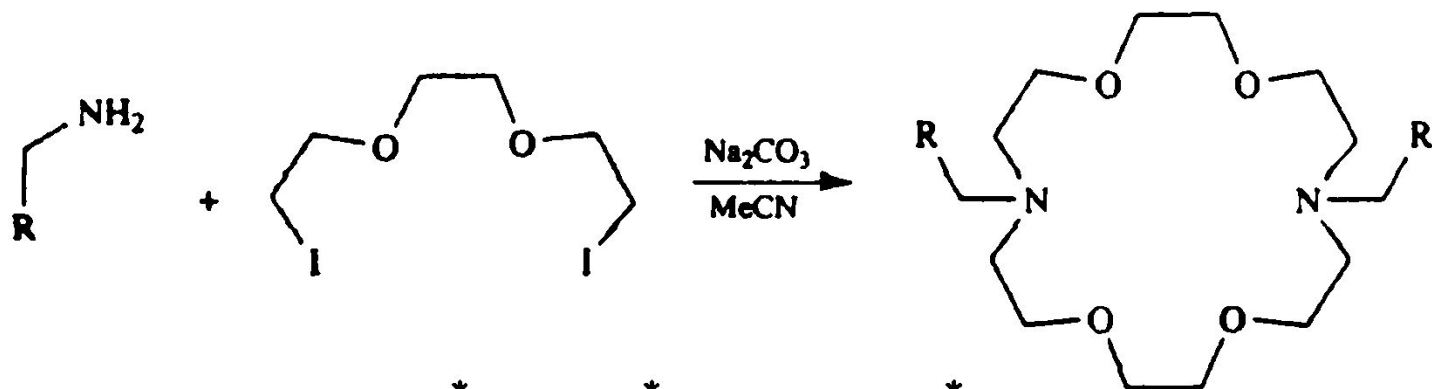
(a)



(b)

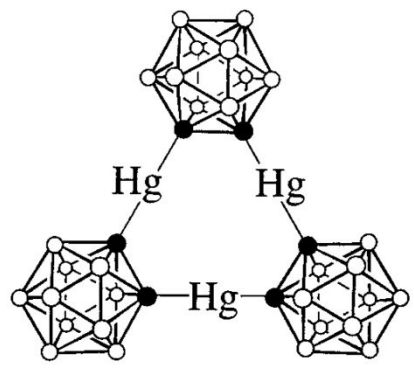
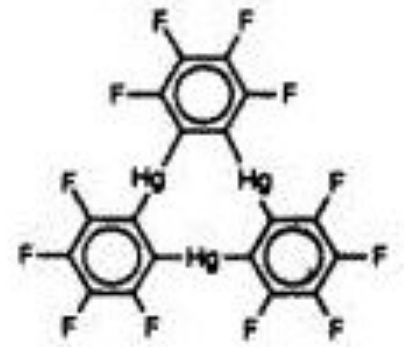
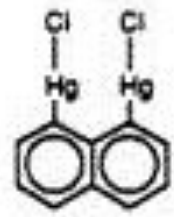
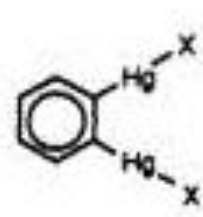
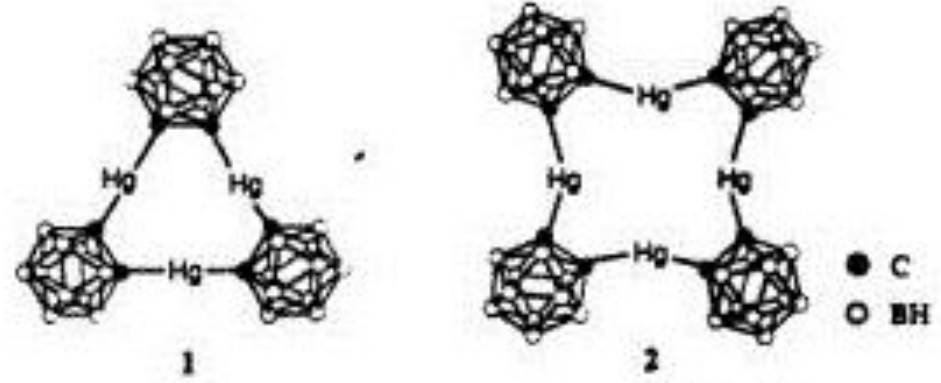
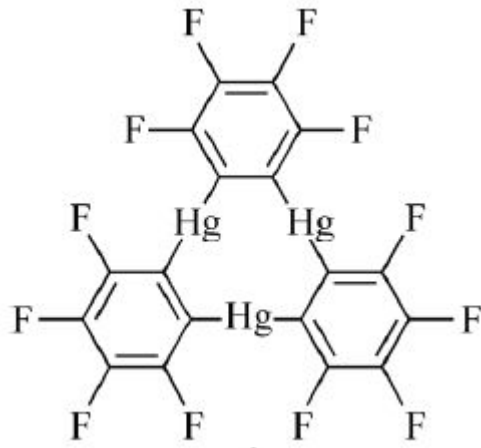


