

УДК 547.491.6

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ 2,6-ДИЗАМЕЩЕННЫХ 1-ОКСА-4-ТИА-3,5-ДИАЗИН-4,4-ДИОКСИДОВ С СИММЕТРИЧНЫМИ ТРИАЗИНАМИ

Сажина Е.Н.

ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»,
Н. Новгород, e-mail: nntu@nntu.nnov.ru

Исследовано взаимодействие ряда 2,6-дизамещенных 1-окса-4-тиа-3,5-дiazин-4,4-диоксидов с N, N-дизамещенными цианоамидами в ароматических (бензол, толуол, хлорбензол, бензонитрил) и неароматических (тетрагидрофуран, хлороформ) растворителях. При ведении реакции в ароматических растворителях получены прочные комплексные соединения, которые включают в себя 1-окса-4-тиа-3,5-дiazин-4,4-диоксид, симметричный триазин и соответствующий растворитель (или без него) в соотношении 2:2:1. Молекулы, составляющие эти комплексы, связаны в единую энергетически выгодную супрамолекулярную систему за счет межмолекулярных сил. В неароматических растворителях аналогичные комплексы не были получены. Выявлены общие закономерности протекания реакции и свойства полученных соединений. Представлена схема превращения диоксидов и цианоамидов в исследуемом взаимодействии. Строение продуктов реакции доказано методами ИК- и ЯМР- спектроскопии, данными элементного анализа, методом РСА.

Ключевые слова: супрамолекула, гетероциклические аддукты, цианоамиды

SUPRAMOLECULAR COMPLEXES OF 2,6-DISUBSTITUTED 1-OXA-4-THIA-3,5-DIAZIN-4,4-DIOXIDES WITH A SYMMETRICAL TRIAZINES

Sazhina E.N.

Nizhegorodski state technical university the name of R.E. Alekseev, N. Novgorod,
e-mail: nntu@nntu.nnov.ru

To investigate the interaction of 2,6-disubstituted 1-oxa-4-thia-3,5-diazin-4,4-dioxide with N, N-disubstituted cyanamides in the aromatic (benzene, toluene, chlorobenzene, benzonitrile) and nonaromatic (tetrahydrofuran, chloroform) solvents. When conducting the reaction in aromatic solvents obtained solid complex compounds that include 1-oxa-4-thia-3,5-diazin-4,4-dioxide, symmetrical triazine and relevant solvent (or without it) in the ratio 2:2:1. The molecules that comprise these complexes are associated in a single energetically favorable supramolecular system at the expense of intermolecular forces. In nonaromatic solvents the similar complexes were not obtained. Revealed general regularities of the reaction and properties of the obtained compounds. Given the scheme of transformation of dioxides and cyanamides in the studied interaction. The structure of the reaction products was proved by IR and NMR spectroscopy, elemental analysis data, x-ray method.

Keywords: supramolecule, heterocyclic adducts, cyanamides

Интересным, интенсивно развивающимся в последние годы направлением органической химии является образование стабильных многокомпонентных соединений. Частицы или молекулы в подобных соединениях прочно связаны между собой силами межмолекулярного нековалентного взаимодействия в единую систему (супрамолекулу). Свойства полученной супрамолекулярной системы резко отличаются от свойств входящих в нее исходных компонентов [1, 4–6].

Получение новых структурных форм супрамолекулярных систем, изучение особенностей их строения и свойств является важной задачей органической химии.

Ранее нами было показано, что 2,6-дизамещенные 1-окса-4-тиа-3,5-дiazин-4,4-диоксиды (I) легко реагируют при 20 °С с эквимолекулярным количеством дизамещенных цианоамидов с образованием 2,4,6-тризамещенных 1-окса-2-тиа-3,5-дiazин-2-оксидов (II) [2].

