

А. А. Зенина, Э. В. Рахманов, А. А. Бобылева, Е. В. Луковская,  
Л. Г. Кузьмина<sup>а</sup>, А. А. Абрамов, А. В. Анисимов

**НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ДИТИА-12(13)-КРАУН-4-  
ЭФИРЫ: СИНТЕЗ, КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ  
И ЭКСТРАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ**

Синтезированы 1,4-диокса-7,10-дитиаацклододекан-8-карбонитрил, 1,4-диокса-7,11-дитиаацклотридекан-9-он, его 2,4-динитрофенилгидразон, а также незамещенный 7,10-дитиа-12-краун-4. Методом ЯМР <sup>1</sup>H оценена комплексообразующая способность четырех синтезированных диоксидитиакраун-соединений по отношению к ионам Ag(I), Pb(II), Hg(II), Cd(II). Изучена экстракционная способность трех диоксидитиакраун-соединений по отношению к иону Sn(II) из водных растворов. Оценена термическая стабильность 1,4-диокса-7,10-дитиаацклододекана и соответствующего 8-карбонитрила.

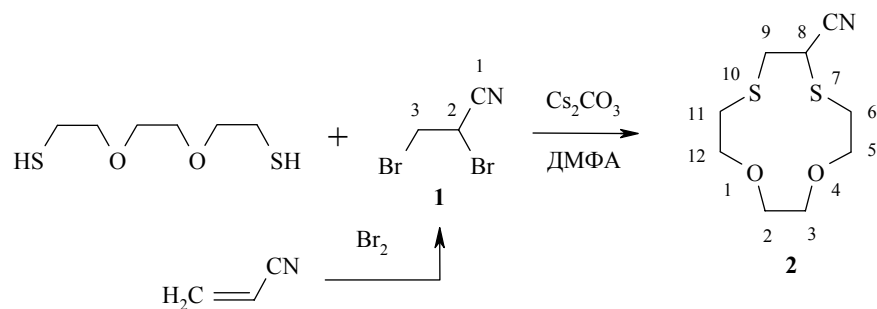
**Ключевые слова:** дитиа-12(13)-краун-4-эфиры, ионы Ag(I), Pb(II), Hg(II), Sn(II), комплексообразование, PCA, синтез, спектроскопия ЯМР <sup>1</sup>H, термостабильность, экстракция.

Краун-эфиры и их гетероаналоги являются объектами интенсивного изучения в течение последних 30 лет [1]. Особое место в ряду таких веществ занимают сернистые макроциклы и их линейные аналоги, называемые подандами, из-за их уникальной способности служить в качестве лигандов для селективного комплексообразования с "мягкими" катионами, т. е. ионами низковалентных переходных и тяжелых металлов. Целью настоящей работы являлась разработка методов синтеза новых оксатиакраун-эфиров с различными функциональными группами, а также оценка комплексообразующих свойств этих соединений.

В качестве объектов исследования были выбраны следующие дитиа-12(13)-краун-4-эфиры: 1,4-диокса-7,10-дитиаацклододекан-8-карбонитрил (**2**), 1,4-диокса-7,11-дитиаацклотридекан-9-он (**3**) и 2,4-динитрофенилгидразон **4**. Для сравнения комплексообразующих свойств был синтезирован незамещенный 1,4-диокса-7,10-дитиаацклододекан (**5**), описанный ранее [2].

Двенадцатичленный нитрил **2** был получен с выходом 15% циклизацией коммерческого 1,8-димеркапто-3,6-диоксаоктана и 2,3-дибромпропионитрила (**1**), синтезированного бромированием акрилонитрила бромом при 0 °С. Циклизацию проводили в ДМФА в условиях высокого разбавления и при использовании в качестве темплатного реагента карбоната цезия по методу [3].

Синтезированный макроцикл **2** – твердое вещество, кристаллизацией которого из ацетонитрила удалось получить монокристаллы, пригодные для PCA (рис. 1, табл. 1).



Длины связей и валентные углы в молекуле фактически не отличаются от стандартных значений. Нитрильная группа находится в псевдоаксиальной ориентации по отношению к макроциклической системе.

