

УДК 543.42:541.572.7

ДЖ.Э.Д. ДЭВИС, Г.ДЖ. НАЙТИНГЕЙЛ

**КЛАТРАТЫ И СОЕДИНЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ. 14.*
ИССЛЕДОВАНИЕ КЛАТРАТОВ ТИОМОЧЕВИНЫ
С МОНОЗАМЕЩЕННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ЦИКЛОГЕКСАНА
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ МЕТОДАМИ
ИК И КР СПЕКТРОСКОПИИ**

В интервале температур от 74 К до комнатной исследованы ИК и КР спектры ряда клатратов тиомочевин с монозамещенными производными циклогексана $C_6H_{11}X$ ($X = Cl, Br, I, CN, NCO$) в качестве гостя. Жидкая фаза всех рассматриваемых производных циклогексана состоит из равновесной смеси аксиальных и экваториальных конформеров, причем содержание экваториальных конформеров выше. В клатратной фазе при комнатной температуре хлоро-, бром- и цианопроизводные циклогексана существуют практически целиком в виде аксиальных конформеров, в то время как иодо- и изоцианатопроизводные — как смесь обоих конформеров, причем аксиальная конформация молекулы гостя преобладает и в этом случае. Только в случае клатрата тиомочевин с иодциклогексаном наблюдалось изменение отношения интенсивности полос, соответствующих различным конформерам гостя, в зависимости от температуры. Это изменение может быть связано либо с изменением относительного содержания различных конформеров в клатратной фазе, либо с фазовым переходом, происходящим при изменении температуры.

ВВЕДЕНИЕ

Соединения включения, образованные тиомочевинной и монозамещенными производными циклогексана в качестве гостя, привлекают к себе большое внимание [1, 2] с тех пор, как в первых исследованиях методами ИК [3] и КР [4] спектроскопии было обнаружено, что клатраты тиомочевин проявляют селективность по отношению к включению различных конформаций молекулы данного гостя, стабилизируя термодинамически невыгодную аксиальную конформацию.

Для исследования данных объектов применялись такие методы, как твердотельная ЯМР на ядрах ^{13}C [5, 6], ^{19}F [7] и 2H [8], порошковая дифрактометрия с использованием синхротронного излучения [9] и EXAFS [10]. Большинство этих исследований направлено на получение данных о динамике молекул гостя. В этой статье мы представляем результаты наших исследований температурной зависимости селективности процесса образования клатратов тиомочевин с рядом монозамещенных производных циклогексана $C_6H_{11}X$ (где $X = Cl, Br, I, CN, NCO$) по отношению к клатрации аксиальной и экваториальной конформаций молекул гостя. Исследования проводились методами ИК и КР спектроскопии в интервале температур от 74 К до комнатной.

* См. предыдущую работу этой серии [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений включения

Соединения циклогексана наивысшей доступной чистоты были получены из коммерческих источников. Хлоро- и бромпроизводные циклогексана очищали перегонкой над древесным углем. Иодоциклогексан очищали выдерживанием над $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ для удаления свободного иода. Клатраты синтезировали путем добавления гостя к насыщенному метанольному раствору хозяина (квалификации ApalaR) с последующим медленным охлаждением. Выпадающий осадок отфильтровывали, промывали эфиром и тщательно высушивали в эксикаторе перед использованием. В случае клатрата с изоцианатоциклогексаном выпадающий осадок отфильтровывали немедленно после завершения кристаллизации, чтобы избежать реакции изоцианатной группы с метанолом.

Методы исследования

Стехиометрическое соотношение хозяин—гость. Стехиометрическое соотношение хозяин—гость в образцах исследовали двумя методами:

Термический анализ: около 0,3 г клатрата нагревали на водяной бане до 190 °С, стехиометрию клатрата определяли по потере массы. Проводили холостой опыт с использованием чистого хозяина.

Элементный анализ выполнялся на анализаторе Carlo-Erba 1106.