При взаимодействии одного из представителей этого класса – 6-пиперидино-2-трихлорацетиламино-4-трихлорметил-1-окса-2-тиа-3,5-дiazин-2-оксида (II, R = CCl₃, R' = пиперидино) с цианопиперидином в бензоле получена структурная система (IIIa), состоящая из 2,4,6-трис(пиперидино)-1,3,5-триазина, 2,6-бис(трихлорметил)-1-окса-4-тиа-3,5-дiazин-4,4-диоксида и бензола в соотношении 2:2:1. Строение этой кристаллической супрамолекулы подтверждено методом РСА [3]. Было показано, что молекулы диоксида (I), триазина и бензола связаны в структуру (IIIa) ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Циклы диоксида (I) и триазина в данной системе представлены энергетически выгодными конформациями «полукресло» и «кресло» соответственно [3].

С целью выявления синтетических возможностей и некоторых закономерностей протекания реакции (как то – влияние

природы заместителей в циклах диоксида, оксида и в цианоамиде, соотношения исходных веществ) изучено взаимодействие диоксидов (Ia, R = CCl₃; Ib, R = CBr₃) с цианоамидами (N-цианопиперидин, N-цианоморфолин, N,N-диэтилцианоамид) в различных растворителях (C₆H₆, C₆H₅CH₃, C₆H₅Cl, C₆H₅CN, CHCl₃, ТГФ).

К раствору соответствующего диоксида (I) в бензоле при перемешивании прибавлялся в трехкратном мольном избытке цианоамид (раствор в бензоле) и смесь выдерживалась при 60 °С определенное время. Растворитель удалялся, остаток обрабатывался смесью гексан-диэтиловый эфир, 2:1. Получены комплексы (III а-е).

При взаимодействии диоксида (Ia) с избытком диэтилцианоамида при 60 °С в бензоле получен комплекс (IIIж), состоящий из диоксида (Ia) и 2,4,6-трис(диэтиламино)-1,3,5-триамина в эквимольном соотношении.

Ступенчатым проведением реакции диоксида (Ia) с цианопиперидином в бензоле (образование оксида (IIa) на первой стадии и взаимодействие последнего с диэтилцианоамидом – на второй) получен комплекс (IIIз), состоящий из диоксида (Ia) и 2,4-бис(диэтиламино)-6-пиперидино-1,3,5-триамина в эквимольном соотношении. В спектрах ЯМР комплексов (IIIж, з) отсутствуют сигналы, характерные для бензола.

Таблица 1

Продолжительность реакции, выходы, температуры плавления и ИК-спектры комплексов (III а-з)

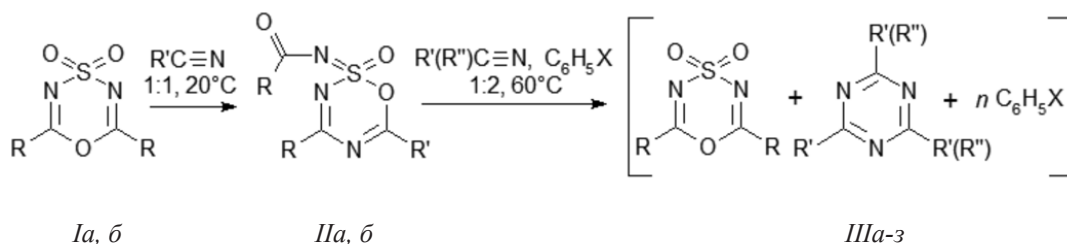
№ соединения	Время, ч (60 °С, C ₆ H ₆)	Выход, %	Т. пл., °С	ИК-спектр, ν, см ⁻¹	
				SO ₂	C=N
IIIа*	6	90	150	1185, 1385	1625, 1725
IIIб*	6	87	151	1175, 1375	1630, 1725
IIIв*	6	86	149	1170, 1365	1620, 1725
IIIг*	6	82	139	1160, 1355	1625, 1730
IIIд	6	89	125	1185, 1365	1635, 1730
IIIе	7	53	162	1165, 1365	1635, 1725
IIIж	9	92	115	1175, 1370	1635, 1745
IIIз	3	70	75	1170, 1360	1625, 1730

Примечание. *Комплексы (IIIа-г) были так же получены взаимодействием оксида (IIa) с двухкратным мольным избытком цианопиперидина (6–8 ч, 60 °С) в бензоле, толуоле, хлорбензоле, бензонитриле с выходами 83, 85, 80, 75 % соответственно.