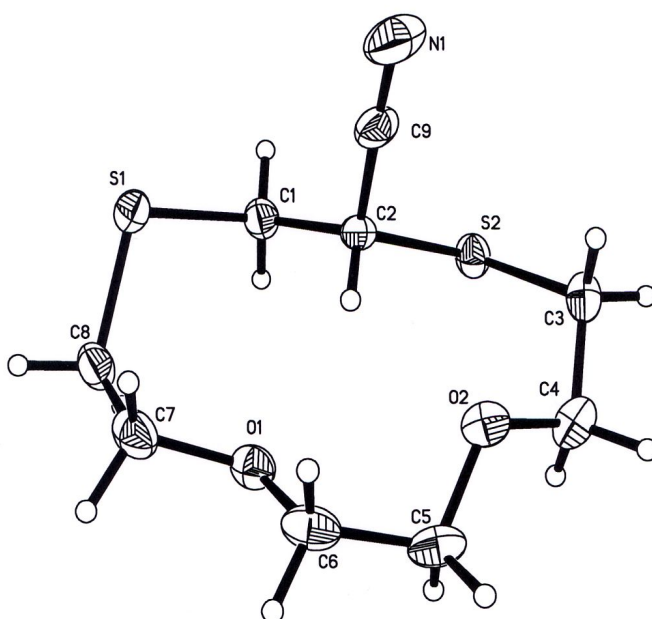


Рис. 1. Строение молекулы карбонитрила 2

Т а б л и ц а 1

Отдельные длины связей ( $d$ ) и валентные углы ( $\omega$ ) в молекуле 2

Связь	$d$ , Å	Связь	$d$ , Å	Угол	$\omega$ , град.
S <sub>(1)</sub> -C <sub>(1)</sub>	1.814(1)	O <sub>(2)</sub> -C <sub>(5)</sub>	1.421(2)	C <sub>(1)</sub> -S <sub>(1)</sub> -C <sub>(8)</sub>	103.87(6)
S <sub>(1)</sub> -C <sub>(8)</sub>	1.821(1)	N <sub>(1)</sub> -C <sub>(9)</sub>	1.142(2)	C <sub>(2)</sub> -S <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub>	102.24(6)
S <sub>(2)</sub> -C <sub>(2)</sub>	1.831(1)	C <sub>(9)</sub> -C <sub>(2)</sub>	1.468(2)	C <sub>(6)</sub> -O <sub>(1)</sub> -C <sub>(7)</sub>	113.3(1)
S <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub>	1.814(1)	C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub>	1.530(2)	C <sub>(4)</sub> -O <sub>(2)</sub> -C <sub>(5)</sub>	114.93(9)
O <sub>(1)</sub> -C <sub>(6)</sub>	1.425(2)	C <sub>(3)</sub> -C <sub>(4)</sub>	1.514(2)		
O <sub>(1)</sub> -C <sub>(7)</sub>	1.428(2)	C <sub>(5)</sub> -C <sub>(6)</sub>	1.502(2)		
O <sub>(2)</sub> -C <sub>(4)</sub>	1.426(1)	C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub>	1.506(2)		

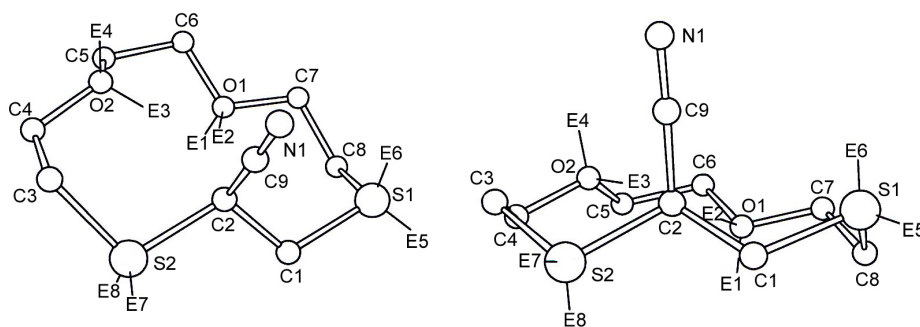


Рис. 2. Ориентация неподеленных электронных пар (E1 – E8) гетероатомов макроцикла 2

Валентные углы при гетероатомах кислорода и серы отвечают их  $sp^3$ -гибридному состоянию, что позволяет нам судить об ориентации неподеленных электронных пар этих атомов по отношению к краун-эфирному макроциклу. На рис. 2 показана молекула соединения 2 в двух разных проекциях, электронные пары атомов серы и кислорода изображены в виде отрезков длиной 0.8 Å, обозначенных буквой E с номером. Атомы кислорода  $O_{(1)}$  и  $O_{(2)}$  несут неподеленные пары E1, E2 и E3, E4, атомы  $S_{(1)}$  и  $S_{(2)}$  – пары E5, E6 и E7, E8.