ИК и КР спектроскопия. ИК спектры жидкостей и твердых образцов (запрессованных в диски с KBr) в области 4000—200 см^{-1} исследовали на фурье-спектрометре Nicolet 10MX с разрешением 2 см^{-1} . Низкотемпературные ИК спектры твердых образцов получены с использованием температурной приставки Beckman VLT-2. Для возбуждения большинства спектров КР использована линия аргонового лазера 514,5 нм (Spectra Physics Ar⁺ 164). Спектры записывались на модифицированном спектрометре Cary 81 (аппаратура подробно описана в [11]) при ширине щели 3 см^{-1} . Для исследования образцов иодциклогексана и его соединений включения потребовалось использование возбуждающей линии 608,9 нм когерентного лазера на красителях CR-590 (краситель родамин 6G). Низкотемпературные спектры КР исследованы с использованием криостата Oxford Instruments CF 100.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В исследованных ИК спектрах полосы, соответствующие молекулам гостя, очень часто наблюдались как слабые полосы, наложенные на наклонную линию фона от более интенсивных полос хозяина. Благодаря меньшей разнице между интенсивностями полос КР хозяина и гостя спектры КР оказались в общем более информативными, чем ИК спектры, поэтому в данной работе приведены только спектры КР. Благодаря тому, что мода $\nu(\text{C—N})$ тиомочевины дает сильную полосу при 737 см^{-1} для орторомбической полиморфной модификации тиомочевины, в то время как для ромбоэдрической (клатратной) модификации эта полоса находится при 713 см^{-1} , исследование спектров КР позволяет также легко подтвердить образование клатрата.

Клатраты с моногалогенциклогексанами

Результаты нашей работы находятся в согласии с ранними КР [4] и ИК [12] данными, показывающими, что при комнатной температуре относительное содержание конформеров, характерное для жидкой фазы галогенциклогексанов, изменяется при образовании клатратов тиомочевины. В случае хлоро- и бромзаме-

ценных производных циклогексана термодинамически невыгодная аксиальная конформация молекул гостя в клатратной фазе является доминирующей. Исследования при различных температурах показали, что относительное содержание в клатрате различных конформаций хлорциклогексана при этом не изменяется (рис. 1). Аналогичное поведение установлено и в случае бромциклогексана.

В случае иодциклогексана содержание в клатратной фазе аксиального конформера также выше, однако в этом случае присутствует и значительное количество экваториального конформера (рис. 2). Более того, в спектре клатрата

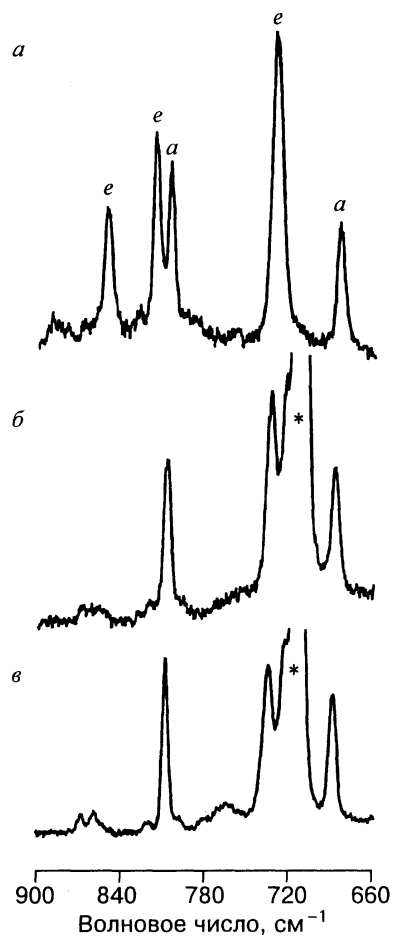


Рис. 1. Спектры КР ($660\text{--}900\text{ см}^{-1}$) жидкого хлорциклогексана и клатрата тиомочевины с хлорциклогексаном (а) при комнатной температуре (б) и при 75 К (в). Знак * указывает на полосу тиомочевины. Буквами а и е обозначены полосы, соответствующие аксиальному и экваториальному конформерам соответственно