Таблица 2

Спектры ЯМР ¹H и данные элементного анализа комплексов (IIIа-з)

№ соединения	Спектр ЯМР ¹ H, δ, м. д.	Найдено/вычислено, %					Формула
		C	H	Hlg	N	S	
IIIа	1.50-1.65 м [18H, 3(CH ₂) ₃], 3.60-3.85 т [12H, 3(CH ₂) ₂ N], 7.33с (3H, 0.5 C ₆ H ₆)	40.60 40.64	4.55 4.50	29.14 28.86	15.51 15.65	4.30 4.34	C ₅₀ H ₆₆ Cl ₁₂ N ₁₆ O ₆ S ₂
IIIб	—	41.10 41.06	4.50 4.59	28.65 28.59	15.15 15.02	4.31 4.30	C ₅₁ H ₆₈ Cl ₁₂ N ₁₆ O ₆ S ₂
IIIв	—	39.75 39.71	4.37 4.33	30.50 30.55	14.87 14.82	4.20 4.24	C ₅₉ H ₆₅ Cl ₁₃ N ₁₆ O ₆ S ₂
IIIг	—	40.70 40.76	4.41 4.36	28.12 28.38	15.79 15.84	4.30 4.27	C ₅₁ H ₆₅ Cl ₁₂ N ₁₇ O ₆ S ₂
IIIд	1.45-1.75м [18H, 3(CH ₂) ₃], 3.65-3.85т [12H, 3(CH ₂) ₂ N], 7.35с (3H, 0.5C ₆ H ₆)	29.90 29.88	3.35 3.31	47.74 47.70	11.10 11.15	3.20 3.19	C ₅₀ H ₆₆ Br ₁₂ N ₁₆ O ₆ S ₂
IIIе	—	35.46 35.48	3.68 3.65	28.70 28.63	15.00 15.04	4.32 4.30	C ₄₄ H ₅₄ Cl ₁₂ N ₁₆ O ₁₂ S ₂
IIIж	1.12-1.43т [18H, 6CH ₃], 3.45-3.70м [12H, 6CH ₂]	34.31 34.38	4.60 4.56	32.18 32.13	16.81 16.88	4.87 4.83	C ₁₉ H ₃₀ Cl ₆ N ₈ O ₃ S
IIIз	1.10-1.35т [12H, 4CH ₃], 1.60-1.80 м [6H, (CH ₂) ₃], 3.50-3.70 м [8H, 2(CH ₂) ₂ N], 3.70-3.85 т [4H, (CH ₂) ₂ N]	35.60 35.54	4.45 4.47	31.61 31.55	16.62 16.58	4.71 4.74	C ₂₀ H ₃₀ Cl ₆ N ₈ O ₃ S



I, $R = \text{CCl}_3$ (а), CBr_3 (б); *II*, $R = \text{CCl}_3$, $R' = \text{пиперидино}$ (а), $R = \text{CBr}_3$, $R' = \text{пиперидино}$ (б); *III*, $R = \text{CCl}_3$, $R' = \text{пиперидино}$, $X = \text{H}$ (а), CH_3 (б), Cl (в), CN (г); $R = \text{CBr}_3$, $R' = \text{морфолино}$, $X = \text{H}$ (е); $R' = \text{CCl}_3$, $R = \text{Et}_2\text{N}$ (ж); $R = \text{CCl}_3$, $R' = \text{пиперидино}$, $R' = \text{Et}_2\text{N}$ (з); $n = 0.5$ (IIIа-е), 0 (IIIж,з)

Индивидуальность полученных соединений и ход реакции контролировалась методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент – ацетон-гексан, 1:1 по объему, проявление парами йода. Кристаллизация полученных комплексов (IIIа-з) проводилась в бензоле.

ИК-спектры соединений записаны на спектрофотометре Specord 80-М в метилхлориде. Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометре Gemini 300 (рабочая частота 300 МГц) в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, внутренний стандарт – ТМС.

Продолжительность реакций, выходы, температуры плавления, ИК-спектры комплексов (III а-з) приведены в табл. 1, спектры ЯМР ^1H и элементный состав представлены в табл. 2.