Видно, что неподеленные пары электронов E2 и E3 двух атомов кислорода ориентированы к центру макроцикла, а две оставшиеся – в разные стороны от средней плоскости макроцикла. Неподеленная пара электронов E6 при атоме  $S_{(1)}$  направлена в ту же сторону от плоскости макроцикла, что и E4 атома  $O_{(2)}$ . Таким образом, при некотором небольшом изменении конформации макроцикла можно предполагать возникновение хелатного эффекта за счет участия во взаимодействии с катионом металла этих неподеленных электронных пар. То же самое

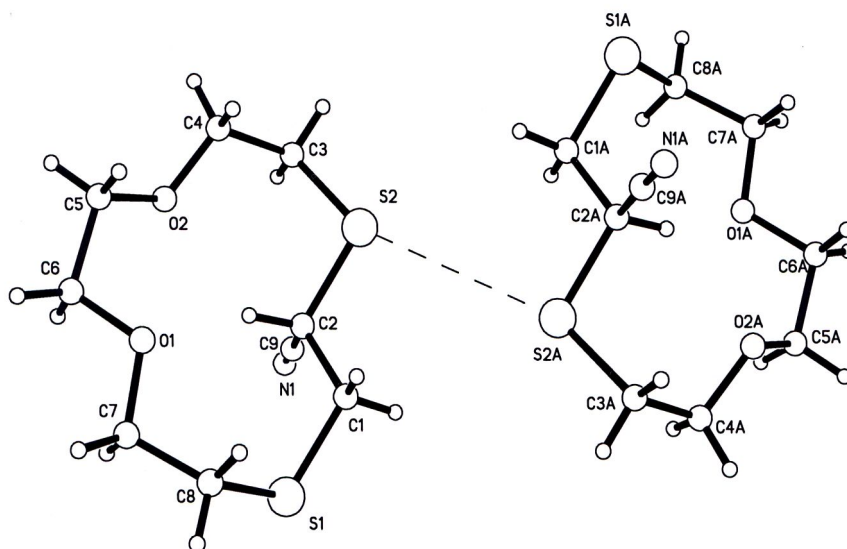


Рис. 3. Строение центросимметричного димера

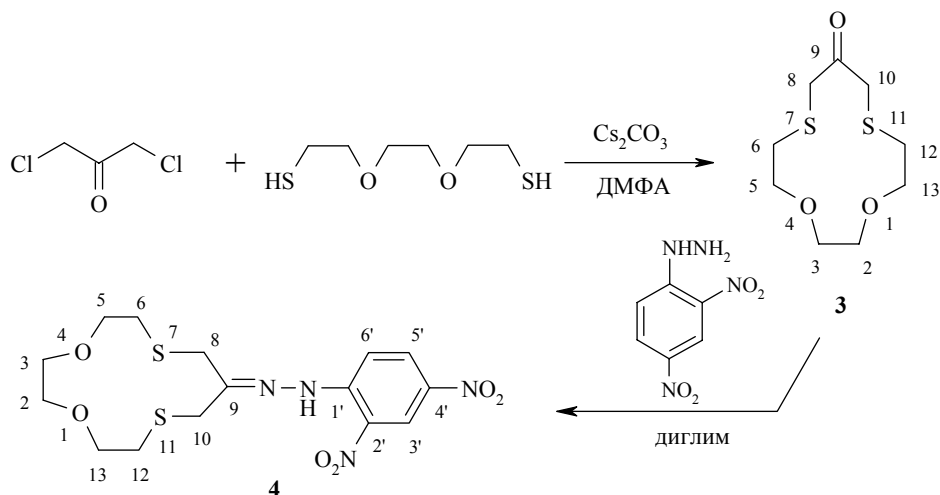
можно предположить и в отношении неподеленных пар электронов E1

атома  $O_{(1)}$  и E8 атома  $S_{(2)}$ , ориентированных в противоположную сторону от средней плоскости краун-эфира. Оставшиеся неподеленные пары электронов при атомах серы E5 и E7 направлены от макроцикла, и для их участия в связывании с катионами металлов необходимо более радикальное изменение его конформации.

В кристалле молекулы объединены в centrosymmetric димеры (рис. 3) за счет слабого взаимодействия (вторичной связи) типа  $S_{(2)} \dots S_{(2A)}$ . Расстояние, отвечающее этой вторичной связи  $3.657(1) \text{ \AA}$ , заметно короче удвоенного ван-дер-ваальсова радиуса этого атома ( $\sim 4 \text{ \AA}$ ). Возможно, что это вторичное взаимодействие осуществляется по механизму  $n \rightarrow \sigma^*$  при участии E7 с антисвязывающей орбиталью связи  $S_{(2)}-C_{(3)}$ . Этот вывод не противоречит общей геометрии димера, так как вторичная связь  $S_{(2)} \dots S_{(2A)}$  находится почти на продолжении связи  $S_{(2)}-C_{(3)}$ . Действительно, угол  $C_{(3)}-S_{(2)} \dots S_{(2A)}$  составляет  $157.51(2)^\circ$ , а угол  $C_{(2)}-S_{(2)} \dots S_{(2A)} - 98.32^\circ$ .