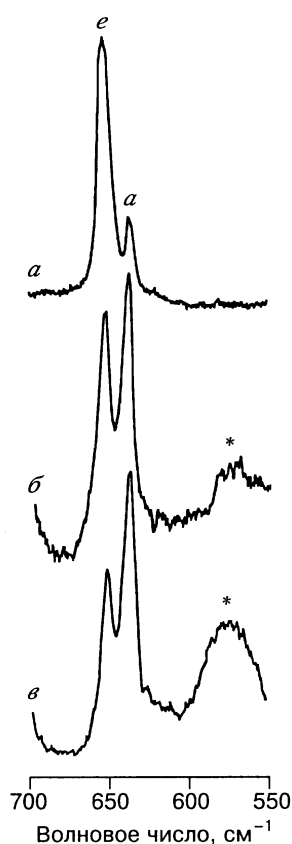


Рис. 2. Спектры КР ($550\text{--}700\text{ см}^{-1}$) жидкого иодциклогексана и клатрата тиомочевины с иодциклогексаном (а) при комнатной температуре (б) и при 75 К (в). Обозначения, как на рис. 1.

Рис. 3. Спектры КР ($720\text{--}900\text{ см}^{-1}$) жидкого изоцианатоциклогексана и клатрата тиомочевины с изоцианатоциклогексаном (а) при комнатной температуре (б) и при 75 К (в).
Обозначения см. на рис. 1

иодциклогексана действительно наблюдается изменение относительной интенсивности двух $\nu(\text{C—I})$ полос (соответствующих аксиальному и экваториальному конформерам) в зависимости от температуры. Отношение интенсивностей полос, соответствующих аксиальному и экваториальному конформерам, изменяется от 0,89 при комнатной температуре до 0,67 при 75 К. В ИК спектрах наблюдаются аналогичные изменения в относительных интенсивностях полос $\nu_{\text{кольца}}$, соответствующих двум конформерам.

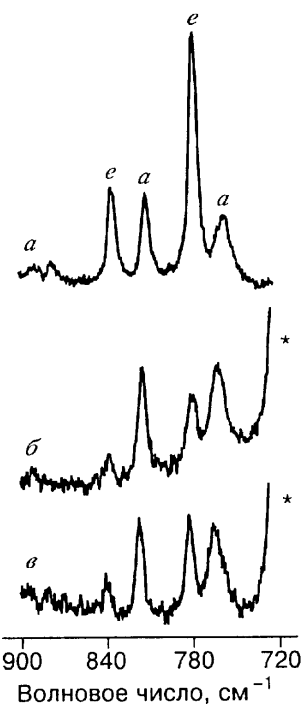
Клатраты с циано- и изоцианатоциклогексаном

При комнатной температуре ИК спектры клатратов тиомочевины с циано- и изоцианатоциклогексаном были исследованы Густасоном с соавторами [12]. В обоих случаях тиомочевина проявляет селективность по отношению к клатрации аксиального конформера. В случае цианоциклогексана аксиальный конформер является доминирующим, однако в случае изоцианатоциклогексана присутствуют оба конформера. Впервые исследованные в данной работе спектры КР соответствующих клатратов при комнатной температуре подтверждают эти данные.

Исследования при различных температурах показали, что заметного изменения в относительном содержании различных конформеров гостя в рассматриваемых клатратах при этом не происходит. На рис. 3 показаны спектры КР для системы с изоцианатоциклогексаном.