Таким образом, в результате работы установлено, что при взаимодействии диоксидов (Ia, б) с N-цианопиперидином и N-цианоморфолином в соотношении 1:3 при 60°C в ароматических растворителях ($\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$, $X = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{CN}$) образуются комплексы (IIIа-з), включающие молекулы диоксида (Ia, б), соответствующего триазины и ароматического растворителя $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ в соотношении 2:2:1. При использовании же в реакции диэтилцианоамида в состав комплексов (IIIж, з) растворитель не вовлекался. Можно полагать, что молекулы растворителя ($\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$) в супрамолекуле (III) заполняют имеющиеся в структуре «пустоты». По-видимому, эту роль выполняют и группы C_2H_5 при взаимодействии диоксида (Ia) с диэтилцианоамидом в бензоле.

Комплексы (III) также были получены взаимодействием оксидов (II) с цианоамидами, взятыми в мольном соотношении 1:2. Таким образом, превращение диоксидов (I) и цианоамидов в комплекс (III) можно представить ступенчатым процессом, включающим образование оксидов (II) на первой стадии и взаимодействие последних с цианоамидом – на последующих (рисунки).

Действительно, при нагревании диоксида (Ia) в избытке цианопиперидина (1:3)

в бензоле в течение 30 мин при 60°C в смеси найдено 18% оксида (IIa). В параллельном опыте при дальнейшем нагревании этой смеси получен с высоким выходом комплекс (IIIa).

Следует отметить, что полученные комплексы (IIIа-з) являются более устойчивыми структурами, чем входящие в их состав соединения. Их не удалось разделить на отдельные компоненты. Так, комплекс (IIIa) не изменяется после нагревания при 90°C в течение 15 ч во влажном бензоле, тогда как входящий в состав этого комплекса диоксид (Ia) легко гидролизует при растворении в холодной воде.

Комплексы (III) в отличие от диоксидов (I) не реагируют с цианоамидами. После 30 ч нагревания при 70°C смеси комплекса (IIIв) и цианопиперидина (1:2) в хлорбензоле из смеси выделили 96% исходного комплекса. Супрамолекулярные системы (III) не образуются при проведении реакции в ТГФ и CHCl_3 . Комплексы (III) не удалось получить из исходных диоксидов (I) и триазинов.

Список литературы

1. Лен Ж. М. Супрамолекулярная химия: концепции и перспективы. – Новосибирск: Наука, 1998. – 334 с.
2. Мичурин А.А., Захаров Л.Н., Шишулина А.В., Уткина Е.Н. Синтез 2,4,6-тризамещенных 1,2,3,5-оксатиадиазин-2-оксидов // ЖОрХ. – 1999. – Т. 35. – Вып. 1. – С. 162.
3. Шишулина А.В., Мичурин А.А., Уткина Е.Н., Захаров Л.Н. Синтез и кристаллическая структура нового сольватного комплекса – 2,4,6-трис(пиперидино)-1,3,5-триазин – 2,6-бис(трихлорметил)-1,4,3,5-оксатиадиазин-4,4-диоксид – бензол // ЖОрХ. – 1999. – Т. 35. – Вып. 9. – С. 1438–1439.
4. Шокова Э.А., Ковалев В.В. Соединения и комплексы марганца в катализе органических реакций // ЖОрХ. – 2003. – Т. 39. – Вып. 1. – С. 13–40.
5. Cassani C.M., Gun'ko Y.K. and others. The first metal-complexes containing the 1,4-cyclohexa-2,5-dienyl ligand (benzene 1,4-dianion) – synthesis and structures of $[\text{k}(18\text{-crown-6})][\text{Ln}(\eta(5)\text{-C}_6\text{H}_5(\text{sime}(3))_2)(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}$) // Chemical communications. – 1996, № 16. – P. 1987–1988.
6. Mislin G., Graf E. and others. Thiocalixarenes as cluster keepers: synthesis and structural analysis of a magnetically coupled tetracopper(II) square // Chemical communications. – 1999. – P. 373–374.