Такая T-образная конфигурация атомов серы типична для взаимодействия  $S \dots S$ . По-видимому, участие именно этого атома серы в слабом взаимодействии обусловлено его связью с атомом  $C_{(2)}$ , несущем электроноакцепторный заместитель – нитрильную группу.

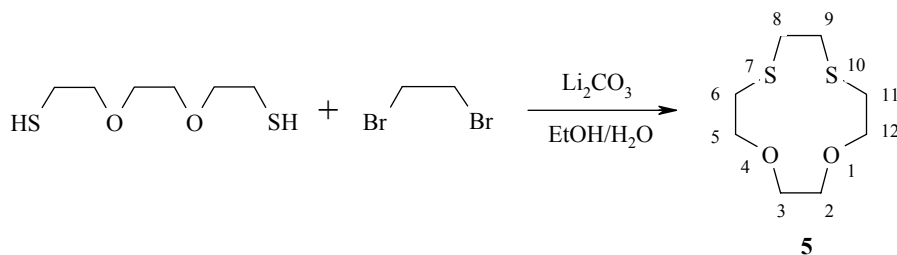
1,4-Диокса-7,11-дитиациклотридекан-9-он (**3**) получали циклизацией 1,8-димеркапто-3,6-диоксаоктана и 1,3-дихлорацетона по методике [4].



Целевой краун-эфир **3** был выделен в виде бесцветных кристаллов с выходом 11%.

Из кетона **3** был получен соответствующий 2,4-динитрофенил-гидразон **4** с выходом после перекристаллизации 75%.

1,4-Диокса-7,10-дитиациклододекан (**5**) получали циклизацией 1,8-димеркапто-3,6-диоксаоктана и 1,2-дибромэтана в смеси спирт – вода, 1:1, в условиях высокого разбавления и при использовании карбоната лития в качестве темплатного реагента:



Краун-эфир **5** был выделен в виде желтого масла с выходом 27%. Ранее этот макроцикл был получен из 1,2-этандитиола и 1,2-бис(2-хлорэтокс)этана с более низким выходом (19%) [2].

Комплексы оксатиакраун-эфиров **2** и **5** с катионами Ag(I), Pb(II), Cd(II) были приготовлены с использованием соответствующих перхлоратов при молярном соотношении металл–лиганд, 1:1. Комплексы анализировали методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ , для оценки комплексообразующей способности полученные спектры сравнивались со спектрами ЯМР  $^1\text{H}$  исходных оксатиакраун-эфиров (табл. 2, 3). Для наглядности сравнения рассчитывался параметр  $\Delta\delta = \delta_{\text{компл}} - \delta_{\text{лиг}}$ .

Для комплексов макроциклов **2** и **5** с катионами Ag(I) и Pb(II) наблюдались изменения химических сдвигов протонов метиленовых групп, связанных как с атомами серы, так и кислорода. Однако для первых они заметно больше, причем комплексообразование с ионом свинца оказывает большее влияние на значение  $\Delta\delta$ , что свидетельствует о возникновении более прочных комплексов. При сравнении изменений химических сдвигов протонов ( $\Delta\delta$ ) комплексов краун-эфиров **2** и **5** с Ag(I), Pb(II) видно, что эти величины для незамещенного лиганда **5** больше, чем для лиганда **2**, содержащего электроноакцепторную нитрильную группу. Это свидетельствует о том, что макроцикл **5** образует с изученными катионами более стабильные комплексы, чем карбонитрил **2**.

Поскольку радиусы катионов серебра (1.13) и свинца (1.32 Å) велики для размера полости 12- и 13-членных оксатиакраун-эфиров, комплексообразование протекает, вероятно, через образование "сэндвичевых" структур состава 2 лиганда – 1 катион металла. Следует отметить, что при комплексообразовании краун-эфира **2** наиболее заметное изменение химических сдвигов проявляется у протонов третичного атома углерода, связанного с нитрильной группой:  $\Delta\delta = -0.25$  для Ag(I),  $\Delta\delta = -0.42$  м. д. для Pb(II). Отрицательные значения  $\Delta\delta$  подтверждают образование сэндвичевой структуры, в которой протоны при третичном атоме углерода одного из лигандов располагаются вблизи нитрильной группы второго макроцикла, что и приводит к анизотропному эффекту и смещению в область более сильного поля. Отметим, что и в исследованных ранее комплексах замещенных дитиа-13-краун-4-эфиров также наблюдался сходный анизотропный эффект для протонов у третичных атомов углерода [5]. Очень незначительные изменения химических сдвигов протонов в комплексе оксатиакраун-эфира **2**–Cd(II) свидетельствуют о слабом комплексообразовании с этим катионом.