Бибрахиальные лариат-эфиры



(* – место прикрепления)

АНТИКРАУ НЕТ

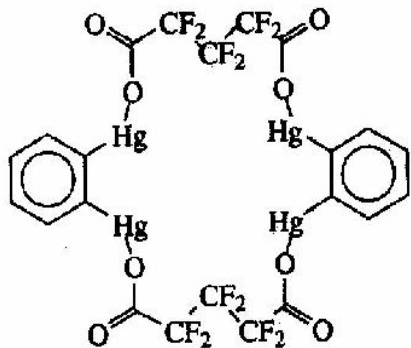


● C ○ BH

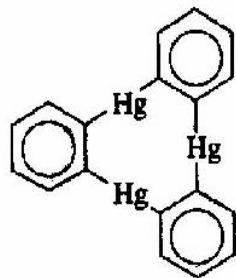
Highly sensitive and selective chloride liquid/polymeric membrane electrodes are described that employ [9]-mercuracarborand-3 (MC3), a neutral preorganized macrocyclic Lewis acid, as the anion carrier.

Anal. Chem. 1999, 71, 1371-1377

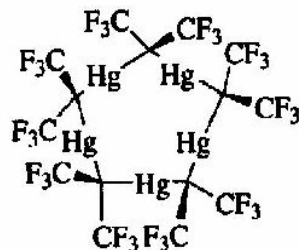
Figure 1. Chemical structure of [9]mercuracarborand-3 ionophore.