ОБСУЖДЕНИЕ

Жидкая фаза всех рассматриваемых производных циклогексана состоит из равновесной смеси аксиальных и экваториальных конформеров, причем содержание экваториальных конформеров выше. Селективность (по отношению к различным конформерам) процесса клатрации тиомочевинной монозамещенных производных циклогексана $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{X}$ зависит от заместителя. В случае $\text{X} = \text{CH}_3$, NH_2 или OH молекула гостя в клатратной фазе находится преимущественно в экваториальной конформации [5, 6]. При $\text{X} = \text{Cl}$, Br , CN , NC [6] или NO_2 [6, 13] доминирует аксиальная конформация молекулы гостя. В случае $\text{X} = \text{I}$, NCO или SH [6] аксиальный конформер преобладает, однако присутствует и заметное количество экваториального конформера, хотя в работе [6] сообщалось, что молекула $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{I}$ существует практически целиком в аксиальной конформации. При $\text{X} = \text{F}$ оба конформера в клатратной фазе находятся в почти равных количествах [6, 7, 14]. Исследование клатратов тиомочевины с фторциклогексаном при различных температурах методом ЯМР на ядрах ^{19}F показало, что при 177 К в клатратной фазе содержатся равные доли обоих конформеров, при повышении температуры происходит очень малое увеличение содержания аксиального конформера [7].



С учетом сказанного выше несколько неожиданно то, что из пяти гостей, исследованных в этой работе, только в случае иодциклогексана наблюдается температурная зависимость относительной интенсивности полос КР, соответствующих различным конформациям молекулы гостя. Наиболее вероятно, что это изменение связано с температурной зависимостью относительного содержания различных конформеров. В качестве альтернативного объяснения следует принять во внимание возможный фазовый переход в клатрате при изменении температуры. Хотя в спектрах КР не наблюдается изменений, характерных для фазового перехода, в ИК спектрах при температурах ниже 200 К видно расщепление полосы, соответствующей моде $\nu_{\text{кольца}}$ обоих конформеров, что может быть вызвано произошедшим фазовым превращением. Поскольку эта температура находится вне области, исследованной методом дифференциально-сканирующей калориметрии [6], необходимо дальнейшее изучение клатрата тиомочевинны с иодциклогексаном методами термического анализа и рентгенографии.

Благодарности. Г.Дж. Найтингейл благодарит университет Ланкастера за предоставленную постдокторскую стипендию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J.E.D. Davies and V.A. Tabner, *J. Inclusion Phenom.*, **31**, 99 (1998).
2. M.D. Hollingsworth and K.D.M. Harris, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol and F. Vögtle (eds.), Pergamon, Oxford, Vol. 6, p. 177—237 (1996).
3. M. Nishikawa, *Chem. Pharm. Bull.*, **11**, 977 (1963); M. Nishikawa: *Chem. (London)* 256 (1963).
4. A. Allen, V. Fawcett and D. A. Long, *J. Raman Spectroscop.*, **4**, 285 (1976).
5. A.E. Aliev and K.D.M. Harris, *J. Amer. Chem. Soc.*, **115**, 6369 (1993).
6. K. Müller, *Magn. Reson. Chem.*, **33**, 113 (1995).
7. A. Nordon, R.K. Harris, L. Yeo and K.D.M. Harris, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 961 (1997).
8. S. Ternieden and K. Müller, *J. Incl. Phenom.*, **30**, 289 (1998).
9. M.J. Jones, I.J. Shannon and K.D.M. Harris, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 273 (1996).
10. I.J. Shannon, M.J. Jones, K.D.M. Harris, M.R.H. Siddiqui and R.W. Joyner, *ibid*, **91**, 1497 (1995).
11. J.E.D. Davies, *Comput. Enhanced Spectroscop.*, **3**, 73 (1986).
12. J.E. Gustavsen, P. Klæboe and H. Kvila, *Acta Chem. Scand.*, **32A**, 25 (1978).
13. K. Fukishima, *Nippon Kagaku Kaishi*, 317 (1983); *Chem. Abstr.*, **98**, 214904v (1983).
14. S.D. Christian, J. Grundnes, P. Klæboe, E. Tomeng and T. Woldbaek, *Acta Chem. Scand.*, **34A**, 391 (1980).

Отделение естественных наук
Университет Ланкастера
Ланкастер, LA1 4YQ, Англия
E-mail: eric.davies@lancaster.ac.uk

Статья поступила
29 февраля 1999 г.