При комплексообразовании лиганда **2** с Ag(I) происходит также и сдвиг полосы поглощения группы CN в ИК спектре комплекса. Так, для исходного карбонитрила **2**  $\nu_{\text{CN}} = 2246$ , тогда как в комплексе **2**·Ag(I)  $\nu_{\text{CN}} = 2256 \text{ см}^{-1}$ . Подобное смещение наблюдали ранее [6] для комплексов

дитиа-12-краун-4 с фрагментом дитиамалеонитрила с катионом серебра, при этом в комплексе частоты  $\nu_{\text{CN}}$  2229, 2216, а в свободном лиганде – 2222, 2208  $\text{cm}^{-1}$ .

Для кетона **3** были получены комплексы с ионами Ag(I), Pb(II), Hg(II). Как и для нитрила **2**, наибольшие изменения химических сдвигов наблюдались для протонов метиленовых групп, связанных с атомами серы, причем эти изменения наиболее значительны для катионов ртути и свинца (табл. 2). Вместе с тем для ионов свинца и ртути изменяются химические сдвиги протонов метиленовых групп, связанных с атомами кислорода.

Для соединения **4** был исследован комплекс с ионом Ag(I). Следует отметить, что в полученном комплексе, наряду со значительным изменением химических сдвигов протонов метиленовых групп, связанных с атомами серы, также заметно изменяются химические сдвиги протонов во фрагментах  $\text{CH}_2\text{-O}$  в цикле и NH в заместителе.

Т а б л и ц а 2

**Изменения химических сдвигов протонов соединения 2 при комплексообразовании с  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  и  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ \***

Катион	$\Delta\delta$ , м. д.			
	H-6,9,11	H-2,3,12	H-5	H-8
Ag(I)	0.07–0.24	0.03–0.06	0.09	–0.25
Pb(II)	0.12–0.35	0.18	0.04	–0.42
Cd(II)	0.04–0.13	0.05–0.06	0	0

\* В растворе  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 30 °C,  $c_{\text{лит}} = c_{\text{м}} = 7.13 \cdot 10^{-2}$  моль/л (здесь и табл. 3 и 4).

Т а б л и ц а 3

**Изменения химических сдвигов протонов соединения 5 при комплексообразовании с  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$**

Катион	$\Delta\delta$ , м. д.			
	H-5,12	H-8,9	H-2,3	H-6,11
Ag(I)	0.11	0.04	0.12	0.26
Pb(II)	0.58	0.63	0.39	0.33

Т а б л и ц а 4

**Изменения химических сдвигов протонов соединений 3 и 4 при комплексообразовании с  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  и  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$**

Соединение	Катион	$\Delta\delta$ , м. д.							
		H-2,3	H-5,13	H-6,12	H-8,10	H-3'	H-5'	H-6'	NH
<b>3</b>	Ag(I)	0.04	0.03	0.20	0.06	–	–	–	–
	Pb(II)	0.17	0.25	0.34	0.2	–	–	–	–
	Hg(II)	0.24	0.18	0.57	0.21	–	–	–	–
<b>4</b>	Ag(I)	0.11	0.01	0.24	0.11	0	0.05	0.01	0.11

Т а б л и ц а 5

**Коэффициенты распределения олова(II) (*D*) при экстракции Sn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\* соединениями 2, 3, 5 в дихлорэтано**

Экстрагент	<i>c</i> <sub>экстраг</sub> , моль/л	<i>D</i>
<b>2</b>	4·10 <sup>-3</sup>	0.008
<b>3</b>	1.3·10 <sup>-2</sup>	0.013
<b>5</b>	5.9·10 <sup>-3</sup>	0.100

\* *c*<sub>Sn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></sub> = 10<sup>-5</sup> моль/л, *c*<sub>LiPi</sub> = 3.8·10<sup>-3</sup> моль/л.

Синтезированные оксатиакраун-соединения **2**, **3** и **5** содержат в макроцикле атомы кислорода и атомы серы, поэтому следует ожидать, что они могут занимать, в соответствии с концепцией Пирсона, промежуточное положение между "мягкими" и "жесткими" лигандами. Для изучения их экстракционной способности был выбран "промежуточный" катион Sn(II). Экстракцию проводили из растворов пикрата лития (LiPi).