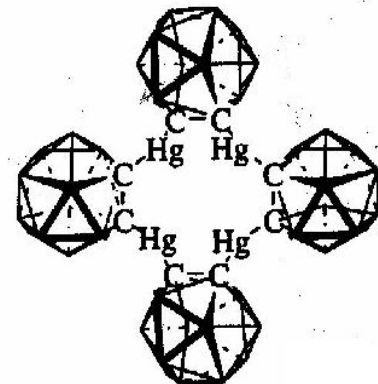
1



2



3



4

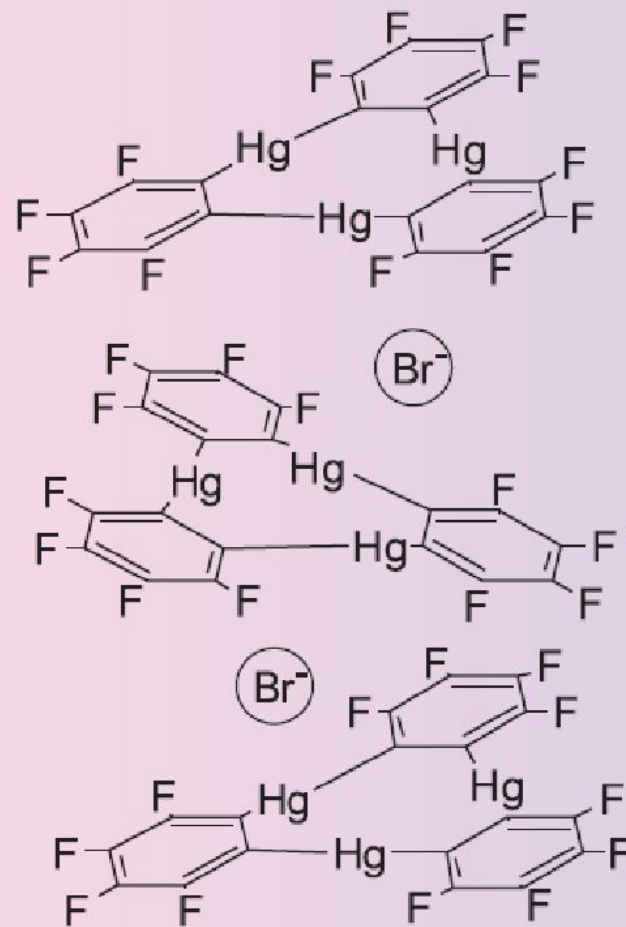
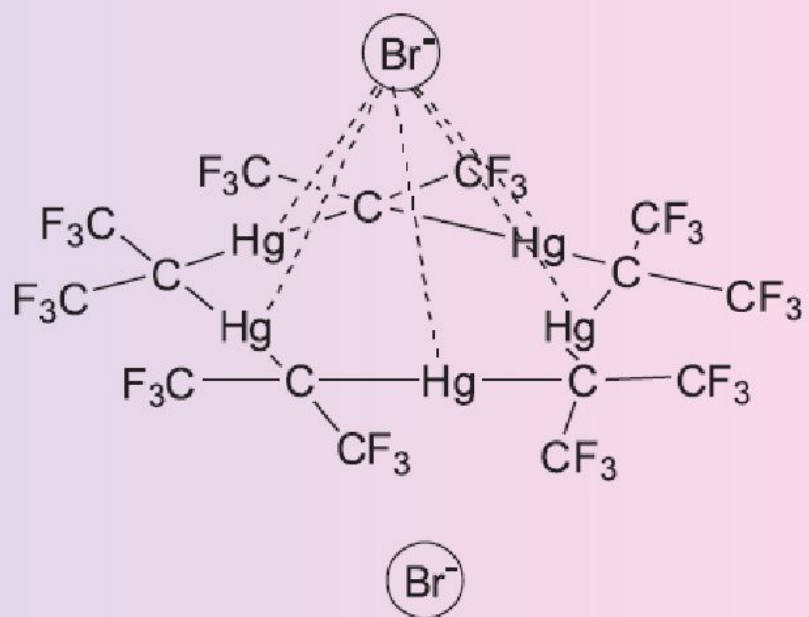
1) макроцикл связывает тетрагидрофуран (ТГФ) как гостя, который координируется с ртутным участком, имеющим свойства кислоты Льюиса. До сих пор неизвестно, выполняют ли эти молекулы ТГФ определенные функции при образовании антикрауна, получаемого с 81%-м выходом. Пока нет никаких данных о поведении при комплексообразовании анионов.

2) Соединение 2 дает 1:1-полимер с бромид-анионом в твердом состоянии, в котором анионы Br⁻ располагаются над плоскостью Hg₃ (структура типа «насед»). Длина связи Br – Br, равная 3.07 - 3.39 Å, значительно больше длины обычной ковалентной связи Hg - Br (~ 2.54 Å).

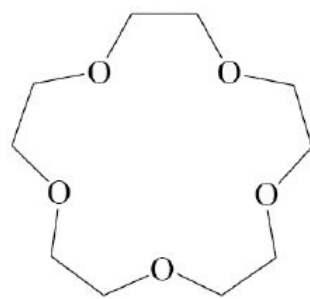
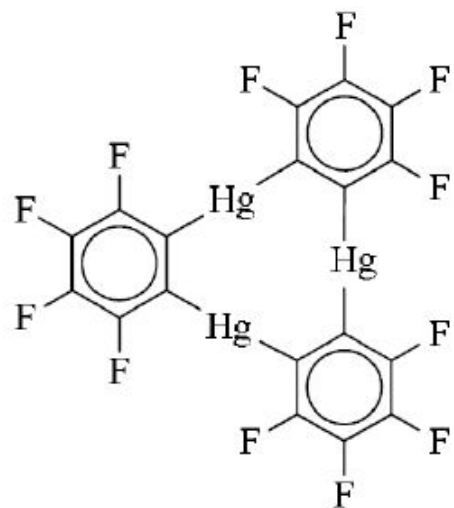
3) Комплекс соединения 3 с хлорид-ионом имеет 1:2-стехиометрию хозяин — гость. В этом комплексе два хлорид-аниона расположены над и под плоскостью Hg («насед»), причем первый анион взаимодействует с четырьмя, а второй — с тремя Hg-центрами/

4) Единственное соединение, которое реально капсулирует анион подобно краун-эфиру, - это производное тетракарборана, 4. Хлорид-ион хорошо соответствует полости кольца соединения ртуть-12-краун-4 (4) с длиной связей Hg — Cl, равной 2.94 Å.