Коэффициент распределения определяли радиометрическим методом как отношение регистрируемой активности в органической фазе к таковой в водной фазе (за вычетом фона):  $D = I_{\text{орг}} / I_{\text{вод}}$ .

Согласно данным табл. 5, экстракционная способность краун-эфира с нитрильной группой **2** и кетона **3** меньше, чем экстракционная способность незамещенного краун-эфира **5**. На примере синтезированных оксатиакраун-соединений можно заключить, что введение электроноакцепторной группы отрицательно сказывается на экстракционных свойствах макроциклов. Полученные значения коэффициентов распределения *D* для Sn(II) при экстракции макроциклами **2**, **3** и **5** коррелируют с изменениями химических сдвигов Δδ в спектрах ЯМР комплексов тех же соединений с изoeлектронным катионом Pb(II).

Для отработки методики нанесения оксатиакраун-соединений на поверхность твердых минеральных носителей, таких как SnO<sub>2</sub>, с последующим получением мультисенсорных систем, была оценена термическая стабильность оксатиакраун-эфиров **2** и **5**. Термогравиметрические измерения показали, что введение нитрильной группы в макроцикл увеличивает его термостабильность. Так, интенсивная потеря массы нитрила **2** происходит при 130–440 °С, а его незамещенного аналога **5** – при 75–260 °С.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H регистрировали на спектрометре Varian XR-400 (400 МГц) в 25% растворах CDCl<sub>3</sub> или CD<sub>3</sub>CN, внутренний стандарт ГМДС (δ 0.05 м. д.). Спектры ЯМР <sup>13</sup>C для 30–50% образцов в дейтерированных растворителях регистрировали на спектрометре Varian XR-400 (100 МГц). Масс-спектры получали на приборе Finnigan MAT-112S в режиме ЭУ, энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Анализ методом ТСХ проводили на пластинах Silufol в различных системах элюентов. В качестве сорбентов применяли силикагель марки Merk и силикагель марки Acros, состав элюентов подбирали отдельно для каждой анализируемой смеси.

Определение коэффициентов распределения (*D*) Sn(II) проводили радиометрически на жидкостном сцинтилляционном счетчике Canberra-Packard-2700, используя изотоп

<sup>117</sup>Sn по методике [8]. Термостабильность окситакраун-соединений **2** и **5** определяли на дериватографе Q-1500.

**Рентгеноструктурный анализ.** Монокристалл соединения **2**, покрытый перфторированным маслом, помещался в дифрактометр Bruker SMART CCD. Набор экспериментальных отражений измерен при температуре  $-150$  °С. Структура расшифрована прямым методом и уточнена в полноматричном анизотропном приближении по  $F^2$  для всех неводородных атомов. Атомы водорода выявлены из разностного синтеза Фурье и уточнены в изотропном приближении. Все расчеты проведены по программам SHELXTL Plus [7]. Кристаллографические данные, детали эксперимента и уточнения структуры соединения **2**:  $M$  233.34, сингония моноклинная, пространственная группа  $P2_1/c$ ,  $a = 8.2429(7)$ ,  $b = 13.860(1)$ ,  $c = 10.8154(9)$  Å,  $V = 1165.3(2)$  Å<sup>3</sup>,  $\beta = 109.430(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 1.330$  г/см<sup>3</sup>,  $F(000)$  496,  $\theta = 2.48$ – $28.00$ ,  $\rho(\text{MoK}\alpha) = 0.433$  мм<sup>-1</sup>, размер кристалла  $0.52 \times 0.48 \times 0.44$  мм, интервалы индексов отражений  $-9 \leq h \leq 10$ ;  $-7 \leq k \leq 18$ ;  $-13 \leq l \leq 10$ , измерено отражений 4808, независимых отражений 2536 ( $R_{\text{int}} = 0.0171$ ), отражений с  $I > \sigma_2(I)$  2507, учет поглощения SADABS, пропускание min/max 0.8062/0.8323, переменных уточнения 187,  $R$ -факторы по  $I > \sigma_2(I)$   $R_1 = 0.0240$ ,  $wR_2 = 0.0629$ ; по всем отражениям  $R_1 = 0.0275$ ,  $wR_2 = 0.0650$ , добротность по  $F^2$  1.024, остаточная электронная плотность min/max, e/Å<sup>3</sup>  $-0.150/0.292$ .

Кристаллоструктурные данные для этого соединения депонированы в Кембриджском кристаллографическом центре (CCDC-609525)\*.

**2,3-Дибромпропионитрил (1).** К 10 г (180 ммоль) охлажденного до  $0$  °С акрилонитрила добавляют по каплям 30 г (180 ммоль) брома при  $0$  °С и перемешивании в течение 4 ч. Оставляют смесь на 2 ч при  $40$  °С. Затем перегоняют в вакууме. Выделяют 31.6 г дибромида **1**. Выход 78%, т. кип.  $90$ – $95$  °С (20 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.5450 (т. кип.  $92$ – $93$  °С (14 мм рт. ст.) [9]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.78 (2H, м, H-3); 4.55 (1H, д. д.,  $J_1 = 9.1$ ,  $J_2 = 6.3$ , H-2). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ , м. д.: 29.75 (C<sub>(3)</sub>), 40.84 (C<sub>(2)</sub>), 115.3 (C<sub>(1)</sub>).

**Синтез 1,4-диокса-7,10-дитиациклододекан-8-карбонитрила (2) и 1,4-диокса-7,11-дитиациклотридекан-9-она (3)** (общая методика). К перемешиваемому раствору 50 ммоль карбоната цезия или карбоната лития в 500 мл безводного ДМФА и при  $55$ – $60$  °С в токе аргона прибавляют по каплям 10 ммоль дибромида **1** или 1,3-дихлорацетона и 10 ммоль 1,8-димеркапто-3,6-диоксаоктана, растворенных в 200 мл ДМФА каждый, затем перемешивают 25 ч при той же температуре. Растворитель отгоняют, остаток экстрагируют эфиром. Экстракт сушат MgSO<sub>4</sub>. Растворитель отгоняют, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем. Элюент этилацетат–гексан, 1:3.

**1,4-Диокса-7,10-дитиациклододекан-8-карбонитрил (2).** Выход 15%, т. пл.  $93$  °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2246 (C≡N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.75–2.84 (6H, м, H-6,9,11); 3.53–3.77 (6H, м, H-2,3,12); 3.83 (1H, д. д. д.,  $J_1 = 9.9$ ,  $J_2 = 4.9$ ,  $J_3 = 2.2$ , H-5); 4.08 (1H, д. т.,  $J_1 = 10.1$ ,  $J_2 = 3.0$ , H-5); 5.23 (1H, д. д.,  $J_1 = 9.5$ ,  $J_2 = 7.0$ , H-8). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 32.23 (C<sub>(6)</sub>), 34.52 (C<sub>(11)</sub>), 35.91 (C<sub>(9)</sub>), 36.71 (C<sub>(8)</sub>), 70.02, 70.94 (C<sub>(2)</sub>, C<sub>(3)</sub>), 73.80, 74.84 (C<sub>(5)</sub>, C<sub>(12)</sub>). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 233 [M]<sup>+</sup> (44), 200 (4), 173 (17), 145 (8), 112 (86), 99 (30), 61 (98), 45 (92). Найдено, %: C 46.38; H 6.42; N 6.10; S 27.56. C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 46.32; H 6.48; N 6.00; S 27.48.

**1,4-Диокса-7,11-дитиациклотридекан-9-он (3).** Расплавляющиеся бесцветные кристаллы. Выход 11%. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.73 (4H, т.,  $J = 5.1$ , H-6,12); 3.53 (4H, с, H-8,10); 3.69 (4H, т.,  $J = 5.1$ , H-5,13); 3.78 (4H, с, H-2,3). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 32.60 (C<sub>(6)</sub>, C<sub>(11)</sub>), 42.38 (C<sub>(8)</sub>, C<sub>(9)</sub>), 70.13 (C<sub>(5)</sub>, C<sub>(12)</sub>), 72.48 (C<sub>(2)</sub>, C<sub>(3)</sub>), 192.72 (C=O).

**1,4-Диокса-7,10-дитиациклододекан (5).** К перемешиваемому раствору 3.7 г (50 ммоль) карбоната лития в 500 мл смеси спирт–вода, 1:1, при  $55$ – $60$  °С в токе аргона прибавляют по каплям 1.87 г (10 ммоль) дибромэтана и 1.82 г (10 ммоль) 1,8-димеркапто-3,6-оксаоктана, растворенных в 200 мл спирта каждый. Реакционную смесь перемешивают еще 25 ч при той же температуре. Растворитель отгоняют, остаток экстрагируют эфиром.

\* Копия этих данных может быть бесплатно получена при обращении по адресу CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK [Fax: int.code + 44(1223)336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk].