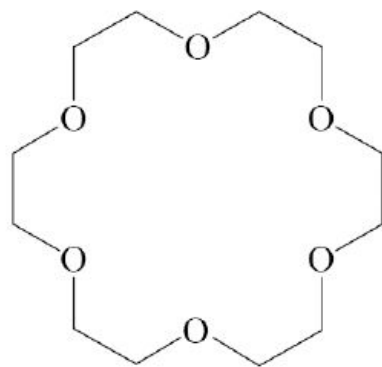
Аналогично иодид-ион образует двойной «насед» со стехиометрией 1:2, соответствующей большему



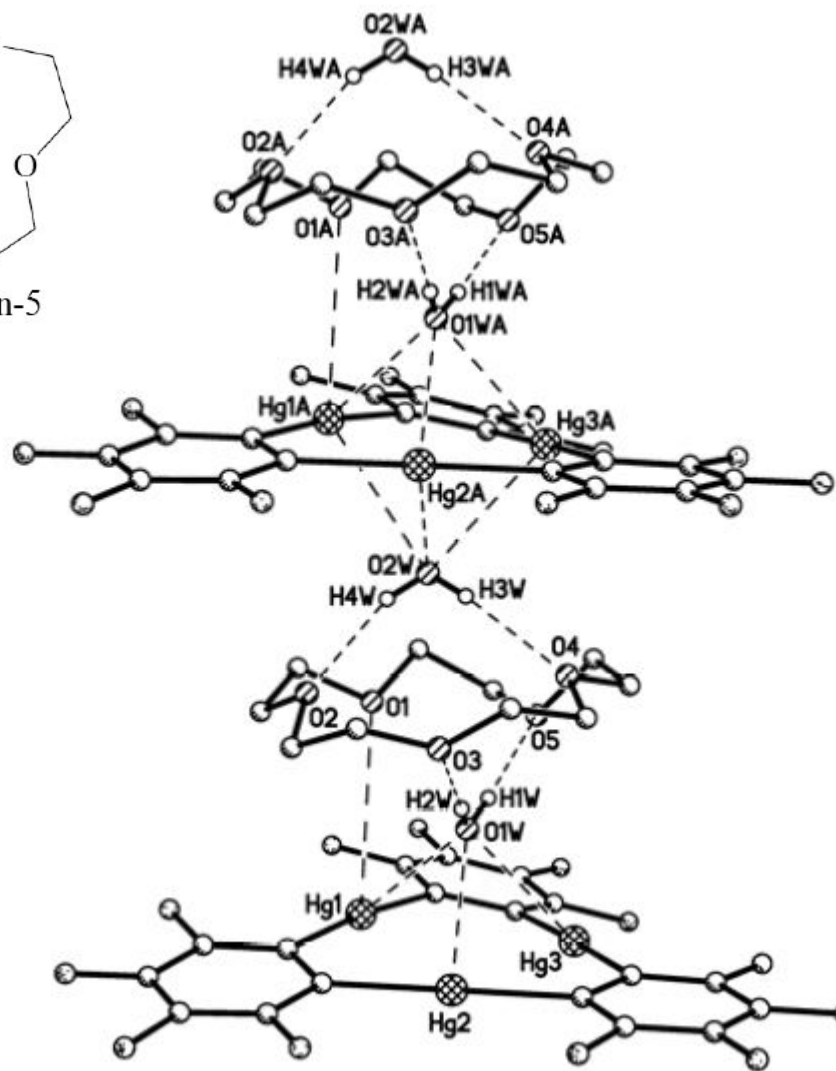
Анти-крауны, удерживающие анионы брома



[15]crown-5



[18]crown-6



Литература

:

Химия комплексов гость-хозяин: синтез, структуры и применения. М. Мир, 1988

Жан-Мари Лен. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск, Наука, 1998

Джонатан Стид, Джерри Этвуд. Супрамолекулярная химия, в 2х томах. М, Академкнига, 2007

Ibrahim H. A. Badr,[†] Martin Diaz,[‡] M. Frederick Hawthorne,[‡] and Leonidas G. Bachas. Mercuracarborand “Anti-Crown Ether”-Based Chloride-Sensitive Liquid/Polymeric Membrane Electrodes // Anal. Chem. **1999, 71, 1371-1377
DOI: 10.1021/ac980896e**