Экстракт сушат MgSO<sub>4</sub>. Растворитель отгоняют, остаток хроматографируют на колонке с



силикагелем. Элюент этилацетат–гексан, 1:1. Получают 0.58 г (27%) соединения **5** в виде желтого масла. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.65 (4H, т,  $J = 5.1$ , H-6,11); 2.92 (4H, с, H-8,9); 3.54 (4H, с, H-2,3); 3.73 (4H, т,  $J = 4.8$ , H-5,12). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 31.08 ( $\text{C}_{(6)}$ ,  $\text{C}_{(11)}$ ), 32.96 ( $\text{C}_{(8)}$ ,  $\text{C}_{(9)}$ ), 70.45 ( $\text{C}_{(5)}$ ,  $\text{C}_{(12)}$ ), 74.19 ( $\text{C}_{(2)}$ ,  $\text{C}_{(3)}$ ).

**2,4-Динитрофенилгидразон 1,4-диокса-7,11-дигиациклотридекан-9-она (4)**. Растворяют при нагревании 0.167 г (2.8 ммоль) 2,4-динитрофенилгидразина в 5 мл диглима и добавляют охлажденный раствор 0.1 г (0.4 ммоль) краун-эфира **3** в 1 мл толуола. Нагревают 30 мин при 100 °С и добавляют 3 капли соляной кислоты. Растворитель отгоняют. Получают после перекристаллизации из хлороформа 0.119 г соединения **4**. Выход 75%, т. пл. 290 °С (разл., из  $\text{CHCl}_3$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.73–2.78 (4H, м, H-6,12); 3.62 (4H, с, H-2,3); 3.77–3.81 (4H, м, H-5,13); 3.90, 4.03 (4H, 2с, H-8,10); 7.88 (2H, д,  $J = 9.6$ , H-6'); 8.29 (2H, д. д. д,  $J_1 = 9.6$ ,  $J_2 = 2.5$ ,  $J = 0.8$ , H-5'); 8.95 (2H, д,  $J = 2.5$ , H-3'); 11.48 (1H, с, NH). Найдено, %: С 43.26; Н 4.84; N 13.45; S 15.40.  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 43.31; Н 4.80; N 13.49; S 15.46.

**Получение комплексов краун-эфиров**. Для исследования спектров ЯМР  $^1\text{H}$  в колбу емкостью 5 мл помещают  $4.28 \cdot 10^{-5}$  моль краун-эфира и  $4.28 \cdot 10^{-5}$  моль перхлората соответствующего металла и добавляют 0.6 мл  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Помещают раствор в ампулу и регистрируют спектр ЯМР  $^1\text{H}$ .

**Комплекс 2·Ag(I)**. Раствор 0.05 г (8 ммоль) карбонитрила **2** и 0.044 г (8 ммоль)  $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в 3 мл метанола оставляют охлаждаться при 0 °С. Через 1 сут выделяют бесцветные кристаллы комплекса **2**·Ag(I). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2256 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-03-33201).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. А. Золотов, А. А. Формановский, И. В. Плетнев, *Макроциклические соединения в аналитической химии*, Наука, Москва, 1993.
2. J. S. Bradshaw, J. Y. Hui, B. L. Haymore, J. J. Christensen, R. M. Izatt, *J. Heterocycl. Chem.*, **10**, 1 (1973).
3. J. Buter, R. M. Kellog, *J. Org. Chem.*, **46**, 4481 (1981).
4. J. J. H. Edema, J. Buter, F. S. Schoonbeek, R. M. Kellog, F. van Bolhuis, A. L. Spek, *Inorg. Chem.*, **33**, 2448 (1994).
5. Е. В. Тулякова, Э. В. Рахманов, Е. В. Луковская, О. В. Федорова, А. А. Абрамов, А. В. Хорошутин, А. А. Бобылева, А. В. Анисимов, *ХТС*, 233 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 206 (2006)].
6. Н.-J. Drexler, Н. Reinke, Н.-J. Holdt, *Chem. Ber.*, **129**, 807 (1996).
7. SHELXTL-Plus. Release 6.10. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA., 2000.
8. Э. В. Рахманов, А. В. Хорошутин, А. А. Бобылева, Е. В. Луковская, А. В. Анисимов, А. А. Абрамов, *Вестн. МГУ, Сер. 2. Химия*, **46**, 421 (2006).
9. Н. Drockman, Н. Musso, *Chem. Ber.*, **87**, 581 (1954).

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова, Москва 119992, Россия  
e-mail: bobylyova@petrol.chem.msu.ru

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова РАН, Москва 117071  
e-mail: kuzmina@igic.ras.ru

Поступило 31.05.2006